

Heterostruktury na bazie materiałów chalkohalogenkowych do zastosowań w optoelektronice

Jakub Jała

Zakład Fizyki Ciała Stałego, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne

Politechnika Śląska

Rozprawa doktorska

Promotor:

Dr hab. Mirosława Kępińska, prof. PŚ

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Bartłomiej Toroń

Wrzesień 2026

Podziękowania

Dziękuję promotorce, dr hab. Mirosławie Kępińskiej prof. PŚ i promotorowi pomocniczemu dr inż. Bartłomiejowi Toroniowi za dużą dozę cierpliwości, cenne uwagi i okazane wsparcie. Dziękuję pracownikom Zakładu Fizyki Ciała Stałego Politechniki Śląskiej, w szczególności dr hab. Annie Starczewskiej prof. PŚ, oraz dr Marcinowi Jesionkowi za pomoc bez której realizacja badań przedstawionych w poniższej pracy nie byłaby możliwa, dziękuję dr hab. inż. Krystianowi Mistewiczowi prof. PŚ za wsparcie w początkach mojej pracy w tematyce materiałów chalkohalogenkowych. Dziękuję prof. Dr hab. Inż. Mateuszowi Koziołowi z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu Politechniki Śląskiej za okazaną pomoc, życzliwość i wsparcie od początku obranej przeze mnie ścieżki naukowej.

Dziękuję pracownikom Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych oraz Centrum Mikroskopowego Badania Materii SPIN-Lab Uniwersytetu Śląskiego, szczególnie dr Maciejowi Zubko prof. UŚ, dr inż. Julianowi Kubisztalowi, prof. Dr hab. Krystianowi Rolederowi, dr hab. Mateuszowi Dulskiemu prof. UŚ, dr inż. Marcinowi Liberze i dr inż. Aleksandrze Nydze, dzięki których wsparciu, wiedzy i otwartości na współpracę możliwe było zrealizowanie znacznej części badań dotyczących charakteryzacji materiałów przedstawionych w tej pracy.

Wykaz symboli

A – powierzchnia,
A_0 – stała addytywna niezależna od długości fali,
A_{10}, A_{501}, A_U – współczynniki proporcjonalności,
a_{MS} – nachylenie krzywej w analizowanym zakresie wykresu Motta-Schtottkyego,
C_0 – pojemność elektryczna próbki w pomiarach spektroskopii impedancyjnej,
C_S – pojemność elektryczna warstwy ładunku powierzchniowego w pomiarach elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej,
C_{dl} – pojemność elektryczna w obwodzie zastępczym w modelu admitancyjnym EIS odpowiadająca pojemności powstającej przy powstaniu podwójnej warstwy elektrycznej na badanej powierzchni przy jej kontakcie z elektrolitem,
d – grubość próbki,
d_{el} – odległość międzyelektrodowa,
d_p – odległość międzypłaszczyznowa w sieci krystalicznej,
D* - detekcyjność znormalizowana,
e – ładunek elementarny, $1{,}609 \cdot 10^{-19}$C,
E – potencjał względem elektrody odniesienia,
E_f – natężenie oświetlenia,
E_{fb} – potencjał pasma płaskiego,
E_g – przerwa energetyczna,
E_{gDa} – szerokość prostej przerwy energetycznej dla dozwolonych przejść kwantowych,
E_{gIa} – szerokość skośnej przerwy energetycznej dla dozwolonych przejść kwantowych,
E_{ph} – energia fononu uczestniczącego w procesie absorpcji,
E_U – energia Urbacha,
FKM – funkcja Kubelki-Munka,
g – wzmocnienie fotoprzewodnictwa,
h – stała Plancka, $6{,}63 \cdot 10^{-34}$J · s,
$I_{próbki}$ – natężenie światła odbitego od próbki,
I_{wzorca} – natężenie światła odbitego od wzorca,
I_{dark} – natężenie prądu ciemnego,
I – natężenie prądu elektrycznego,
I_F – natężenie prądu fotoprzewodnictwa,
k_B – stała Boltzmanna,
n – liczba naturalna w warunku dyfrakcji Bragga,
N – koncentracja nośników,
N_D – koncentracja elektronów w półprzewodniku,
N_A – koncentracja dziur w półprzewodniku,
N_i – koncentracja pierwotnych nośników samoistnych,
P_λ – moc świetlna zależna od długości fali światła,
R – responsywność,
$\mathbf{R}_{655nm}$, $\mathbf{R}_{532nm}$, $\mathbf{R}_{453nm}$ – maksymalne responsywności wyznaczone w temperaturze pokojowej dla oświetlania próbki światłem o długości fali odpowiednio 655 nm, 532 nm, 453 nm,
R_{ct} – rezystancja obwodu zastępczego w modelu admitancyjnym EIS odpowiadająca rezystancji powstającej w wyniku reakcji redoks,

R_s – rezystancja obwodu zastępczego w modelu admitancyjnym EIS odpowiadająca rezystancji między elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia,
R_{dyf} – współczynnik odbicia dyfuzyjnego,
t – czas,
T – temperatura,
U – napięcie elektryczne,
U_0 – napięcie początkowe,
Z – liczba atomowa,
Z*(ω) – impedancja zespolona,
α – współczynnik absorpcji,
α_1 - współczynnik absorpcji dla mechanizmu stałej addytywnej,
α_2 - współczynnik absorpcji prostej dozwolonej,
α_3 - współczynnik absorpcji skośnej dozwolonej z absorpcją/emisją fononów,
α_4 – współczynnik absorpcji Urbacha,
γ_{dir} – współczynnik przyjmujący wartość 1/2 dla przejść dozwolonych i 3/2 dla przejść wzbronionych w materiałach o przerwie energetycznej prostej,
γ_{ind} – współczynnik przyjmujący wartość 2 dla przejść dozwolonych i 3 dla przejść wzbronionych w materiałach o przerwie energetycznej skośnej,
ΔI_{ph} – zmiana natężenia prądu elektrycznego pod wpływem oświetlenia,
ε' i ε'' – część rzeczywista i urojona przenikalności dielektrycznej,
ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni,
ε – przenikalność dielektryczna badanej próbki,
ε_r – względna przenikalność dielektryczna (stała dielektryczna) badanej próbki,
ε*(ω) – zespolona przenikalność dielektryczna,
η – wydajność kwantowa,
θ – kąt padania promieniowania,
λ – długość fali padającego promieniowania,
μ – ruchliwość,
μ_n – ruchliwość elektronów,
μ_p – ruchliwość dziur,
μ_l – ruchliwość wynikająca z interakcji z fononami, ,
μ_i – ruchliwość wynikająca z interakcji z naładowanymi domieszkami,
v – częstotliwość absorbowanego promieniowania,
σ – przewodność elektryczna,
τ_r – czas życia nośników ładunku,
τ_t – czas przejścia nośników ładunku między elektrodami,
τ_{rise} – czas narastania sygnału,
τ_{fall} – czas zaniku sygnału,
ω – częstość prądu.

Spis treści

Wykaz symboli ... *3*

1. WSTĘP ... **6**

1.1. MATERIAŁY CHALKOHALOGENKOWE ... 7
1.1.1. Właściwości chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ ... *8*
1.1.2. Metody wytwarzania związków z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ ... *12*
1.2. ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH W ROLI FOTODETEKTORÓW ... 15
1.2.1. Podstawy teoretyczne fotoprzewodnictwa ... *15*
1.2.2. Heterostruktury półprzewodnikowe ... *20*
1.3. CEL BADAŃ ... 22
1.4. ZAKRES BADAŃ ... 23

2. METODYKA BADAŃ ... **25**

2.1. METODY WYTWARZANIA MATERIAŁÓW I HETEROSTRUKTUR ... 26
2.1.1. Synteza sonochemiczna ... *26*
2.1.2. Osadzanie poprzez odparowanie cieczy z zawiesiny ... *29*
2.1.3. Metoda przetwarzania roztworów ... *30*
2.2. CHARAKTERYZACJA STRUKTURALNA I FAZOWA MATERIAŁÓW ... 31
2.2.1. Mikroskopia optyczna ... *32*
2.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektrometrią rentgenowską z dyspersją energii ... *33*
2.2.3. Dyfraktometria rentgenowska ... *35*
2.3. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNYCH I OPTYCZNYCH ... 37
2.3.1. Spektroskopia odbicia dyfuzyjnego ... *37*
2.3.2. Spektroskopia impedancyjna ... *39*
2.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna ... *40*
2.3.4. Spektroskopia Ramana ... *42*
2.4. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FOTOELEKTRYCZNYCH MATERIAŁÓW ... 43

3. WYNIKI BADAŃ ... **45**

3.1. CHARAKTERYZACJA MATERIAŁÓW ... 45
3.1.1. Mikroskopia optyczna ... *45*
3.1.2. Badania mikrostrukturalne ... *48*
3.1.3. Dyfraktometria rentgenowska ... *60*
3.1.4. Spektroskopia odbicia dyfuzyjnego ... *61*
3.1.5. Spektroskopia impedancyjna ... *65*
3.1.6. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna ... *67*
3.1.7. Spektroskopia Ramana ... *70*
3.2. BADANIA FOTOPRZEWODNICTWA ... 75
3.2.1. Chalkohalogenki w układzie MSM (metal-półprzewodnik-metal) ... *75*
3.2.2. Heterostruktury na bazie nanodrutów ... *92*
3.2.3. Heterostruktury wytworzone metodą przetwarzania roztworów ... *95*

4. PODSUMOWANIE ... **98**

BIBLIOGRAFIA ... **100**

Wykaz tabel ... *112*
Wykaz rysunków ... *113*

1. Wstęp

Postęp technologiczny w dziedzinie elementów optoelektronicznych prowadzi do ciągłego rozwoju i optymalizacji urządzeń konwertujących fale elektromagnetyczne na energię elektryczną i vice versa. Jednymi z prostszych i najczęściej wykorzystywanych elementów optoelektronicznych są fotodetektory. Potrzeba udoskonalania elementów, takich jak fotodetektory, napędzana jest z jednej strony miniaturyzacją urządzeń, wymagającą elementów skalowalnych, umożliwiających integrację w mikroukładach i zużywających jak najmniej energii przy utrzymaniu możliwie wysokiej odpowiedzi, a z drugiej przez wymóg coraz bardziej precyzyjnych i czułych urządzeń, uzasadniony koniecznością pracy w ekstremalnych warunkach. Fotodetektory mogą zostać skategoryzowane na kilka sposobów, między innymi ze względu na przeznaczenie, wyróżniając czujniki uniwersalne, zaprojektowane do pracy w jak najszerszym zakresie długości fal oraz czujniki wyspecjalizowane w detekcji wąskiego fragmentu spektrum fal EM. Jednym z podstawowych czynników decydujących o właściwościach fotodetektora jest materiał wykorzystany jako absorber promieniowania w detektorze.

Jednym z podstawowych zagadnień w dziedzinie inżynierii materiałowej jest poszukiwanie i rozwój nowych materiałów funkcjonalnych, które mogłyby posłużyć do budowy nowych, wydajniejszych, bardziej czułych i precyzyjnych oraz stabilniejszych detektorów. Obecny rynek fotodetektorów różni się w istotnym stopniu od grupy materiałów badanych pod tym kątem. W zastosowaniach praktycznych dominuje krzem (matryce CMOS i CCD), używany do detekcji w zakresie od bliskiego UV do bliskiej podczerwieni. W przypadku fal dłuższych zastosowanie znajdują german i InGaAs, natomiast w detektorach dalekiej podczerwieni stosuje się InSb oraz HgCdTe [1–4]. Materiały badane pod kątem możliwości wykorzystania jako fotodetektory obejmują znacznie większą grupę związków. Do najczęściej badanych zaliczyć należy związki tlenkowe i azotowce (ZnO, TiO_2, głównie pod kątem detekcji UV [5,6]), chalkogenki (dawniej komercyjnie wykorzystywany CdS, detekcja w zakresie światła widzialnego [7]) oraz perowskity i związki organiczne [8–10]. Grupą materiałów, która w ostatnich latach wzbudziła ponowne zainteresowanie w badaniach nad fotodetektorami, są chalkohalogenki. Wynika to przede wszystkim z szerokiego zakresu wartości ich przerwy energetycznej (1,2-2,1 eV), umożliwiającego dostosowanie właściwości fotodetektorów do konkretnych zastosowań, szczególnie w heterostrukturach, a także z możliwości modyfikacji struktury pasmowej tych materiałów [11–14].

Wytworzenie dotychczas niezrealizowanych eksperymentalnie heterostruktur materiałów chalkohalogenkowych z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ oraz ocena potencjału wykorzystania tych materiałów i ich heterostruktur jako fotodetektorów stanowią podstawowe zagadnienie, które stara się zbadać autor poniższej pracy.

1.1. Materiały chalkohalogenkowe

Związki chemiczne określane jako chalkohalogenki są grupą materiałów zawierających w składzie co najmniej jeden atom chalkogenu (tlenowca; np. siarki, selenu, telluru) oraz halogenu (fluorowca; np. fluoru, bromu, chloru, jodu). Ogół związków chalkohalogenkowych obejmuje liczne grupy materiałów nieorganicznych i organicznych o szerokim zakresie składu chemicznego i struktur krystalicznych.

Chalkohalogenki można podzielić na dwie główne grupy. Pierwszą grupą są związki wykorzystywane jako prekursory w reakcjach chemicznych. Zaliczyć tutaj można chlorki siarki SCl_2, S_2Cl_2 i chlorek selenu $SeCl_4$, związki telluru i chloru i pokrewne [15]. Wymienione powyżej molekularne chalkohalogenki są istotne w szczególności przy procesach syntezy, funkcjonalizacji i przetwarzania tworzyw sztucznych, przykładem wykorzystania tych związków jest użycie chlorku siarki w procesach wulkanizacji [16]. W kategorii prekursorów znajdują się również chalkohalogenki organiczne, o stechiometriach, takich jak: R_2SeX_2, $RTeX_3$, RTeX (gdzie R - grupa organiczna, X - halogen) oraz chalkohalogenki metali przejściowych, służące jako prekursory w syntezie związków TMD (transition metal dichalcogenides - dwuchalkogenków metali przejściowych, np. WS_2, MoS_2, WSe_2), cieszących się znacznym zainteresowaniem w badaniach dotyczących funkcjonalnych materiałów 2D [17].

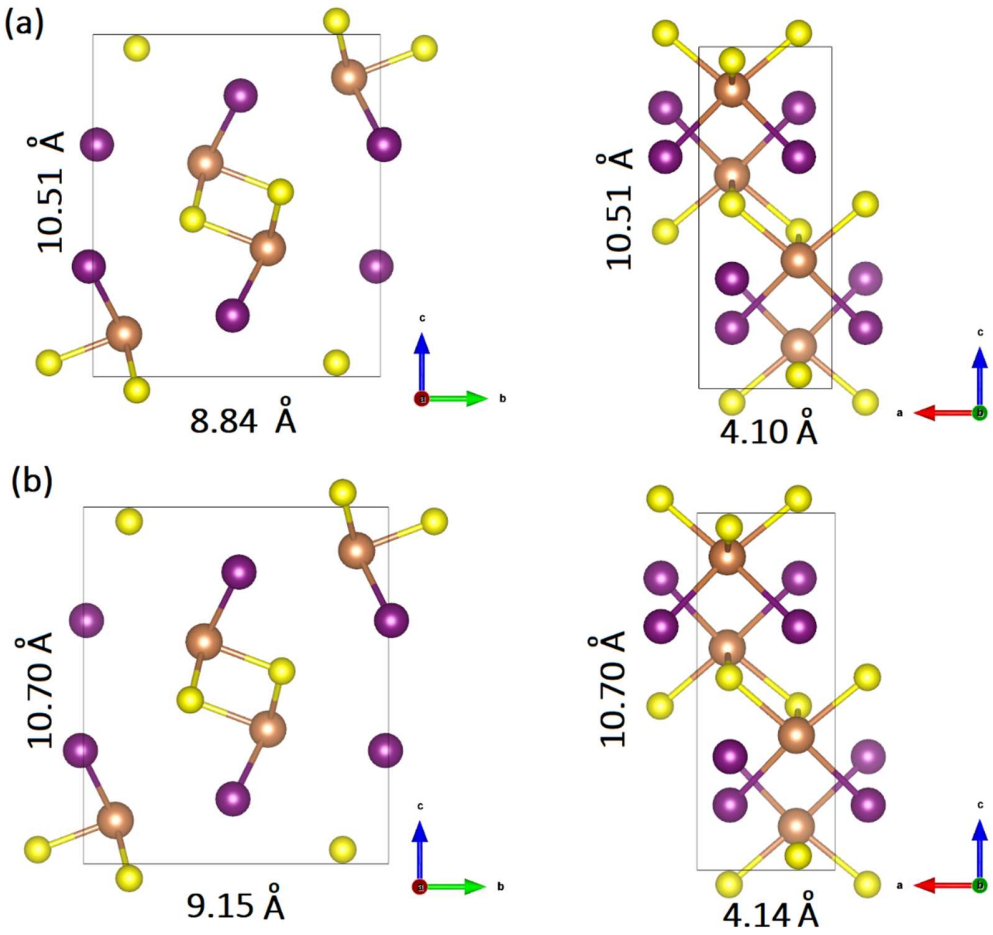
Drugą grupą związków chalkohalogenkowych są materiały złożone z kombinacji atomów chalkogenu, halogenu i metalu, prowadzącej do powstania stabilnych struktur krystalicznych, często o właściwościach atrakcyjnych z perspektywy fizyki ciała stałego. Poszczególne podgrupy materiałów chalkohalogenkowych znacząco różnią się od siebie właściwościami funkcjonalnymi. Wśród chalkohalogenków wyróżnić można materiały dielektryczne i półprzewodniki o szerokim zakresie przerw energetycznych [12,18–20]; materiały piezo-, piro- i ferroelektryczne [21–24], a także ferromagnetyki [25]. Od strony składu chemicznego w obrębie tej grupy można dokonać podziału na kilka najważniejszych grup, takich jak: chalkohalogenki azotowców (między innymi grupa $A^{15}B^{16}C^{17}$ do której zalicza się związki takie jak SbSI, SbSeI, BiSBr), związki czteroskładnikowe typu $A_2BC_2X_3$ (takie jak $Pb_2SbS_2I_3$ oraz $Sn_2BiS_2I_3$), chalkohalogenki srebra (Ag_3SI, $Ag_{10}Te_4Br_3$), chalkohalogenki rtęci

$Hg_3B_2X_2$, (np. $Hg_3Se_2Br_2$) [26–29]. W tej pracy uwagę poświęcono związkom chalkohalogenkowym z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$.

1.1.1. Właściwości chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$

Chalkohalogenki $A^{15}B^{16}C^{17}$ zbudowane są z atomu ciężkiego azotowca (Sb, Bi) oraz z pojedynczych chalkogenu (S, Se, Te) i halogenu (F, Br, Cl, I). Potencjalnie zaliczane do nich mogą być również związki oksyhalogenkowe (w ostatnich latach cieszące się zainteresowaniem naukowców BiOI, BiOBr i BiOCl [30–32]), cechujące się porównywalnym zróżnicowaniem właściwości funkcjonalnych i stechiometrią sugerującą przynależność do grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$, jednak ze względu na istotnie różną strukturę krystaliczną (grupa przestrzenna P4/nmm) tworzącą cząstki o kształcie płytek [32], powinny być rozpatrywane jako osobna kategoria. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku związków $A^{15}B^{16}C^{17}$ zawierających bizmut i tellur, które krystalizują w układzie trygonalnym, w grupie przestrzennej P3m1 [33,34]. Aby umożliwić rzetelne omówienie tematu i ograniczenie zestawień znacząco odstających od siebie związków w tej pracy rozpatrywane są tylko związki chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ zawierające siarkę i selen. Związki te krystalizują w grupie przestrzennej Pnma w przypadku fazy paraelektrycznej, obecnej w temperaturze pokojowej dla wszystkich związków z grupy z wyjątkiem SbSI oraz w grupie przestrzennej $Pna2_1$ dla niecentrosymetrycznej fazy ferroelektrycznej, obecnej w SbSI w okolicy temperatury pokojowej (temperatura Curie dla SbSI wynosi 295K) i w pozostałych zawierających antymon chalkohalogenkach $A^{15}B^{16}C^{17}$ w znacznie niższych temperaturach [35,36]. W przypadku BiSI i BiSeI pierwotnie pojawiały się doniesienia o obecności przejścia fazowego paraelektryk-ferroelektryk [24,37], w rzeczywistości jednak nie odnotowuje się obecności przejścia ferroelektrycznego, zarówno w oparciu o obliczenia z pierwszych zasad jak i prace eksperymentalne [11,38]. W publikacjach poświęconych badaniom struktury i przemian fazowych chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ jako przyczynę braku przejścia fazowego w chalkohalogenkach bizmutu przytacza się wpływ wielkości atomów bizmutu. Według tej hipotezy atomy bizmutu będąc większymi niż atomy antymonu prowadzą do gęstszego upakowania sieci, a ponieważ przejście fazowe między fazą paraelektryczną a ferroelektryczną w SbSI oparte jest na kooperatywnym przemieszczeniu atomu siarki i antymonu [11], ograniczenie ich swobody w strukturze skutecznie uniemożliwia zmianę fazy z PnmaJak wykazali Lopez-Paz i in., w SbSI przejście ferroelektryczne zanika całkowicie po substytucji 30% lub więcej atomów antymonu na bizmut [11]. Sieci krystaliczne opisywanych związków zapewniają charakterystyczne dla nich struktury podłużnych, igłokształtnych kryształów. Na

Rysunku 1. przedstawiono schemat struktur krystalicznych faz paraelektrycznej i ferroelektrycznej mogących występować w chalkohalogenkach $A^{15}B^{16}C^{17}$ na przykładzie SbSI.



Rys. 1. Struktura krystaliczna chalkohalogenku $A^{15}B^{16}C^{17}$ na przykładzie SbSI, gdzie ● – antymon, ● – siarka, ● – jod: (a) – faza paraelektryczna Pnma, (b) – faza ferroelektryczna $Pna2_1$.

W literaturze znaleźć można odniesienia do mającej pojawiać się w chalkohalogenkach fazy antyferroelektrycznej, szczególnie w badaniach teoretycznych opartych na obliczeniach z pierwszych zasad [39,40]. We wspomnianych pracach opisywane jest przejście fazowe z fazy ferroelektrycznej do antyferroelektrycznej, a dopiero następnie, w kolejnym zakresie temperatur do paraelektrycznej. Jednak w przeprowadzonych w ramach tej dysertacji badaniach oraz w większości publikacji bazujących na pracach doświadczalnych [41–44] nie znaleziono potwierdzenia obecności fazy antyferroelektrycznej przy przekroczeniu temperatury Curie dla badanych związków. W kontekście dalszego opisu potencjalna faza antyferroelektryczna

chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ nie będzie więc rozpatrywana, wykorzystany zostanie klasyczny model dwufazowy obecny w zacytowanych powyżej pracach.

Chalkohalogenki grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ cechują się licznymi właściwościami funkcjonalnymi. Najczęściej badane są pod kątem efektu piezoelektrycznego (w odniesieniu głównie do SbSI) oraz jako półprzewodniki do zastosowań w fotodetekcji i fotowoltaice (przede wszystkim związki bizmutu), zarówno w postaci czystego materiału jak i kompozytów [45–55]. Efekt piezoelektryczny w SbSI badany był od lat 60. XX wieku, odkryty w tym materiale równolegle do efektów piro- i ferroelektrycznych [21–23]. W latach 60. XX wieku w SbSI odkryto tzw. miękkie drganie, czyli zjawisko związane z wygaszaniem pewnych rodzajów fononów przy zmianie temperatury w okolicy przejścia fazowego w ferroelektrykach [56]. Znaczenie SbSI na tle reszty grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ jest dodatkowo podkreślane przez jego wysoką jak na te związki temperaturą Curie [22]. Przez długi okres po jego odkryciu SbSI był materiałem o rekordowo wysokim współczynniku piezoelektrycznym, osiągając wartość $d_{33} \approx 1$ nC/N, kilkukrotnie wyższą niż ówcześnie znane materiały [23]. Jednym z zasadniczych problemów SbSI od strony zastosowań w elementach funkcjonalnych jest wartość jego temperatury Curie, najwyższa spośród związków $A^{15}B^{16}C^{17}$, jednak nadal stosunkowo niska na tle innych piezo- i ferroelektryków [57,58]. Wysoce anizotropowa struktura krystaliczna SbSI stanowi tyle korzyść co i ograniczenie tego związku. W przypadku badań monokryształu możliwe jest odpowiednie ukierunkowanie mierzonego elementu, pozwalając na pomiar w optymalny dla uzyskania jak najkorzystniejszych wyników sposób. Sprzyjającym wysokim wynikom mierzonych parametrów jest kierunek wzdłuż najdłuższej osi igłokształtnego kryształu SbSI, przy jakimkolwiek innym zorientowaniu rezystywność materiału drastycznie rośnie a wszystkie jego właściwości funkcjonalne znacząco pogarszają się, ograniczając potencjał aplikacyjny. Obecnie badania te pozostają w tyle za stanem techniki. Dopracowane spieki perowskitów, takich jak PZT i $BaTiO_3$, są stabilne w zakresie temperatur pozwalającym na ich praktyczne zastosowania, nie odstając znacząco od SbSI wartością współczynnika piezoelektrycznego [58,59]. Poza standardowymi materiałami do komercjalizacji trafiły również związki z grupy tzw. relaksorów ferroelektrycznych, których współczynniki piezoelektryczne wielokrotnie przekraczają rekordowe wartości osiągane kiedyś dla monokryształów SbSI w idealnych dla nich warunkach [60,61]. SbSI było również jednym z pierwszych ferroelektryków badanych pod kątem właściwości półprzewodnikowych i ich synergii z pozostałymi efektami w nim występującymi, ze względu na znacząco węższą przerwę energetyczną SbSI w porównaniu z innymi ferroelektrykami [62–64]. Niemniej, SbSI pozostaje

materiałem cieszącym się zainteresowaniem badaczy, choć współcześnie bardziej w odniesieniu do jego struktury elektronowej i pomiarów wysokoczęstotliwościowych [12,65–67].

BiSI i BiSeI w ciągu kilku ostatnich dekad zyskały spore zainteresowanie badaczy, często będąc przytaczanymi jako potencjalni kandydaci na absorbery w ogniwach fotowoltaicznych [20,68–71]. Węższa przerwa energetyczna niż w przypadku chalkohalogenków zawierających antymon i korzystne parametry absorbcji promieniowania z zakresu światła widzialnego podkreślane są często w literaturze dotyczącej wykorzystania chalkohalogenków bizmutu w układach homogenicznych [45,49,70]. Podejmowane były również próby łączenia BiSI z innymi związkami w postaci heterostruktur, osiągając przy tym przeciętne wyniki (3% sprawności ogniwa BiSI/CuSCN) [72]. Kwestia heterostruktur chalkohalogenków bizmutu poruszona została niedawno w kontekście układu BiSI/BiSeI, który zbadano metodą obliczeń z pierwszych zasad (ab initio) [73]. Pozostałe materiały tio- i selenohalkogenkowe z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ badane są zazwyczaj jako część większej grupy tych związków i cechują się zbliżonymi właściwościami do wcześniej opisanych związków, obejmując półprzewodniki o zakresach przerwy energetycznej od ~1,2 do 2,1 eV (przerwy skośnej), zmniejszającej się dla cięższych pierwiastków w składzie związku i zwiększającej dla lżejszych ($E_{g_BiSI}<E_{g_SbSI}$, $E_{g_BiSeI}<E_{g_BiSI}$, $E_{g_BiSBr}<E_{g_BiSI}$ etc.) [12,74].

Struktura krystaliczna związków z omawianej grupy ma bezpośrednie przełożenie na ich właściwości funkcjonalne. Jedną z najbardziej kluczowych właściwości półprzewodnika jest jego typ przewodnictwa oraz parametry z nim powiązane (koncentrację nośników, ich ruchliwość itd.). Publikowane dotąd badania wykazują, że defekty obecne w strukturach krystalicznych wybranych materiałów chalkohalogenkowych stanowią jeden z najważniejszych czynników determinujących ich typ przewodnictwa. Związki chalkohalogenków z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ cechują się wysokim stopniem zdefektowania struktury dla znanych i wykorzystywanych w badaniach metod syntezy. W strukturach krystalicznych tych związków powszechne są wakancje przekładające się na nadmiar lub niedomiar jednego z pierwiastków składowych (w stopniu który nie zaburza jednak istotnie stechiometrii tych związków) [75,76]. W przypadku związków SbSI, BiSI, SbSeI i BiSeI opublikowane prace [69,72,77,78] wskazują, że materiały te są półprzewodnikami typu n, gdzie dominującymi nośnikami ładunku są elektrony. Jak wykazano dla prac nad chalkohalogenkiem Ag_3SBr z innej, pokrewnej podgrupy związków chalkohalogenkowych, jedną z metod wpływania na przewodnictwo chalkohalogenków jest modyfikacja stosunków molowych prekursorów na etapie syntezy [79]. Prowadząc analogiczny proces dla chalkohalogenków

$A^{15}B^{16}C^{17}$ możliwe byłoby ograniczenie (lub zwiększenie) przewagi nośników danego typu, w idealnym przypadku pozwalając na sterowanie typem przewodnictwa związku półprzewodnikowego na etapie jego wytwarzania. Powodzenie takiego procesu pozwoliłoby na wytwarzanie związków chalkohalogenków o tym samym składzie chemicznym i strukturze oraz różnym typie przewodnictwa, otwierając drogę do wytwarzania złącz p-n analogicznych do wykorzystywanych współcześnie złącz krzemowych.

1.1.2. Metody wytwarzania związków z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$

Pierwsze informacje dotyczące chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ pochodzą z XIX wieku, gdy w 1824 roku Henry Garot pracując nad reakcjami jodu otrzymał kryształy SbSI na drodze reakcji proszków siarczku antymonu III z jodem krystalicznym pod wpływem podwyższonej temperatury [80]. Opisywał następnie otrzymane kryształy jako czerwone struktury, o barwie ciemniejszej niż znany ówcześnie jodek antymonu III, a następnie roztwarzając je w kwasie azotowym był w stanie określić, że zawierały one antymon, siarkę oraz jod. Opierając się na współczesnej wiedzy dotyczącej morfologii i barwy SbSI, a także możliwych produktów reakcji Sb_2S_3 i jodu, można z dostateczną dozą pewności stwierdzić że uzyskany związek to jodosiarczek antymonu z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$. Wytworzony tą techniką jodosiarczek antymonu został odnotowany jako prawdopodobny nowy związek chemiczny, jednak ze względu na ówczesny brak znajomości i możliwości zbadania bardziej zaawansowanych zjawisk, takich jak fotoprzewodnictwo (pierwsze fotokomórki i eksperymenty dotyczące fotoprzewodnictwa miały miejsce w latach 70. XIX wieku [81]) czy efekt piezoelektryczny (odkryte przez Pierra i Jacquesa Curie w 1880 [82]) w żaden sposób nie rozwinięto dotyczących go badań; prace istotnie dotyczące chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ i ich wytwarzania pojawiły się dopiero w latach 50. i 60. XX wieku [24,35,83].

Pierwotnie wykorzystywanymi metodami wytwarzania związków $A^{15}B^{16}C^{17}$ były techniki oparte na wzroście kryształów ze stopionej mieszaniny (meltu) w odpowietrzonych kwarcowych ampułach oraz metoda hodowli monokryształów Bridgmana-Stockbargera [84,85]. Następnymi metodami, które zaadaptowano do wytwarzania omawianych chalkohalogenków były metoda wzrostu w żelu krzemionkowym [86,87], oraz metody hydro- i solwotermalne wykorzystujące reaktory ciśnieniowe (autoklawy) [46,50,88]. Do wytwarzania warstw chalkohalogenków z czasem zaczęto wykorzystywać też metody osadzania z fazy gazowej, przede wszystkim techniki CVD (Chemical Vapor deposition – chemiczne osadzanie z fazy gazowej) [89–92], opracowano również kilka metod stopniowej konwersji opartych na przetwarzaniu roztworów [54,93,94], a także

metodę sonochemiczną, gdzie syntezę prowadzono przy udziale ultradźwięków [95]. Każda ze wspomnianych wyżej metod ma swoje wady i zalety. Opracowane na początku metody wzrostu z meltu wymagają stosunkowo kosztownych materiałów eksploatacyjnych i nakładu pracy, konieczność wytworzenia warunków próżniowych w kwarcowych ampułach znacząco utrudnia skalowanie procesu i w znacznym stopniu pozostawia wzrost kryształu przypadkowi, pozwalając tylko na zadanie zewnętrznego gradientu temperatury by wymusić pożądaną krystalizację. Do otrzymania kryształów o odpowiednio jednorodnym składzie i pożądanej jakości wymagane jest stosowanie wsadu możliwie pozbawionego zanieczyszczeń, co wymaga rafinacji i oczyszczania pierwiastków do bardzo wysokiego stopnia czystości (4N i wyższego). Mimo tych wad, wzrost kryształów z meltu pozwala na uzyskanie makroskopowych monokryształów chalkohalogenków, w postaci igieł o długości rzędu milimetrów lub nawet centymetrów [96,97], co jest zaletą z perspektywy określania ich swoistych właściwości. Metoda Bridgmana-Stockbargera jest metodą w pewnym stopniu pokrewną do opisanej powyżej, wykorzystującą gradient temperatury do indukowania wzrostu kryształu w zamkniętej ampule która przemieszczana jest powoli ze strefy o wyższej temperaturze do strefy chłodniejszej. Proces Bridgmana-Stockbargera oferuje otrzymywanie monokryształów wysokiej jakości, kosztem dość złożonej i drogiej aparatury. Jej wady i zalety są analogiczne do techniki opartej o wzrost z meltu. Metody wzrostu w żelu krzemionkowym, opisane w latach 80. XX wieku dla różnych związków z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ [86,87] pozwalają na hodowlę pojedynczych kryształów o wymiarach rzędu milimetrów, wymagając przy tym stabilnych warunków stosunkowo długotrwałego procesu (czas wzrostu kryształów w metodzie wykorzystującej ośrodek żelu dla chalkohalogenków mierzony jest w dniach).

Metody oparte na osadzaniu związków z fazy gazowej stosowane dla materiałów z omawianej grupy skupiają się głównie wokół chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). CVD w kontekście chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ wykorzystane zostało dotychczas do wytworzenia między innymi kryształów i/lub warstw BiSI, SbSeI, BiSeI, SbSI [11,89]. Metody te zwykle stosuje się do osadzania cienkich warstw o grubości nie przekraczającej 1 mikrometra, choć obecne są również doniesienia o wytwarzaniu makroskopowych polikryształów o wymiarach centymetrów, jak w przypadku SbSeI [98]. Dla związków $A^{15}B^{16}C^{17}$ zaobserwować można tutaj charakterystyczną tendencję do wzrostu w postaci podłużnych “drutów” lub “igieł”. Typowy dla $A^{15}B^{16}C^{17}$ charakter krystalizacji, gdzie długość krystalitu zwiększa się zwykle około 50-krotnie szybciej niż jego średnica [96]. Utrudnia to wytwarzanie ciągłych warstw tych związków. Metody wykorzystujące autoklawy (hydrotermalne i solwotermalne) pozwalają na kontrolowane i względnie stabilne wytwarzanie

chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, przy zasadniczym ograniczeniu jakie stanowi konieczność wykorzystania reaktorów ciśnieniowych. Opublikowane dotychczas prace dotyczą przede wszystkim chalkohalogenków bizmutu, takich jak BiSI i BiSeI, i opisują otrzymywanie czystych faz tych związków po czasie kilku do kilkunastu godzin [46,50,88].

Jako pochodne metod solwo- i hydrotermalnych można zakwalifikować metody tzw. „mokrej chemii" (wet chemistry) oparte na przeprowadzaniu reakcji w cieczach, obejmujące zarówno wytrącanie związków z roztworu jak i konwersję substancji pośrednich w docelowy produkt. Punktem wyjściowym metod mokrej chemii i przetwarzania roztworów dla chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ były techniki konwersji, polegające na wytworzeniu stosunkowo łatwej w syntezie warstwy Sb_2S_3 na pożądanej powierzchni, a następnie na przereagowaniu jej z roztworem SbI_3, co w odpowiednich warunkach prowadzi do powstania SbSI [94]. Analogiczną dwuetapową technikę stosowano również dla BiSI [93]. Jako jedno z najistotniejszych osiągnięć w dziedzinie syntezy chalkohalogenków w ostatnich latach należałoby podkreślić metodę opracowaną przez Rovirę i współautorów [74]. Opracowali oni metodę wykorzystującą tusze molekularne pozwalające na nanoszenie cienkich warstw wysokiej jakości czystych chalkohalogenków bizmutu na szereg różnych powierzchni, w tym na przezroczyste elektrody przewodzące, opierając się na powlekaniu obrotowym tuszu na bazie dimetyloformamidu (DMF) [74]. Technika ta pozwala na niespotykany wcześniej stopień kontroli wzrastającej warstwy, umożliwiając ukierunkowanie nachylenia narastających krystalitów poprzez zmiany parametrów procesu, dodatkowo wykorzystując tworzenie się kompleksów dimetyloformamidu z prekursorami poszczególnych pierwiastków pozwala na wytwarzanie warstw chalkohalogenków w pojedynczym kroku, bez konieczności konwersji [74]. Wadami powyższych technik jest konieczność stosowania atmosfery ochronnej. Metodą bezpośrednio związaną z technikami opartymi na reakcjach w ciekłym rozpuszczalniku/ośrodku jest synteza sonochemiczna, która wykorzystuje wpływ ultradźwięków jako podstawowe lub dodatkowe źródło energii napędzające reakcję. Podniesienie energii układu przy metodzie sonochemicznej odbywa się poprzez powstawanie bąbli kawitacyjnych, które implodując wprowadzają zaburzenia do układu i prowadzą do podniesienia temperatury ośrodka, dodatkowo napędzając mieszanie obecnych w nim składników. Synteza sonochemiczna związków chalkohalogenkowych $A^{15}B^{16}C^{17}$ jest stosunkowo młodą metodą w kontekście tej grupy materiałów. Opracowana dla związków SbSI i SbSeI przez Nowaka i współautorów [95,99] stanowi jedną z najszybszych, jeśli nie najszybszą technikę pozyskiwania tych związków chemicznych, będąc przy okazji tańszą i niewymagającą zaawansowanej aparatury. W przypadku opisywanej w literaturze

metody wykorzystującej czyste pierwiastki i etanol dzięki wysokiej gęstości energii w układzie możliwe jest pozyskanie chalkohalogenków w ciągu 1-2 godzin [95,99], co stanowi istotną zaletę tej techniki. Podstawową wadą syntezy sonochemicznej jest brak możliwości kontroli warunków układu podczas zarodkowania i krystalizacji. Chaotyczna natura kawitacji powodowanej ultradźwiękami prowadzi do wytworzenia cząstek o bardzo wysokim stopniu dyspersyjności, tj. o szerokim rozkładzie wielkości otrzymanych krystalitów. Dodatkowo, opisywana w literaturze metoda wykorzystuje czyste pierwiastki, co stanowi utrudnienie w procesie płukania produktu otrzymanego po syntezie - jod stosunkowo łatwo rozpuszcza się w etanolu, natomiast azotowce i chalkogeny są nierozpuszczalne w żadnym z rozpuszczalników który nie rozpuściłby również otrzymanych chalkohalogenków.

1.2. Zastosowanie materiałów półprzewodnikowych w roli fotodetektorów

Jednym z najczęściej spotykanych w technice zastosowań materiałów półprzewodnikowych jest konwersja fal elektromagnetycznych na prąd elektryczny, celem pozyskania energii z promieniowania EM lub jego detekcji. Wykorzystanie zjawiska fotoprzewodnictwa stanowi fundament wielu współczesnych gałęzi przemysłu i licznych rozwiązań technicznych wykorzystywanych na co dzień zarówno przez specjalistów w laboratoriach jak i niezwiązanych z pracą badawczą konsumentów. Obecność materiałów półprzewodnikowych w postaci fotodiod i opartych na nich urządzeń stała się współcześnie normą, a rozwój elementów opartych na zjawisku fotoprzewodnictwa począwszy od końca XIX wieku doprowadził do miniaturyzacji i doskonalenia tych elementów, pozwalając na tworzenie detektorów wykrywających pojedyncze fotony i o wymiarach pozwalających im pracować w mikroukładach typu MEMS [100]. Rynek fotodetektorów w momencie pisania tej pracy wart jest ok. 2 mld dolarów [101] i obejmuje szeroki zakres urządzeń opracowywanych do różnych zastosowań. Pokrewna do niego gałąź fotowoltaiki obecnie dostarcza 9% globalnego zapotrzebowania na energię [102], stale rozwijając się i zwiększając swój udział w gałęzi światowej energetyki, dodatkowo napędzając postęp w dziedzinie ogniw fotowoltaicznych. Dane te podkreślają istotność prowadzenia badań nad półprzewodnikami w zastosowaniach dotyczących detekcji i konwersji fal elektromagnetycznych na energię elektryczną.

1.2.1. Podstawy teoretyczne fotoprzewodnictwa

Zjawisko fotoprzewodnictwa obserwowane w półprzewodnikach polega na wzroście przewodności elektrycznej materiału pod wpływem absorpcji promieniowania, co pierwotnie

zaobserwowano w 1873 r. dla pierwiastkowego selenu . Wzrost natężenia prądu elektrycznego płynącego przez próbkę pod wpływem oświetlania odnotowany został następnie dla kolejnych grup materiałów, zaczynając od tlenku miedzi CuO, poprzez siarczki takie jak Tl_2S i Ag_2S, selenki, jodki, aż do współcześnie wykorzystywanego krzemu i innych związków [103,104].

Zmiany przewodnictwa w materiałach półprzewodnikowych związane z absorpcją promieniowania są wynikiem generacji nośników w postaci wzbudzonych i przemieszczonych do pasma przewodnictwa elektronów i dziur pozostawionych po nich w paśmie walencyjnym. Para elektron-dziura może zostać rozdzielona na swobodne nośniki, lub stworzyć kulombowsko związaną kwazicząstkę w postaci ekscytonu, dla półprzewodników nieorganicznych zdelokalizowany ekscyton Wanniera-Motta, w materiałach organicznych dominujące są ekscytony Frenkla; różnicą pomiędzy ww. rodzajami ekscytonów jest ich energia wiązania, będąca rzędu meV dla ekscytonów Wanniera-Motta i dochodząca do 1 eV dla ekscytonów Frenkla [103,105]. Generowanie nośników w półprzewodniku zachodzi pod wpływem dostarczanej do materiału energii. Wraz ze wzrostem temperatury w krysztale pojawiają się swobodne nośniki, generowane mechanizmem termicznym; ich źródłem jest docierająca do półprzewodnika energia cieplna [103]. W warunkach normalnych w każdym półprzewodniku występują już nośniki swobodne, w ilości zależnej od typu półprzewodnika. W zależności od rodzaju półprzewodnika koncentracje nośników i stosunek liczby nośników typu elektronowego (typ n) i dziurowego (typ p) mogą różnić się od siebie znacząco. Rozróżnić można półprzewodniki samoistne (np. niedomieszkowany krzem), półprzewodniki typu n gdzie nośnikami większościowymi są elektrony (takie jak GaN), półprzewodniki typu p gdzie nośnikami większościowymi są dziury (np. CuO) [103–106]. Poza wpływem samej koncentracji nośników, o właściwościach półprzewodnika decyduje również ich ruchliwość, wpływając na przewodność półprzewodnika σ zgodnie ze wzorem (1) [103]:

$$\sigma = e\left(N_D\mu_n + N_A\mu_p\right), \tag{1}$$

gdzie N_D, N_A to odpowiednio koncentracje odpowiednio elektronów i dziur, μ_n i μ_p - to ich ruchliwości, a e to ładunek elementarny. Ruchliwość nośników w półprzewodniku zależy od jego struktury krystalicznej, która ma bezpośrednie przełożenie na strukturę pasmową. Masa efektywna nośnika, stopień zdefektowania sieci krystalicznej, interakcje nośnika z fononami optycznymi i akustycznymi i temperatura są przykładami czynników decydujących o ruchliwości nośnika. Ruchliwość μ opisuje reguła Matthiessena [106]:

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i}\right)^{-1}, \quad (2)$$

gdzie μ_l i μ_i to odpowiednio ruchliwości wynikające z interakcji z fononami sieci krystalicznej i z interakcji z naładowanymi domieszkami [106].

Czas życia nośników ładunku w półprzewodniku związana jest też bezpośrednio ze zjawiskami rekombinacji. Rekombinacja nośników jest efektem „odwrotnym" do generacji, polegając na powrocie elektronu do pasma walencyjnego, w miejsce obecnej tam wcześniej po wzbudzeniu elektronu dziury (bezpośrednio lub przy przejściu przez stany pułapkowe [106]), mogąc emitować przy tym nadmiar energii w postaci fotonu [103–106]. Pośród procesów rekombinacji można rozróżnić kilka mechanizmów, do których należą rekombinacja promienista (proces odwrotny do klasycznej absorpcji promieniowania), rekombinacja SRH (Shockleya-Reada-Halla) w której udział biorą stany pułapkowe, rekombinacja Augera gdzie energia emitowana przy rekombinacji dwóch nośników przekazana zostaje do trzeciego nośnika (który następnie zazwyczaj wytraca energię na drodze procesów termicznych) oraz rekombinacja powierzchniowa [103,105,106]. Prawdopodobieństwo zajścia procesów rekombinacji przekłada się na średni czas życia nośników. W oparciu o opisane powyżej właściwości można określić wzmocnienie fotoprzewodnictwa g, zgodnie ze wzorem [106]:

$$g = \frac{\tau_r}{\tau_t} = \frac{\mu \tau_r U}{{d_{el}}^2}, \quad (3)$$

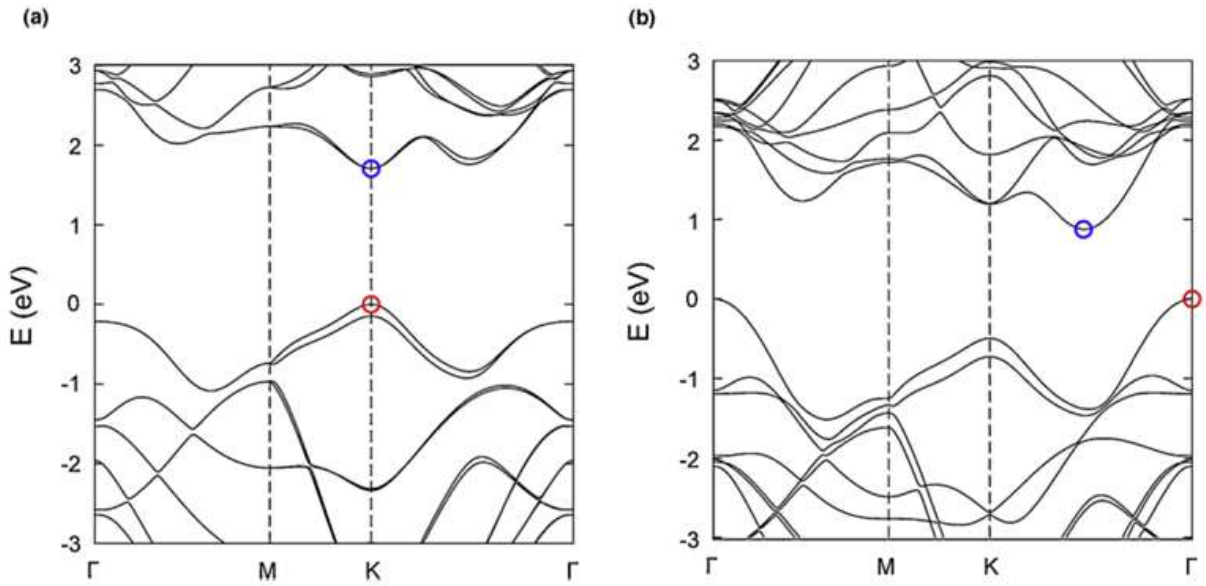
gdzie τ_r to czas życia nośników ładunku, a τ_t to czas przejścia nośników ładunku między elektrodami, d to odległość międzyelektrodowa, U to napięcie przyłożone między elektrodami. Całkowite natężenie prądu fotoprzewodnictwa wynosić będzie:

$$I_F = e\eta A E_f g, \quad (4)$$

gdzie η to wydajność kwantowa, E_f to natężenie oświetlenia, A to powierzchnia oświetlanego elementu półprzewodnikowego.

Jednym z istotniejszych parametrów opisujących właściwości półprzewodnika jest przerwa energetyczna. Określa ona minimalną różnicę energii pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa, którą musi zostać obdarzony elektron na paśmie walencyjnym aby zostać wzbudzonym do pasma przewodzenia [103–105]. Na Rysunku 2. zamieszczono przykładowe wykresy

dyspersji energii elektronów E w funkcji wektora falowego k (reprezentującego pęd elektronu), obrazujące przykładowe przerwy energetyczne prostą (Rysunek 2a) i skośną (Rysunek 2b).



Rys. 2. Struktury elektronowe półprzewodników o przerwie prostej (a) i skośnej (b) na przykładzie jednowarstwowego (a) i objętościowego (b) MoS_2 [107].

Rozpatrując generację nośników przez promieniowanie, w przypadku przerwy energetycznej prostej wzbudzenie i przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia zachodzi bezpośrednio na drodze przekazania mu energii przez foton, elektron przeskakuje do wyższego pasma bez zmiany pędu, pozostawiając dziurę w paśmie walencyjnym [103,106,108]. Dla półprzewodnika o przerwie skośnej, aby elektron mógł przenieść się do pasma przewodzenia, poza dostarczeniem mu kwantu energii przez foton musi dojść również do zmiany pędu elektronu w wyniku interakcji z fononem (lub rzadziej z defektem, takim jak zjonizowany atom domieszki) [103,104,106]. Absorpcję fotonu prowadzącą do wzbudzenia elektronu w materiałach o przerwie prostej i skośnej opisują odpowiednio wzory (5) i (6):

$$\alpha \propto \left(h\nu - E_g\right)^{\gamma_{dir}}, \tag{5}$$

$$\alpha \propto \left(h\nu - E_g \pm E_{ph}\right)^{\gamma_{ind}}, \tag{6}$$

gdzie α to współczynnik absorpcji, h to stała Plancka, ν - częstotliwość absorbowanego promieniowania, E_g to przerwa energetyczna, E_p to energia fononu uczestniczącego w procesie, γ_{dir} to współczynnik przyjmujący wartość 1/2 dla przejść dozwolonych i 3/2 dla przejść wzbronionych,

γ_{ind} to współczynnik przyjmujący wartość 2 dla przejść dozwolonych i 3 dla przejść wzbronionych [109].

Poza klasycznie rozpatrywanym fotoprzewodnictwem w półprzewodnikach pojawiają się również pokrewne zjawiska takie jak efekt Dembera oraz objętościowy efekt fotowoltaiczny (BPVE - bulk photovoltaic effect) [64,106,110]. Efekt Dembera powoduje pojawienie się różnicy potencjałów w półprzewodniku, bez udziału typowo koniecznego do wystąpienia analogicznego zjawiska złącza półprzewodnikowego z dodatkowym materiałem o przeciwnym typie dominujących nośników. Dzieje się tak ze względu na różnicę w prędkościach przemieszczania się dziur i elektronów: w wyniku dyfuzji nośników o różnych prędkościach dochodzi do ich rozdzielenia w sposób prowadzący do powstania stref gdzie nagromadzone dziury i nagromadzone elektrony tworzą różnicę potencjałów [111]. BPVE jest zjawiskiem charakterystycznym dla półprzewodników o niecentrosymetrycznej sieci krystalicznej (co obejmuje 21 spośród 32 grup punktowych; 20 grup piezoelektrycznych oraz grupę 432). Objętościowy efekt fotowoltaiczny polega na pojawieniu się analogicznego dla heterozłącza p-n przepływu prądu w wyniku oświetlenia bez udziału napięcia polaryzującego, co nie jest spotykane w układzie jednorodnego półprzewodnika o budowie centrosymetrycznej [110]. Istnieje zbiór teorii tłumaczących pojawianie się objętościowego efektu fotowoltaicznego, które odnoszą go przede wszystkim do zjawiska prądu przesunięcia (shift current) i prądu balistycznego (ballistic current) [110]. Zwrócenie uwagi na ten efekt jest istotne w kontekście tej pracy szczególnie ze względu na SbSI, które w warunkach normalnych będąc w fazie ferroelektrycznej pozwala na konwersję energii słonecznej pracując jako układ homogeniczny.

Fotodetektory są elementami wykorzystującymi zjawisko fotoprzewodnictwa do wykrywania obecności fal elektromagnetycznych. Parametrami opisującymi fotodetektory są czasy narastania i zaniku sygnału τ_{rise} i τ_{fall}, responsywność R i jej charakterystyka widmowa SR, detekcyjność znormalizowana D* oraz wydajność kwantowa η [112]. Czas narastania określa po jakim czasie od początku oświetlania fotodetektor osiąga 90% maksymalnej odpowiedzi fotoprądowej, a analogiczny do niego czas zaniku podaje po jakim czasie od zakończenia oświetlania elementu natężenie prądu spadnie do wartości 10% maksimum zmierzonego sygnału [113]. Responsywność podawana w amperach na wat, jest miarą odpowiedzi fotoprądowej elementu półprzewodnikowego na oświetlenie go promieniowaniem o znanej długości fali i natężeniu [113]. Charakterystyka widmowa jest odniesieniem responsywności do długości fali padającego promieniowania. Detekcyjność znormalizowana jest parametrem opisującym znormalizowaną

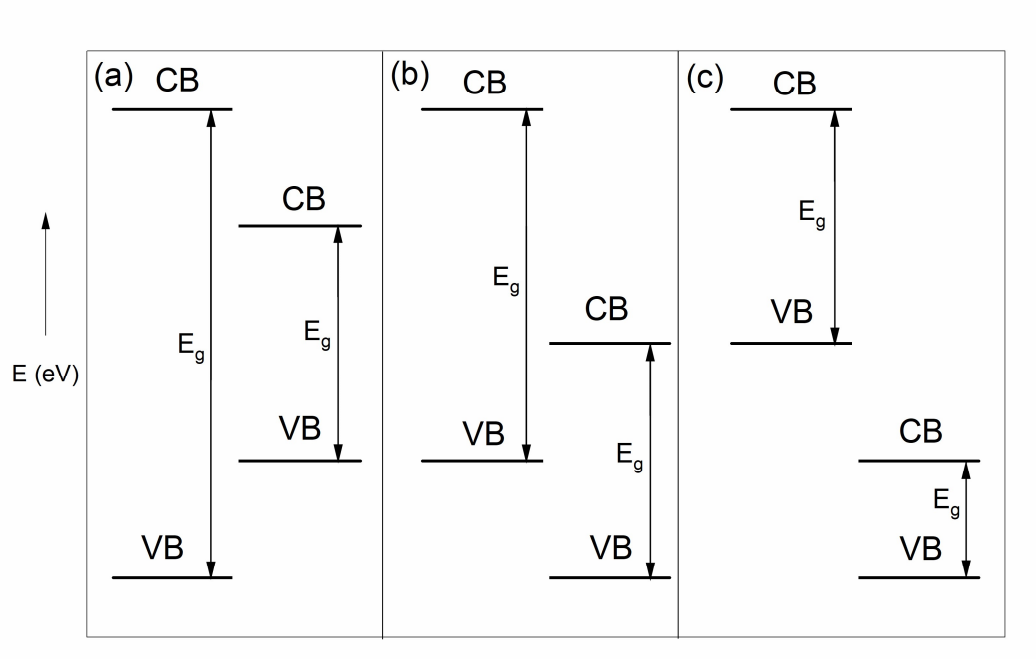
wydajność fotodetektora zestawiając mierzony sygnał z szumem [112]. Wydajność kwantowa fotodetektora opisuje jego sprawność konwersji padających fotonów na prąd elektryczny [113]. Parametry funkcjonalne służące ocenie pracy fotodetektorów zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry opisujące fotodetektory [112,113].

Nazwa parametru	**Symbol**	**Jednostka**
Czas narastania, Czas zaniku	τ_{rise}, τ_{fall}	s
Responsywność	**R**	A/W
Detekcyjność znormalizowana	D*	Jones (cm·Hz $^{1/2}$/W)
Wydajność kwantowa	η	- (%)

1.2.2. Heterostruktury półprzewodnikowe

Jednym z podstawowych rozwiązań wykorzystywanych w dzisiejszej technice są heterostruktury półprzewodnikowe. Heterostruktury są układami złożonymi z dwóch lub więcej różnych materiałów półprzewodnikowych, mogących różnić się składem chemicznym, strukturą krystaliczną i/lub domieszką decydującą o typie przewodnictwa w przypadku półprzewodników samoistnych, takich jak krzem. Zastosowanie układu dwóch różnych półprzewodników pozwala na wykorzystanie właściwości niedostępnych dla homogenicznych układów. Układy heterozłącz (tj. powierzchni styku tworzących większą heterostrukturę) podzielić można na kilka sposobów. Zazwyczaj rozróżnia się podział ze względu na wzajemne ułożenie krawędzi pasm materiałów tworzących heterozłącze [106,108,114]. W ten sposób dokonać można podziału na trzy typy heterostruktur: typ I „zagnieżdżony/okalający", gdzie poziomy energetyczne materiału o węższej przerwie energetycznej znajdują się pomiędzy poziomami energetycznymi materiału o przerwie szerszej (spotykane np. w laserach); typ II, „schodkowy" o poziomach energetycznych materiału z węższą przerwą energetyczną „przesuniętych" względem materiału o przerwie szerszej - pasmo walencyjne pierwszego materiału znajduje się nad pasmem walencyjnym materiału drugiego, a ich pasma przewodnictwa ułożone są w analogiczny sposób (typowe dla fotodetektorów); typ III „łamany" w którym pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne jednego z materiałów znajdują się poniżej pasma walencyjnego drugiego materiału (zastosowania podobne do typu II) [106,108,114]. Rysunek 3 przedstawia w schematyczny sposób opisane powyżej trzy typy heterozłącz.



Rys. 3. Schematy heterozłącz typu I (a), II (b) i III (c).

Zaprezentowany podział jest typowy dla złącz anizotypowych, tworzonych przez dwa półprzewodniki o różnym typie nośników większościowych (złącza p-n). Złącza izotypowe tworzone są przez półprzewodniki o jednakowym typie nośników większościowych (złącza n-n lub p-p) [108].

Złącza p-n są podstawą współczesnej elektroniki, pozwalając na funkcjonowanie np. tranzystorów, czy będąc nieodzownym i koniecznym elementem ogniw fotowoltaicznych [115]. Wykorzystanie układu złożonego z półprzewodnika typu p i półprzewodnika typu n prowadzi do powstania strefy zubożonej w obszarze ich styku w wyniku dyfuzji nadmiarowych nośników do materiału o przeciwnym potencjale, generując napięcie U_0 [115]:

$$U_0 = U_T \ln\left(\frac{N_D N_A}{{N_i}^2}\right), \tag{7}$$

gdzie $U_T = k_B T/e$, N_D, N_A i N_i to odpowiednio koncentracje domieszek donorowych (typ n), akceptorowych (typ p) i koncentracja pierwotnych nośników samoistnych. Opisane zjawisko stanowi podstawę funkcjonowania diod, a co za tym idzie wszystkich elementów elektrycznych na nich opartych. Ogniwo fotowoltaiczne jest przykładem fotodiody pracującej bez polaryzacji (lub rzadziej przy polaryzacji w kierunku przewodzenia) [115].

1.3. Cel badań

Zasadniczym celem badań prowadzonych w ramach prezentowanej dysertacji było wytworzenie i scharakteryzowanie heterostruktur na bazie materiałów z grupy chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, pod kątem potencjału wykorzystania ich w urządzeniach optoelektronicznych, przede wszystkim w fotodetektorach.

Do osiągnięcia tego celu konieczne było opracowanie nowych metod syntezy ww. materiałów, modyfikacji istniejących technik opartych na syntezach sonochemicznych, aby umożliwić wytwarzanie chalkohalogenków zawierających bizmut. Należało także opracować techniki wytwarzania heterostruktur, obejmujące nanoszenie cząstek $A^{15}B^{16}C^{17}$ na podłoża, oraz wzrost ich warstw z roztworów. W ramach tej części pracy przeprowadzona została charakteryzacja materiałów, w celu potwierdzenia obecności wyłącznie pożądanych faz, bez udziału zanieczyszczeń.

Zbadanie dwóch rodzajów wytworzonych heterostruktur w warunkach próżni pozwoliło określić możliwości wykorzystania chalkohalogenków SbSI, BiSI, SbSeI i BiSeI jako fotodetektorów pracujących w zakresie światła widzialnego. Wytworzenie elementów na bazie proszków zrealizowano, aby sprawdzić czy dotychczas wytwarzane nanodruty chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ pochodzące z technik o wysokim potencjale skalowania produkcji mogłyby zostać wykorzystane do produkcji tanich i prostych elementów. W drugiej technice wytwarzania heterostruktur wykorzystanej w tej pracy chalkohalogenki zarodkują i krystalizują bezpośrednio na przewodzących, przezroczystych podłożach w wyniku przetwarzania roztworów, a następnie druga warstwa chalkohalogenków wzrasta w analogiczny sposób do pierwszej. Metodę tę opracowano w celu dokładniejszego scharakteryzowania właściwości analizowanych materiałów, mając świadomość ograniczeń związanych z ich rzetelnym opisem w postaci układów proszkowych. W badanych próbkach dominujący wpływ sieci perkolacyjnej pozwala bowiem wyłącznie na ocenę właściwości całego układu, bez możliwości wiarygodnego wnioskowania o właściwościach poszczególnych materiałów składowych.

1.4. Zakres badań

Badania w ramach poniższej pracy obejmowały opracowanie metody wytwarzania związków chemicznych z grupy chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ metodami sonochemiczną oraz przetwarzania roztworów. W pierwszym kroku wytworzono cztery związki z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ (SbSI, BiSI, SbSeI, BiSeI), modyfikując stosunki molowe prekursorów tak, by dla każdego związku otrzymać cztery warianty, odpowiednio o stosunkach molowych prekursorów obliczonych dla A:B:C (gdzie A – Sb, Bi; B – S, Se; C – I): 1:1:1, 1,5:1:1, 1:1:1,5, oraz 1:0,5:1,5, w dalszej części pracy oznaczane odpowiednio jako „s", „p", „n", „f". Opisywana metoda syntezy sonochemicznej stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego i nie została dotychczas opublikowana. Otrzymane materiały (w formie proszków nanodrutów) po procesie wytworzenia scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej celem określenia morfologii uzyskanych mikro- i nanodrutów. W trakcie badań morfologii kryształów chalkohalogenków wykonano badania jakościowe składu chemicznego za pomocą spektroskopii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Następnie wykonano badania mające na celu określenie składu fazowego materiałów, techniką dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Materiały osadzono na podłożach szklanych poprzez zdyspergowanie proszków w etanolu, zalanie nimi szalek na których uprzednio umieszczono podłoża szklane i powolne odparowanie etanolu z zawiesiny. Tak przygotowane warstwy poddano badaniom spektroskopii odbicia dyfuzyjnego (DRS), celem wyznaczenia przerw energetycznych badanych materiałów. Materiały do wytworzenia heterostruktur dobrano na podstawie analizy wyników pomiarów DRS. Próbki heterostruktur „proszkowych" wykonano poprzez mechaniczne złączenie dwóch przezroczystych, przewodzących podłóż z warstwą proszku naniesioną metodą odparowania cieczy z zawiesiny, tak by utworzyć układ FTO/związek#1-związek#2/FTO. Do dalszej charakteryzacji materiały proszkowe zostały sprasowane do postaci cylindrycznych pastylek o średnicach 10 mm. Pastylki wykorzystano w pomiarach elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), gdzie po przygotowaniu ich (naniesienie elektrody złotej na jedną stronę pastylki, przyłączenie kontaktu i odpowiednie zaizolowanie jej) zbadano koncentrację oraz typ dominujących nośników ładunku. Wykonano również pomiary spektroskopii impedancyjnej w funkcji temperatury, w zakresie od 373K do 80K, celem określenia przejścia fazowego między fazą paraelektryczną i ferroelektryczną badanych chalkohalogenków. Do tych pomiarów przygotowano próbki prostopadłościenne o wymiarach 3 x 3 x 0,5 mm z elektrodami złotymi na przeciwległych ściankach o największej powierzchni. Próbki proszkowe scharakteryzowano również za pomocą spektroskopii Ramana, celem różnicowego określenia obecności defektów pomiędzy różnymi próbkami („s", „p", „n", „f")

tego samego związku chemicznego, co stanowiło badania suplementarne dla wyników uzyskanych przy pomiarach EIS.

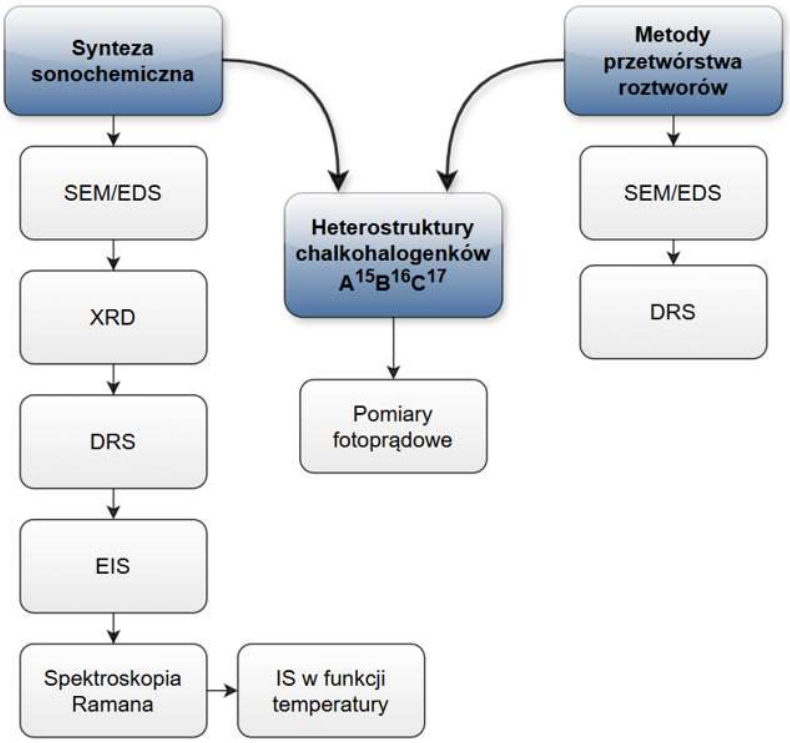
Próbki warstwowe wytwarzane metodą przetwarzania roztworów wykonano metodą analogiczną do opisanej w literaturze procedury [74]. Podłoża przygotowano wstępnie oczyszczając szkło z warstwą FTO (domieszkowany fluorem tlenek cyny) w etanolu, wodzie i acetonie, wykorzystując myjkę ultradźwiękową. Wzrost warstw chalkohalogenkowych prowadzono z wykorzystaniem procedur opisywanych w literaturze przez Rovirę i współautorów [74], z pewnymi modyfikacjami, tj. bez stosowania atmosfery ochronnej, z poszerzeniem procesu o wytwarzanie chalkohalogenków antymonu i zmieniając parametry obróbki cieplnej. Po zakończeniu procesów wzrostu warstw na próbki naparowane zostały złote elektrody, po czym przygotowano podłączenia elektryczne za pomocą drutów miedzianych i pasty srebrnej.

Pomiary fotoelektryczne prowadzono w układzie złożonym z elektrometru, monochromatora i przysłony sterowanych komputerem z oprogramowaniem LabView i Arduino. Próbka w trakcie pomiaru znajdowała się w komorze próżniowej, podłączona do elektrometru poprzez dostępne w komorze przepusty i poddawana ustalonym wartościom napięcia polaryzującego. Pomiary prowadzono w warunkach próżni celem wyeliminowania wpływu środowiska na mierzony układ. Dla nanodrutów SbSI pomiary przeprowadzono w trzech temperaturach: w temperaturze pokojowej, w temperaturze z zakresu fazy ferroelektrycznej oraz z zakresu fazy paraelektrycznej SbSI. Dla pozostałych próbek, nie zawierających SbSI, pomiary fotoelektryczne prowadzono w temperaturze pokojowej. Wykonywano pomiary próbek nieoświetlonych i oświetlonych za pomocą monochromatora, dla sześciu długości fali padającego promieniowania z zakresu światła widzialnego. Promieniowanie dostarczane było do próbki układem soczewek i światłowodem. Moc świetlną padającego na próbkę promieniowania wyznaczono za pomocą fotodiody krzemowej. W ostatnim kroku przeprowadzono analizę danych otrzymanych w trakcie pomiarów.

2. Metodyka badań

W niniejszym rozdziale przedstawiono metodykę badań zastosowaną podczas realizacji pracy. Omówiono procesy wytwarzania badanych próbek oraz wykorzystane techniki pomiarowe.

Schemat prezentujący wykonane badania oraz ich podział zamieszczono na Rysunku 4.



Rys. 4. Schemat badań przeprowadzonych w ramach dysertacji.

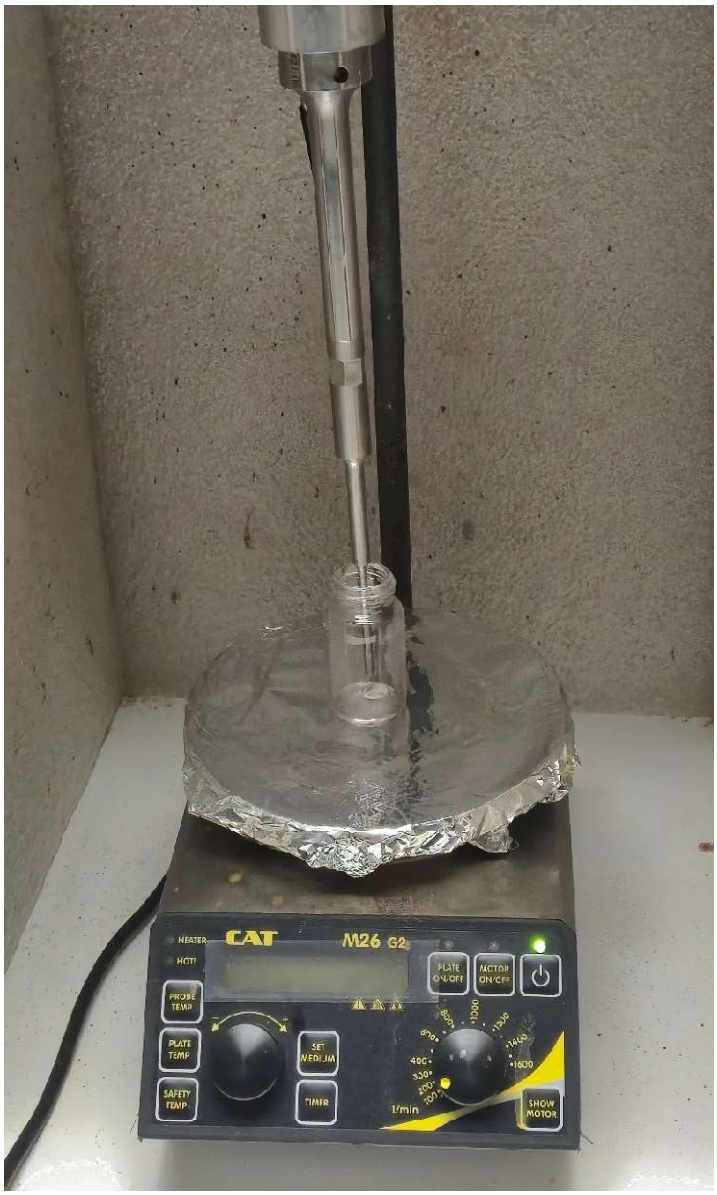
Przeprowadzone prace można podzielić na dwie kategorie: pierwszą, dotyczącą materiału proszkowego w postaci nanodrutów wytworzonych techniką syntezy sonochemicznej i drugą, obejmującą zagadnienia dotyczące warstw wytworzonych technikami przetwarzania roztworów. Charakteryzacja objęła badania mikrostrukturalne oraz określenie właściwości elektrycznych i optycznych. Po zakończeniu badań otrzymanych proszków i warstw, na ich bazie wytworzono fotodetektory w postaci układów elektroda-półprzewodnik-elektroda oraz elektroda-heterostruktura-elektroda. W ostatnim etapie wykonano pomiary fotoprądowe, mające określić parametry użytkowe wytworzonych fotodetektorów.

2.1. Metody wytwarzania materiałów i heterostruktur

Podstawowym zagadnieniem umożliwiającym przejście do dalszych prac było wytworzenie możliwie czystych materiałów chalkohalogenkowych z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$, oraz ich heterostruktur. Metodyka wytworzenia materiałów oparta została na dwóch technikach. Pierwsza z nich stanowiła modyfikację znanej metody syntezy sonochemicznej, umożliwiającej otrzymywanie związków antymonu w postaci proszków. Druga bazowała na przetwarzaniu roztworów i pozwalała na bezpośredni wzrost warstw materiału funkcjonalnego na podłożu. W obu przypadkach wykorzystywano podłoża szklane z warstwą FTO. Podłoża przygotowywano poprzez ultradźwiękowe płukanie kolejno w etanolu, wodzie i acetonie przez 1 godzinę w każdym z rozpuszczalników.

2.1.1. Synteza sonochemiczna

W ramach prowadzonych badań opracowano zmodyfikowaną metodę syntezy sonochemicznej, synergicznie wykorzystującą wpływ ultradźwięków i podgrzewanie niewielkiej ilości roztworu. Układ wykorzystany przy syntezie składał się z przetwornika ultradźwiękowego SONICS Vibra Cell VCX750 zakończonego sonotrodą o średnicy 3 mm ze stopu tytanu oraz z płytki grzewczej z mieszadłem magnetycznym. Syntezy dla wszystkich 4 omawianych związków chemicznych prowadzone były w cylindrycznych fiolkach szklanych o pojemności 26 ml. Zdjęcie wykorzystanego układu zamieszczono na Rysunku 5.



Rys. 5. Układ wykorzystany do syntezy sonochemicznej chalkohalogenków.

Jako rozpuszczalnik w syntezach wykorzystano glikol etylenowy dla selenohalogenków SbSeI i BiSeI oraz mieszankę glikolu etylenowego i kwasu octowego 99,5% w stosunku objętościowym 6:4 dla tiohalogenków SbSI i BiSI. Proces prowadzono w 12 ml glikolu lub mieszaniny glikolu z kwasem octowym. Wybór kwasowego środowiska dla syntezy tiohalogenków oparty był na dotychczasowych pracach, w których stwierdzono korzystny wpływ obniżenia pH na zarodkowanie i krystalizację tych związków [116,117]. Środowisko glikolu etylenowego wybrano ze względu na jego wysoką temperaturę wrzenia, bliską 200°C, pozwalającą na podniesienie temperatury procesu bez ryzyka

nadmiernego odparowania cieczy. Zgodnie z przedstawionym w sekcji 1.4. zakresem badań, wytworzone zostały 4 próbki z każdego spośród badanych związków chalkohalogenków. Wykorzystane prekursory oraz ich ilość dla procesów syntezy nanodrutów o stosunku molowym prekursorów 1:1:1 (próbki „s"), a także temperatury każdego z czterech procesów zestawiono w Tabeli 2. W pozostałych syntezach dla związków o zmienionym stosunku prekursorów wykorzystano te same temperatury i objętości rozpuszczalnika. Zmieniając ilość prekursorów, np. 1,5:1:1 (próbka „p") mnożono odpowiednio ilość dodawanego prekursora. W przypadku próbek oznaczonych „p" ilość antymonu lub bizmutu zamieszczona w Tabeli 2. mnożona jest razy 1,5. Pozostałe związki o zmienionych stosunkach molowych prekursorów wytworzono w analogiczny sposób.

Tabela 2. Wykaz prekursorów i temperatur zastosowanych w procesie syntezy sonochemicznej materiałów chalkohalogenkowych z grupy $A^{15}B^{16}C^{17}$ na przykładzie próbek o stosunku molowym prekursorów 1:1:1.

SbSI		**BiSI**		**SbSeI**		**BiSeI**	
$SbCl_3$ [g]	4,88	$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ [g]	7,91	$SbCl_3$ [g]	4,18	$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ [g]	7,00
C_2H_5NS [g]	1,60	C_2H_5NS [g]	1,22	CH_4N_2Se [g]	2,25	CH_4N_2Se [g]	1,78
KI [g]	3,55	KI [g]	2,45	NaI [g]	2,75	NaI [g]	2,17
T [°C]	80	T [°C]	80	T [°C]	120	T [°C]	120

Zastosowanie odpowiednich związków chemicznych zamiast dotychczas wykorzystywanych czystych pierwiastków miało na celu umożliwienie usuwania pozostałości prekursorów po reakcji. W przeciwieństwie do czystych pierwiastków związki te mogą być skutecznie usuwane z produktu poprzez płukanie w alkoholu etylowym i wodzie. Dla procesu opartego na czystych pierwiastkach możliwy do usunięcia jest tylko jod. Pozostałe w produkcie szczątkowe ilości antymonu i siarki zostają rozdrobnione i stają się trudne do odseparowania, wpływając na właściwości otrzymanego materiału. Zaletą opracowanej metody jest poszerzenie możliwości syntezy o wytwarzanie chalkohalogenków bizmutu; dotychczas synteza sonochemiczna ograniczała się do chalkohalogenków antymonu, a wytwarzanie związków, takich jak BiSI i BiSeI z czystych pierwiastków było niemożliwe. Kolejną istotną zaletą opisywanej metody jest krótki czas reakcji. Doprowadzenie do reakcji rozpuszczalnych związków chemicznych wymaga dostarczenia znacznie mniejszej energii do układu względem zastosowania czystych pierwiastków. Czas reakcji jest zależny

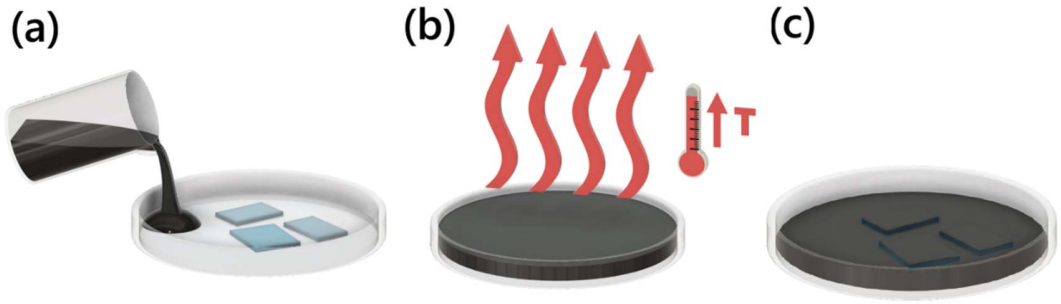
od stosunku objętości rozpuszczalnika do objętości wykorzystanych prekursorów. Dla opisanych w Tabeli 2. ilości czas procesu wynosił 6 minut dla SbSI i BiSI oraz 15 minut dla SbSeI i BiSeI.

2.1.2. Osadzanie poprzez odparowanie cieczy z zawiesiny

Ze względu na wymiary materiałów otrzymywanych metodą syntezy sonochemicznej, w której produktem są nanoproszki, konieczny jest dobór odpowiedniej techniki osadzania materiału na podłożu. Bezpośrednie nakrapianie materiału z zawiesiny nie prowadzi do uzyskania jednolitych warstw, co wynika z wpływu napięcia powierzchniowego oraz powiązanych z nim zjawisk, przede wszystkim z efektu Marangoniego [118]. Efekt ten polega na transporcie masy, w tym wypadku mikro- i nanocząstek, wzdłuż granicy faz. Podczas nakrapiania materiału powoduje on wypychanie cząstek na granicę kropli, prowadząc do niejednorodnego rozkładu materiału. Zjawisko to w literaturze określane jest często jako „coffee-ring effect" ze względu na jego podobieństwo do śladu pozostawionego po rozlaniu kawy wokół postawionego na stole kubka [119] . Podobne problemy pojawiają się przy powlekaniu obrotowym (spin-coating) i powlekaniu zanurzeniowym (dip-coating) dla nanocząstek o wymiarach typowych dla nanodrutów SbSI i innych chalkohalogenków pozyskiwanych metodami sonochemicznymi i autoklawowymi. W obu wspomnianych technikach nie jest możliwe uzyskanie jednorodnej i ciągłej warstwy materiału chalkohalogenkowego bez wykorzystania bindera (na przykład w formie polimerowego lepiszcza). Ten dodatkowy składnik ma jednak wpływ na właściwości funkcjonalne układu. Z przyczyn mechanicznych próba osadzania warstwy wyłącznie z samych nanodrutów kończy się otrzymaniem niejednorodnej, nieciągłej i podatnej na zniszczenie mechaniczne warstwy. Kolejne cykle powlekania obrotowego prowadzą do wytrącania nanodrutów z podłoża w wyniku zderzeń świeżo dostarczanego materiału z wcześniej naniesionym. Natomiast w miejscach, w których doszło do adhezji nanodrutów do podłoża, następuje nierównomierne nagromadzenie i aglomeracja materiału, co dodatkowo pogarsza jednorodność warstwy. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku powlekania zanurzeniowego, gdzie kolejne cykle prowadzą do spłukania części wcześniej osadzonego materiału, natomiast w miejscach sprzyjających osadzaniu następuje stopniowa akumulacja i aglomeracja nanoszonych cząstek.

W związku z opisywanymi powyżej problemami technicznymi do osadzenia materiałów proszkowych na podłożach szklanych z przezroczystymi elektrodami z FTO zastosowano technikę opartą na przygotowaniu zawiesiny osadzanego materiału w etanolu, a następnie, po zalaniu nią szalki z umieszczonym uprzednio podłożem, odparowaniu etanolu.

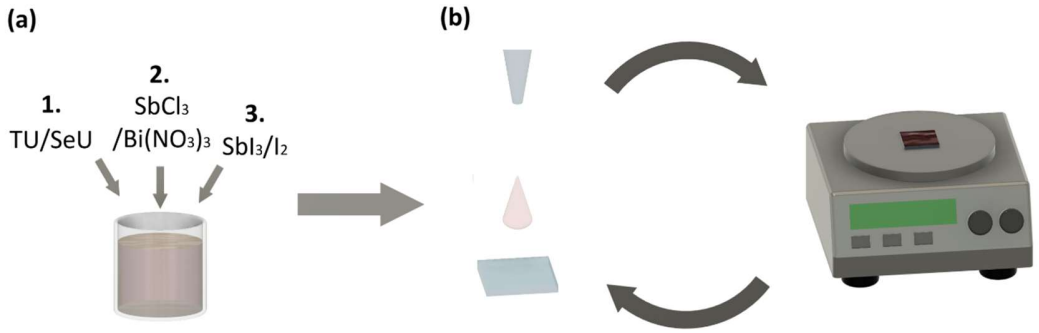
Proces odparowania prowadzony był w temperaturze 60°C, tj. poniżej temperatury wrzenia etanolu, tak aby umożliwić niezakłóconą sedymentację nanodrutów na podłoże. Schemat procesu osadzania przedstawiono na Rysunku 6.



Rys. 6. Schemat zastosowanej metody osadzania poprzez sedymentację i odparowanie roztworu; (a) zalewanie szalki z przygotowanymi uprzednio podłożami zawiesiną zawierającą nanoszony materiał, (b) powolne odparowanie cieczy z zawiesiny, (c) naniesiona warstwa.

2.1.3. Metoda przetwarzania roztworów

Zastosowana w ramach pracy metoda przetwarzania roztworów wykorzystuje modyfikację technik opisywanych w literaturze [74] oraz poszerza je na zastosowanie dla chalkohalogenków antymonu. Parametry opracowanej procedury różnią się nieznacznie pomiędzy poszczególnymi czterema chalkohalogenkami badanymi w ramach pracy, ze względu na różnice w krystalizacji każdego z tych związków. Schemat metody ich wytwarzania przedstawiono na Rysunku 7. Naważki prekursorów i zastosowane temperatury procesu dla każdego związku podano w Tabeli 3. Podane ilości prekursorów dodawane były do 10 ml dimetyloformamidu (DMF).



Rys. 7. Schemat procedury wytwarzania warstw techniką przetwarzania roztworów; (a) – przygotowanie tuszu do nakrapiania (TU/SeU – tiomocznik/selenomocznik), (b) – cykliczne nakrapianie i wygrzewanie.

Tabela 3. Wykaz prekursorów i temperatur procesu zastosowanych w procesie przetwarzania roztworów. Dwie wartości temperatur dla każdego wytwarzanego związku wynikają z podzielenia obróbki cieplnej na dwa etapy.

Związek	Prekursory (masa [g])			Temperatura [°C]
SbSI	$SbCl_3$ (0,08)	CH_4N_2S (0,25)	SbI_3 (0,30), I_2 (0,10)	140; 160
BiSI	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,16)	CH_4N_2S (0,16)	I_2 (0,21)	150; 180
SbSeI	$SbCl_3$ (0,09)	CH_4N_2Se (0,16)	SbI_3 (0,25), I_2 (0,13)	140; 160
BiSeI	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,25)	CH_4N_2Se (0,16)	I_2 (0,31)	130; 180

Opisywana metoda cechuje się dwiema podstawowymi różnicami względem dotychczas opisywanych w literaturze technik. Pierwszą różnicą, w porównaniu do technik na bazie tuszy molekularnych [74], jest przeprowadzenie procesu bez atmosfery ochronnej. Druga różnica to brak etapu konwersji z chalkogenków poprzez reakcję z halogenkami.

Zastosowana procedura polegała na cyklicznym nanoszeniu materiału na przygotowane podłoże i obróbce cieplnej w dwóch krokach. Materiał do nakrapiania przygotowano analogicznie do metody opisanej w literaturze [74], dodając prekursory w odpowiedniej kolejności zgodnie z opisaną w literaturze procedurą, tak aby umożliwić utworzenie odpowiednich kompleksów między wykorzystanymi związkami a DMF. Jednorazowo nakrapiano ok. 0,3 ml tuszu. Pierwszym krokiem po nakropieniu było wygrzanie podłoża w temperaturze mającej na celu usunięcie rozpuszczalnika bez doprowadzania go do wrzenia (pierwsza z temperatur podanych w Tabeli 3.). Pozwalało to uniknąć pojawienia się pęcherzyków gazu podczas wrzenia, prowadzących do powstania znacznych niejednorodności i nieciągłości warstw. Następnie próbki przenoszone były na 20 minut na szalkę nagrzaną do wyższej temperatury (druga z temperatur podanych w Tabeli 3.). Całą procedurę powtarzano pięciokrotnie dla każdego z badanych chalkohalogenków.

2.2. Charakteryzacja strukturalna i fazowa materiałów

Po syntezie otrzymane materiały poddano charakteryzacji strukturalnej. Proszki nanodrutów zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej by określić morfologię otrzymanych kryształów oraz rozkład ich wymiarów. Następnie próbki proszków poddano badaniom dyfraktometrycznym, celem identyfikacji fazowej. Po przygotowaniu warstw chalkohalogenków przeprowadzono analizę ich struktury. Charakteryzacja warstw nanoszonych metodą sedymentacji

proszku oparta została na mikroskopii optycznej ze względu na ich wrażliwość na czynniki mechaniczne. Warstwy przygotowane techniką przetwarzania roztworów badano za pomocą mikroskopii optycznej, w celu oceny jakości ich powierzchni, oraz skaningowej mikroskopii elektronowej, w celu scharakteryzowania ich mikrostruktury.

2.2.1. Mikroskopia optyczna

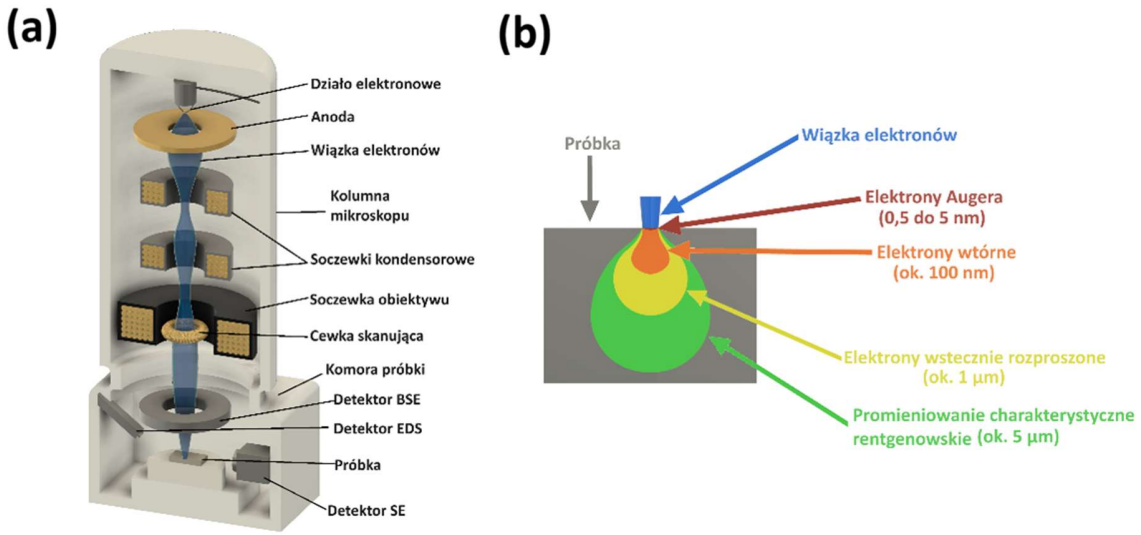
Mikroskopia optyczna została wykorzystana do wstępnych badań jakościowych warstw wytwarzanych metodami odparowania cieczy z zawiesiny oraz metodą przetwarzania roztworów. Badania przeprowadzono przy użyciu stereoskopowego mikroskopu optycznego Stemi 2000-C (Zeiss, Niemcy) (Rysunek 8.). Do analizy jakościowej warstw na podłożach szklanych wykorzystywano technikę pola jasnego. Zdjęcia wykonywano za pomocą zintegrowanej kamery, sterowanej oprogramowaniem producenta z poziomu komputera. Prace realizowano przy powiększeniu 10x.



Rys. 8. Stereoskopowy mikroskop optyczny wykorzystany w badaniach jakości otrzymanych warstw.

2.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektrometrią rentgenowską z dyspersją energii

Badania mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) prowadzono na próbkach proszkowych przygotowanych na podłożach krzemowych. Próbki wykonane techniką przetwarzania roztworów badano po zakończeniu procesu wzrostu i oczyszczeniu ich powierzchni. Mikrofotografie znajdujące się w pracy wykonywano za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych Tescan Clara (Tescan, Czechy) wyposażonego w detektor E-T, oraz Phenom Pro X (ThermoFisher Scientific, USA) wyposażonego w detektor BSE. Pomiary EDS prowadzono wykorzystując detektor zintegrowany z mikroskopem Phenom Pro X. Na rysunku 9 przedstawiono schemat skaningowego mikroskopu elektronowego oraz obszary próbki, z których pochodzą sygnały wykorzystywane w poszczególnych technikach pomiarowych. Poniżej opisano zasadę działania zastosowanych detektorów oraz parametry ich pracy wykorzystane w badaniach.



Rys. 9. Schemat (a) typowego układu SEM, oraz (b) przekroju poprzecznego próbki badanej na SEM wraz ze obszarami analizowanymi przez poszczególne detektory.

Detektor BSE (Backscattered Electron - elektronów wstecznie rozproszonych, spotykany również pod skrótem BSD) jest detektorem półprzewodnikowym, zwykle w postaci płaskiego pierścienia podzielonego na 4 sektory, w układzie mikroskopu elektronowego znajdującego się bezpośrednio ponad badaną próbką. Pracuje on w trybie wykorzystującym elektrony wstecznie rozproszone, czyli elektrony pochodzące z wiązki elektronów emitowanej z działa elektronowego, które w wyniku

sprężystego rozproszenia w próbce zostają zawrócone do detektora. Detektor BSE wykrywa elektrony o energiach powyżej 50 eV, próbkując materiał na głębokość do około 1 μm. Kontrast obrazów uzyskanych z wykorzystaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych określany jest jako kontrast „Z", czyli kontrast zależny od liczby atomowej. W przypadku ustawień wykorzystanego mikroskopu Phenom Pro X obszary mikrostruktury złożone z pierwiastków o większej liczbie atomowej przedstawiane są na zdjęciach jako jaśniejsze, natomiast obszary zbudowane z pierwiastków lżejszych - jako ciemniejsze.

Detektor E-T (Everharta-Thornleya) jest najczęściej wykorzystywaną wersją detektora SE (Secondary Electrons - elektronów wtórnych, będących wynikiem niesprężystego rozpraszania wiązki elektronów i wybicia elektronów z powłoki atomów tworzących badaną próbkę). Detektor E-T jest konstrukcją opartą na układzie scyntylatora i fotopowielacza oraz elektrody w postaci przypominającej kratkę, znajdującej się przed detektorem. Detektor umieszczony jest w komorze mikroskopu obok toru padającej wiązki elektronów. Elektroda pełniąca rolę kolektora generuje pole elektryczne przyciągając elektrony wtórne, które następnie trafiają do scyntylatora. Powstający sygnał świetlny jest przekształcony i wzmocniony przez fotopowielacz. Detektory SE wykrywają elektrony o energiach od kilku do 50 eV; elektrony o tak niskiej energii dostarczają informacji o morfologii powierzchni badanej próbki. W badaniach opisywanych w tej pracy technika SE wykorzystana została do badania morfologii powierzchni otrzymanych nano- i mikrodrutów chalkohalogenków.

Detektor EDS wykorzystany do charakteryzacji składu chemicznego badanych materiałów jest detektorem półprzewodnikowym. Stanowi zintegrowaną część układu skaningowego mikroskopu elektronowego. Metoda EDS wykorzystuje zjawisko charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, które jest generowane w wyniku przejścia elektronu z wyższej powłoki elektronowej na powłokę niższą, z której wcześniej został wybity elektron przez wiązkę elektronową. Ze względu na różnice w energii promieniowania emitowanego przy przejściach elektronów z różnych powłok w różnych pierwiastkach możliwe jest ich zidentyfikowanie. Detektor EDS wykorzystuje chłodzony detektor półprzewodnikowy, tzw. SDD (Silicon Drift Detector - krzemowy detektor „dryfowy"), który odbiera promieniowanie rentgenowskie i przetwarza je dalej na analizowany sygnał prądowy. EDS jest techniką stosowaną najczęściej w analizie jakościowej, umożliwiając potwierdzenie obecności danego pierwiastka w badanej próbce. Pomiar ilościowy składu chemicznego za pomocą EDS obarczony jest niepewnością, szczególnie w przypadku lżejszych

pierwiastków, takich jak tlen, azot, węgiel. Do precyzyjnego wyznaczania składu chemicznego wykorzystuje się pokrewne techniki, takie jak WDS (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy – spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali) oraz XRF (X-ray fluorescence spectroscopy – fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska).

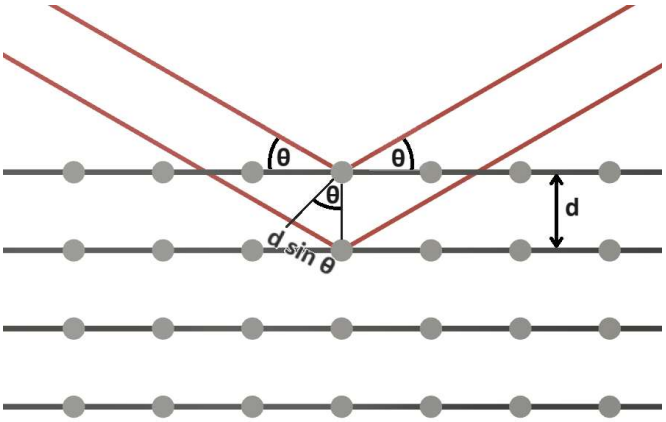
Zdjęcia nanodrutów i warstw chalkohalogenków wykonywano przy powiększeniu 50 000x podczas badań z wykorzystaniem detektora E-T, przy napięciu przyspieszającym 5 kV. Podczas badań z użyciem detektorów BSE i EDS stosowano powiększenia 2000x, 5000x i 10 000x przy napięciach przyspieszających 10 kV i 15 kV. Analizę otrzymanych obrazów wykonano za pomocą oprogramowania ImageJ (NIH, USA). Do opisu populacji otrzymanych nanodrutów wykorzystano rozkład logarytmicznie normalny, zgodnie z przyjętym ogólnie sposobem opisu wymiarów populacji nanocząstek [120,121].

2.2.3. Dyfraktometria rentgenowska

Dyfraktometria rentgenowska (XRD – X-ray Diffractometry) wykorzystana została jako podstawowe narzędzie identyfikacji fazowej. Umożliwiła wykrycie obecności pożądanych faz krystalicznych oraz na ocenę czystości wytworzonych próbek przez potwierdzenie braku faz odpowiadających zanieczyszczeniom i nieprzereagowanym prekursorom. Zasada działania dyfraktometru rentgenowskiego oparta jest na zjawisku dyfrakcji Bragga, polegającym na wzmocnieniu rozproszonego na płaszczyznach sieci kryształu promieniowania rentgenowskiego pod pewnymi kątami w wyniku jego interferencji konstruktywnej. Warunek zajścia dyfrakcji Bragga opisany jest wzorem:

$$n\lambda = 2d_p \sin\theta \tag{8}$$

gdzie n – liczba naturalna, λ – długość fali padającego promieniowania, d_p – odległość międzypłaszczyznowa w krysztale, θ – kąt między wiązką promieni pierwotnych a płaszczyzną kryształu. Schematyczne przedstawienie dyfrakcji Bragga zamieszczono na Rysunku 10.



Rys. 10. Schemat dyfrakcji Bragga.

Próbka badana dyfrakcją rentgenowską poddawana jest działaniu promieniowania rentgenowskiego przy zmianach kąta nachylenia jej powierzchni względem źródła promieniowania. W wyniku tych pomiarów otrzymuje się dyfraktogram, zależność intensywności promieniowania rozproszonego od kąta dyfrakcyjnego 2θ, co pozwala określić dla jakich kątów nastąpiło wzmocnienie promieniowania. Dane te umożliwiają określenie struktury krystalicznej badanej próbki. XRD jest techniką pozwalającą na jednoznaczną identyfikację fazową badanych kryształów. Ograniczenia zastosowania metody XRD dotyczą głównie materiałów amorficznych oraz detekcji faz stanowiących mniej niż 1% składu próbki.

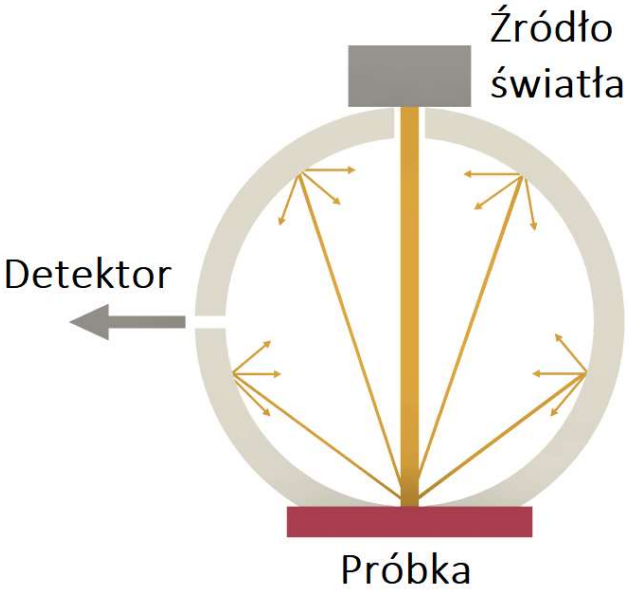
W badaniach wykorzystano dyfraktometr rentgenowski Panalytical Empyrean (Malvern Instruments, Wielka Brytania). Pomiary prowadzono warunkach otoczenia, przy użyciu lampy rentgenowskiej z anodą miedzianą, generującą promieniowanie o długości fali 1,54 Å. Pomiary wykonywano w zakresie kątów 2θ od 20° do 130°, z krokiem 0,026°. Analizę uzyskanych danych przeprowadzono korzystając z bazy danych ICDD PDF5+ oraz oprogramowania FullProf, za pomocą którego wyznaczono parametry sieci krystalicznych badanych nanodrutów stosując metodę Rietvelda.

2.3. Badania właściwości elektrycznych i optycznych

Możliwość wykorzystania materiałów opisywanych w tej pracy jako fotodetektorów zależy od ich właściwości elektrycznych i optycznych. W celu ich wyznaczenia zastosowano szereg metod pozwalających na wyznaczenie parametrów charakterystycznych dla materiałów półprzewodnikowych. Do metod tych należą: spektroskopia odbicia dyfuzyjnego, spektroskopia impedancyjna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna i spektroskopia Ramana. Spektroskopię odbicia dyfuzyjnego i spektroskopię impedancyjną wykorzystano do charakteryzacji chalkohalogenków w pod kątem ich zastosowań w fotodetekcji, tj. do wyznaczania przerwy energetycznej, przenikalności dielektrycznej, oraz, dla SbSI, temperatury przejścia fazowego. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna i spektroskopia Ramana posłużyły do badań wpływu defektów powstających podczas syntezy chalkohalogenków przy różnych stosunkach molowych prekursorów na właściwości półprzewodnikowe chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$. Uzyskane wyniki mogłyby pozwolić na projektowanie materiałów o pożądanej koncentracji nośników ładunku i/lub typie przewodnictwa już na etapie ich syntezy.

2.3.1. Spektroskopia odbicia dyfuzyjnego

Spektroskopię odbicia dyfuzyjnego (DRS - diffuse reflectance spectroscopy) wykorzystano do wyznaczenia przerw energetycznych badanych materiałów. DRS jest techniką spektroskopową z rodziny spektroskopii UV/Vis, wykorzystującą analizę światła odbitego dyfuzyjnie od badanej próbki do określenia jej właściwości optycznych, w szczególności szerokości przerwy energetycznej. Układ pomiarowy zastosowany w technice DRS złożony jest ze źródła światła w postaci lampy halogenowej, sfery całkującej oraz detektora. Odbite od badanej powierzchni światło trafia do sfery całkującej, gdzie odbijając się od jej powierzchni pokrytej warstwą spectralonu, materiału o wysokiej refleksyjności, kierowane jest do analizatora. Schemat sfery całkującej zamieszczono na Rysunku 11.



Rys. 11. Schemat układu sfery całkującej stosowanej w pomiarach DRS.

Pierwotnie technika spektroskopii odbicia dyfuzyjnego opracowana została do badań powłok malarskich [122], jednak ze względu na swój potencjał została szybko rozwinięta o możliwości badań materiałów półprzewodnikowych [123]. Metoda opiera się na pomiarze natężenia światła odbitego dyfuzyjnie od powierzchni próbki znormalizowanego względem białego, w założeniu idealnie odbijającego światło wzorca. Następnie na podstawie uzyskanych wyników wyznacza się funkcję Kubelki-Munka [109], zgodnie ze wzorami:

$$R_{dyf} = \frac{I_{próbki}}{I_{wzorca}}, \tag{9}$$

$$FKM(hv) = \frac{\left(1-R_{dyf}\right)^2}{2R_{dyf}} \sim \alpha, \tag{10}$$

gdzie $I_{próbki}$ – natężenie światła odbitego od próbki, I_{wzorca} – natężenie światła odbitego od wzorca, R_{dyf} – współczynnik odbicia dyfuzyjnego, FKM(hv) – funkcja Kubelki-Munka, α – współczynnik absorpcji. Wyznaczona wielkość dostarcza informacji o współczynniku absorpcji badanego materiału.

Badania DRS przeprowadzono na próbkach proszków naniesionych na podłoża szklane oraz na warstwach wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. Do pomiarów wykorzystano spektrometr Flame oraz sferę całkującą ISP-REF (Ocean Optics, USA). Otrzymane dane opracowano w programie Origin (OriginLab, USA). Do obliczeń wykorzystano funkcję Kubelki-Munka.

2.3.2. Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna jest uniwersalną techniką umożliwiającą wyznaczanie szeregu właściwości elektrycznych materiałów. Technika ta polega na analizie odpowiedzi próbki, przygotowanej w postaci płaskiego kondensatora, na działanie napięcia przemiennego o różnych częstotliwościach. Za pomocą spektroskopii impedancyjnej wyznaczono wartości części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej ε' badanych materiałów oraz zweryfikowano obecność przejścia fazowego paraelektryk-ferroelektryk. Przejście fazowe między fazą paraelektryczną a ferroelektryczną identyfikuje się na podstawie występowania lokalnego maksimum ε' mierzonego w funkcji temperatury. W przypadku braku przemiany fazowej wartość ε' rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury.

W spektroskopii impedancyjnej mierzone są amplituda i przesunięcie fazowe prądu względem napięcia, co pozwala wyznaczyć impedancję zespoloną Z*(ω) [124]. Zespolona przenikalność dielektryczna ε*(ω) opisywana jest zależnością [125]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)}, \tag{11}$$

gdzie pojemność elektryczna C_0 dana jest wzorem:

$$C_0 = \frac{\varepsilon A}{d}; \quad \varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0, \tag{12}$$

ε' i ε'' - to część rzeczywista i urojona przenikalności dielektrycznej, ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni, ε – przenikalność dielektryczna badanej próbki, ε_r – względna przenikalność dielektryczna (stała dielektryczna) badanej próbki, ω – częstość prądu, A – pole powierzchni elektrod badanego kondensatora, d – grubość badanego kondensatora.

W pomiarach wykorzystano układ analizatora impedancji Agilent 4192 A (Agilent Technologies, USA) i stolik mikroskopowy z kontrolowaną temperaturą Linkam THMS600 (Linkam Scientific Instruments Ltd., Wielka Brytania). Pomiary przenikalności dielektrycznej przeprowadzono w zakresie temperatur od 80°C do -190°C, dobieranym odpowiednio do badanego chalkohalogenku. Badania wykonano na próbkach przygotowanych ze sprasowanych pastylek, z których wycięto prostopadłościany o wymiarach 3 x 3 x 0,5 mm. Na przeciwległe ścianki o największych powierzchniach naparowano złote elektrody.

2.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

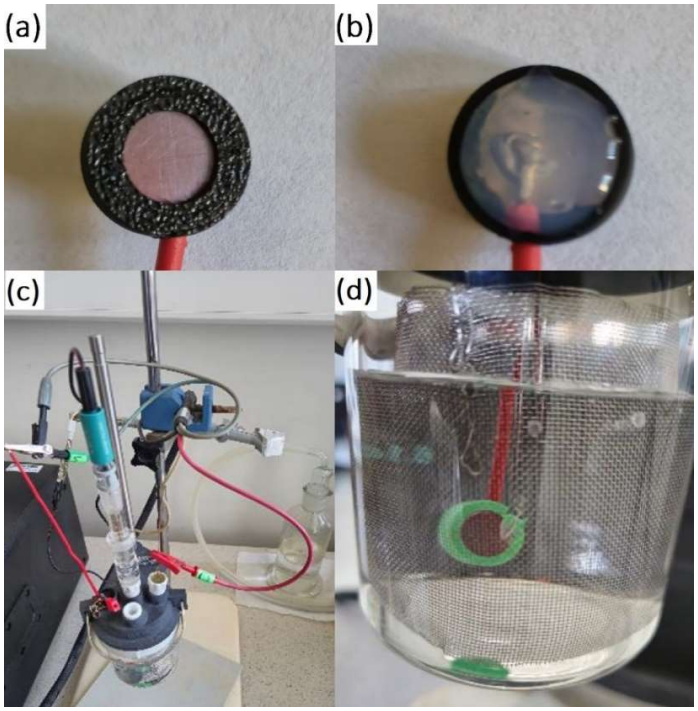
Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) umożliwia badanie właściwości elektrycznych i zjawisk zachodzących na granicy materiał-elektrolit. Metoda ta jest w wielu aspektach zbliżona do opisanej wcześniej spektroskopii impedancyjnej. Podstawowe różnice to zastosowanie środowiska elektrolitu oraz układu trzech elektrod w większości typowych wariantów EIS. Standardowy układ pomiarowy stosowany w elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej składa się z trzech elektrod: elektrody roboczej, elektrody odniesienia (referencyjnej) oraz przeciwelektrody. Elektroda robocza jest próbką badaną za pomocą EIS. Elektroda referencyjna zapewnia stabilny potencjał odniesienia, względem którego wyznaczane są zmiany potencjału na elektrodzie roboczej. Przeciwelektroda jest podłączona do źródła zasilania i zamyka obwód.

EIS może być wykorzystana do wyznaczania właściwości elektrycznych półprzewodników. Do podstawowych metod charakteryzacji półprzewodników techniką EIS należy analiza Motta-Schottkyego. Metoda ta pozwala określić potencjał pasma płaskiego i rodzaj nośników większościowych oraz ich koncentrację na podstawie pomiarów pojemności elektrycznej próbki. Po zanurzeniu półprzewodnika w elektrolicie poziom Fermiego próbki wyrównuje się z potencjałem elektrochemicznym (redoks) roztworu. W rezultacie półprzewodniku powstaje warstwa ładunku przestrzennego, a w elektrolicie powstaje warstwa Helmholtza (warstwa zaadsorbowanych jonów) [126]. Pojemność wspomnianej warstwy ładunku w półprzewodniku C_S jest związana z koncentracją nośników równaniem Motta-Schottkyego [126] :

$$\frac{1}{{C_S}^2} = \frac{2}{e\varepsilon A^2 N}\left(E - E_{fb} \pm \frac{k_B T}{e}\right) \tag{13}$$

gdzie E_{fb} – potencjał pasma płaskiego (odpowiadający potencjałowi, przy którym zagięcie pasma Fermiego znika), E – potencjał względem elektrody odniesienia, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura, ε – przenikalność dielektryczna materiału, N – koncentracja nośników. Składnik k_BT/e dodawany jest dla półprzewodników typu p i odejmowany dla półprzewodników typu n. Przedstawiając zależność odwrotności kwadratu pojemności w funkcji potencjału względem elektrody odniesienia uzyskuje się wykres Motta-Schottkyego, którego nachylenie pozwala określić typ nośników większościowych w badanej próbce. Znając przenikalność dielektryczną próbki możliwe jest wyznaczenie koncentracji nośników.

Do pomiarów wykorzystano elektrodę referencyjną Ag/AgCl i przeciwelektrodę w postaci siatki platynowej, badana próbka stanowiła elektrodę roboczą. Próbki przygotowano w postaci sprasowanych pastylek z proszków chalkohalogenków. Należy podkreślić, że ze względu na charakter powierzchni prasowanych pastylek, wyniki analizy dotyczące koncentracji nośników mają charakter przede wszystkim porównawczy w obrębie badanych próbek i nie powinny być przyrównywane do analogicznych wyników dla materiałów chalkohalogenkowych w postaci monokryształów. Pastylki miały średnicę 10 mm. Na jedną z powierzchni każdej pastylki naparowano złotą elektrodę. Kontakt elektryczny wykonano poprzez przymocowanie izolowanego drutu miedzianego pastą srebrną do powierzchni elektrody. Ze względu na konieczność odizolowania elektrody złotej od elektrolitu przygotowano odpowiednie formy na próbki. Wykonano je metodą druku 3D FDM, wykorzystując filament PLA. Formy miały postać okrągłych obejm z przepustem na wyprowadzenie kontaktu elektrycznego. Były dopasowane do wymiarów pastylek tak, aby umożliwiać kontakt części powierzchni z elektrolitem (Rysunek 12a i b). Po umieszczeniu w formach pastylki zostały zalane silikonem, tak aby przymocować je do form i zaizolować stronę, na której znajdowała się elektroda. Pomiary prowadzono w 0,5 M roztworze Na_2SO_4. Zdjęcia próbek oraz układu pomiarowego wykorzystanego w badaniach EIS zamieszczono na Rysunku 12.



Rys. 12. Próbka przygotowana do pomiarów EIS (a,b) oraz układ wykorzystany przy pomiarach (c) i szklana celka pomiarowa, w której znajdowała się mierzona próbka (d).

Zastosowanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w tych badaniach miało na celu przede wszystkim określenie typu przewodnictwa badanych półprzewodników. Korzystając z wyznaczonych spektroskopią impedancyjną wartości przenikalności dielektrycznej ε, na podstawie pomiarów EIS dodatkowo określono koncentracje nośników ładunku w badanych związkach. Wyniki te stanowiły podstawę weryfikacji hipotezy o wpływie stosunków molowych prekursorów na typ przewodnictwa chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, wynikający ze stopnia zdefektowania ich struktury. Ostatecznie potwierdzono tę hipotezę wiążąc wyniki EIS z wynikami pomiarów spektroskopią Ramana.

2.3.4. Spektroskopia Ramana

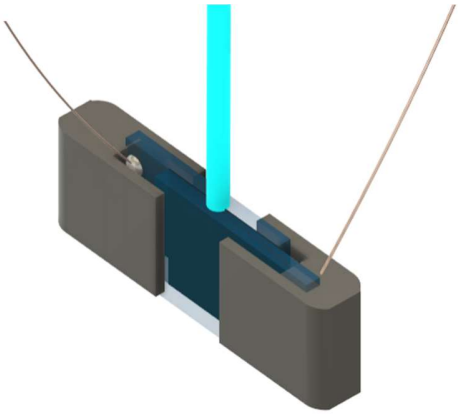
Spektroskopia Ramana dostarcza informacji o drganiach własnych cząsteczek badanego związku chemicznego. Najczęściej jest stosowana do identyfikacji materiału. Spektroskopią Ramana opiera się na zjawisku niesprężystego rozproszenia światła monochromatycznego, najczęściej o długości fali 532, 632, lub 785 nm, w wyniku którego część energii fotonów zostaje przekazana sieci krystalicznej badanej próbki. Zmiany te odnotowuje się w postaci przesunięć Stokesa lub, rzadziej, anty-Stokesa, odpowiadających zmianie długości fali rozproszonej na próbce w porównaniu z długością fali padającej. Piki występujące w widmie ramanowskim odpowiadają drganiom w cząsteczce lub sieci krystalicznej badanego materiału. Spektroskopia Ramana umożliwia też badanie defektów krystalicznych poprzez analizę rejestrowanych pików. Odpowiadają one drganiom w krysztale, a więc fononom, w przypadku pojawienia się defektów fonony te mogą być modyfikowane [127,128]. Efekty te rejestruje się zazwyczaj jako poszerzenia lub zwężenia oraz zmiany intensywności pików na widmie [127–130] .

W kontekście tej dysertacji technika ta wykorzystana została do analizy porównawczej stopnia zdefektowania chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ otrzymanych metodą syntezy sonochemicznej. Wyniki pomiarów zestawiono następnie z wynikami otrzymanymi metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, celem weryfikacji hipotezy o wpływie stosunków molowych prekursorów na stopień zdefektowania materiału przekładający się bezpośrednio na koncentrację nośników ładunku, a co za tym idzie na właściwości półprzewodnikowe materiału. Do pomiarów użyto mikroskopu konfokalnego ze spektroskopią Ramana WITec CRM alpha 300R (WITec GmbH, Niemcy). Jako źródło wzbudzenia wykorzystano laser o długości fali 532 nm i mocy 1 mW. Badane próbki miały postać proszków.

2.4. Badania właściwości fotoelektrycznych materiałów

Do oceny potencjału zastosowania otrzymanych heterostruktur jako elementów optoelektronicznych w formie fotodetektorów przeprowadzono pomiary ich odpowiedzi fotoprądowej w warunkach niskiej próżni, przy oświetlaniu światłem widzialnym o różnych długościach fali. Badano dwa typy próbek. Próbki pierwszego typu tworzyła warstwa nanoproszku półprzewodnika pomiędzy dwoma podłożami szklanymi z warstwą FTO, według metody opisanej w sekcji 2.1.2. Próbkami typu drugiego były warstwy chalkohalogenków wytworzone metodami przetwarzania roztworów na podłożach szklanych z przezroczystą elektrodą FTO. Przeciwelektroda w tych próbkach została przygotowana poprzez naparowanie złota na otrzymaną warstwę chalkohalogenku.

Ze względu na specyfikę próbek pierwszego typu (proszkowych), pomiary wykonywano przy oświetlaniu próbki w pozycji „bocznej", tak jak zaprezentowano na Rysunku 13. Wybór takiego ustawienia wynikał z grubości otrzymanych warstw proszku. Ze względu na absorpcję padającego promieniowania przez warstwy proszku jedyną możliwą konfiguracją, w której oświetlona zostaje maksymalna możliwa powierzchnia złącza dwóch materiałów jest ustawienie próbki pionowo, na jej boku.



Rys. 13. Schemat ustawienia próbki proszkowej w trakcie pomiarów właściwości fotoelektrycznych.

W przypadku próbek wytworzonych metodami przetwarzania roztworów problem grubości warstwy jest znacząco ograniczony co pozwoliło na badanie ich w typowo spotykanej w literaturze konfiguracji; układ ten można rozpatrywać już jako warstwy polikrystalicznych półprzewodników, nadal odbiegających istotnie od klasycznych heterozłącz, jednak pozbawionych już znacznej ilości

pustych przestrzeni wymuszających analizowanie układu jako sieci perkolacyjnej, jak przy mechanicznie ściskanym proszku.

Pomiary wykonywane były w komorze próżniowej, w warunkach niskiej próżni ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar), wytwarzanej przez pompę membranową. Próbka podłączona była do układu pomiarowego poprzez przylutowanie drutów miedzianych do przepustów w komorze próżniowej. Pomiary prowadzone były z wykorzystaniem elektrometru Keithley 6517b (Tektronix, USA) połączonego z komputerem interfejsem IEEE-488 (GPIB). Dane zbierano z wykorzystaniem oprogramowania LabView (National Instruments, USA), w oparciu o programy napisane w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego. Do oświetlania próbek służył monochromator MO 250 (OPTEL, Polska). Światło z monochromatora skupiane było za pomocą układu soczewek i skierowane do światłowodu wprowadzonego przez przepust do komory próżniowej. Układ światłowodu i soczewki znajdujący się wewnątrz komory próżniowej ustawiany był tak aby skupić plamkę padającego światła na złączu. Plamka miała średnicę 2 mm i kierowana była na złącze prostopadle. Do celów obliczeń przyjęto powierzchnię 2 mm x 0,05 mm jako oświetlany obszar (średnica plamki x grubość złącza). Ze względu na niewielką moc padającego promieniowania w eksperymentach pominięto określanie i szacowanie udziału rozproszonego i odbitego światła, mogącego dodatkowo trafiać do warstw materiału i mieć wpływ na odpowiedź fotoprądową. Pomiary wykonywano przy oświetlaniu promieniowaniem o długościach fali 655 nm, 610 nm, 570 nm, 532 nm, 488 nm, 453 nm. Przed przystąpieniem do pomiarów wyznaczono moc świetlną promieniowania dostarczanego do próbki, wykorzystując fotodiodę krzemową S2386 o znanej charakterystyce. W Tabeli 4. zamieszczono zestawienie mocy świetlnej promieniowania dla każdej z wykorzystanych długości fali wraz z przeliczoną mocą promieniowania trafiającego do złącza w przypadku próbek nanodrutów (na podstawie wcześniej opisanych wymiarów powierzchni aktywnej próbki). Wartość mocy świetlnej dla próbek wytworzonych metodą przetwarzania roztworów odpowiada wartościom ze środkowej kolumny Tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie długości fali promieniowania wykorzystanego przy pomiarach fotoprądowych i mocy świetlnej dostarczonej do badanego złącza/heterostruktury próbki nanodrutów.

Długość fali [nm]	Moc świetlna [μW]	Moc dostarczona do złącza (dla pomiarów próbek nanodrutów) [μW]
655	41,28	0,66
610	42,50	0,68
570	40,18	0,64
532	43,00	0,68
488	46,38	0,74
453	41,53	0,66

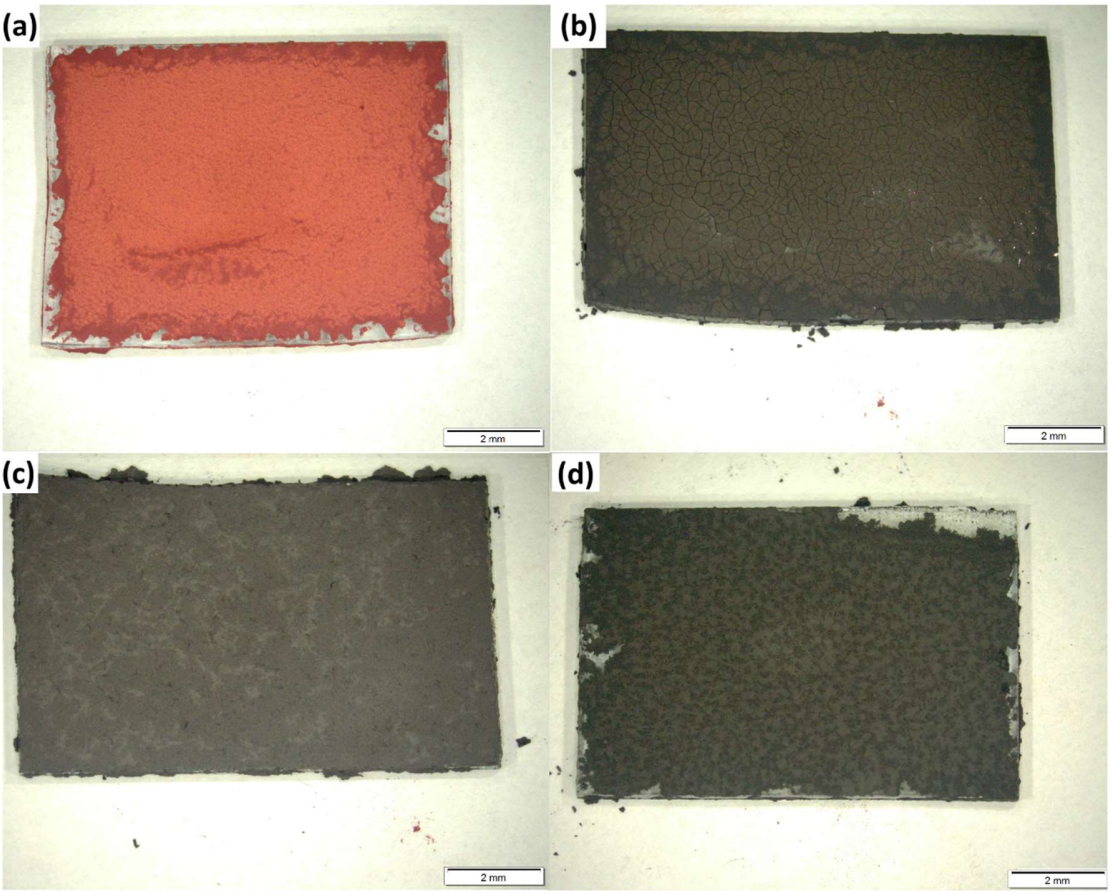
3. Wyniki badań

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w kolejności analogicznej do układu poprzedniej sekcji, rozpoczynając od badań strukturalnych dla materiału otrzymanego w syntezie sonochemicznej oraz jego warstw i warstw wytworzonych techniką przetwarzania roztworów. W dalszej części zamieszczono wyniki badań właściwości elektrycznych i optycznych dla badanych chalkohalogenków. Ostatnia część tej sekcji zawiera wyniki pomiarów dla fotodetektorów wykonanych na bazie chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ oraz ich heterostruktur.

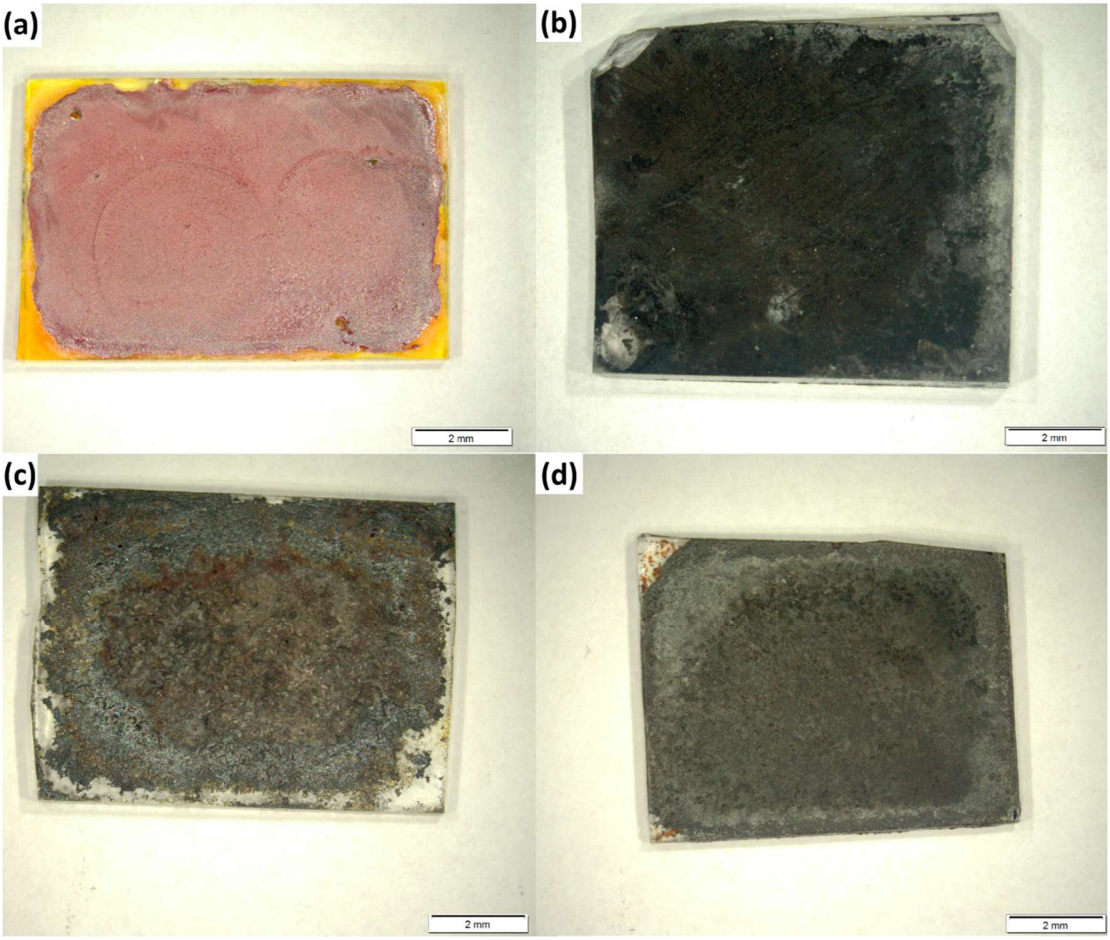
3.1. Charakteryzacja materiałów

3.1.1. Mikroskopia optyczna

Fotografie warstw chalkohalogenków wykonane za pomocą mikroskopu stereoskopowego zamieszczono na Rysunkach 14. i 15., odpowiednio dla warstw nanoszonych metodą odparowania cieczy z zawiesiny oraz metodą przetwarzania roztworów. Przedstawione poniżej wyniki badań nanoproszków dotyczą chalkohalogenków syntezowanych przy stosunku molowym składników 1:1:1.



Rys. 14. Fotografie warstw naniesionych na podłoża metodą odparowania cieczy z zawiesiny; (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI. Znaczniki odpowiadają odległości 2 mm.



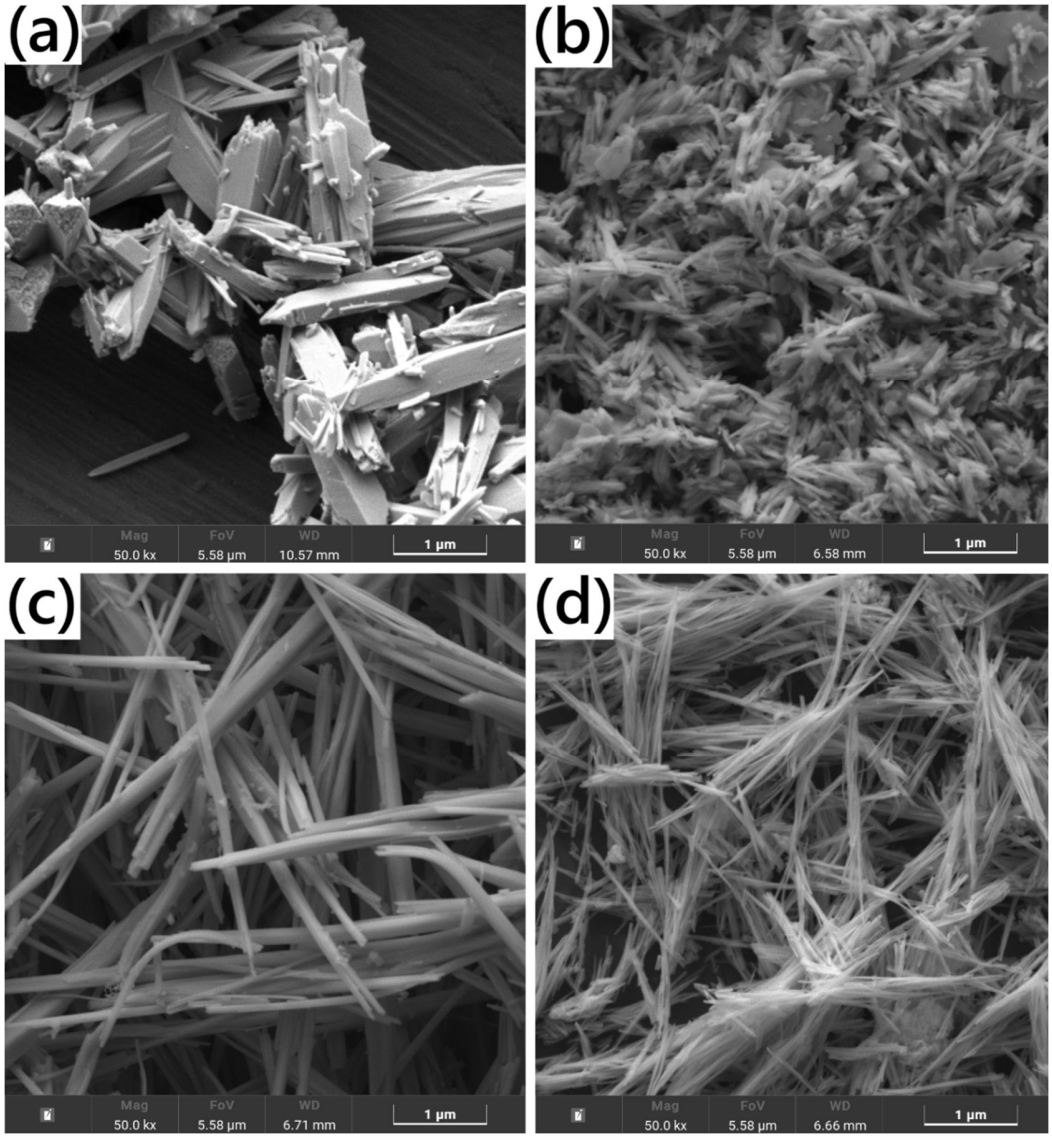
Rys. 15. Fotografie warstw naniesionych na podłoża metodą przetwarzania roztworów; (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI. Znaczniki odpowiadają odległości 2 mm.

Warstwy proszkowe widoczne na Rysunku 14. charakteryzują się makroskopową jednorodnością, nie wykazując znaczących nieciągłości na powierzchni. Na próbce BiSI (Rysunek 14b) widać lokalne złuszczenia powierzchni, co wynika z mniejszych wymiarów cząstek tego materiału. Wady wynikające z tego typu morfologii powierzchni są niwelowane przez mechaniczne dociśnięcie drugiej elektrody podczas składania badanych w dalszej części próbek. Warstwy wytworzone metodą przetwarzania roztworów są wyraźnie mniej jednorodne (Rysunek 15.) oraz cieńsze. Widoczne przy krawędziach zmiany koloru próbki są wynikiem obecności zanieczyszczeń i półproduktów powstałych podczas reakcji. Przykładem tego jest jaśniejsza, pomarańczowa obwódka wokół ciemniejszego, czerwonego obszaru SbSI (Rysunek 15a), będąca rezultatem obecności amorficznego Sb_2S_3. Pomimo występowania niepożądanych produktów i zanieczyszczeń na krawędziach próbek, obszar, na którym znajduje się właściwy materiał ma wystarczająco dużą

powierzchnię do przygotowania elektrod i wykonania pomiarów fotoprądowych wyłącznie chalkohalogenków.

3.1.2. Badania mikrostrukturalne

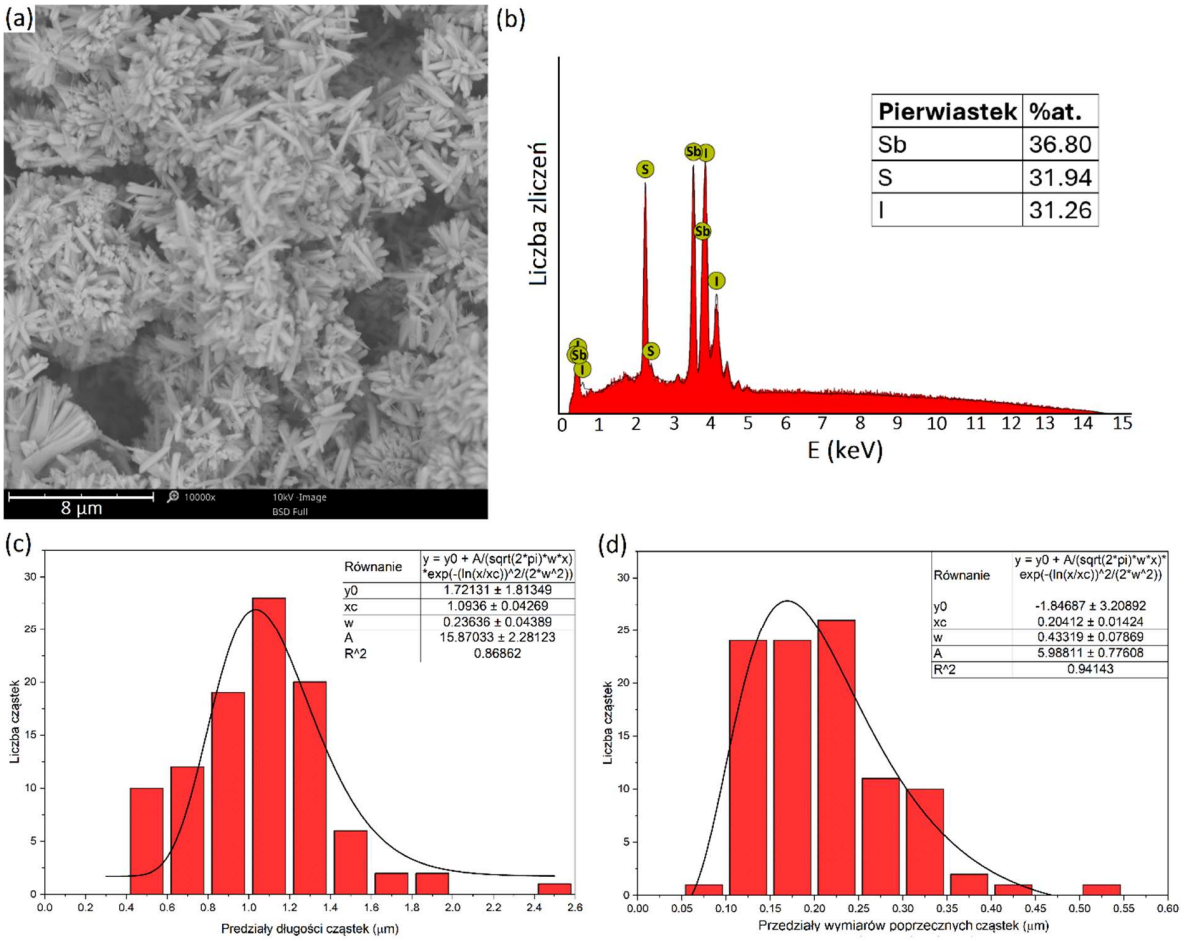
Przedstawione poniżej wyniki badań nanoproszków dotyczą chalkohalogenków syntezowanych przy stosunku molowym składników 1:1:1. Zbiorcze zestawienie mikrofotografii przedstawiających morfologię otrzymanych nanodrutów wszystkich czterech badanych chalkohalogenków zamieszczono na Rysunku 16.



Rys. 16. Mikrofotografie SEM (detektor E-T) przedstawiające mikrostrukturę (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI: powiększenie 50 000x, napięcie przyspieszające wiązki 5 kV.

Fotografie wykonane z wykorzystaniem detektora SE widoczne na Rysunku 16. pozwalają na dokładną ocenę morfologii nanodrutów otrzymanych metodą syntezy sonochemicznej. Wyraźnie widoczne są różnice morfologiczne pomiędzy wszystkimi czterema badanymi związkami chalkohalogenków. Nanodruty SbSI (Rysunek 16a) cechują się wyraźnie większymi wymiarami poprzecznymi względem pozostałych badanych związków, dodatkowo ich kształt jest najbardziej zbliżony do prostopadłościanu, z wyraźnie zarysowanymi krawędziami. Na przełomach i końcach nanodrutów widoczne są również jednorodnie ukierunkowane igłokształtne struktury. To wskazuje, że struktura otrzymanych nanodrutów SbSI jest w istocie efektem zrośnięcia się mniejszych krystalitów do formy widocznej na mikrofotografii, analogicznie do mechanizmu opisywanego w literaturze dla pokrewnego chalkohalogenku BiSI [131]. Nanodruty BiSI otrzymane metodą syntezy sonochemicznej (Rysunek 16b) charakteryzują się najmniejszymi wymiarami spośród badanych związków. Kształt otrzymanych nanodrutów BiSI jest analogiczny do SbSI - stosunek długości do wymiaru poprzecznego nanodrutów obu badanych tiohalogenków jest zbliżony i różni się wyraźnie od obserwowanego dla selenohalogenków, co bardziej szczegółowo opisano w dalszej części tego rozdziału. Spośród badanych chalkohalogenków, SbSeI (Rysunek 16c) wytworzone metodą syntezy sonochemicznej charakteryzuje się największymi rozmiarami kryształów. Powierzchnia nanodrutów SbSeI jest bardziej jednorodna niż w przypadku BiSI i SbSI. Wymiary poprzeczne nanodrutów SbSeI są też wyraźnie mniejsze niż wymiary poprzeczne SbSI, pomimo wyraźnie większej długości cząstek tego selenohalogenku. Widoczne na Rysunku 16d nanodruty BiSeI są zbliżone kształtem do nanodrutów SbSeI, mają jednak zauważalnie mniejsze wymiary zarówno wymiaru poprzecznego jak i długości typowego nanodrutu.

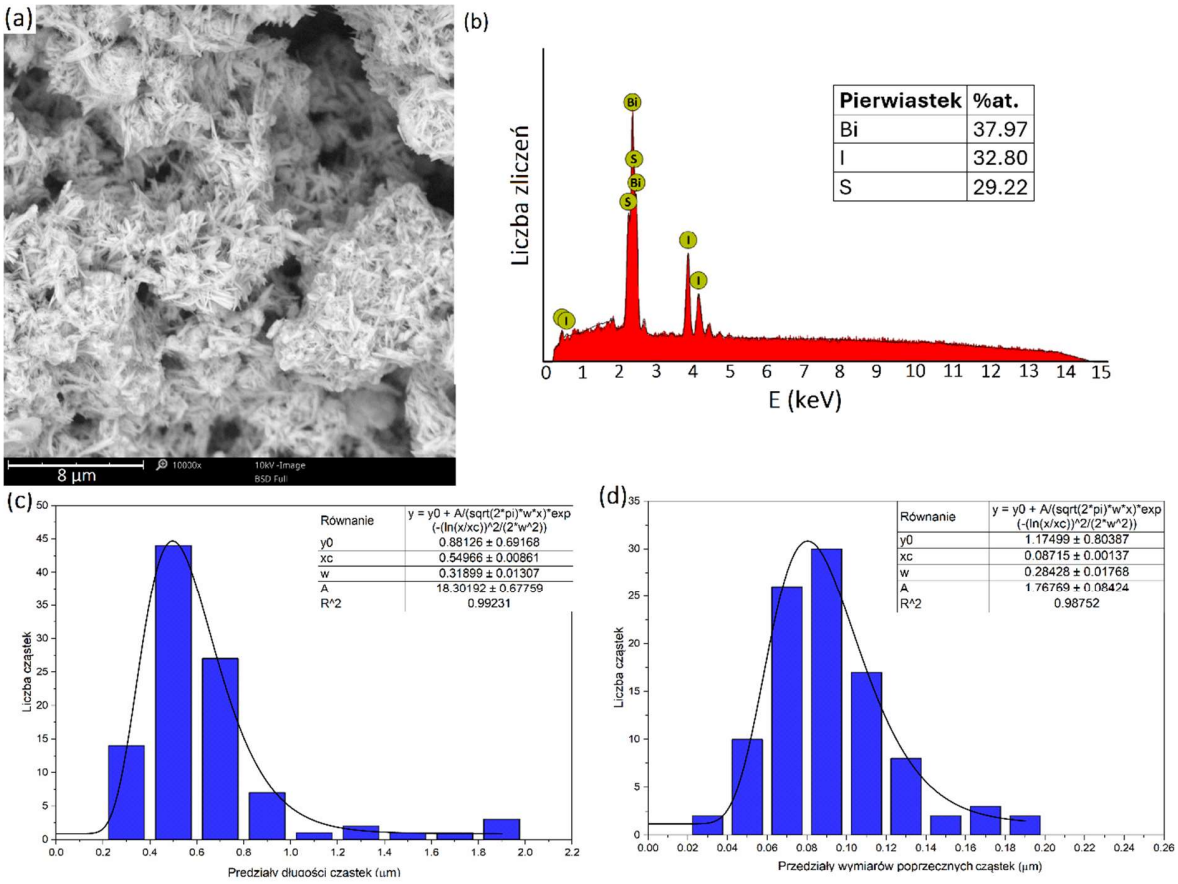
Wyniki badań przeprowadzonych metodami SEM oraz EDS dla nanodrutów otrzymanych metodą sonochemiczną przedstawiono na Rysunkach 17-20. Na ich podstawie wykonano analizy statystyczne wymagane do opisu ilościowego wymiarów nanodrutów badanych chalkohalogenków. Analizy wykonano na podstawie pomiarów 100 nanodrutów dla każdego z badanych związków. Do zestawienia dołączono analizy jakościowe EDS, które potwierdziły otrzymanie materiałów o spodziewanym składzie chemicznym.



Rys. 17. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów SbSI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów SbSI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów SbSI.

Nanodruty SbSI zarejestrowane na mikrofotografii przedstawionej na Rysunku 17a cechują się morfologią zbliżoną do obserwowanej wcześniej na obrazach uzyskanych z wykorzystaniem detektora SE (Rysunek 16a). Widoczne są aglomeraty i zrośnięte struktury nanodrutów SbSI. Wyniki badań EDS dla SbSI (Rysunek 16b) wskazują niewielką przewagę antymonu w składzie chemicznym badanych nanodrutów. Należy przy tym zwrócić uwagę na położenia pików charakterystycznych pierwiastków tworzących SbSI – linie M_α jodu i antymonu pokrywają się w istotnym stopniu dla zakresów niskich energii na widmie EDS (0,4-0,5 keV) [132]. Przy typowej rozdzielczości detektora EDS utrudnia to rozróżnienie sygnałów pochodzących od obu pierwiastków, co wpływa znacząco na otrzymywane wyniki. Obliczona zawartość 32% at. siarki oraz

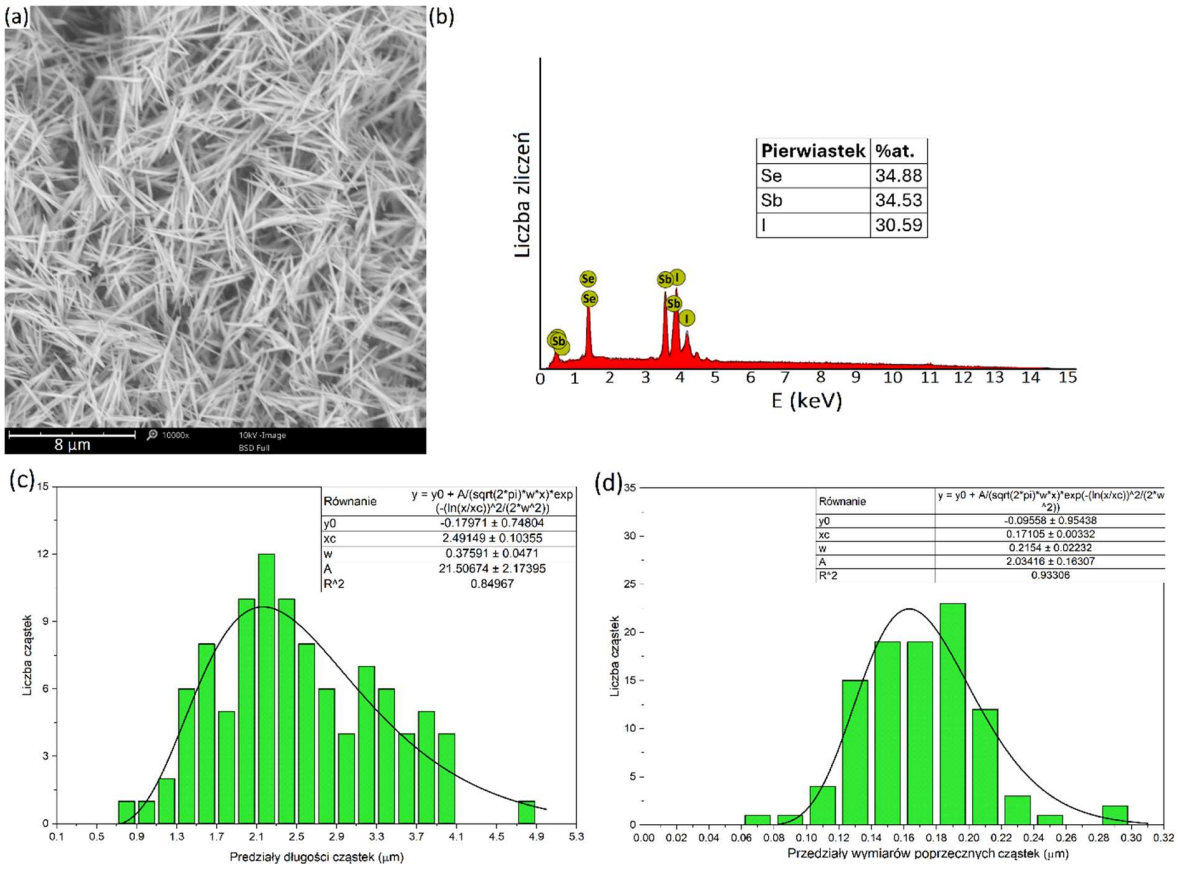
obarczone większą niepewnością wartości 36,8% at. dla antymonu i 31,3% at. jodu mogą być uznane za zgodne ze stechiometrycznym składem SbSI. Analiza statystyczna, której wyniki zamieszczono na Rysunku 17c i d wykazała, że najliczniejsza populacja nanodrutów SbSI ma długość w zakresie od 1 do 1,2 µm oraz wymiar poprzeczny od 100 do 200 nm.



Rys. 18. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów BiSI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów BiSI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów BiSI.

Wyniki badań SEM dla BiSI zamieszczone na Rysunku 18. przedstawiają strukturę drobnych nanodrutów o wysokiej tendencji do aglomeracji (Rysunek 18a). Analiza EDS nanodrutów BiSI wykazuje problem podobny do obserwowanego dla SbSI. Widmo EDS przedstawione na Rysunku 18b wskazuje na obecność wyłącznie bizmutu, siarki i jodu. Przy ilościowym wyznaczeniu zawartości poszczególnych pierwiastków pojawia się jednak kwestia nakładania się pików bizmutu (linia M_{α} przy 2,42 keV) oraz siarki (linia K_{β} przy 2,46 keV) [132]. Opierając się na wartości 32,8% at.

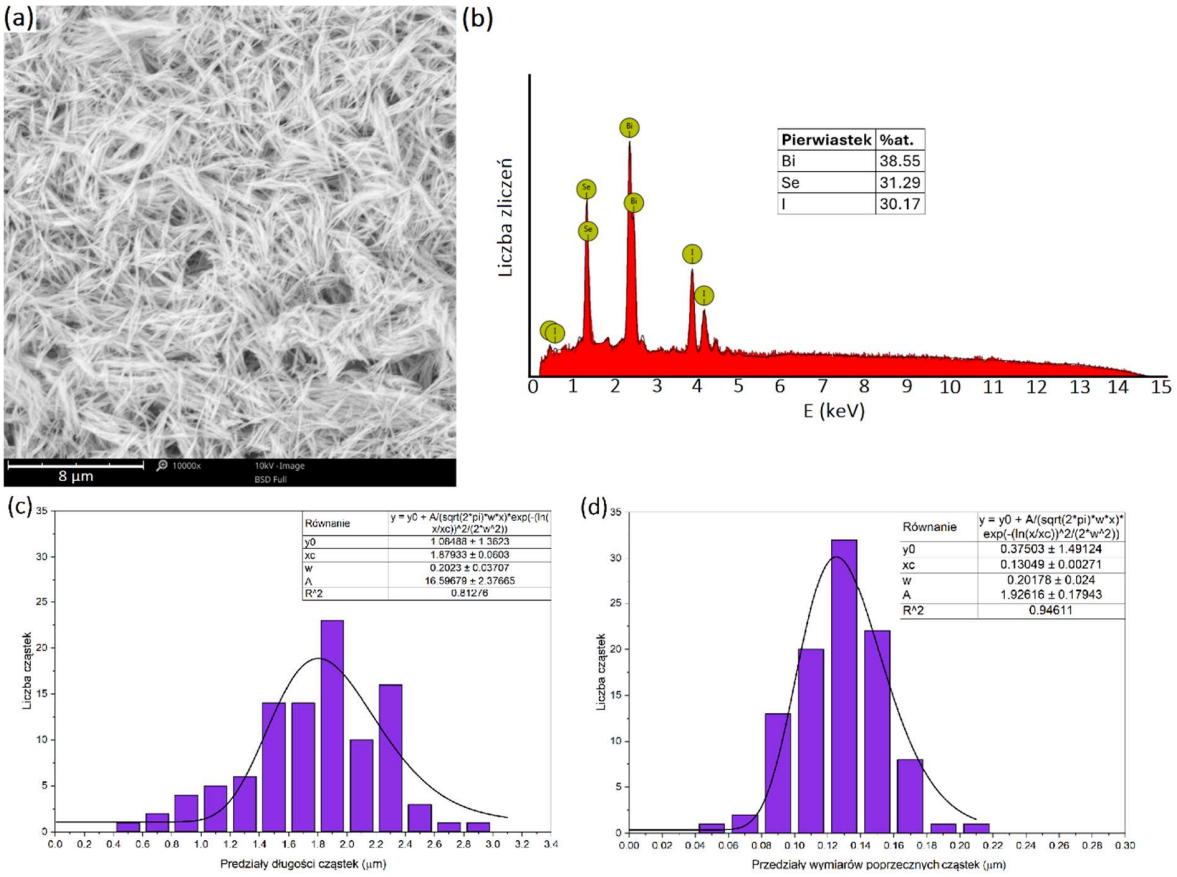
wyznaczonej dla jodu można stwierdzić zgodność składu materiału ze stechiometrycznym składem BiSI w granicach niepewności metody. Analiza statystyczna wykazała że większość populacji nanodrutów BiSI ma długość w granicach od 400 do 600 nm, oraz wymiar poprzeczny od 60 do 100 nm (Rysunek 18c i d).



Rys. 19. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSeI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów SbSeI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSeI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów SbSeI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów SbSeI.

Nanodruty SbSeI odróżniają się wyraźnie od zbadanych tiohalogenków SbSI i BiSI, wykazując morfologię podłużnych, wąskich igieł (Rysunek 19a). Wyniki analizy EDS dla SbSeI (Rysunek 19b) obarczone są niepewnością analogiczną do obserwowanej w przypadku SbSI. Mimo to, wyznaczone wartości procentowego składu chemicznego dla SbSeI są bliskie wartości wynikających ze stechiometrii tego związku, przy tylko niewielkim nadmiarze selenu i antymonu. Pod względem

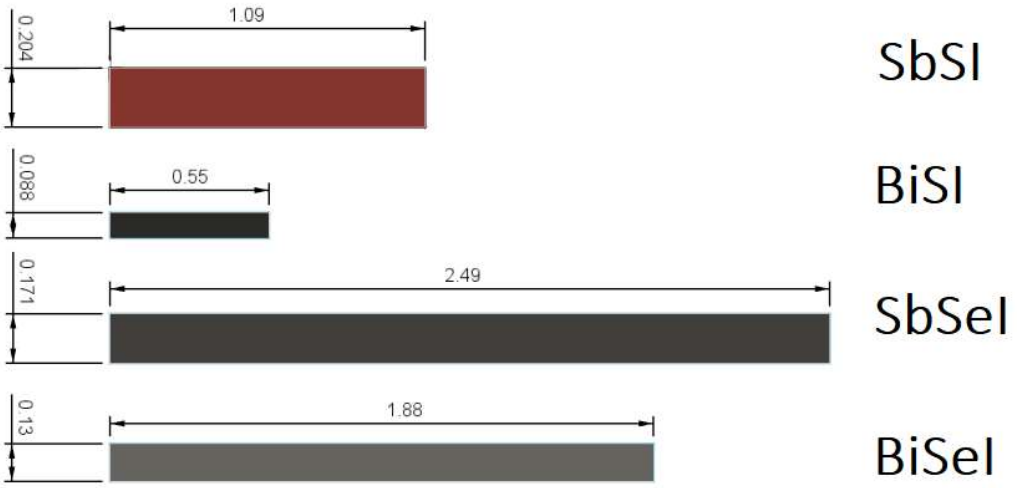
wymiarów nanodruty SbSeI wykazują większe zróżnicowanie (Rysunek 19c i d). Obserwuje się znaczną liczbę nanodrutów o długości od 1,3 do 4,1 μm i wymiarze poprzecznym od 120 do 220 nm.



Rys. 20. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSeI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów BiSeI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSeI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów BiSeI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów BiSeI.

Widoczne na Rysunku 20a nanodruty BiSeI wytworzone metodą sonochemiczną cechują się większą tendencją do aglomeracji niż nanodruty SbSeI, podobnie jak obserwowano to wcześniej w przypadku BiSI i SbSI. Wyniki badań składu chemicznego zamieszczone na Rysunku 20b wskazują na zawartość pierwiastków w stosunkach zbliżonych do stechiometrii BiSeI, przy niewielkiej nadwyżce bizmutu. Wymiary otrzymanych nanodrutów BiSeI mieszczą się w przedziałach długości od 1,4 do 2,4 μm oraz w przedziałach wymiarów poprzecznych od 100 do 160 nm dla większości spośród zmierzonych nanodrutów.

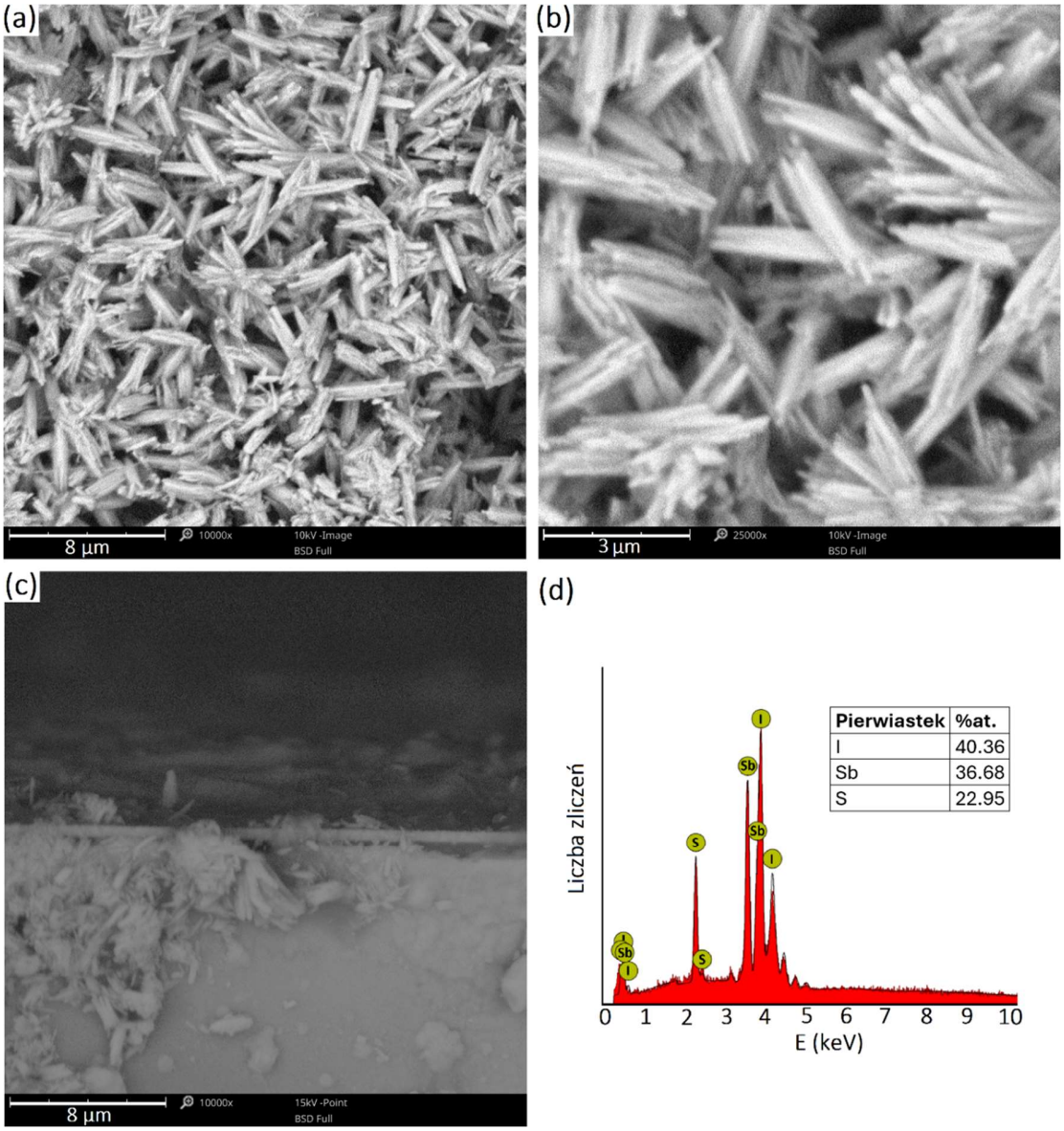
Na podstawie analiz, których wyniki przedstawiono na Rysunkach 17-20., przedstawić można schematyczne wymiary uśrednionego, typowego nanodrutu każdego z czterech chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ otrzymanych metodą syntezy sonochemicznej. Schemat ten zamieszczono na Rysunku 21.



Rys. 21. Średnie wymiary nanodrutów chalkohalogenków otrzymanych opracowaną metodą syntezy sonochemicznej. Wartości liczbowe na schemacie przedstawiają wymiary nanodrutów w µm.

Zestawienie zamieszczone na Rysunku 21. oraz wyniki analiz zamieszczone na Rysunkach 17-20. potwierdzają obserwacje wynikające z mikrofotografii zamieszczonych na Rysunku 16. Na podstawie tych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że nanodruty chalkohalogenków antymonu wytworzone opracowaną metodą cechują się większymi wymiarami niż ich bizmutowe odpowiedniki (tj. SbSI względem BiSI; SbSeI względem BiSeI). Stwierdzenie to można rozszerzyć o kształt nanodrutów chalkohalogenków, określony stosunkiem długości do wymiaru poprzecznego otrzymanego kryształu, który pozostaje zbliżony w obrębie grupy materiałów zawierających ten sam tlenowiec. Nanodruty SbSI i BiSI wykazują podobną smukłość, różniąc się istotnie od SbSeI i BiSeI, które z kolei zachowują podobieństwo kształtu między sobą.

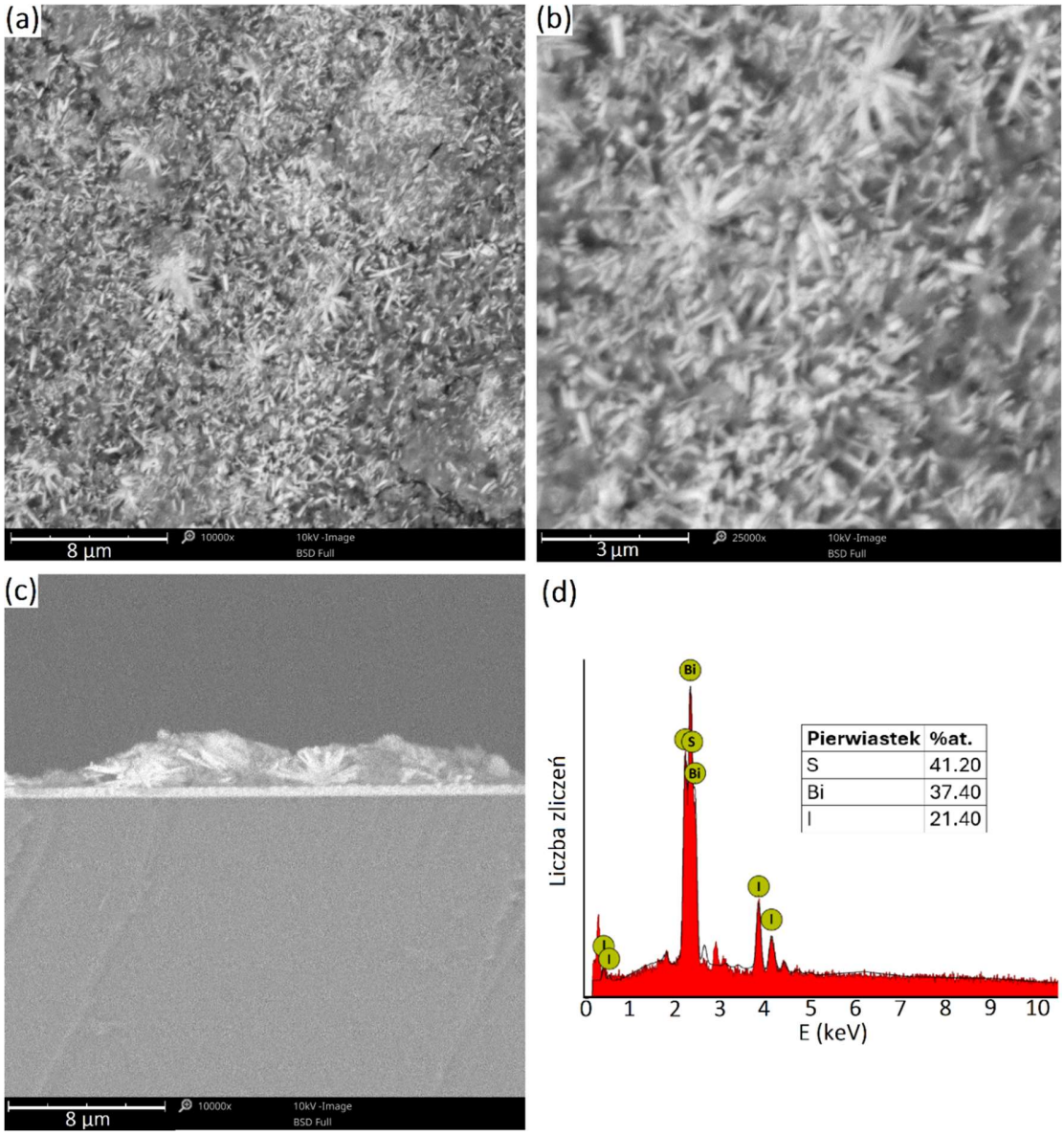
Wyniki badań przeprowadzonych metodami SEM oraz EDS dla warstw otrzymanych metodą przetwarzania roztworów przedstawiono na Rysunkach 22-25. W ramach badań mikrostrukturalnych wykonywano mikrofotografie powierzchni warstw oraz ich przekrojów poprzecznych. Analogicznie do badań nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej, przeprowadzono również jakościową analizę EDS, która posłużyła do potwierdzenia otrzymania materiału o oczekiwanym składzie chemicznym.



Rys. 22. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów SbSI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny podłoża i warstwy SbSI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów.

Morfologia kryształów tworzących warstwę SbSI otrzymaną metodą przetwarzania roztworów, przedstawiona na Rysunku 22a i 22b, jest zbliżona do morfologii nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej. Nanodruty tworzące badaną warstwę są nieznacznie większe

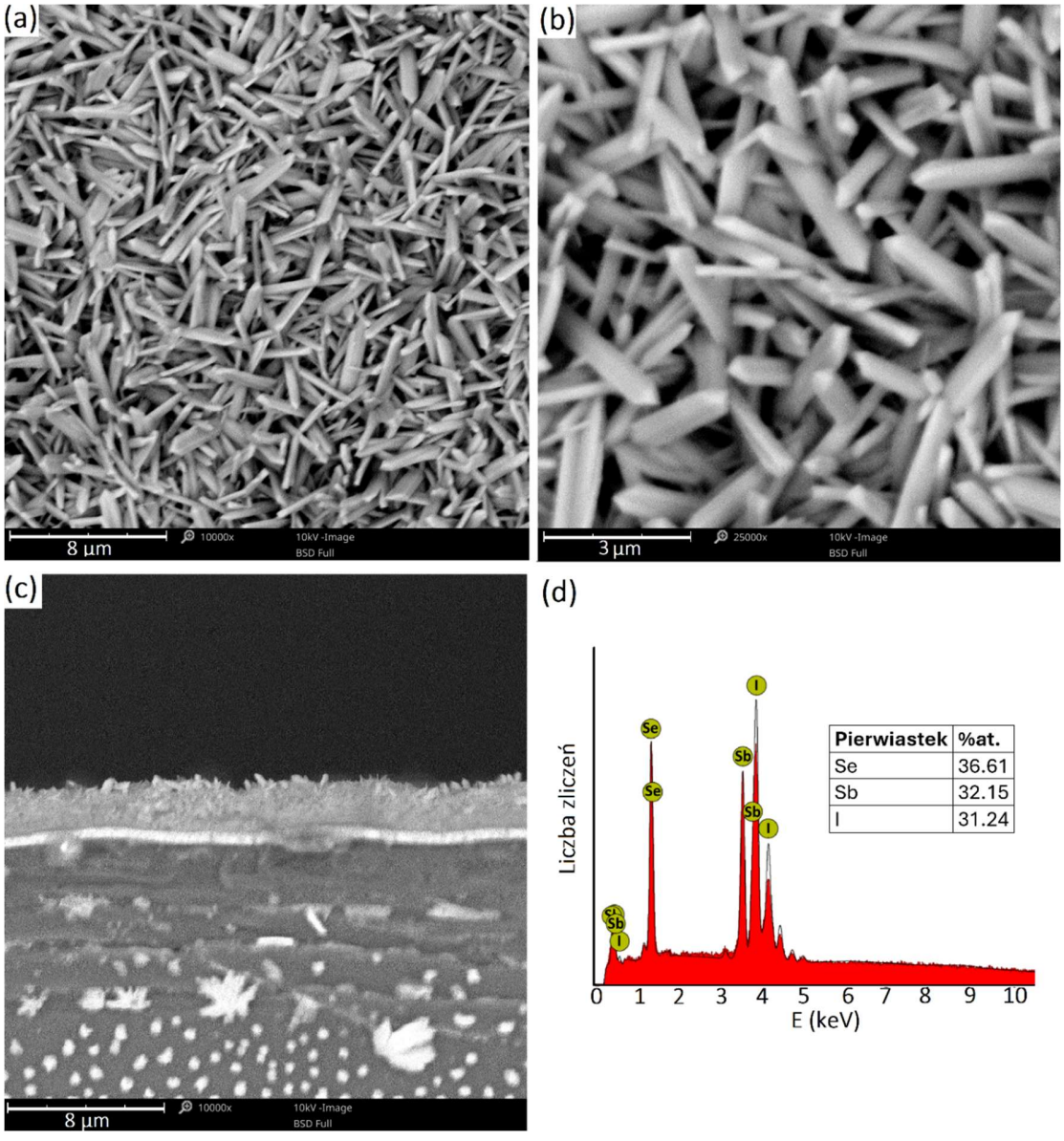
od nanodrutów syntezowanego sonochemicznie SbSI, wykazując długość około 3 µm. Przekrój poprzeczny warstwy, przedstawiony na Rysunku 22c, wskazuje na obecność lokalnych nieciągłości warstwy przy jej krawędzi. Zmierzony skład chemiczny warstwy SbSI znacząco odbiega od typowej dla SbSI stechiometrii (Rysunek 22d). Prawdopodobną przyczyną obecności nadmiaru jodu i niewielkiej nadwyżki antymonu jest obecność pozostałości SbI_3.



Rys. 23. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów BiSI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny

podłoża i warstwy BiSI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów.

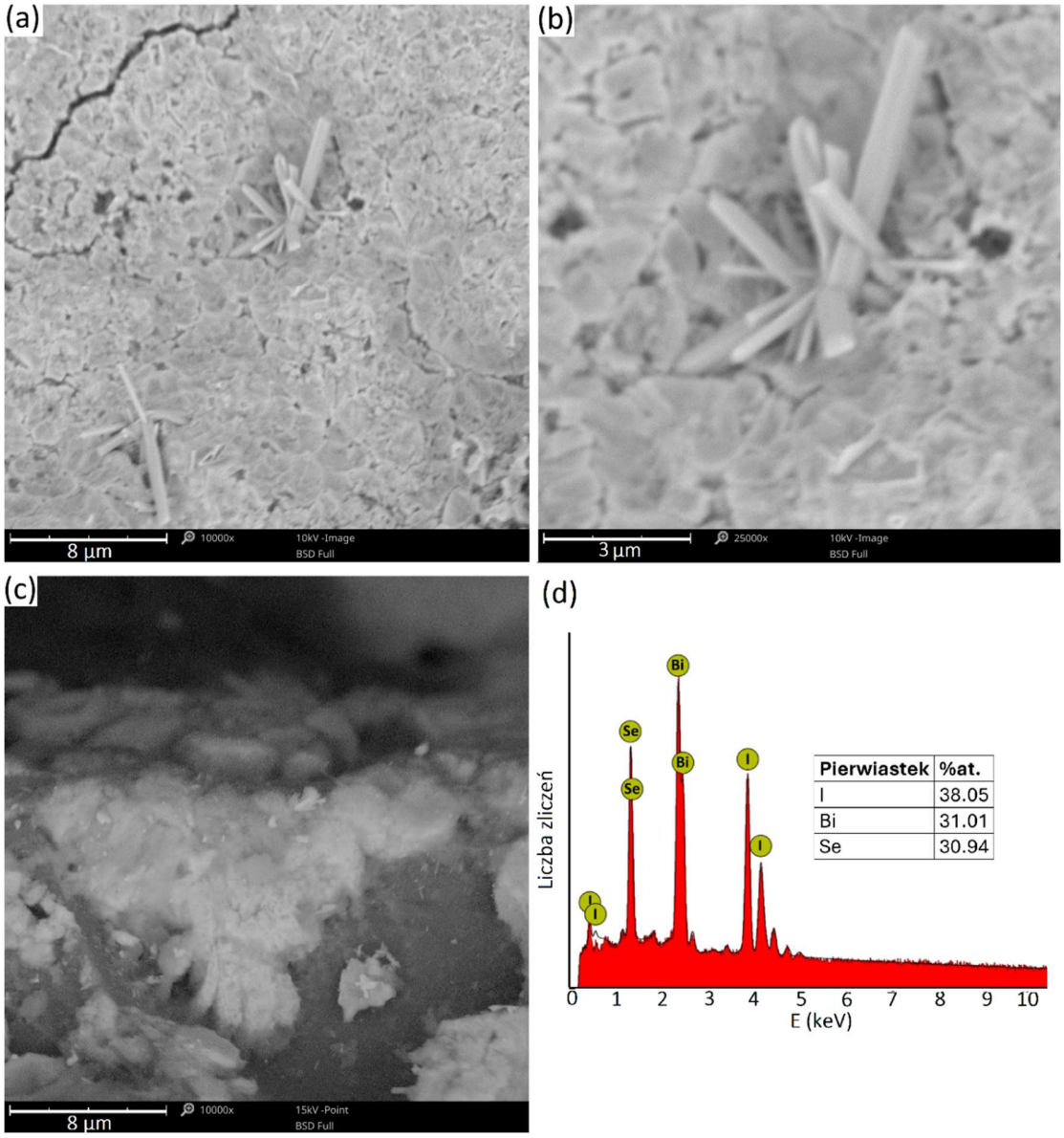
Warstwa BiSI otrzymana metodą przetwarzania roztworów składa się z drobnych nanodrutów ułożonych w chaotyczny sposób względem podłoża (Rysunek 23a i b). Obecne są igłokształtne struktury zrośniętych nanodrutów. Uzyskana warstwa ma grubość od 1 do 4 µm (Rysunek 23c). Wyniki analizy EDS wskazują na niedobór jodu względem bizmutu i siarki (Rysunek 23d).



Rys. 24. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów SbSeI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny

podłoża i warstwy SbSeI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSeI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów.

Warstwy SbSeI zaprezentowane na Rysunku 24. wykazują morfologię najbardziej zbliżoną do typowych nanodrutów chalkohalogenków. Widoczne na Rysunkach 24a i 24b nanodruty SbSeI, tworzące warstwę przygotowaną metodą przetwarzania roztworów ukierunkowane są chaotycznie, jednocześnie stanowiąc strukturę bez nieciągłości sięgających podłoża. Warstwa widoczna na przekroju poprzecznym (Rysunek 24c) jest jednorodna i stosunkowo równa, a jej grubość wynosi około 2,5 μm. Wyniki analizy EDS dla SbSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów (Rysunek 24dsą zbliżone do wartości otrzymanych dla SbSeI przygotowanego metodą syntezy sonochemicznej a tym samym są bliskie wartościom oczekiwanym dla stechiometrycznego SbSeI.



Rys. 25. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów BiSeI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny podłoża i warstwy BiSeI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSeI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów.

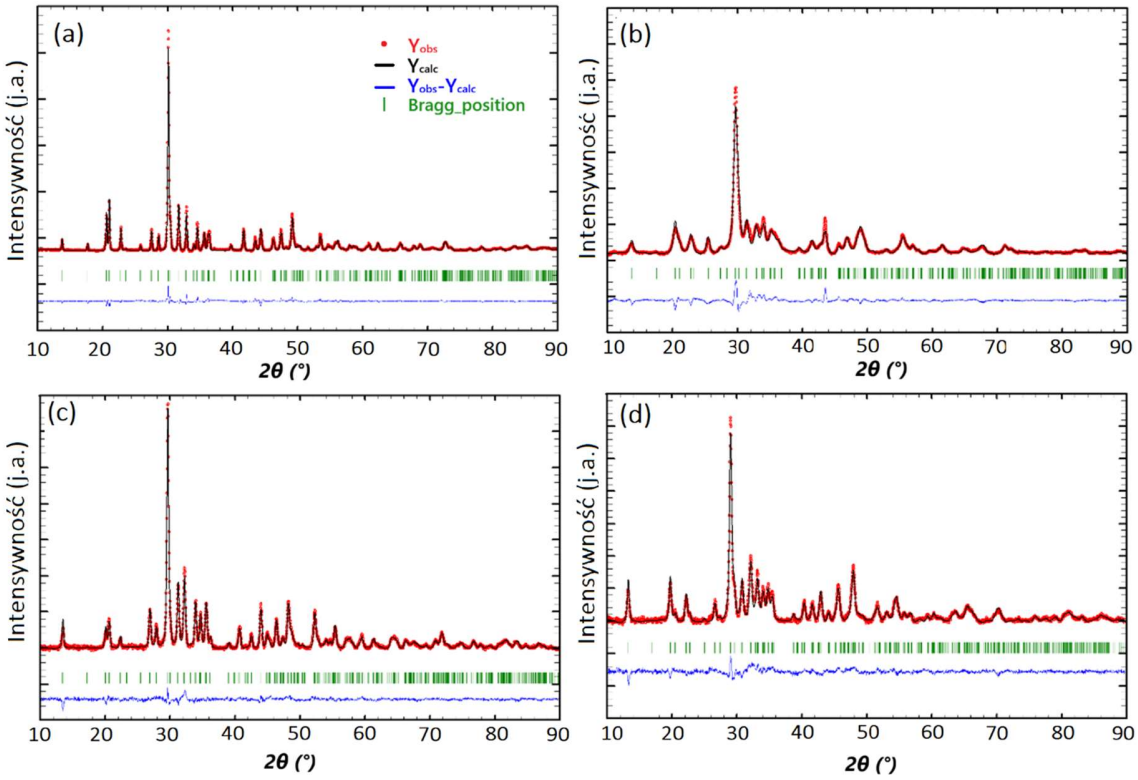
Warstwa BiSeI wytworzona metodą przetwarzania roztworów odbiega od typowej morfologii chalkohalogenków. Na Rysunkach 25a i 25b widoczne są kryształy BiSeI wystające ponad powierzchnię warstwy utworzonej przez mieszaninę BiSeI oraz produktów ubocznych pozostałych po reakcji, przysłaniających nanodruty BiSeI. Warstwa BiSeI jest mniej jednorodna

i bardziej chropowata niż warstwa SbSeI, co można zaobserwować na mikrofotografii przekroju poprzecznego zamieszczonej na Rysunku 25c. Skład chemiczny BiSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów wykazuje niewielkie odchylenie od stechiometrii, związane z nieznacznym nadmiarem jodu, podczas gdy zawartość bizmutu i selenu przekracza 30% at. (Rysunek 25d).

Podsumowując wyniki otrzymane dla chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów można stwierdzić, że uzyskane warstwy charakteryzują się ciągłością struktury, oraz zróżnicowaną morfologią powierzchni, wynikającą ze struktury krystalicznej chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ sprzyjającej wzrostowi igłokształtnych kryształów.

3.1.3. Dyfraktometria rentgenowska

Opracowane dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków chalkohalogenków syntezowanych przy stosunku molowym 1:1:1 zamieszczono na Rysunku 26. Do analizy wszystkich badanych związków zastosowano model Pnma (grupa przestrzenna nr 62).



Rys. 26. Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych dla nanoproszków (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI wytworzonych metodą sonochemiczną. Kolorem czerwonym oznaczono dane eksperymentalne, czarna linia odpowiada dopasowanemu modelowi. Kolorem zielonym zaznaczono

położenia pików braggowskich dla badanych chalkohalogenków, a niebieskim różnicę między danymi eksperymentalnymi a dopasowanym modelem.

Dla wszystkich czterech zbadanych próbek potwierdzono obecność wyłącznie jednej fazy krystalicznej. Nie zaobserwowano żadnych dodatkowych pików mogących odpowiadać obecności zanieczyszczeń i niepożądanych związków. Świadczy o tym wysoki stopień zgodności modelu teoretycznego z danymi eksperymentalnymi, przedstawionymi odpowiednio jako linie czarna i czerwona na Rysunku 26. Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzono analizę metodą Rietvelda, celem wyznaczenia parametrów sieci krystalicznych badanych związków. W Tabeli 5. zestawiono parametry sieci krystalicznej wyznaczone dla badanych chalkohalogenków.

Tabela 5. Parametry sieci krystalicznej badanych chalkohalogenków obliczone metodą Rietvelda.

Związek	**Parametry sieci**			
	a [Å]	**b [Å]**	**c [Å]**	**V [Å^3]**
SbSI	8.5219(4)	4.0985(2)	10.1200(5)	353.46(3)
BiSI	8.7162(5)	4.1383(3)	10.4172(7)	375.75(4)
SbSeI	8.5323(15)	4.1814(6)	10.2732(19)	366.51(11)
BiSeI	8.6920(9)	4.2229(4)	10.5786(13)	388.30(7)

Obliczone wartości są zgodne z dotychczas publikowanymi danymi [12,133,134] i stanowią potwierdzenie skuteczności opracowanej metody syntezy.

3.1.4. Spektroskopia odbicia dyfuzyjnego

Badania wykonane metodą spektroskopii odbicia dyfuzyjnego posłużyły do wyznaczenia wartości optycznych przerw energetycznych w badanych chalkohalogenkach. Wyznaczono je metodą polegającą na dopasowaniu do otrzymanej eksperymentalnie charakterystyki FKM(hv) (proporcjonalnej do współczynnika absorpcji – wzór (10)) odpowiedniej zależności teoretycznej opisującej właściwy mechanizm absorpcji. Jego określenie wymagało dopasowań przy założeniu różnych mechanizmów przejść optycznych.

Najlepszą jakość dopasowania uzyskano przy założeniu, że absorpcja światła w badanych chalkohalogenkach jest sumą następujących mechanizmów: α_1 - stałej addytywnej, α_2 - absorpcji

prostej dozwolonej, α_3 - absorpcji skośnej dozwolonej z absorpcją/emisją fononów oraz α_4 - absorpcji Urbacha:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 \tag{14}$$

Mechanizmy te są opisane następującymi równaniami:

$$\alpha_1 = A_0 \tag{15}$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 0 && dla \quad h\nu \le E_{gDa} \\ \alpha_2 &= A_{10}\sqrt{h\nu - E_{gDa}} && dla \quad h\nu > E_{gDa} \end{aligned} \tag{16}$$

$$\alpha_3 = 0 \qquad dla \quad h\nu \le E_{gIa} - E_{ph} \tag{17}$$

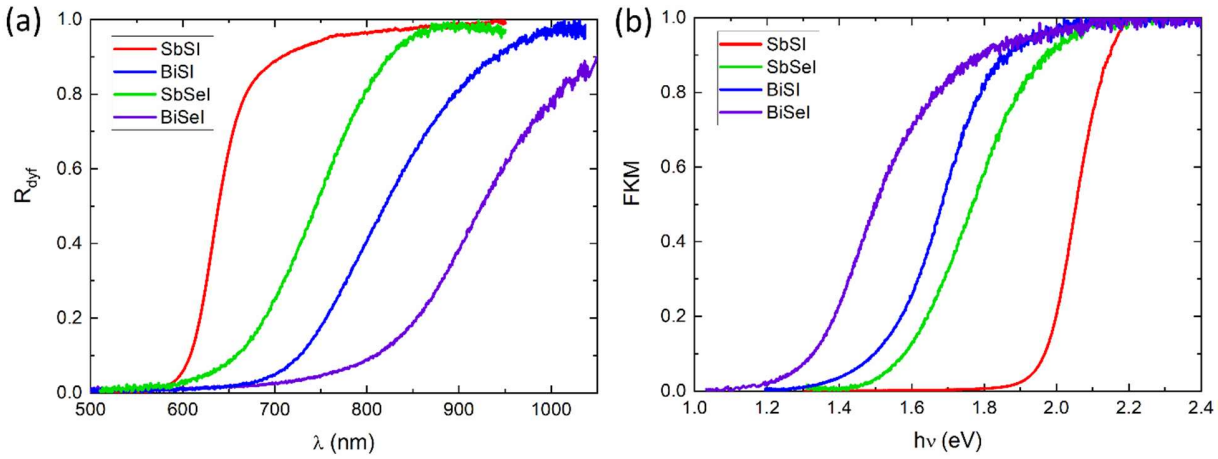
$$\alpha_3 = A_{501} \cdot \frac{\left(h\nu - E_{gIa} + E_{ph}\right)^2}{exp\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1} \qquad dla \quad E_{gIa} - E_{ph} < h\nu \le E_{gIa} + E_{ph}$$

$$\alpha_3 = A_{501} \cdot \left[\frac{\left(h\nu - E_{gIa} + E_{ph}\right)^2}{exp\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{\left(h\nu - E_{gIa} - E_{ph}\right)^2}{1 - exp\left(-\frac{E_{ph}}{k_B T}\right)} \right] \qquad dla \quad h\nu > E_{gIa} + E_{ph}$$

$$\alpha_4 = A_u \cdot exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \tag{18}$$

gdzie: A_0 – stała addytywna niezależna od długości fali, A_{10}, A_{501}, A_U – współczynniki proporcjonalności, h – stała Plancka, v – częstotliwość fali świetlnej, E_{gDa} i E_{gIa} – szerokość odpowiednio prostej i skośnej przerwy energetycznej dla dozwolonych przejść kwantowych, E_{ph} – energia fononu, T – temperatura, k_B – stała Boltzmanna, E_U – energia Urbacha.

Na Rysunku 27. zamieszczono wyniki pomiarów widm odbicia dyfuzyjnego oraz odpowiadające im wykresy funkcji Kubelki-Munka dla nanodrutów chalkohalogenków wytworzonych przy stosunku molowym składników 1:1:1 (próbki „s”). Parametry dopasowania dla tych materiałów zestawiono w Tabeli 6. Analogiczne wyniki dla warstw przygotowanych metodą przetwarzania roztworów przedstawiono na Rysunku 28, a wartości wyznaczanych parametrów zamieszczono w Tabeli 7.



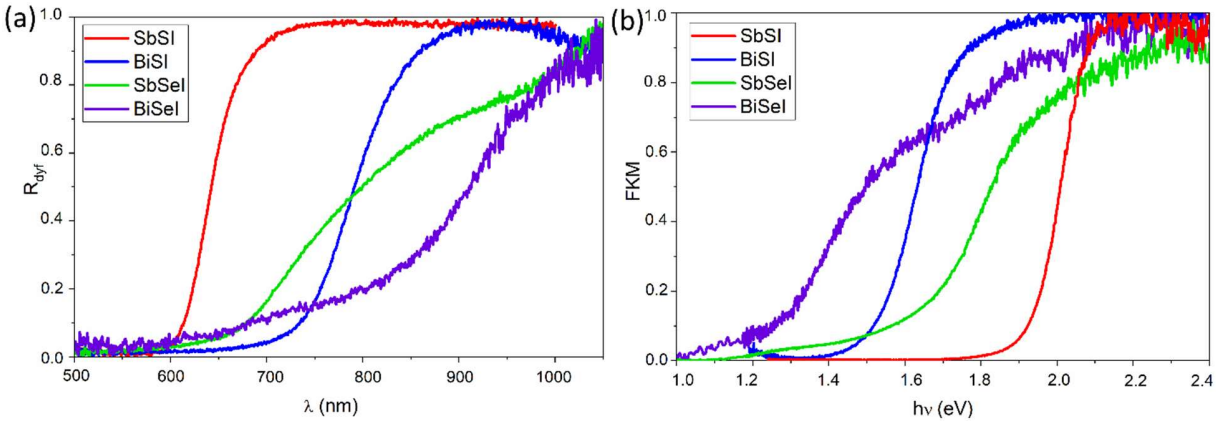
Rys. 27. Widma otrzymane spektroskopią odbicia dyfuzyjnego dla nanoproszków chalkohalogenków; (a) – widmo odbicia dyfuzyjnego, (b) – funkcja Kubelki-Munka obliczona na podstawie zarejestrowanych wyników znormalizowana do wartości 1.

Tabela 6. Parametry dopasowania zależności (10) do funkcji Kubelki-Munka dla chalkohalogenków otrzymanych metodą syntezy sonochemicznej.

Parametr	**Wartości parametrów dopasowania**			
[jednostka]	**SbSI**	**BiSI**	**SbSeI**	**BiSeI**
A_0 [1]	$49{,}11(58)\cdot10^{-3}$	0,303(20)	0,511(14)	0,182(82)
A_{10} [$eV^{1/2}$]	0,386(73)	1,288(43)	0,245(21)	1,047(94)
A_{501} [eV^{-2}]	135,6(68)	6,58(59)	10,34(77)	16,37(15)
A_U [1]	$13{,}15(42)\cdot10^{-12}$	$4{,}89(12)\cdot10^{-6}$	$6{,}75(62)\cdot10^{-3}$	$27{,}99(28)\cdot10^{-3}$
E_{gDa} [eV]	1,885(42)	1,582(77)	1,627(58)	1,375(75)
E_{f1} [meV]	184,6(38)	46,89(36)	170,8(32)	46,39(31)
E_{gIa} [eV]	1,731(39)	1,279(46)	1,270(70)	1,171(34)
E_U [meV]	83,15(42)	134,1(25)	465,6(79)	270,9(94)

Wyznaczone wartości skośnych i prostych przerw energetycznych dla badanych nanodrutów chalkohalogenków wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej są porównywalne z wartościami przytaczanymi w literaturze dla tych związków [12,47,74,133]. Otrzymane wyniki wykazują obserwowaną w literaturze [12,74,133] zależność, zgodnie z którą przerwy energetyczne chalkohalogenków antymonu są szersze od przerw energetycznych odpowiadających

im chalkohalogenków bizmutu (np. SbSI względem BiSI, SbSeI względem BiSeI). Różnice w wyznaczonych wartościach energii Urbacha wskazują na zróżnicowany stopień zdefektowania badanych związków, wyższy w przypadku selenohalogenków.



Rys. 28. Widma otrzymane spektroskopią odbicia dyfuzyjnego dla warstw chalkohalogenków otrzymanych metodą przetwarzania roztworów; (a) – widmo odbicia dyfuzyjnego, (b) – funkcja Kubelki-Munka obliczona na podstawie zarejestrowanych wyników znormalizowana do wartości 1.

Tabela 7. Parametry dopasowania zależności (10) do funkcji Kubelki-Munka dla chalkohalogenków otrzymanych metodą przetwarzania roztworów.

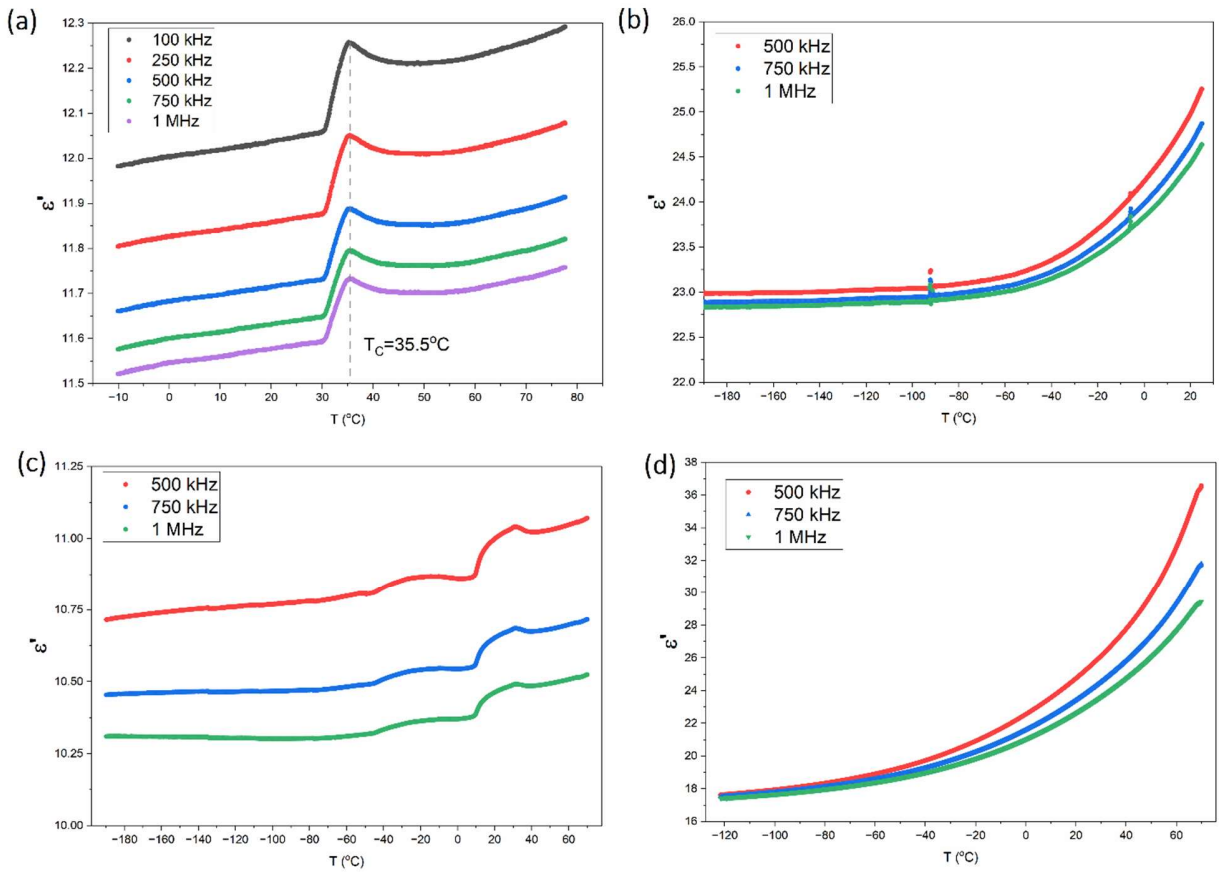
Parametr [jednostka]	**Wartości parametrów dopasowania**			
	SbSI	**BiSI**	**SbSeI**	**BiSeI**
A_0 [1]	$19{,}55(71)\cdot10^{-3}$	0.794(43)	0,282(45)	0,779(83)
A_{10} [$eV^{1/2}$]	1,844(43)	0.577(62)	0,565(38)	0,847(19)
A_{501} [eV^{-2}]	64,45(87)	19.05(64)	6,458(40)	8,890(13)
A_U [1]	$0{,}153(85)\cdot10^{-6}$	$5.478(30)\cdot10^{-9}$	$33{,}31(21)\cdot10^{-6}$	$29{,}52(54)\cdot10^{-3}$
E_{gDa} [eV]	1,968(34)	1.568(12)	1,718(34)	1,329(40)
E_{f1} [meV]	68,08(28)	4.418(55)	314,8(66)	24,21(78)
E_{gIa} [eV]	1,803(10)	1.410(57)	1,297(27)	1,193(66)
E_U [meV]	92,7(74)	8.628(25)	159,3(27)	363,4(70)

Wyznaczone wartości przerw energetycznych dla chalkohalogenków otrzymanych metodą przetwarzania roztworów są zbliżone do wartości uzyskanych dla materiałów syntezowanych metodą sonochemiczną. Dla SbSI, SbSeI i BiSeI różnie są w granicach 0,1 eV. Wyjątkiem jest BiSI,

w przypadku którego wartość skośnej przerwy energetycznej wyniosła 1,41 eV, w porównaniu z wartością 1,28 eV wyznaczoną dla nanodrutów BiSI wytworzonych metodą sonochemiczną. Wartości przerw energetycznych badanych chalkohalogenków mieszczą się w zakresie pozwalającym na wykorzystanie ich w fotodetektorach i ogniwach fotowoltaicznych, w szczególności w przypadku chalkohalogenków bizmutu, których wartość E_g jest bliska wartości optymalnej (1,33 eV) dla ogniwa fotowoltaicznego zgodnie z granicą Shockleya-Queissera [115]. Na podstawie przeprowadzonej analizy dobrano materiały do wytworzenia heterostruktur. Zdecydowano się na połączenie SbSI z BiSI oraz SbSeI z BiSeI.

3.1.5. Spektroskopia impedancyjna

Pomiary spektroskopii impedancyjnej prowadzono na próbkach wyciętych ze sprasowanych pastylek. Pastylki o średnicach 10 mm prasowano pod ciśnieniem 300 MPa, a następnie wycięto z nich prostopadłościany o wymiarach 3 x 3 x 0,5 mm. Na przeciwległe ścianki próbek o największych powierzchniach naparowano złote elektrody o grubości 150 nm. Zakresy temperatur pomiarowych dobierano indywidualnie dla badanych chalkohalogenków. W przypadku SbSI pomiary wykonano w zakresie, w którym obserwowane jest przejście fazowe dla tego związku [22,39,41]. Dla pozostałych chalkohalogenków pomiary realizowano od -190°C dla BiSI i SbSeI oraz od -120°C dla BiSeI do 30°C dla BiSI i 70°C dla SbSeI i BiSeI. W pomiarach chalkohalogenków bizmutu i SbSeI skupiono się na zbadaniu możliwości występowania przejść fazowych analogicznych do obserwowanego w SbSI.



Rys. 29. Zależność przenikalności elektrycznej ε' od temperatury dla wybranych częstotliwości, wyznaczona metodą spektroskopii impedancyjnej dla: (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI.

Zmierzone wartości przenikalności elektrycznej ε' obejmują zakresy wartości od 10 do 12 dla chalkohalogenków antymonu (Rysunek 29a, 29c) oraz od 20 do 40 dla chalkohalogenków bizmutu (Rysunek 29b 29d). Wartości ε' uzyskane dla SbSI istotnie odbiegają od danych literaturowych [22], co wynika z charakteru badanych próbek w postaci sprasowanych pastylek. Podczas prasowania nanodruty układają się poprzecznie do kierunku działania siły. W konsekwencji, prowadząc pomiary między elektrodami naniesionymi na największe powierzchnie próbki, odpowiedź elektryczna nanodrutów tworzących pastylkę jest rejestrowana głównie w kierunku poprzecznym do ich osi. Dla pozostałych chalkohalogenków, pozostających w fazie paraelektrycznej ukierunkowanie nanodrutów ma mniejsze znaczenie, a zmierzone dla nich wartości ε' pozostają w zgodzie lub odstają nieznacznie od zakresów obecnych w danych literaturowych, tj. w przedziale 25-40 dla BiSI i BiSeI, oraz około 40 dla SbSeI [135,136].

Przedstawione na Rysunku 29a wyniki potwierdzają obecność przejścia fazowego z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej w SbSI wytworzonym opracowaną metodą sonochemiczną. Zarejestrowana przemiana fazowa zachodzi w temperaturze 35,5°C (308,5K). Pik widoczny na Rysunku 29a osiąga maksimum w tej samej temperaturze dla wszystkich częstotliwości, co jest wynikiem spodziewanym w przypadku klasycznych ferroelektryków (wyraźne przesunięcia pojawiają się w przypadku relaksorów). Pozostałe badane chalkohalogenki nie wykazały obecności przejść fazowych w stosowanych zakresach temperatur. W przypadku SbSeI (Rysunek 29c) zaobserwować można lokalne maksima w zakresach temperatur od -50 do 10°C oraz od 10 do 30°C. Zaburzenia te są najprawdopodobniej wynikiem zanieczyszczenia próbki powstałym na etapie przygotowania pastylki lub elektrody. Ich kształt nie odpowiada jednak charakterystycznemu kształtowi piku obserwowanego podczas ferroelektrycznego przejścia fazowego.

3.1.6. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Próbki wykorzystane w pomiarach EIS miały postać cylindrycznych pastylek o średnicy 10 mm, prasowanych pod ciśnieniem 300 MPa przy prędkości ściskania 2 mm/s. Przygotowanie pastylek opisano w sekcji 2.3.3. Wybór 0,5 M roztworu Na_2SO_4 oparto na publikacjach, w których wcześniej wykonywano analogiczne badania dla chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ i struktur, w których występował jako jeden ze składników, między innymi dla układów $SbSI/WO_3$ [137]. Próbki o stosunkach molowych składników 1:1:1, 1,5:1:1, 1:1:1,5, oraz 1:0,5:1,5, w dalszej części oznaczane odpowiednio jako „s", „p", „n", „f". Powierzchnia robocza badanych pastylek wynosiła 0,5 cm^2, co wynikało z geometrii wykorzystanej formy. Pomiary prowadzono przy częstotliwości 1 kHz. Wykorzystano model admitancyjny o obwodzie zastępczym złożonym z szeregowego połączenia rezystancji R_s (odpowiadającej oporowi elektrycznemu między elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia) z równolegle połączonymi pojemnością C_{dl} i rezystancją R_{ct} (odpowiadającymi pojemności podwójnej warstwy elektrycznej powstałej na badanej powierzchni po zanurzeniu jej w elektrolicie i oporowi elektrycznemu reakcji redoks).

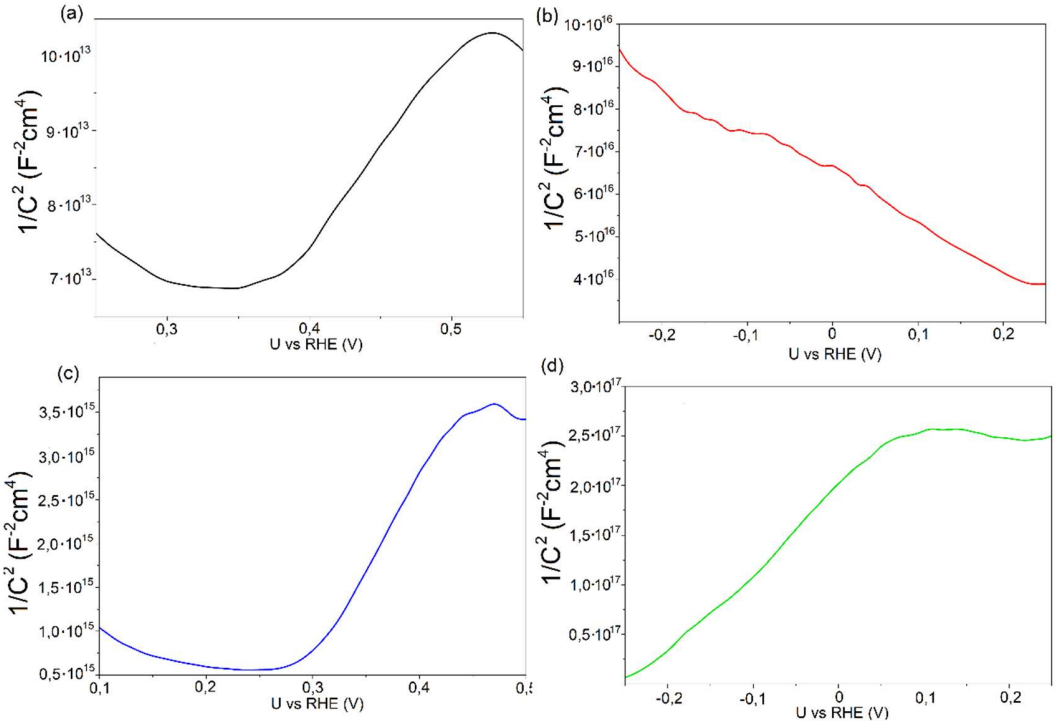
Doboru zakresów potencjałów do analizy Motta-Schottkyego (M-S) dokonano na podstawie pomiarów woltoamperometrycznych, dzięki którym zidentyfikowano wartości potencjałów, dla których w układzie nie dochodzi do żadnych reakcji elektrochemicznych. Zakresy potencjałów względem elektrody odniesienia wybrane do analizy Motta-Schottkyego zebrano w Tabeli 8. Pomimo wielokrotnych prób pomiarów oraz przygotowania kilku serii próbek, dla SbSI i SbSeI nie

udało się uzyskać powtarzalnych wyników. Odpowiedź elektryczna chalkohalogenków antymonu wykazywała chaotyczny charakter i wysoki poziom szumu w całym dostępnym zakresie pomiarowym. Z tego względu dalsza część tego rozdziału poświęcona jest chalkohalogenkom bizmutu, dla których udało się uzyskać stabilne i powtarzalne wyniki pomiarów.

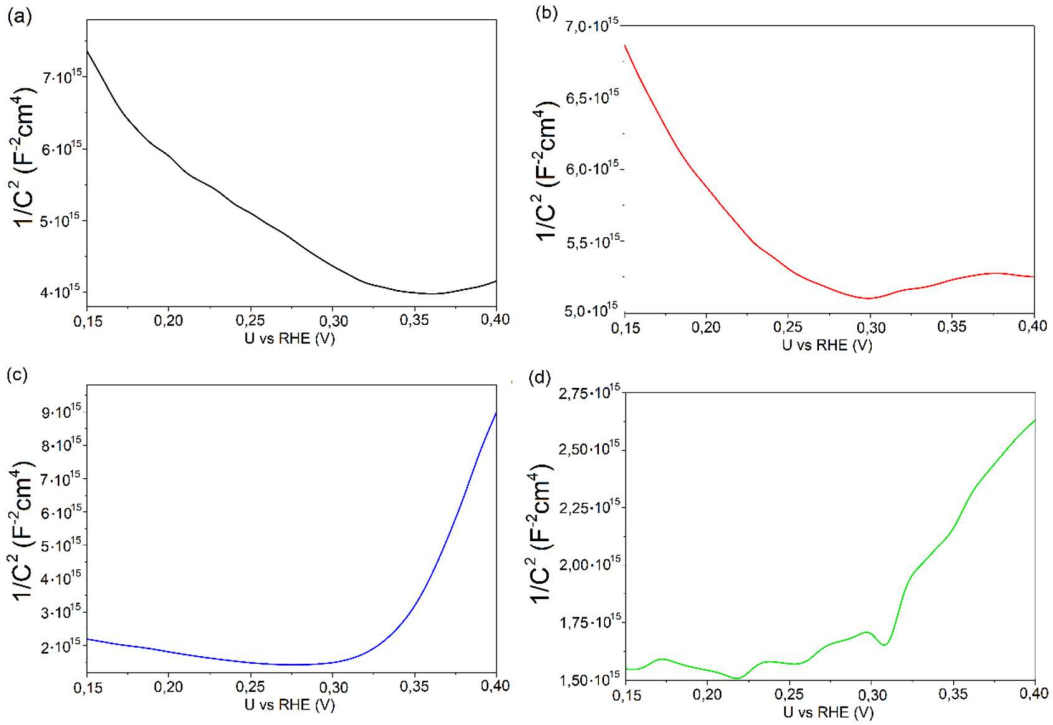
Tabela 8. Zakresy potencjałów względem elektrody odniesienia do analizy Motta-Schottkyego dla badanych pastylek wybrane na podstawie pomiarów cyklicznej woltamperometrii.

BiSI		**BiSeI**	
„s”	od 0,25V do 0,55V	„s”	od 0,15V do 0,4V
„p”	od -0,25V do 0,25V	„p”	od 0,15V do 0,4V
„n”	od 0,1V do 0,5V	„n”	od 0,15V do 0,4V
„f”	od -0,25V do -0,25V	„f”	od 0,15V do 0,4V

Otrzymane wyniki pojemności przekształcono korzystając z zależności (13), a następnie przedstawiono na Rysunkach 30. i 31. w funkcji potencjału względem elektrody odniesienia w zakresach podanych w Tabeli 8.



Rys. 30. Wykresy Motta-Schottkyego otrzymane dla próbek BiSI: (a) – „s”, (b) – „p”, (c) – „n”, (d) – „f”.



Rys. 31. Wykresy Motta-Schottkyego otrzymane dla próbek BiSeI: (a) – „s”, (b) – „p”, (c) – „n”, (d) – „f”.

Informację dotyczącą nośników większościowych w badanym materiale można uzyskać na podstawie nachylenia krzywej Motta-Schottkyego. Dla BiSI syntezowanego sonochemicznie z nadmiarem bizmutu („p”) nachylenie krzywej różni się względem pozostałych próbek tego materiału (Rysunek 30b). Na tej podstawie wnioskować można o przewadze nośników ładunku typu p w próbce ”p”. W pozostałych przypadkach, dla których uzyskano stabilne warunki, BiSI charakteryzuje typ n nośników większościowych. W przypadku BiSeI typ przewodnictwa również zależy od stosunku molowego prekursorów (Rysunek 31). Próbki o stechiometrycznym stosunku prekursorów 1:1:1 („s”) oraz próbki syntezowane z nadmiarem bizmutu („p”) wykazują przewodnictwo typu p (Rysunki 31a i 31b). Natomiast próbki otrzymane z nadmiarem jodu („n” i „f”) charakteryzują się przewodnictwem typu n (Rysunki 31c i 31d).

Na podstawie wyników analizy M-S oraz wyników pomiarów spektroskopii impedancyjnej (sekcja 3.1.5.) przeprowadzono obliczenia koncentracji nośników w badanych chalkohalogenkach, zgodnie ze wzorem [138]:

$$N = \frac{2}{e\varepsilon A^2 a_{MS}} \tag{19}$$

gdzie N – koncentracja nośników, e – ładunek elementarny, A – powierzchnia elektrody roboczej, a_{MS} – nachylenie krzywej w analizowanym zakresie wykresu Motta-Schtottkyego. Wyniki zestawiono w Tabeli 9.

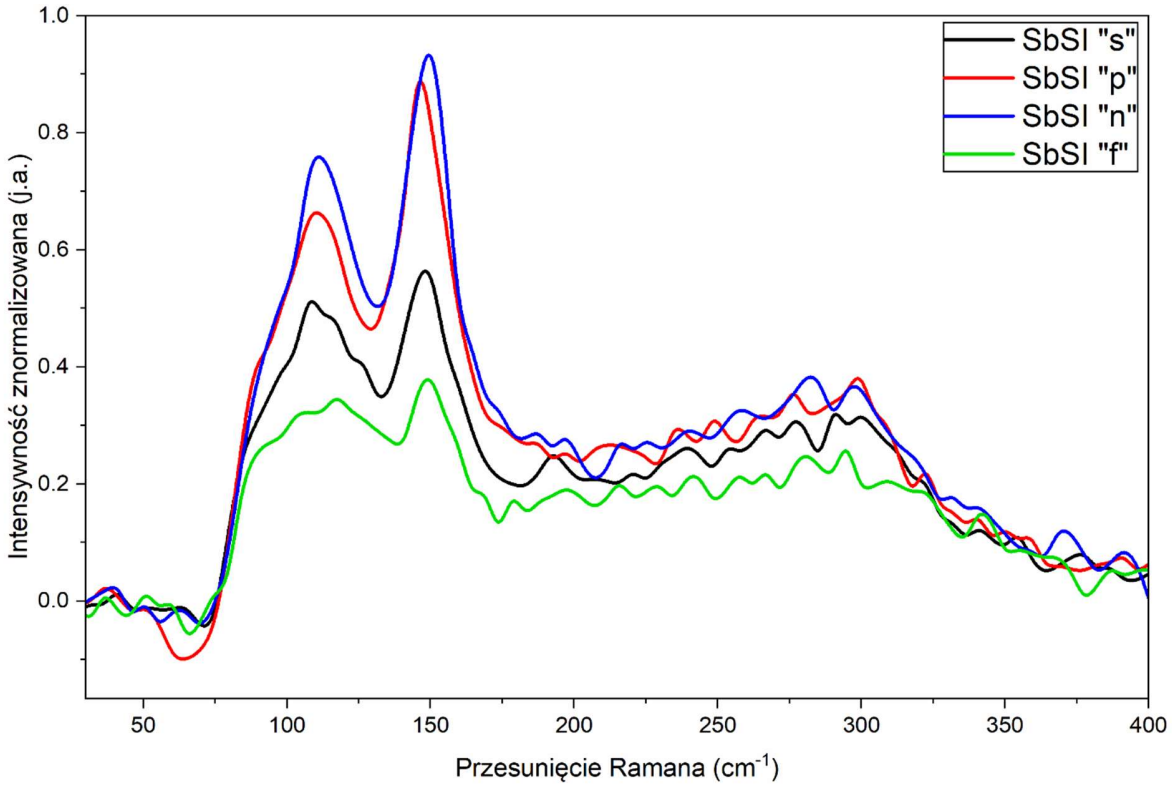
Tabela 9. Wyniki obliczeń koncentracji nośników większościowych dla badanych chalkohalogenków.

BiSI [1/cm^3]		**BiSeI [1/cm^3]**	
„s" – typ n	$9{,}1(29)\cdot10^{14}$	„s" – typ p	$2{,}00(67)\cdot10^{13}$
„p" – typ p	$2{,}26(75)\cdot10^{12}$	„p" – typ p	$2{,}05(68)\cdot10^{13}$
„n" – typ n	$1{,}07(35)\cdot10^{13}$	„n" – typ n	$2{,}39(79)\cdot10^{12}$
„f" – typ n	$2{,}94(97)\cdot10^{11}$	„f" – typ n	$3{,}4(11)\cdot10^{13}$

Otrzymane wyniki potwierdzają postawioną hipotezę dotyczącą wpływu stosunków molowych prekursorów stosowanych w syntezie sonochemicznej na końcowe właściwości półprzewodnikowe nanodrutów chalkohalogenkowych. Zakres badań był ograniczony, co uwarunkowane było najprawdopodobniej czynnikami związanymi ze stabilnością materiału wytworzonego opracowaną metodą w warunkach pomiarowych. Pomimo tego, na podstawie wyników dla chalkohalogenków bizmutu można stwierdzić, że zmiany stosunku molowego prekursorów w chalkohalogenkach $A^{15}B^{16}C^{17}$ pozwalają na wpływanie na typ przewodnictwa i koncentrację nośników ładunku nanodrutów wytwarzanych metodą syntezy sonochemicznej.

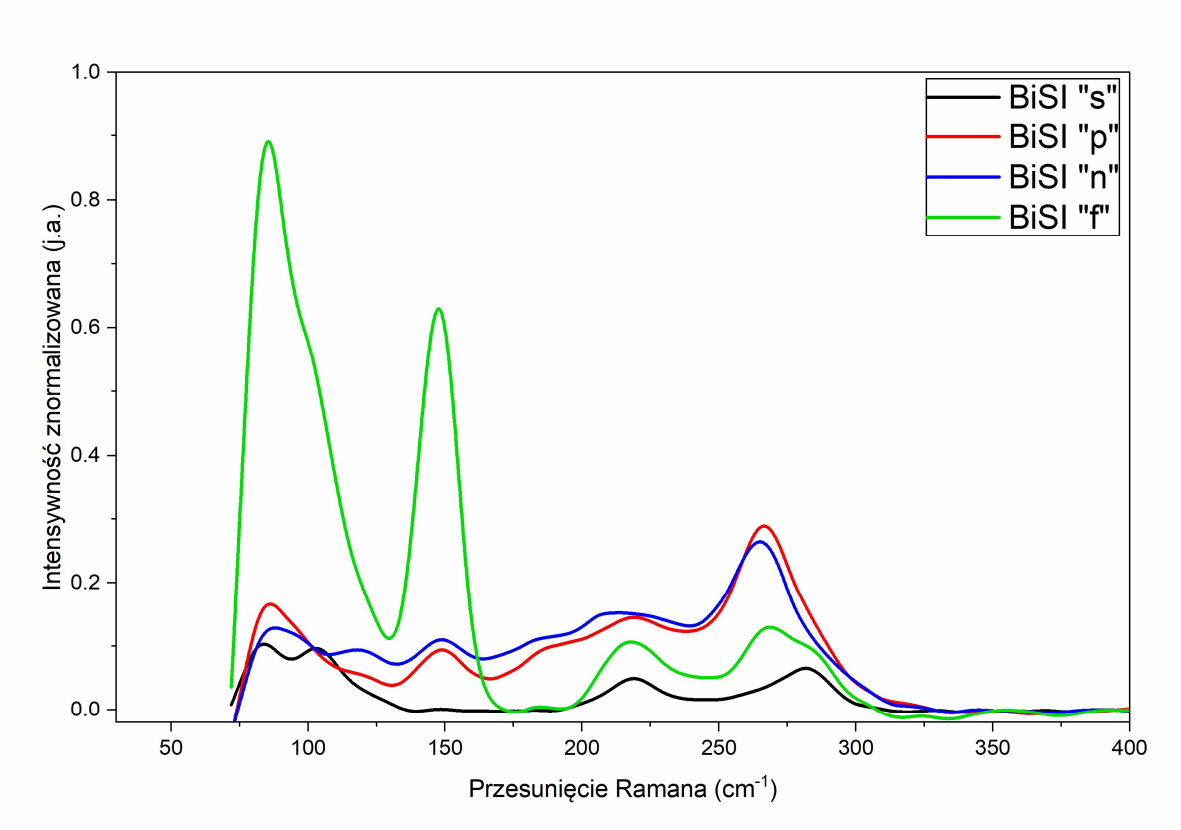
3.1.7. Spektroskopia Ramana

Wyniki pomiarów spektroskopią Ramana przedstawiono na Rysunkach 32-35. Na każdym z rysunków przedstawiono po cztery widma uzyskane dla konkretnego związku chalkohalogenku syntezowanego przy czterech różnych stosunkach molowych prekursorów. Oznaczenia poszczególnych stosunków molowych są takie same jak w poprzednim rozdziale.



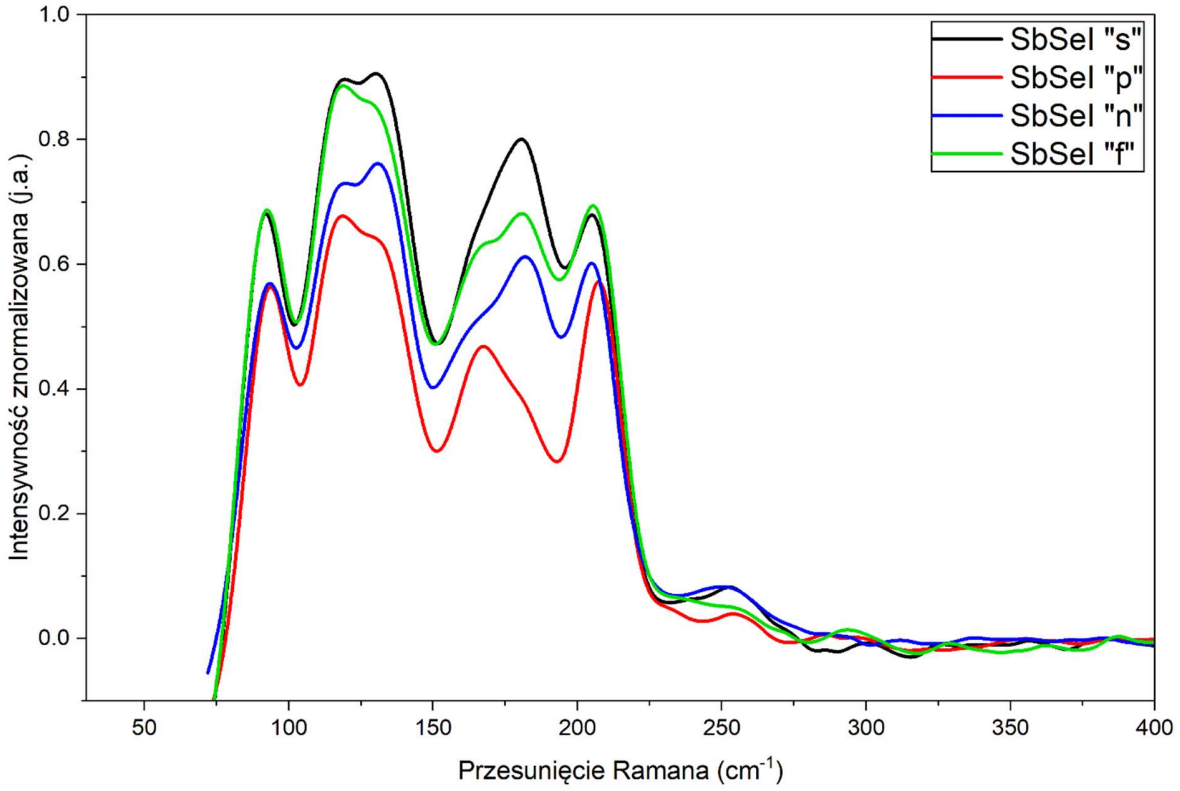
Rys. 32. Widma Ramana dla badanych nanodrutów SbSI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów.

Rysunek 32. przedstawia widma Ramana uzyskane dla czterech próbek nanodrutów SbSI. Można zauważyć, że charakterystyczne piki dla SbSI, występujące dla przesunięć 118 cm^{-1} oraz 151 cm^{-1} [139] są wyraźnie widoczne dla wszystkich badanych próbek. Zaobserwowano jednak różnice w intensywności oraz w szerokości połówkowej zarejestrowanych pików. Próbka SbSI „f" (stosunki molowe 1:0,5:1,5) wykazuje najniższą intensywność i poszerzenie pików, spowodowane najprawdopodobniej wyższym stopniem zdefektowania struktury. Najwyraźniejsze piki otrzymano dla próbek „p" i „n", syntezowanych odpowiednio z nadmiarem prekursorów antymonu i jodu.



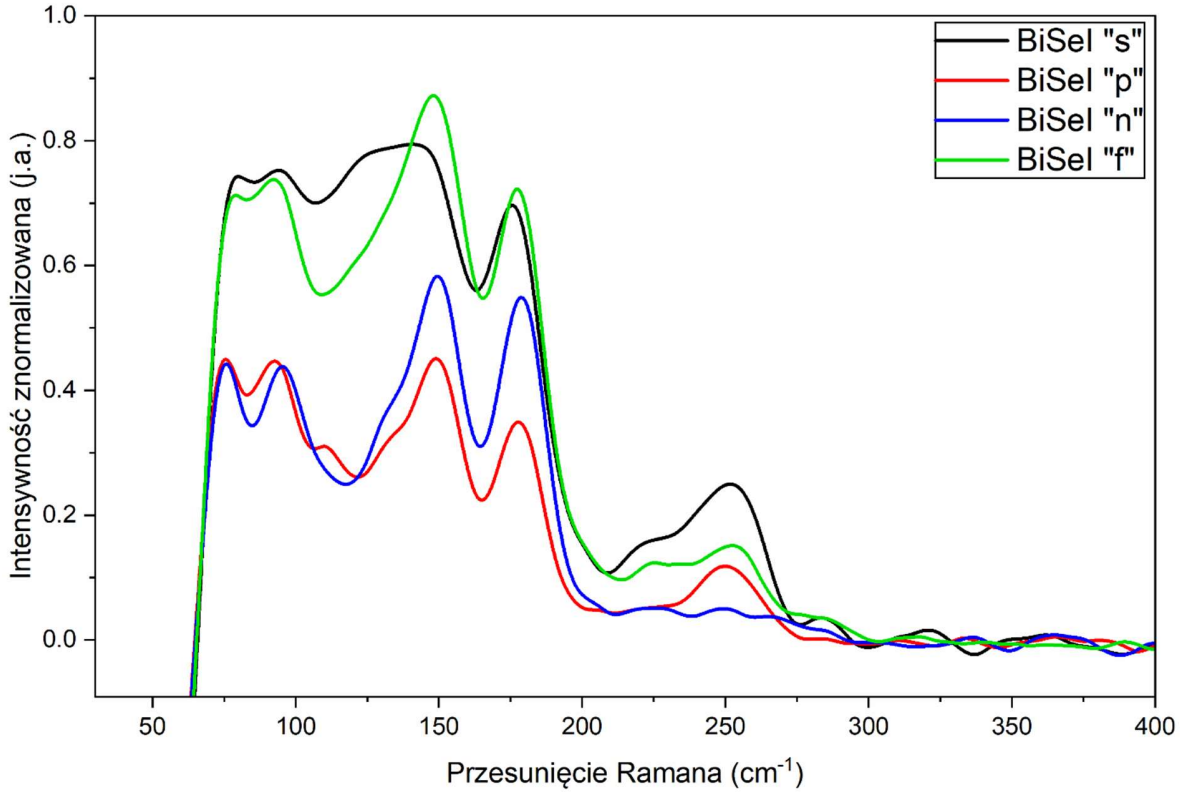
Rys. 33. Widma Ramana dla badanych nanodrutów BiSI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów.

Widma zarejestrowane dla próbek BiSI (Rysunek 33.) różnią się między sobą znacząco. Obecność dwóch intensywnych pików dla próbki BiSI „f” wskazuje najprawdopodobniej na występowanie zanieczyszczenia materiału niepożądaną fazą. Dla próbek BiSI „p” oraz „n” zaobserwowano różnice w położeniu maksimum piku charakterystycznego dla BiSI występującego około 270 cm^{-1} [140], a także w jego szerokości połówkowej.



Rys. 34. Widma Ramana dla badanych nanodrutów SbSeI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów.

Dla wszystkich czterech zbadanych próbek SbSeI zarejestrowano widma o zbliżonym kształcie (Rysunek 34.). Wyraźnie zarysowany jest pik odpowiadający drganiom wiązania Sb-I, widoczny przy przesunięciu 118 cm^{-1}. Różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami SbSeI zaobserwowano w intensywności tego piku , oraz pików występujących ok. 209 cm^{-1}, przypisywanych drganiom wiązań Sb-Se, w przypadku których zarejestrowano też zmiany w szerokości połówkowej i przesunięcia maksimów. Widma zaobserwowane dla SbSeI odpowiadają danym literaturowym [141].



Rys. 35. Widma Ramana dla badanych nanodrutów BiSeI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów.

Widma BiSeI zaprezentowane na Rysunku 35. przedstawiają piki charakterystyczne dla tego związku zarejestrowane dla wszystkich czterech próbek. Widoczne są jednak wyraźnie zauważalne różnice w intensywności i szerokości połówkowej pików odpowiadających zarówno drganiom wiązań Bi-I (75 cm^{-1} i 96 cm^{-1}), jak i Bi-Se (153 cm^{-1} i 182 cm^{-1}) [142]. Wartym uwagi jest również pik widoczny przy przesunięciu 251 cm^{-1}, przypisywany drganiom wiązania Se-Se [143]. Zarejestrowane zmiany tego piku dla badanych próbek mogą zostać powiązane z typem przewodnictwa wyznaczonym w sekcji 3.1.6. Pik ten jest mniej wyraźnie zarysowany dla próbek BiSeI „n” i „f”, dla których stwierdzono elektronowy typ przewodnictwa. Natomiast dla próbek BiSeI „s” i „p”, gdzie zgodnie z analizą M-S występuje przewaga nośników dodatnich, pik pochodzący od wiązania Se-Se jest zarysowany wyraźnie.

Podsumowując, wyniki pomiarów spektroskopią Ramana wskazują na zmiany w stopniu zdefektowania struktury chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ wytwarzanych metodą syntezy sonochemicznej przy zmianach stosunków molowych prekursorów. Zestawienie wyników pomiarów spektroskopią Ramana z wynikami analizy Motta-Schottkyego z poprzedniej sekcji (Rysunki 30 i 31,

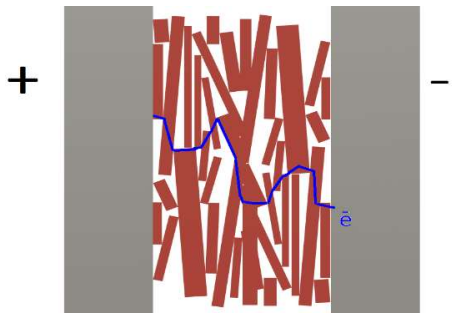
Tabela 9.) pozwala wnioskować, że stosunek molowy prekursorów wykorzystanych podczas syntezy sonochemicznej chalkohalogenku, a tym samym stopień zdefektowania jego struktury, wpływa na jego typ przewodnictwa i koncentrację nośników większościowych. Stanowi to ostateczne potwierdzenie hipotezy dotyczącej wpływu defektów w chalkohalogenkach $A^{15}B^{16}C^{17}$ na ich właściwości półprzewodnikowe, oraz świadczy o możliwości sterowania tymi właściwościami poprzez modyfikację warunków syntezy

3.2. Badania fotoprzewodnictwa

Pierwsza część opisywanych badań fotoprzewodnictwa dotyczy próbek wykonanych na bazie proszków nanodrutów otrzymanych metodą sonochemiczną. Badane nanodruty były syntezowane przy stosunku molowym prekursorów 1:1:1 (próbki „s"). W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki dotyczące homogenicznych układów, wykorzystujących chalkohalogenki otrzymane metodą syntezy sonochemicznej. W dalszej analizie próbki te traktowano jako referencyjne względem układów heterostruktur proszkowych. Następnie przedstawiono wyniki uzyskane dla fotodetektorów wykonanych z warstw chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. W ostatniej części przedstawione zostały wyniki pomiarów próbek heterostruktur na bazie proszków dwóch różnych chalkohalogenków oraz heterostruktury przygotowanej metodą przetwarzania roztworów.

3.2.1. Chalkohalogenki w układzie MSM (metal-półprzewodnik-metal)

Należy podkreślić, że badane w tej sekcji fotodetektory mają charakter układów perkolacyjnych, a nie klasycznych układów półprzewodnikowych, spotykanych w konwencjonalnych fotodetektorach. Schematyczne przedstawienie ścieżki ładunku w układzie perkolacyjnym zamieszczono na Rysunku 36.



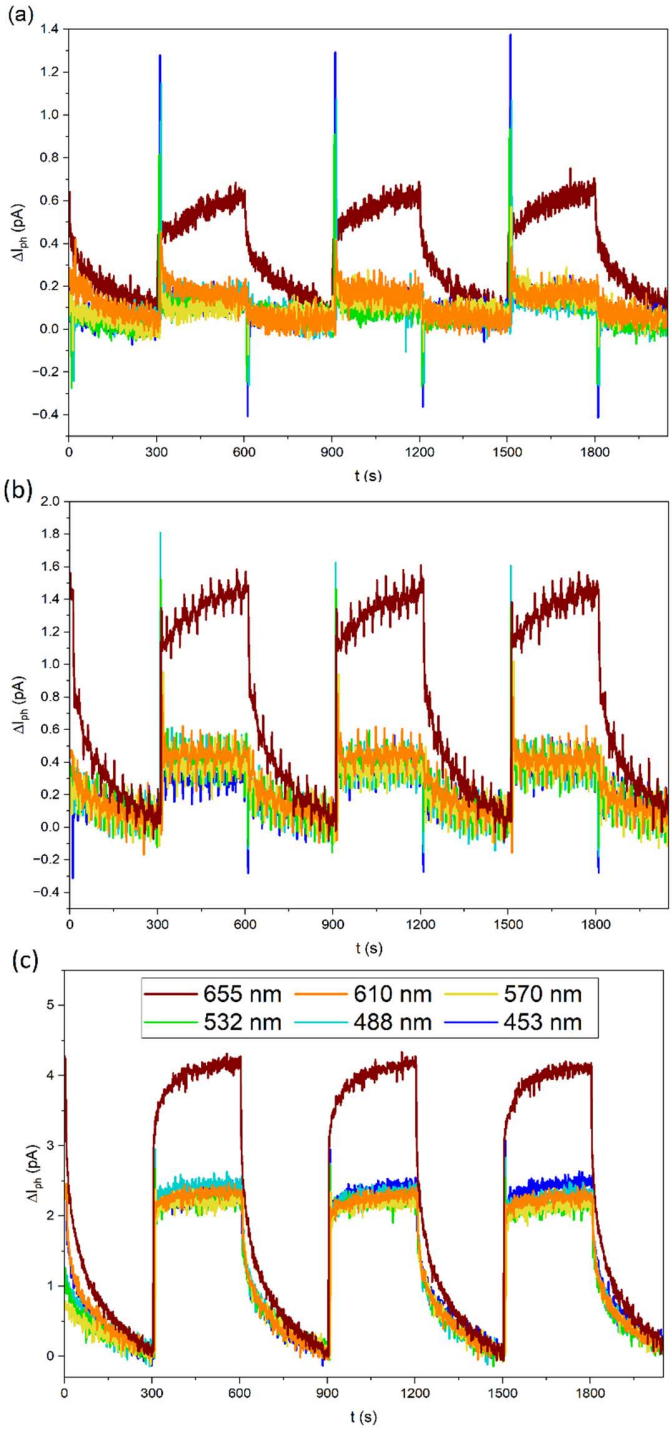
Rys. 36. Schemat przedstawiający perkolację w złączu badanym dla próbek na bazie nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną.

Na Rysunkach 37-42 przedstawiono wyniki badań fotodetektorów w układzie MSM, obejmujące pomiary cyklicznej odpowiedzi fotoprądowej na oświetlanie światłem o różnej długości fali, charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wynikające z nich wartości responsywności. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej, w warunkach niskiej próżni. Dla elementów na bazie nanodrutów SbSI wykonano dodatkowe badania w temperaturach -10 oraz 70°C. Ich celem było zbadanie ewentualnego wpływu fazy ferroelektrycznej, obecnej w temperaturze -10°C, i fazy paraelektrycznej występującej w temperaturze 70°C, na pracę fotodetektora SbSI. Pomiary cyklicznej odpowiedzi fotoprądowej prowadzono oświetlając okresowo badany element przez 300 sekund, a następnie utrzymując go w ciemności przez 300 sekund. Napięcie polaryzujące wykorzystane przy pomiarach dobierane było doświadczalnie; starano się dobrać jego wartość tak, by otrzymać możliwie stabilną odpowiedź fotoprądową. Pomiary odpowiedzi fotoprądowej prowadzono przy napięciach 1 lub 10V. Wartości dla każdej mierzonej próbki podano w podpisach rysunków. Responsywność wyznaczono dzieląc różnicę natężenia prądu elektrycznego przy oświetlaniu i prądu ciemnego (ΔI_{ph}), wyznaczoną z pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych, przez wartość mocy świetlnej dla padającej na próbkę fali (Tabela 4.), według wzoru:

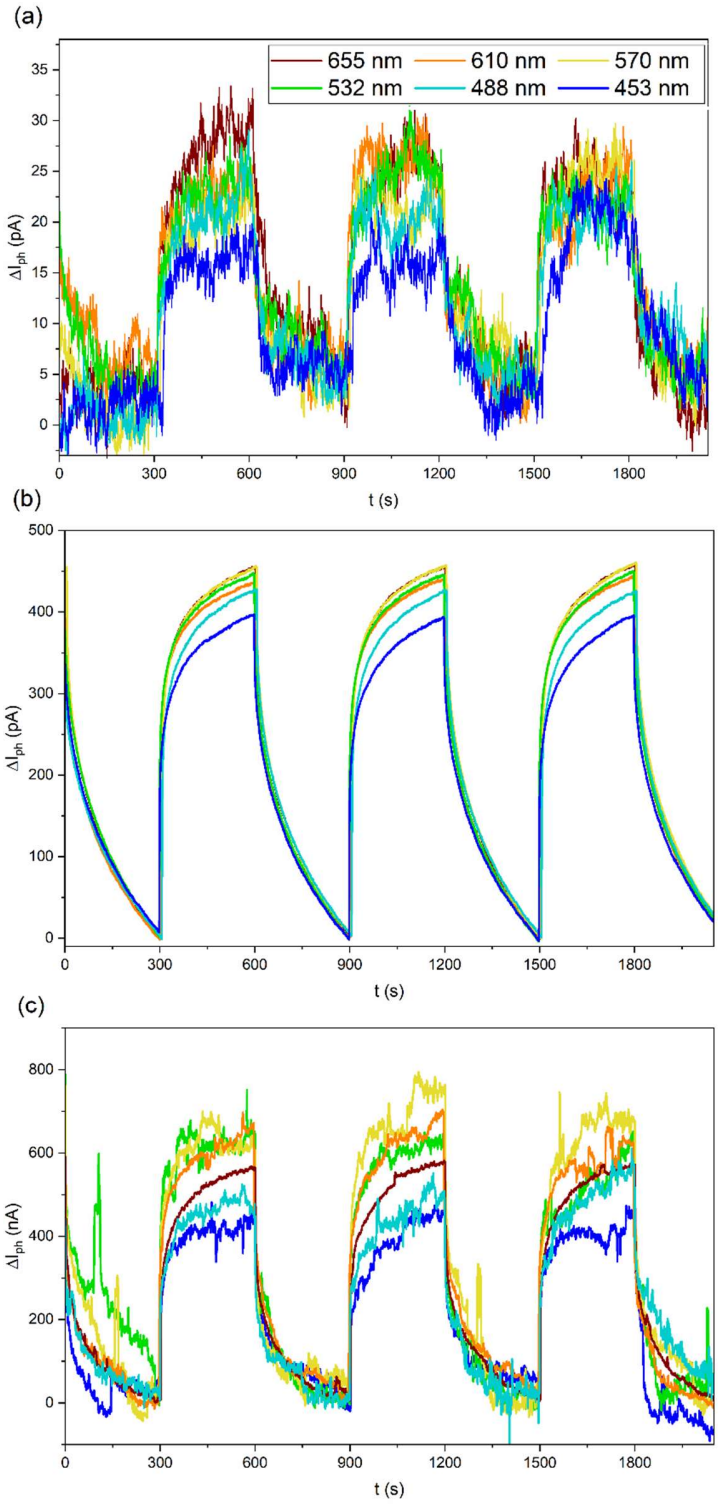
$$\boldsymbol{R} = \frac{I - I_{dark}}{P_{\lambda}} = \frac{\Delta I_{ph}}{P_{\lambda}} \tag{20}$$

gdzie I_{dark} – natężenie prądu ciemnego, I – natężenie prądu przy oświetlaniu próbki, P_{λ} – moc świetlna zależna od długości fali światła.

Dla próbek nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej oraz ich heterostruktur przyjmowano wartości mocy świetlnej z prawej kolumny Tabeli 4. („Moc dostarczona do złącza (dla pomiarów próbek nanodrutów) [μW]”). Dla próbek warstw chalkohalogenków i ich heterostruktury wytworzonych metodą przetwarzania roztworów przyjmowano wartość ze środkowej kolumny Tabeli 4. („Moc świetlna [μW]”).

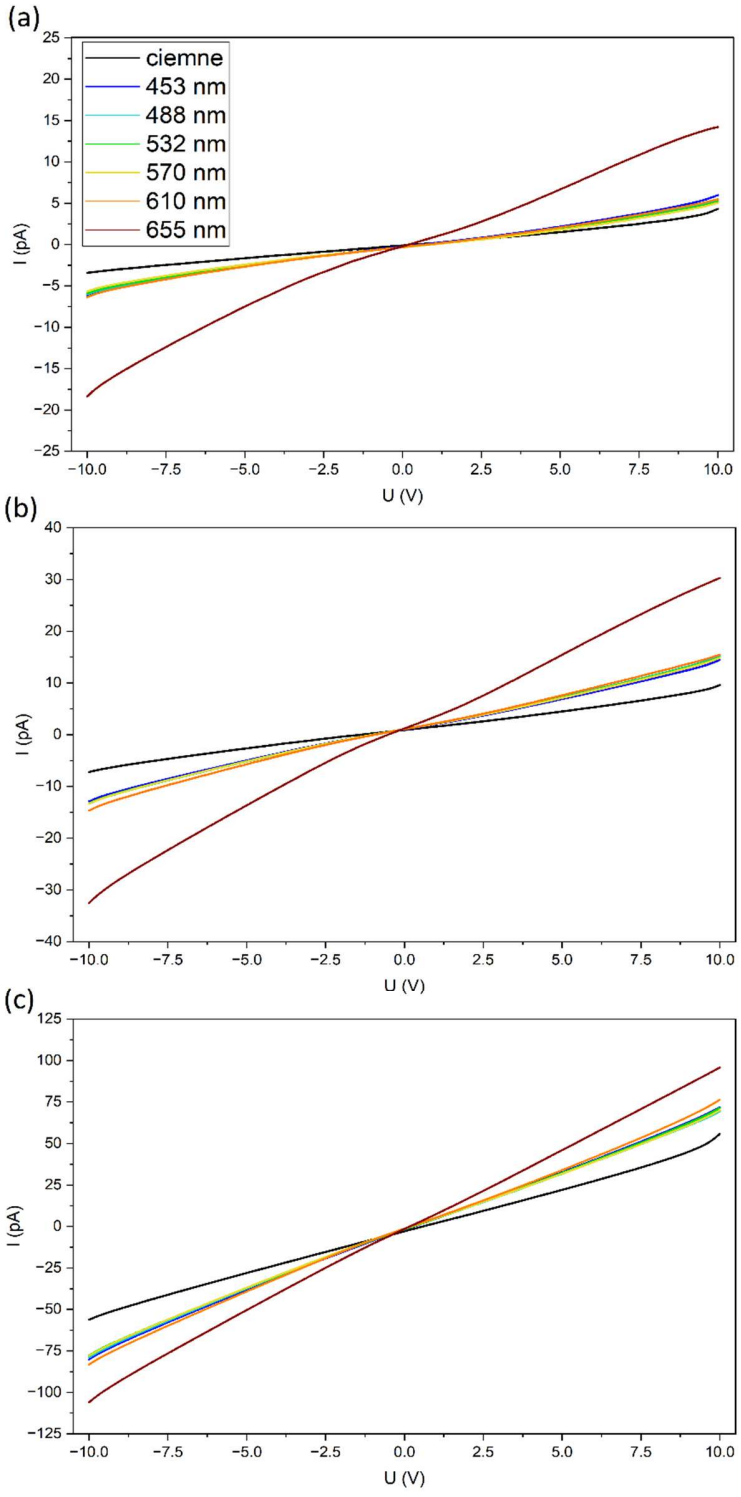


Rys. 37. Zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbek nanodrutów SbSI światłem o różnych długościach fali, zmierzone przy napięciu polaryzującym 1V (a) - w temperaturze -10°C, (b) - w temperaturze pokojowej, (c) - w temperaturze 70°C.

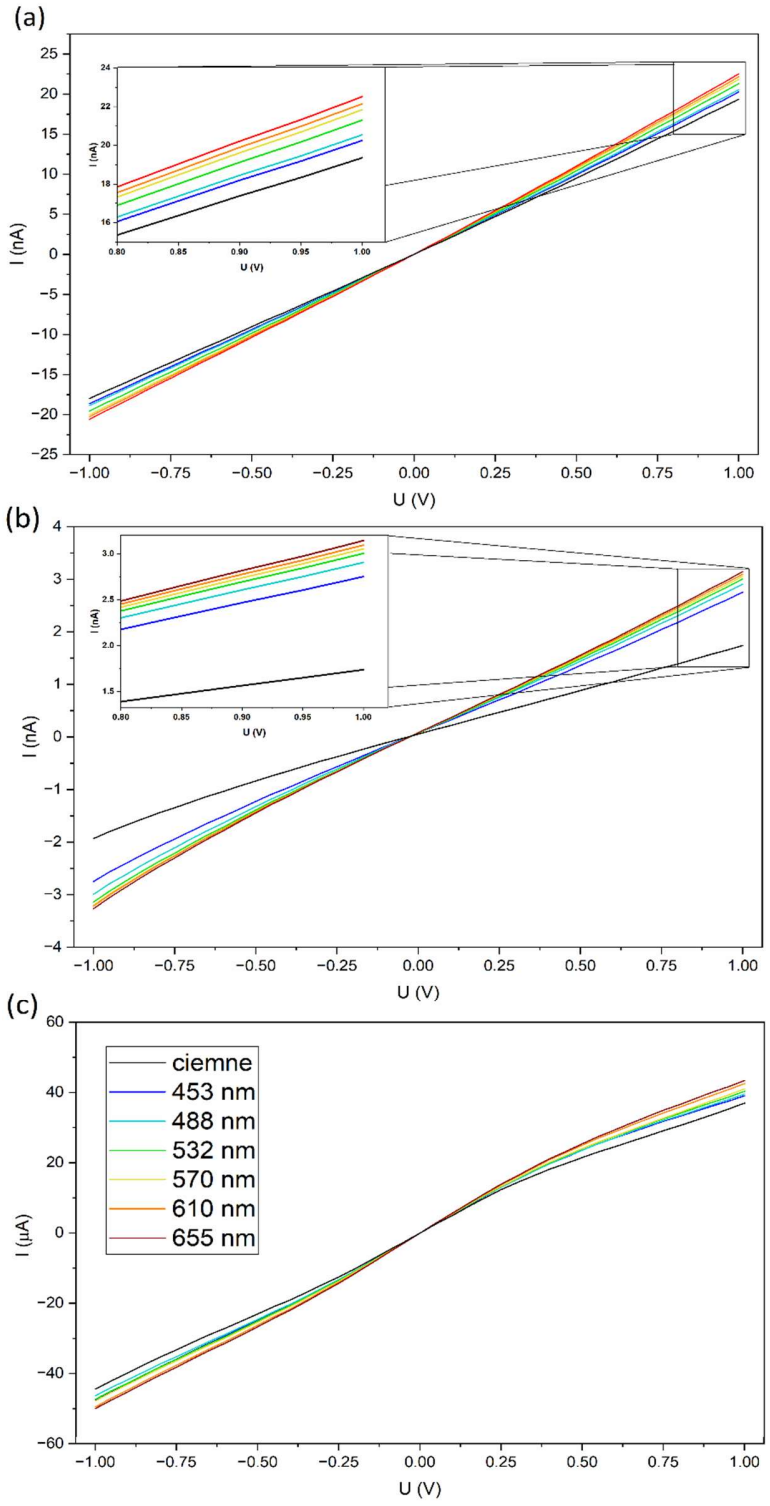


Rys. 38. Zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbek nanodrutów (a) - BiSI, (b) - SbSeI, (c) – BiSeI światłem o różnych długościach fali, zmierzone przy napięciu polaryzującym 1V w temperaturze pokojowej.

Wyniki pomiarów odpowiedzi fotoprądowej elementów wykonanych na bazie nanodrutów chalkohalogenków wytworzonych metodą sonochemiczną zamieszczono na Rysunkach 37. i 38. Rysunek 37. przedstawia wyniki uzyskane dla próbki SbSI w trzech różnych temperaturach. Poszczególne wykresy odpowiadają pomiarom w fazie ferroelektrycznej (Rysunek 37a), w temperaturze otoczenia, bliskiej temperaturze przejścia fazowego SbSI (Rysunek 37b), oraz w fazie paraelektrycznej (Rysunek 37c). W przypadku SbSI wyraźnie odznacza się preferencyjna dla uzyskania wyższych wartości odpowiedzi fotoprądowej długość fali 655 nm. Zmiana natężenia prądu zarejestrowana dla SbSI obejmowała zakres pojedynczych pA we wszystkich trzech temperaturach. Dla światła o długości fali 655 nm odpowiedź fotoprądowa SbSI osiągała co najmniej dwukrotnie wyższą wartość niż w przypadku pozostałych zastosowanych długości fal, niezależnie od warunków temperaturowych. Odpowiedź fotoprądowa SbSI jest niemal taka sama dla całego pozostałego zakresu długości fal. Uwagę zwraca również przebieg zarejestrowanych odpowiedzi fotoprądowych. W obecności fazy ferroelektrycznej (Rysunek 37a) ma miejsce wyraźny skok natężenia prądu w chwili rozpoczęcia oświetlania próbki, po którym następuje szybki spadek do niższej wartości, a następnie wolniejszy wzrost sygnału. Po przysłonięciu źródła światła obserwuje się analogiczną, symetrycznej odpowiedź o przeciwnym kierunku. W warunkach otoczenia (Rysunek 37b) SbSI wykazuje wyższe wartości odpowiedzi fotoprądowej oraz stabilniejszy przebieg sygnału. Nadal pojawiają się skoki natężenia prądu w chwili włączenia i wyłączenia oświetlania, stanowią one jednak znacznie mniejszą część rejestrowanej odpowiedzi. SbSI w fazie paraelektrycznej (Rysunek 37c) nie wykazuje gwałtownych skoków natężenia prądu w chwili oświetlenia. Zamiast tego fotoprąd narasta i maleje w sposób monotoniczny. Na podstawie omawianych wyników można powiązać charakter przebiegu z fazą krystaliczną SbSI. W obecności fazy ferroelektrycznej obserwowany nagły wzrost i spadek natężenia prądu mogą być związane z wygenerowaniem nadmiarowych nośników ładunku, które ulegają stosunkowo szybkiej rekombinacji. Przyczyną tego zjawiska może być ograniczanie ruchliwości nośników przez granice domen ferroelektrycznych obecnych w SbSI. Wyniki pomiarów dla BiSI, SbSeI i BiSeI, zamieszczone odpowiednio na Rysunkach 38a, 38b i 38c, znacząco różnią się między sobą wartością odpowiedzi fotoprądowej, przy zachowaniu zbliżonego przebiegu sygnału. Odnotować można zbliżone wartości odpowiedzi dla wszystkich zastosowanych długości fal, przy nieznacznie niższej czułości na światło o długości 453 nm. Spośród wszystkich badanych chalkohalogenków BiSeI wykazuje najwyższe wartości odpowiedzi fotoprądowej, rzędu setek nA (Rysunek 38c). Najniższe wartości odpowiedzi fotoprądowej spośród materiałów zestawionych na Rysunku 38. uzyskano natomiast dla BiSI, którego maksymalna wartość ΔI_{ph} wynosiła około 30 pA.

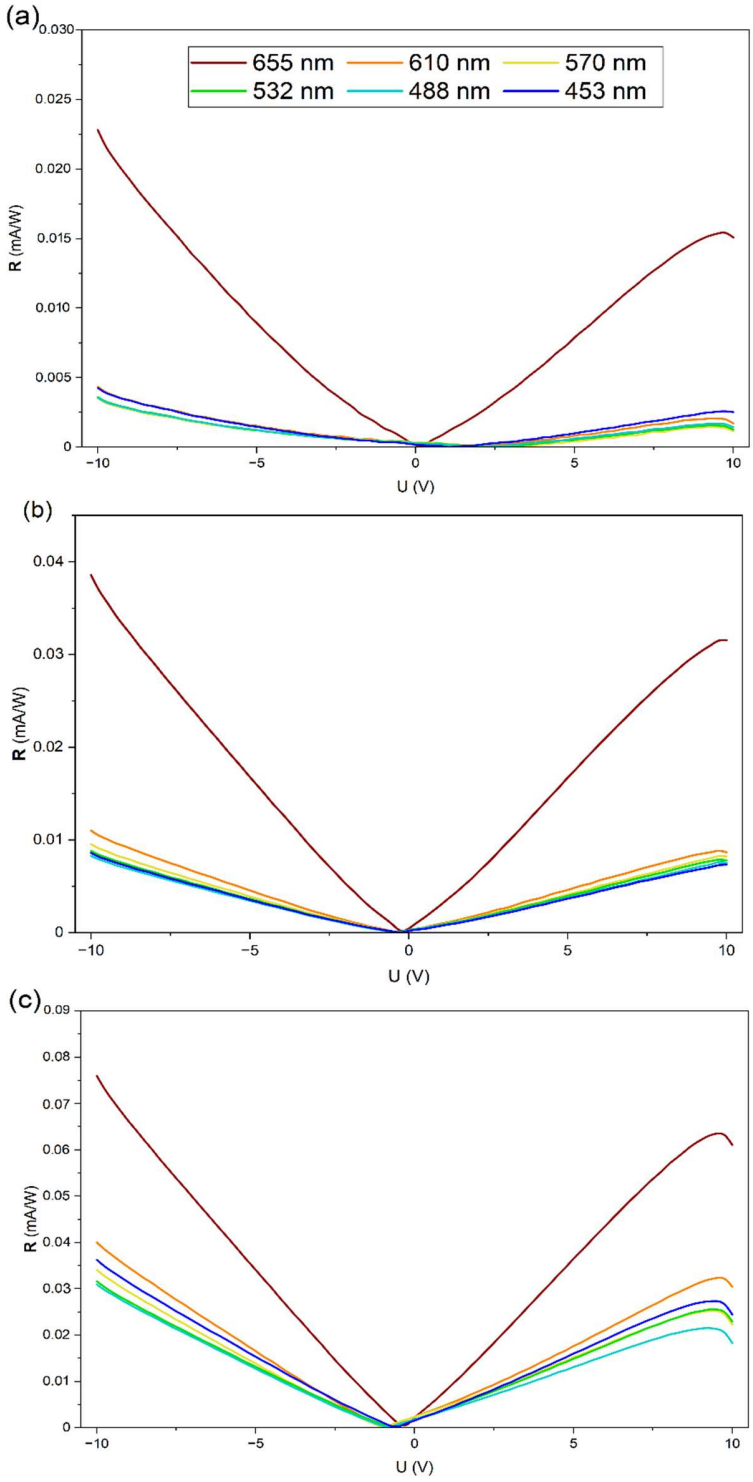


Rys. 39. Charakterystyki prądowo-napięciowe próbki nanodrutów SbSI wytworzonych metodą sonochemiczną, zmierzone przy oświetlaniu światłem o różnych długościach fali: (a) - w temperaturze -10°C, (b) - w temperaturze pokojowej, (c) - w temperaturze 70°C.

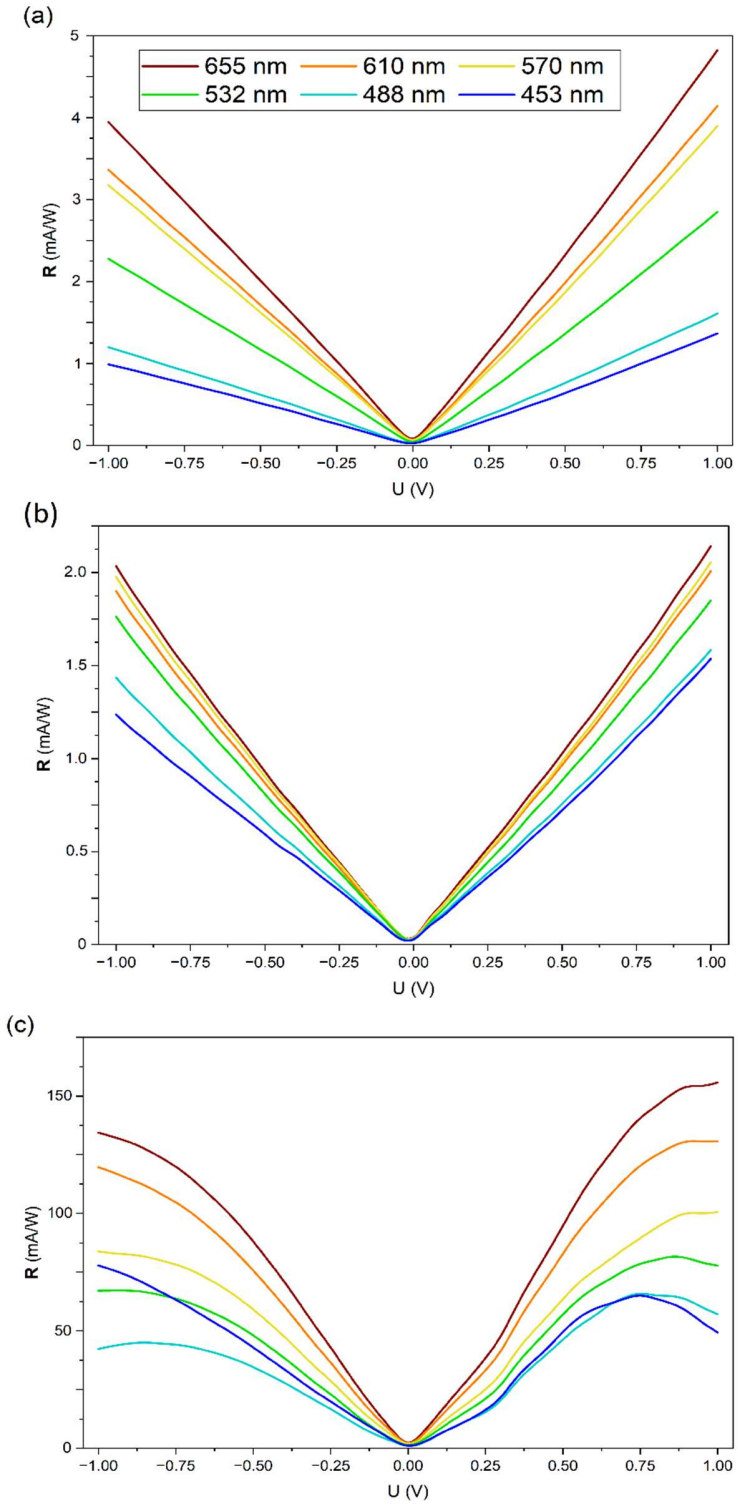


Rys. 40. Charakterystyki prądowo-napięciowe próbek nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną, zmierzone w temperaturze pokojowej przy oświetlaniu światłem o różnych długościach fali: (a) - BiSI, (b) - SbSeI, (c) - BiSeI.

Charakterystyki prądowo-napięciowe oświetlanych i nieoświetlanych próbek nanodrutów chalkohalogenków przedstawiono na Rysunkach 39. i 40. Wyniki uzyskane dla próbki SbSI (Rysunek 39.) są zbliżone do symetrycznych względem punktu U = 0, z niewielkim odstępstwem dla pomiaru przy zastosowaniu światła o długości fali 655 nm. Zależność taka jest widoczna dla wszystkich trzech temperatur, w których prowadzono pomiary. Charakterystyki prądowo-napięciowe SbSI mają charakter nieliniowy, oczekiwany dla materiału półprzewodnikowego. Oświetlenie próbki SbSI światłem o długości fali 655 nm prowadzi do większej zmiany natężenia prądu przy polaryzacji ujemnej. Różnice w czułości SbSI na światło o długości fali 655 nm, odnotowane w pomiarach cyklicznego oświetlania (Rysunek 37), widoczne są wyraźnie na charakterystykach prądowo-napięciowych. Zależności uzyskane dla BiSI oraz SbSeI, przedstawione na Rysunkach 40a i 40b, są liniowe i symetryczne względem punktu U = 0. Liniowy charakter przebiegów zarejestrowanych dla BiSI i SbSeI wynika ze specyfiki sieci perkolacyjnej tworzonej przez nanodruty chalkohalogenków w badanych próbkach. Wymiary i połączenia pomiędzy nanodrutami tworzącymi sieć perkolacyjną przekładają się bezpośrednio na otrzymane wyniki. BiSI cechuje się najmniejszymi nanodrutami spośród badanych chalkohalogenków (sekcja 3.1.2.). Ich niewielkie wymiary wymuszają przejście nośnika ładunku przez dużą liczbę barier potencjału, powodując wzrost rezystancji próbki i zmniejszając wpływ właściwości samego materiału na fotodetektor, w porównaniu z hipotetycznym elementem opartym na monokrysztale. Próbka SbSeI (Rysunek 40b) wykazuje największą względną odpowiedź fotoprądową (procentową zmianę natężenia prądu pod wpływem oświetlenia). Na tle pozostałych chalkohalogenków wyróżnia się BiSeI (Rysunek 40c.), w przypadku którego natężenie prądu zmierzone na zakresie -1 do 1V wynosiło dziesiątki μA, czyli odpowiednio o trzy i cztery rzędy wielkości więcej niż dla BiSI i SbSeI. Dodatkowo, w przypadku BiSeI pojawia się niewielka asymetria zależności I(U). Próbka ta osiąga wartości natężenia prądu między 30 a 40 μA dla dodatniej polaryzacji, oraz między -40 a -50 μA dla polaryzacji ujemnej.



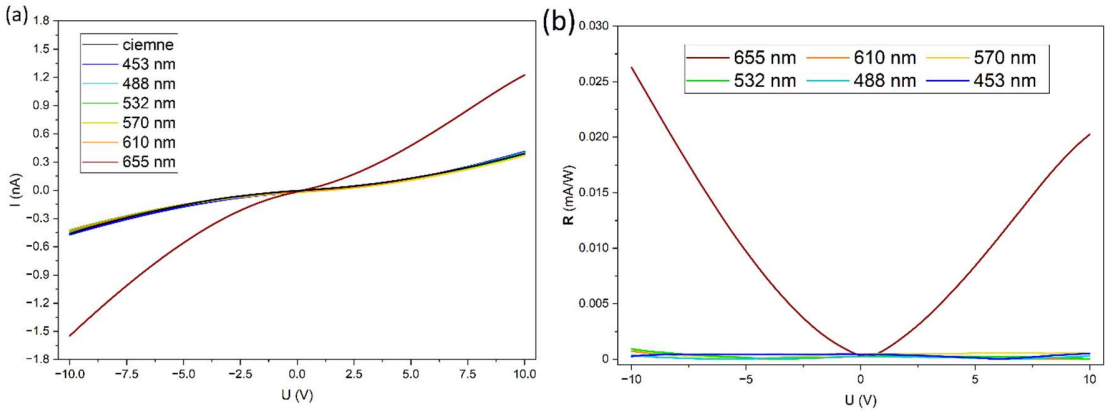
Rys. 41. Zależności responsywności od napięcia polaryzującego dla próbek nanodrutów SbSI wytworzonych metodą sonochemiczną oświetlonych światłem o różnych długościach fali (a) w temperaturze -10°C, (b) – w temperaturze pokojowej, (c) – w temperaturze 70°C.



Rys. 42. Zależności responsywności od napięcia polaryzującego próbek nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną oświetlonych światłem o różnych długościach fali: (a) - BiSI, (b) - SbSeI, (c) - BiSeI.

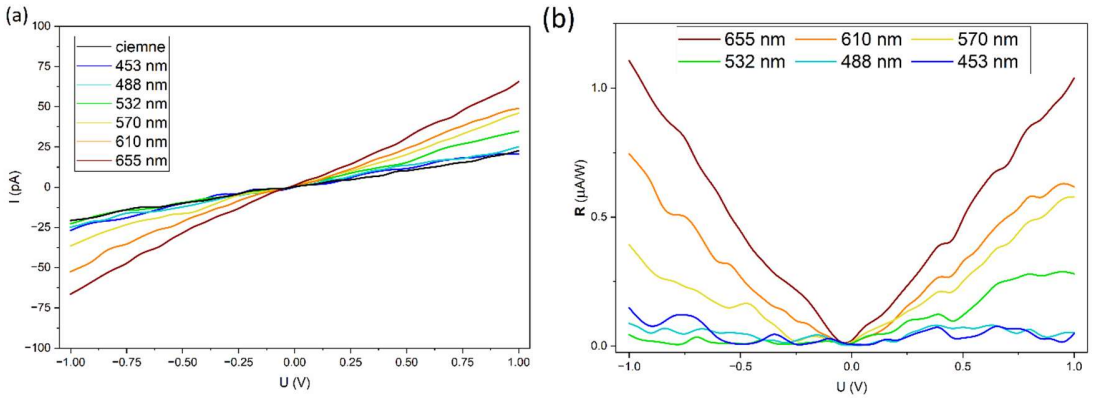
Wyznaczone wartości responsywności dla próbek nanodrutów chalkohalogenków wytworzonych metodą sonochemiczną przedstawiono na Rysunkach 41. i 42. Responsywności otrzymane dla próbki SbSI (Rysunek 41) osiągają wartość do kilkudziesięciu μA/W we wszystkich trzech temperaturach, w których prowadzono pomiary. Najbardziej wyraźną różnicą pomiędzy wynikami otrzymanymi poszczególnych temperaturach jest wzrost responsywności na długości fal innych niż 655 nm. Wyniki zamieszczone na Rysunku 41a przedstawiają niemal pomijalną responsywność przy oświetlaniu światłem z zakresu długości fal od 453 do 610 nm. Jej wartość wynosi około 5 μA/W dla najwyższych zastosowanych napięć polaryzujących. W fazie ferroelektrycznej SbSI osiąga responsywność 22 μA/W dla napięcia polaryzującego -10V oraz 15 μA/W dla napięcia polaryzującego 10V. Wraz ze wzrostem temperatury obserwowany jest wzrost symetrii wartości responsywności wyznaczonych dla polaryzacji dodatniej i ujemnej. Przy pomiarach prowadzonych w warunkach otoczenia (Rysunek 41b) próbka SbSI wykazywała maksymalne responsywności na poziomie od 30 do 40 μA/W podczas oświetlania światłem o długości fali 655 nm oraz 10 μA/W dla pozostałych zastosowanych długości fal. Najwyższe wartości responsywności SbSI wykazywało w fazie paraelektrycznej (Rysunek 41c). Dla napięcia polaryzującego -10V wynosiły one: 76 μA/W dla długości fali 655 nm, 40 μA/W dla 610 nm, 34 μA/W dla 570 nm, 32 μA/W dla 532 nm, 31 μA/W dla 488 nm oraz 37 μA/W dla 453 nm. Wyniki responsywności dla próbek na bazie nanodrutów BiSI, SbSeI i BiSeI wytworzonych metodą sonochemiczną przedstawiono na Rysunku 42. Responsywności wyznaczone dla próbek BiSI i SbSeI, przedstawione na Rysunkach 42a i 42b, mają zbliżone wartości, w zakresie do 5 mA/W w przypadku BiSI, oraz do około 2 mA/W w przypadku SbSeI. Dla obu tych próbek odnotować można liniową zależność responsywności od wartości bezwzględnej napięcia polaryzującego. Można zauważyć także zależność responsywności od długości fali światła oświetlającego próbkę, gdzie wartość responsywności rośnie wraz z oświetlaniem próbki światłem o większej długości fali. Responsywność próbki BiSeI wytworzonego metodą syntezy sonochemicznej (Rysunek 42c) osiąga rekordowe wartości pośród badanych układów. Próbka BiSeI wykazała responsywność o wartości 155 mA/W przy napięciu polaryzującym 1V i oświetlaniu światłem o długości fali 655 nm. Należy jednak zwrócić uwagę, że zależność responsywności BiSeI jest nieliniowa względem przyłożonego napięcia polaryzującego. Obecne są również anomalie: zależność responsywności od napięcia polaryzującego dla oświetlania światłem o długości fali 453 nm wyraźnie odstaje od pozostałych danych.

Na Rysunkach 43-46 przedstawiono wyniki pomiarów fotoprądowych dla warstw wytworzonych metodą przetwarzania roztworów . Próbki warstw tiohalogenków SbSI i BiSI, wykazywały się wysoką niestabilnością w przedziałach czasu stosowanych podczas pomiarów odpowiedzi fotoprądowej. Możliwy był więc wyłącznie pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych przy wydłużonym czasie stabilizacji i na ich podstawie wyznaczono responsywności próbek.



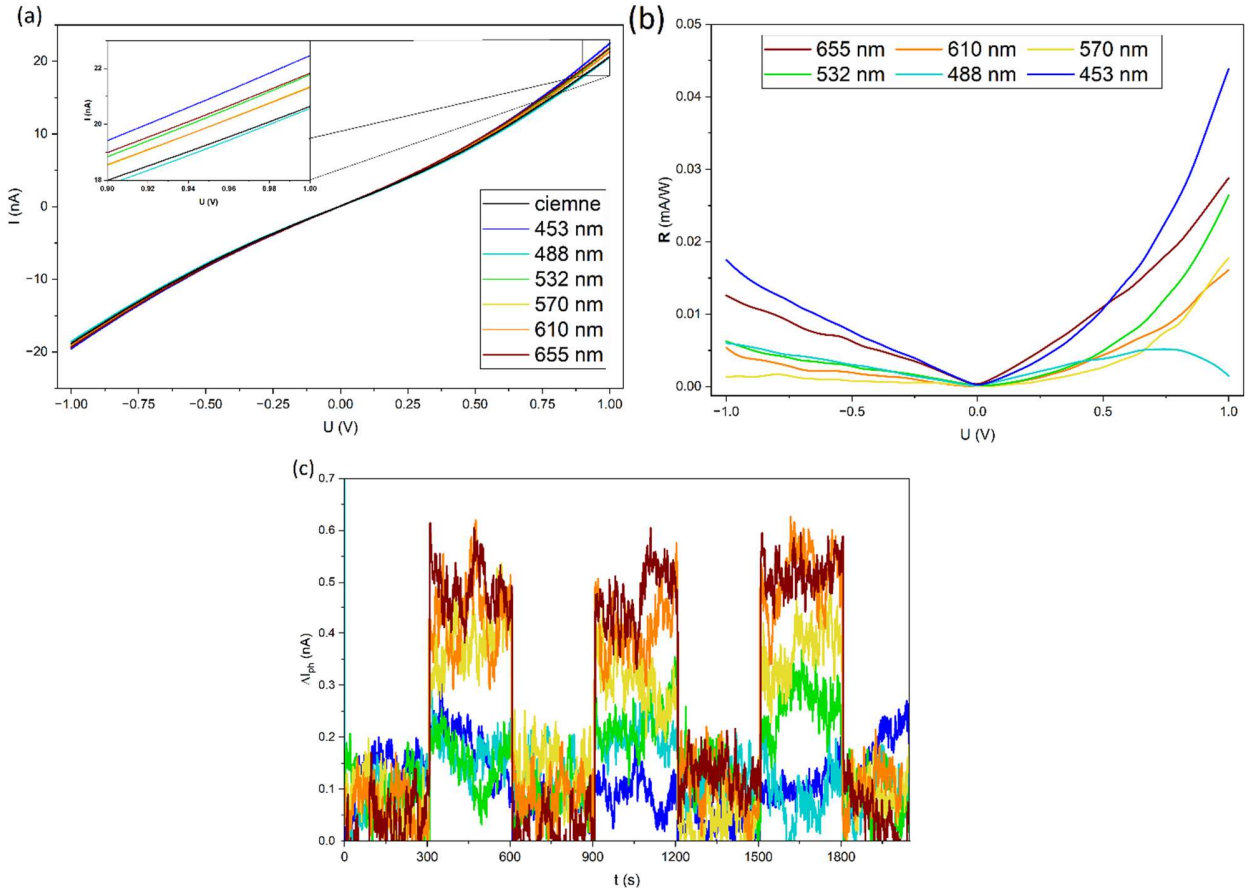
Rys. 43. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki SbSI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego.

Charakterystyka prądowo-napięciowa zmierzona dla SbSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów przedstawiona została na Rysunku 43a. Wykazuje ona nieliniowy przebieg oraz asymetrię bezwzględnych wartości natężenia prądu, które są większe dla polaryzacji ujemnej. Próbka na bazie SbSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów wykazuje wyraźną odpowiedź fotoprądową tylko dla światła o długości fali 655 nm. Wyznaczona dla niej responsywność wynosi 27 μA/W oraz 20,4 μA/W dla najwyższych zastosowanych napięć polaryzujących (Rysunek 43b). Wnioskowanie o odpowiedzi fotoprądowej na pozostałe długości fal dla próbki SbSI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów jest obarczone znaczną niepewnością.



Rys. 44. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki BiSI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego.

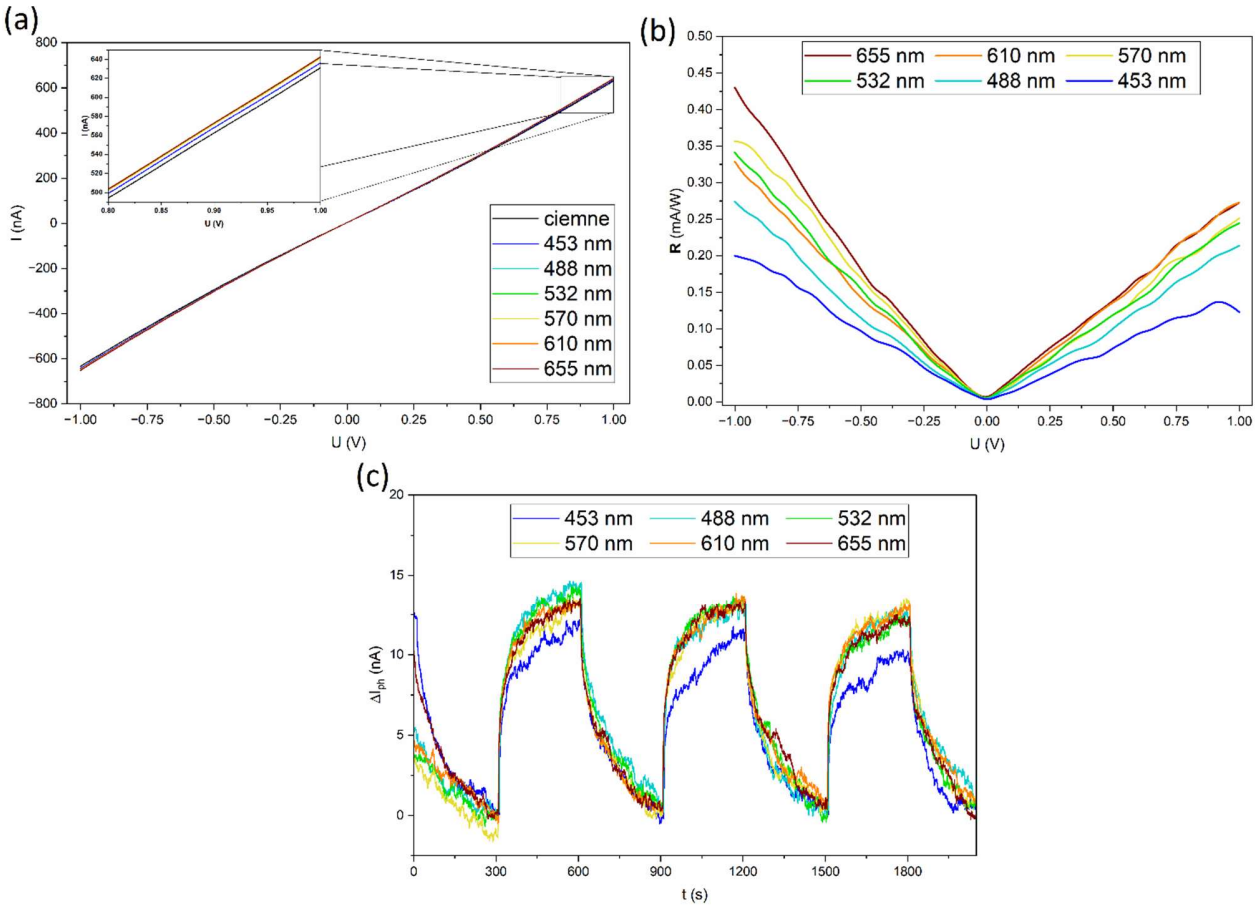
Wyniki pomiarów charakterystyki prądowo-napięciowej BiSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów, widoczne na Rysunku 44a, ukazują liniowy przebieg zależności I(U), symetryczny względem punktu U = 0. Zaobserwowano wyraźne różnice w natężeniu prądu mierzonym dla próbki nieoświetlonej i oświetlanej. Widoczne są także znaczne różnice wartości natężenia prądu mierzonych przy oświetlaniu światłem o różnych długościach fal. Pomimo wyraźnej odpowiedzi na oświetlanie próbki, niska wartość responsywności (Rysunek 44b) dla całego badanego zakresu długości fal światła wskazuje na niski potencjał aplikacyjny fotodetektora M-S-M opartego na BiSI wytworzonym metodą przetwarzania roztworów.



Rys. 45. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki SbSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzone przy napięciu polaryzującym 1V.

Wyniki pomiarów charakterystyki prądowo-napięciowej próbki SbSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów przedstawiono na Rysunku 45a. Zarejestrowana charakterystyka ma charakter nieliniowy, symetryczny względem punktu U = 0. Jej zmiany pod wpływem oświetlania są niewielkie i nie wykazują jednoznacznej zależności od długości fali światła, co obrazuje powiększony fragment wykresu na Rysunku 45a. Wyznaczona responsywność próbki SbSeI (Rysunek 45b) odzwierciedla cechy charakterystyki prądowo-napięciowej, na podstawie której została wyznaczona. Wynikiem tego jest zakres wartości responsywności od 0 do około 45 μA/W, niewykazujący jednoznacznej zależności od długości fali światła oświetlającego próbkę. Odpowiedź fotoprądowa próbki SbSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów (Rysunek 45c) charakteryzuje się skokową zmianą natężenia prądu po włączeniu i wyłączeniu

oświetlenia, po której w krótkim czasie następuje stabilizacja na nowym poziomie, bez wyraźnej tendencji do dalszego wzrostu lub spadku. W przeciwieństwie do charakterystyk prądowo-napięciowych, tu wyraźny jest wpływ długości fali światła oświetlającego próbkę na wartość zmiany natężenia prądu. Dla fal o długości 655 nm i 610 nm wartość ΔI_{ph} wynosi od 0,4 do 0,5 nA. Dla fal o długości 453 nm, 488 nm i 532 nm wartość ta jest ponad dwukrotnie mniejsza i mieści się w przedziale od 0,1 do 0,2 nA. Odpowiedź fotoprądowa na światło o długości 570 nm przyjmuje wartości między 0,3 a 0,4 nA.



Rys. 46. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzone przy napięciu polaryzującym 1V.

Wyniki pomiarów dla próbki BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów przedstawione na Rysunku 46. wykazują podobieństwa do wyników zaprezentowanych dla próbki BiSeI wytworzonej metodą syntezy sonochemicznej (Rysunki 38c, 40c i 42c). Podobnie jak w przypadku chalkohalogenków wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej, BiSeI wytworzone metodą przetwarzania roztworów cechuje się najniższą rezystancją w obrębie grupy chalkohalogenków wytworzonych tą metodą. Charakterystyka prądowo-napięciowa przedstawiona na Rysunku 46a ma charakter liniowy, symetryczny. Zarejestrowane dla BiSeI zmiany natężenia prądu przy oświetlaniu są niewielkie. Zależność responsywności od napięcia polaryzującego (Rysunek 46b) wykazuje jednak różnice w odpowiedzi próbki w zależności od długości fali padającego na nią światła. Wartości responsywności są jednak niewielkie w zestawieniu z wynikami dla próbki BiSeI wytworzonej metodą syntezy sonochemicznej (Rysunek 42c). Maksymalną wartość responsywności dla BiSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów wyznaczono dla napięcia polaryzującego -1V, dla którego osiągnęła ona najwyższą wartość 428 μA/W przy oświetleniu światłem o długości fali 655 nm. Najniższą wartość responsywności odnotowano natomiast dla światła o długości fali 453 nm ; wyniosła ona 195 μA/W przy napięciu polaryzującym -1V.

Wyznaczone na podstawie przeprowadzonych pomiarów fotodetektorów w układzie M-S-M wartości czasu narastania τ_{rise}, czasu zaniku τ_{fall}, oraz maksymalnych responsywności $\mathbf{R}_{655nm}$, $\mathbf{R}_{532nm}$, $\mathbf{R}_{453nm}$, w temperaturze pokojowej dla długości fal 655 nm, 532 nm, 453 nm zestawiono w Tabeli 10. Czasów narastania i zaniku nie określano dla próbek SbSI i BiSI wytwarzanych metodą przetwarzania roztworów, ze względu na brak możliwości uzyskania wiarygodnego pomiaru odpowiedzi fotoprądowej w funkcji czasu. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej obecność zanieczyszczeń po procesie wytwarzania. W pozostałych przypadkach wyznaczano je na podstawie dopasowania funkcji wykładniczej do zakresów przebiegu odpowiadających narastaniu i zanikowi sygnału fotoprądowego podczas oświetlanie światłem o długości fali 655 nm. Długość tę wybrano ze względu na stabilność sygnału, osiąganą przy tej długości fali światła dla wszystkich badanych próbek.

Tabela 10. Zestawienie parametrów wyznaczonych dla fotodetektorów w układzie M-S-M na bazie nanoproszków chalkohalogenków wytworzonych metodą sonochemiczną oraz chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów.

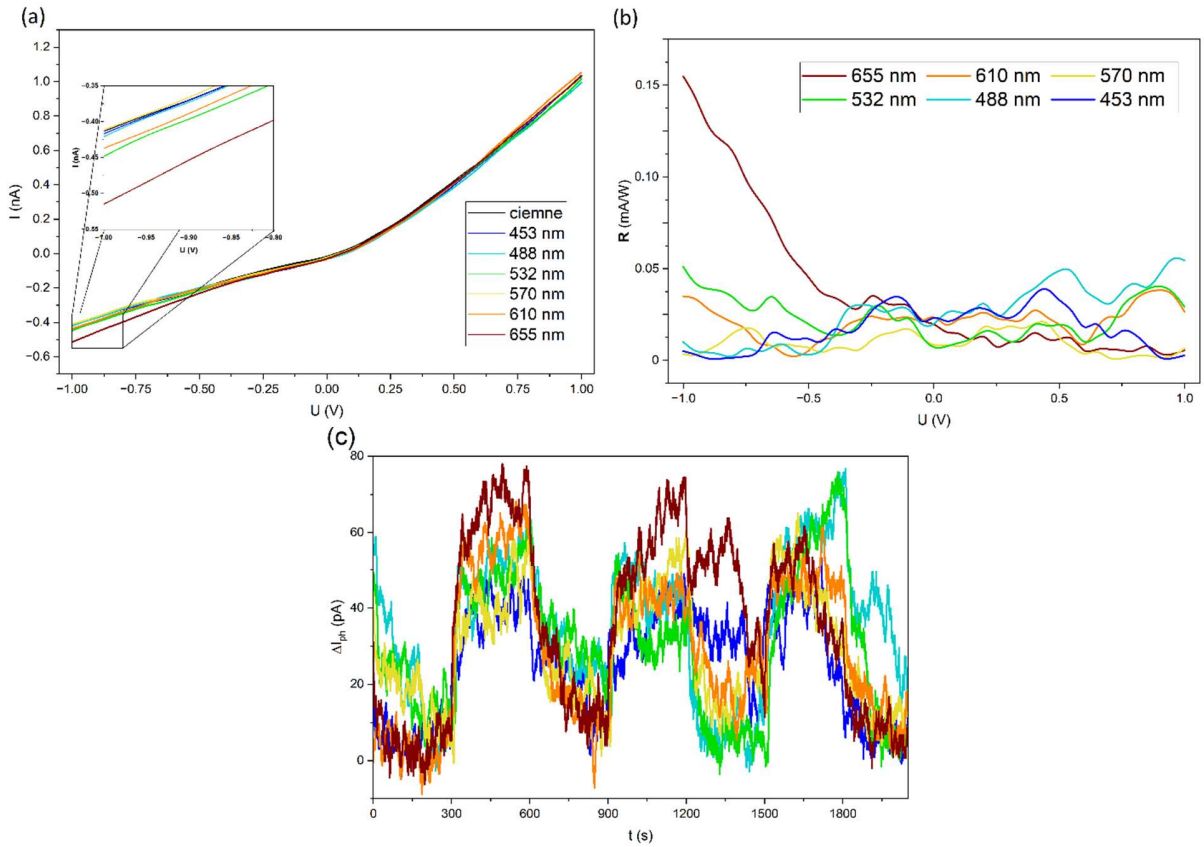
Parametr	**Metoda syntezy sonochemicznej**				**Metoda przetwarzania roztworów**			
[jednostka]	**SbSI**	**BiSI**	**SbSeI**	**BiSeI**	**SbSI**	**BiSI**	**SbSeI**	**BiSeI**
τ_{rise} [s]	14,80(10)	41,20(20)	33,90(20)	51,30(40)	-	-	6,360(70)	39,90(10)
τ_{fall} [s]	54,80(20)	43,10(20)	106,00(30)	55,20(30)	-	-	7,970(70)	90,20(30)
$\mathbf{R}_{655nm}$ [mA/W]	390(20) $\cdot 10^{-3}$	4,82(34)	2,25(14)	155,2(78)	27,1(19) $\cdot 10^{-3}$	1,124(83) $\cdot 10^{-3}$	29,0(19) $\cdot 10^{-3}$	428(25) $\cdot 10^{-3}$
$\mathbf{R}_{532nm}$ [mA/W]	3,11(22) $\cdot 10^{-3}$	2,84(17)	1,855(93)	81,6(49)	0,950(48) $\cdot 10^{-3}$	0,270(16) $\cdot 10^{-3}$	26,2(13) $\cdot 10^{-3}$	342(21) $\cdot 10^{-3}$
$\mathbf{R}_{453nm}$ [mA/W]	4,40(26) $\cdot 10^{-3}$	1,372(69)	1,53(11)	78,2(55)	0,511(31) $\cdot 10^{-3}$	0,186(10) $\cdot 10^{-3}$	44,1(37) $\cdot 10^{-3}$	195(14) $\cdot 10^{-3}$

Parametry opisujące właściwości fotodetektorów wyznaczone dla układów M-S-M wykorzystujących chalkohalogenki wytworzone metodą syntezy sonochemicznej oraz metodą przetwarzania roztworów obejmują szeroki zakres wartości. Czasy narastania i zaniku sygnału odpowiedzi fotoprądowej wyznaczone dla próbek wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej są wyraźnie dłuższe od wartości wyznaczonych dla odpowiadających im próbek wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. Wynika to z wpływu sieci perkolacyjnej nanodrutów, w której liczne bariery potencjału i defekty zwiększają rezystancję próbki, wydłużają drogę nośników ładunku między elektrodami oraz sprzyjają ich pułapkowaniu. Mimo to, na podstawie otrzymanych danych nie jest możliwe jednoznaczne powiązanie wymiarów nanodrutów, ani ich kształtu z wyznaczonymi wartościami czasów narastania i zaniku sygnału fotoprądowego. Różnica czasów narastania i zaniku najwyraźniej widoczna jest w przypadku SbSeI. Dla próbki na bazie nanodrutów czas narastania wynosi 33,9 s, czas zaniku 106 s; próbka SbSeI wytworzona metodą przetwarzania roztworów charakteryzuje się czasem narastania 6,4 s i czasem zaniku 8 s. Anomalią względem opisanej zależności jest BiSeI wytworzone metodą przetwarzania roztworów, w przypadku którego czas narastania (39,9 s) jest krótszy niż u jego odpowiednika wytworzonego metodą syntezy sonochemicznej (51,3 s), natomiast dla czasu zaniku zaobserwuje się odwrotną zależność. Wyznaczone dla wszystkich badanych próbek czasy zaniku są dłuższe od czasów narastania sygnału. Wyznaczone wartości responsywności badanych fotodetektorów M-S-M przemawiają na korzyść elementów na bazie nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej.

Dla każdego z czterech badanych chalkohalogenków wartość responsywności jest większa w przypadku próbki wytworzonej metodą syntezy sonochemicznej, niż dla odpowiadających im próbek wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. Dla wszystkich próbek wymienionych w Tabeli 10. najwyższe wartości responsywności uzyskano dla światła o długości fali 655 nm, z wyjątkiem próbki SbSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów, dla której maksymalną responsywność uzyskano dla światła o długości fali 453 nm. Największy potencjał aplikacyjny spośród omawianych próbek wykazały detektory na bazie nanodrutów SbSeI, BiSI oraz BiSeI wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej. Wartości responsywności faworyzują w tym przypadku BiSeI, należy jednak zwrócić uwagę na jego niestabilność, prezentowaną na Rysunku 42c. W związku z tym, najlepszymi kandydatami do zastosowania jako fotodetektory spośród omówionej powyżej grupy są elementy oparte na nanodrutach SbSeI oraz BiSI.

3.2.2. Heterostruktury na bazie nanodrutów

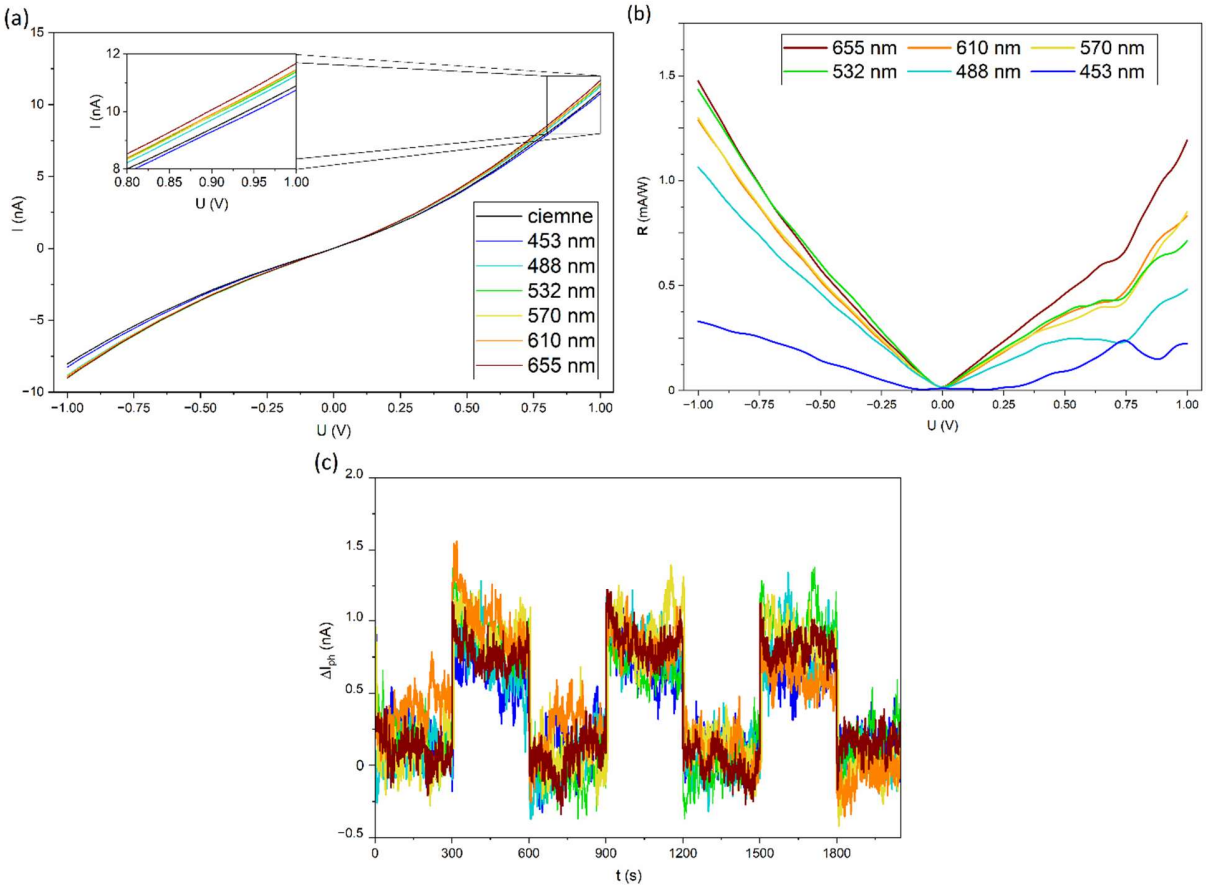
Na Rysunkach 47 i 48. przedstawiono wyniki badań fotodetektorów opartych na heterostrukturach. Obejmują one pomiary cyklicznej odpowiedzi fotoprądowej na oświetlanie światłem o różnej długości fali, charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wyznaczone na ich podstawie wartości responsywności. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej, w warunkach niskiej próżni, w sposób analogiczny do przedstawionego w poprzedniej sekcji. Zbadano dwie heterostruktury na bazie nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej: układ SbSI/BiSI oraz układ SbSeI/BiSeI. Pomiary prowadzone były w układzie, w którym elektroda umieszczona po stronie chalkohalogenku bizmutu podłączona była do dodatniego bieguna źródła napięcia.



Rys. 47. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla heterostruktury SbSI/BiSI wytworzonej na bazie nanodrutów syntezowanych metodą sonochemiczną: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzonej przy napięciu polaryzującym 1V.

Wyniki pomiarów fotoprądowych heterostruktury SbSI/BiSI na bazie nanodrutów syntezowanych metodą sonochemiczną przedstawione zostały na Rysunku 47. Charakterystyka prądowo-napięciowa tej heterostruktury (Rysunek 47a) ma charakter nieliniowy. Wartości bezwzględne natężenia prądu zmierzone przy napięciu polaryzującym 1V są około dwukrotnie większe od tych mierzonych przy napięciu -1V. Dla heterostruktury SbSI/BiSI w zakresie napięcia od -1 do 1V natężenia prądu osiągają wartości od -0,5 nA do 1,1 nA. Charakterystyka prądowo-napięciowa próbki wykazuje różnice przy oświetlaniu próbki SbSI/BiSI względem pomiarów próbki nieoświetlonej. Obserwowane zmiany nie wykazują jednak jednoznacznej zależności od długości fali. Wyjątek stanowi oświetlani próbki światłem o długości fali 655 nm, dla którego odnotowano maksymalną różnicę między prądem ciemnym a prądem

mierzonym dla próbki oświetlanej, przy napięciu polaryzującym -1V. Responsywność heterostruktury SbSI/BiSI na bazie nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną (Rysunek 47b) nie wykazuje jednoznacznej zależności od napięcia polaryzującego dla dodatnich jego wartości. Dla napięcia polaryzującego -1V responsywność próbki SbSI/BiSI osiąga maksymalną wartość 163 μA/W dla oświetlania światłem o długości fali 655 nm. Wyniki pomiarów odpowiedzi fotoprądowej dla cyklicznego oświetlania tej heterostruktury przedstawiono na Rysunku 47c. Zarejestrowana odpowiedź fotoprądowa osiąga najwyższe wartości, około 70 pA, dla oświetlania próbki światłem o długości fali 655 nm. Przy oświetlaniu próbki światłem o innej długości fali wartość odpowiedzi fotoprądowej jest niższa i osiąga maksymalnie 60 pA dla światła o długości fali 610 nm i 532 nm, około 50 pA dla światła o długości fali 570 nm i 488 nm, oraz 40 pA dla światła o długości fali 453 nm. Przebiegi odpowiedzi fotoprądowych heterostruktury SbSI/BiSI na bazie nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej cechują się skokami wartości sygnału oraz znacznym poziomem szumu.

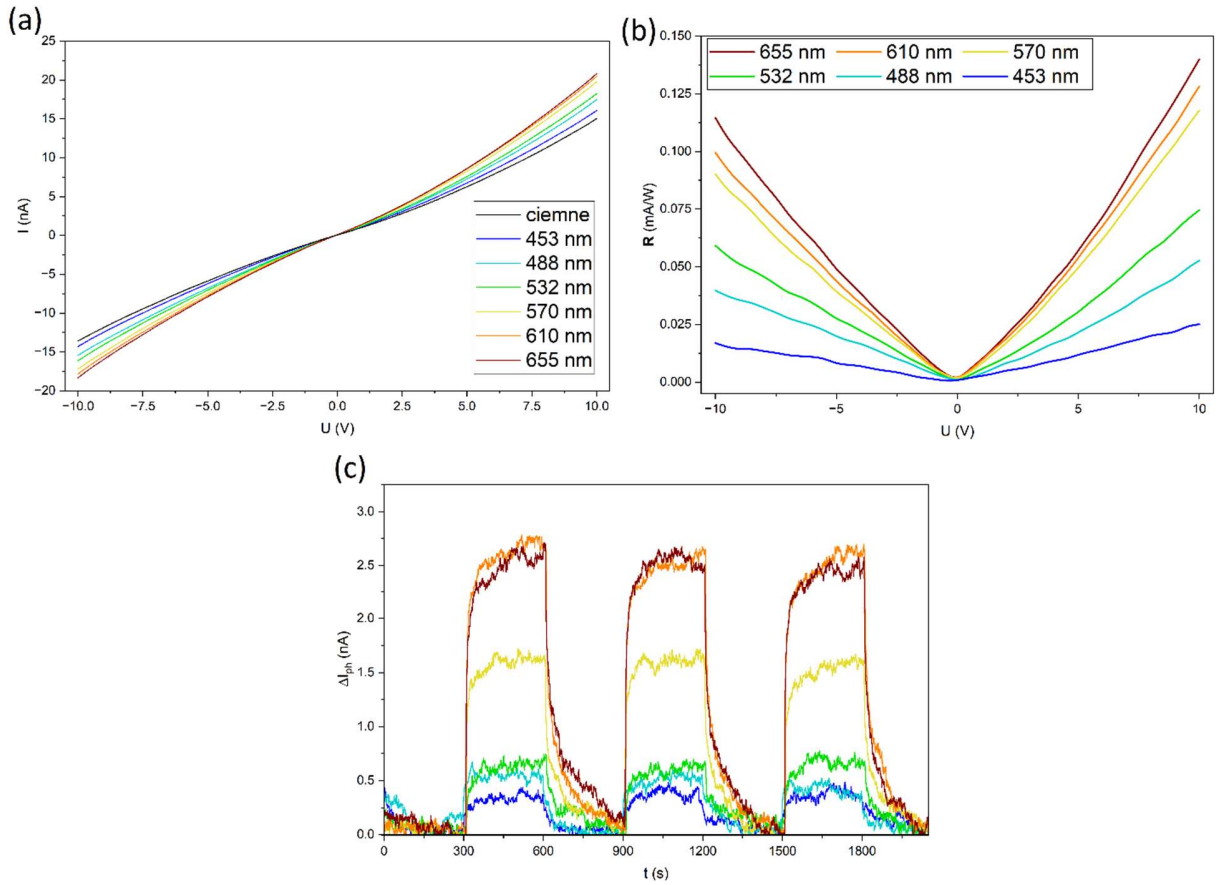


Rys. 48. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej na bazie nanodrutów syntezowanych metodą sonochemiczną: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzonej przy napięciu polaryzującym 1V.

Wyniki pomiarów dla heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej na bazie nanodrutów chalkohalogenków syntezowanych metodą sonochemiczną zostały zaprezentowane na Rysunku 48. Charakterystyka prądowo-napięciowa heterostruktury SbSeI/BiSeI (Rysunek 48a) jest nieliniowa, Obejmuje zakres wartości natężeń prądu od -9 nA do 11,5 nA dla napięć polaryzujących od -1 do 1V. Na jej przebiegu zaobserwować można zmiany wpływ oświetlenia na natężenie rejestrowanego prądu. Powiększona część wykresu na Rysunku 48a przedstawia wzrost natężenia prądu pod wpływem oświetlaniu próbki, osiągający wartość maksymalną dla światła o długości fali 655 nm i malejący wraz ze zmniejszaniem długości fali światła oświetlającego próbkę. Wyznaczoną responsywność tej heterostruktury zaprezentowano na Rysunku 48b. Maksymalne responsywności uzyskano dla napięcia polaryzującego -1V. Ich wartość wynosi od 1,49 mA/W przy oświetlaniu próbki światłem o długości fali 655 nm, do 0,34 mA/W dla światła o długości fali 453 nm. Wyniki pomiarów odpowiedzi fotoprądowej na cykliczne oświetlanie heterostruktury SbSeI/BiSeI (Rysunek 48c) charakteryzują się gwałtownym wzrostem natężenia prądu przy oświetlaniu w porównaniu do opisywanych wcześniej wolniej narastających sygnałów. Wartości zmian fotoprądu są zbliżone dla wszystkich sześciu zastosowanych długości fal światła i mieszczą się w zakresie od 0,5 do 1 nA. Pomiędzy kolejnymi cyklami oświetlania widoczne są pewne różnice w osiąganych maksymalnych wartościach sygnału.

3.2.3. Heterostruktury wytworzone metodą przetwarzania roztworów

Ze względu na niedostatecznie stabilną odpowiedź fotoprądową oraz niekorzystne wartości pozostałych parametrów funkcjonalnych zrezygnowano z badania heterostruktury SbSI/BiSI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów. Pomiary fotodetektora na bazie heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów prowadzono w taki sam sposób, jak dla próbek na bazie heterostruktur nanodrutów, opisanych w poprzedniej sekcji. Badaną próbkę mierzono w konfiguracji: przezroczysta elektroda FTO-SbSeI-BiSeI-elektroda złota. Wyniki pomiarów dla tej heterostruktury przedstawiono na Rysunku 49.



Rys. 49. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzone przy napięciu polaryzującym 10V.

Charakterystyka prądowo-napięciowa heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów przedstawiona została na Rysunku 49a. Ma ona charakter nieliniowy i odbiegający od symetrii względem punktu U = 0, osiągając większe wartości bezwzględne mierzonego natężenia prądu dla dodatnich napięć polaryzujących (18 nA dla -10V względem 21 nA dla 10V). Wyznaczona na podstawie charakterystyki prądowo-napięciowej zależność responsywności od napięcia polaryzującego (Rysunek 49b) wykazuje wyraźne różnice pomiędzy wartościami osiąganymi dla światła o różnych długościach fali. Wartość responsywności tej heterostruktury maleje wraz ze zmniejszeniem długości fali światła oświetlającego próbkę. Maksymalne wartości responsywności uzyskano przy napięciu polaryzującym 10V. Wynosiły one:

139 μA/W dla długości fali 655 nm, 127 μA/W dla długości fali 610 nm, 118 μA/W dla długości fali 570 nm, 75 μA/W dla długości fali 532 nm, 52 μA/W dla długości fali 488 nm, 25 μA/W dla długości fali 453 nm. Wyniki pomiaru odpowiedzi fotoprądowej podczas cyklicznego oświetlania heterostruktury SbSeI/BiSeI przedstawiono na Rysunku 49c. Analogicznie do przedstawionej wcześniej responsywności, odpowiedź fotoprądowa prezentuje wyraźną zależność od długości fali absorbowanego światła. Wyjątek stanowi odpowiedź przy oświetlaniu próbki światłem czerwonym i pomarańczowym: przy oświetlaniu próbki heterostruktury SbSeI/BiSeI światłem o długości fali 655 nm ΔI_{ph} wynosi około 2,5 nA, podobnie jak w przypadku długości fali 610 nm. Wartość odpowiedzi fotoprądowej maleje do 1,5 nA przy oświetlaniu światłem o długości fali 570 nm. Zakres ΔI_{ph} dla pozostałych długości fal światła wykorzystanych przy oświetlaniu heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów wynosi od 0,6 nA dla światła o długości fali 532 nm, malejąc do 0,3 nA w przypadku oświetlania próbki światłem o długości fali 453 nm.

Wyznaczone na podstawie przeprowadzonych pomiarów fotodetektorów w układzie heterostruktur parametry czasu narastania τ_{rise}, czasu zaniku τ_{fall}, oraz maksymalnych responsywności $\mathbf{R}_{655nm}$, $\mathbf{R}_{532nm}$, $\mathbf{R}_{453nm}$, wyznaczonych w sposób analogiczny do przedstawionego w Tabeli 10., zebrano w Tabeli 11.

Tabela 11. Zestawienie parametrów wyznaczonych dla fotodetektorów w układzie heterostruktur na bazie nanoproszków chalkohalogenków wytworzonych metodą sonochemiczną oraz chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów.

Parametr	**Metoda syntezy sonochemicznej**		**Metoda przetwarzania roztworów**
[jednostka]	**SbSI/BiSI**	**SbSeI/BiSeI**	**SbSeI/BiSeI**
τ_{rise} [s]	38,80(20)	12,50(10)	14,900(50)
τ_{fall} [s]	85,00(40)	4,790(80)	41,20(10)
$\mathbf{R}_{655nm}$ [mA/W]	0,163(12)	1,491(91)	0,1391(77)
$\mathbf{R}_{532nm}$ [mA/W]	0,0512(28)	1,423(93)	0,0751(53)
$\mathbf{R}_{453nm}$ [mA/W]	0,0384(27)	0,342(24)	0,0252(15)

Parametry opisujące właściwości fotodetektorów wyznaczone dla układów heterostruktur wykorzystujących chalkohalogenki wytworzone metodą syntezy sonochemicznej oraz metodą przetwarzania roztworów wykazują znacznie bardziej zbliżone wartości niż w przypadku urządzeń

opartych o chalkohalogenki w układach M-S-M (Tabela 10.). Najwyższe wartości responsywności spośród badanych heterostruktur uzyskano dla układu SbSeI/BiSeI na bazie nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej. Cechuje się on zbliżonymi wartościami responsywności dla światła o długości fali 655 nm i światła o długości fali 532 nm. Wartość responsywności heterostruktury SbSeI/BiSeI na bazie nanodrutów przy oświetlaniu światłem o długości fali 453 nm wynosi 0,342 mA/W, co jest wartością wyższą, niż którakolwiek wartość responsywności wyznaczona dla pozostałych dwóch analizowanych heterostruktur. Czasy narastania i zaniku sygnału również faworyzują układ SbSeI/BiSeI na bazie nanodrutów. Dla obu heterostruktur SbSeI/BiSeI wyznaczono porównywalne wartości czasu narastania sygnału, jednak czas zaniku w przypadku heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów jest niemal dziesięciokrotnie dłuższy niż dla heterostruktur opartej na nanodrutach. Najdłuższe czasy narastania i zaniku sygnału charakteryzują układ heterostruktury SbSI/BiSI na bazie nanodrutów wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej. Zestawiając ze sobą wyniki otrzymane dla fotodetektorów w układzie M-S-M oraz dla heterostruktur można stwierdzić, że pod względem konkurencyjności względem obecnie stosowanych urządzeń [3] największym potencjałem aplikacyjnym charakteryzuje się fotodetektor M-S-M oparty o nanodruty BiSeI, osiągający wartości responsywności na poziomie setek mA/W. Poza nim na uwagę zasługują heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzone za pomocą obu opracowanych w ramach tej pracy metod Wykazują one zalety takie zalety, jak: krótkie stałe czasowe (czasy narastania i zaniku sygnału) dla heterostruktury na bazie chalkohalogenków, oraz stabilna odpowiedź fotoprądowa pozwalająca na różnicowanie długości fali padającego światła ze względu na wyraźną zależność responsywności od długości fali absorbowanego światła.

4. Podsumowanie

W ramach badań zrealizowanych w niniejszej dysertacji osiągnięto wszystkie cele badawcze opisane we wstępie. Wśród uzyskanych rezultatów wyróżnić można cztery najważniejsze, które stanowią oryginalny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej chalkohalogenków oraz ich potencjalnych zastosowań:

- Opracowanie zmodyfikowanej metody syntezy sonochemicznej poszerzającej dotychczasowy zakres jej zastosowania o syntezę nanodrutów chalkohalogenków bizmutu, będących związkami o wysokim potencjale zastosowania w fotodetektorach, ogniwach fotowoltaicznych

oraz w fotokatalizie. Wprowadzona modyfikacja metody pozwala również na skrócenie czasu syntezy nanomateriałów do kilku lub kilkunastu minut, w zależności od syntezowanego związku. Nanodruty chalkohalogenków otrzymane opracowaną metodą cechują się wysoką czystością fazową i nadają się do wykorzystania w elementach półprzewodnikowych, w szczególności w fotodetektorach.

- Opracowanie metody wytwarzania warstw chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, obejmującej zarówno chalkohalogenki antymonu, jak i bizmutu, opartej na przetwarzaniu roztworów. Metoda ta umożliwia otrzymywanie warstw w warunkach niewymagających stosowania atmosfery ochronnej oraz pozwala na wzrost warstwowych struktur różnych chalkohalogenków.
- Potwierdzenie wpływu defektów strukturalnych na typ przewodnictwa i koncentrację nośników ładunku w nanodrutach chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$. Wykazano, że zmiana stosunków molowych prekursorów prowadzi do zmiany typu przewodnictwa i koncentracji nośników ładunku w materiale chalkohalogenkowym bez zmiany jego stechiometrii. Otrzymane wyniki otwierają nowe możliwości projektowania nanomateriałów półprzewodnikowych o z góry założonych właściwościach elektrycznych. Na ich podstawie można wnioskować, że możliwe byłoby wytworzenie złączy monokryształów, zbudowanych z tego samego związku chalkohalogenku $A^{15}B^{16}C^{17}$, mającego jednak różny typ przewodnictwa, analogicznie do istniejących złączy opartych na domieszkowanym krzemie.
- Zbadanie potencjału fotodetektorów na bazie materiałów chalkohalogenkowych oraz heterostruktur materiałów chalkohalogenkowych pozwoliło wykazać, że związki te, zwłaszcza SbSeI i BiSeI, cechują się korzystnymi parametrami funkcjonalnymi. Wyznaczone wartości responsywności, pomimo obecności niekorzystnej dla urządzenia sieci perkolacyjnej, są porównywalne z wartościami publikowanymi w literaturze naukowej. Wykazano ponadto, że połączenie dwóch różnych chalkohalogenków w heterostrukturę poprawia wybrane parametry pracy fotodetektora, na przykład prowadzi do otrzymania stabilniejszej odpowiedzi fotoprądowej niż w przypadku zastosowania materiałów składowych osobno.

Uzyskane wyniki wskazują, że chalkohalogenki $A^{15}B^{16}C^{17}$ stanowią perspektywiczną grupę materiałów półprzewodnikowych. Dalszy ich rozwój może przyczynić się do powstania wydajnych i tanich urządzeń optoelektronicznych o precyzyjnie zaprojektowanych do danego zastosowania właściwościach.

Bibliografia

[1] J. Liu, S. Cristoloveanu, J. Wan, A Review on the Recent Progress of Silicon-on-Insulator-Based Photodetectors, Physica Status Solidi (a) 218 (2021) 2000751. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.202000751.

[2] R. Paschotta, Photodiodes, in: RP Photonics Encyclopedia, RP Photonics AG, 2021. https://doi.org/10.61835/8jq.

[3] A. Rogalski, Scaling infrared detectors—status and outlook, Reports on Progress in Physics 85 (2022) 126501. https://doi.org/10.1088/1361-6633/ac97a8.

[4] M. Casalino, G. Coppola, M. Iodice, I. Rendina, L. Sirleto, Near-infrared sub-bandgap all-silicon photodetectors: State of the art and perspectives, Sensors 10 (2010) 10571–10600. https://doi.org/10.3390/s101210571.

[5] P.V.K. Yadav, B. Ajitha, Y.A. Kumar Reddy, A. Sreedhar, Recent advances in development of nanostructured photodetectors from ultraviolet to infrared region: A review, Chemosphere 279 (2021) 130473. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130473.

[6] B. Deka Boruah, Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors, Nanoscale Adv. 1 (2019) 2059–2085. https://doi.org/10.1039/c9na00130a.

[7] M. Kangsabanik, R.N. Gayen, Recent advancements in chalcogenide photodetectors: From 3D bulk absorbers to 0D quantum dots, Chemical Physics Reviews 7 (2026) 011312. https://doi.org/10.1063/5.0260155.

[8] H. Ren, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, Recent Progress in Organic Photodetectors and their Applications, Advanced Science 8 (2021) 2002418. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202002418.

[9] Y. Mo, X. Huang, Q. Hu, C. Hu, P.K. Chu, J. Li, Recent progress in perovskite photodetectors: from carrier dynamics to device structures and applications, Mater. Horiz. 12 (2025) 7221–7243. https://doi.org/10.1039/d5mh00032g.

[10] J. Liu, M. Gao, J. Kim, Z. Zhou, D.S. Chung, H. Yin, L. Ye, Challenges and recent advances in photodiodes-based organic photodetectors, Materials Today 51 (2021) 475–503. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.08.004.

[11] S.A. López-Paz, H.K. Singh, A.S.J. Méndez, V. Multian, J. Teyssier, U. Aschauer, F.O. von Rohr, Tailoring optical and ferroelectric properties in Sb1−xBixSI van der Waals chalcohalides towards solar absorber applications, J. Mater. Chem. A Mater. 14 (2026) 1681–1690. https://doi.org/10.1039/d5ta07038d.

[12] I. Caño, A. Navarro-Güell, E. Maggi, A. Gon Medaille, D. Rovira, A. Jimenez-Arguijo, O. Segura, A. Torrens, M. Jimenez, C. López, P. Benítez, C. Cazorla, Z. Jehl, Y. Gong, J.-M. Asensi, L. Calvo-Barrio, L. Soler, J. Llorca, J.-L. Tamarit, B. Galiana, M. Dimitrievska, N. Ruiz-Marín, H.Z. Chun, L. Wong, J. Puigdollers, M. Placidi, E. Saucedo, Ribbons of Light: Emerging (Sb,Bi)(S,Se)(Br,I) Van der Waals

Chalcohalides for Next-Generation Energy Applications, Small 21 (2025) e05430. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smll.202505430.

[13] U. V. Ghorpade, M.P. Suryawanshi, M.A. Green, T. Wu, X. Hao, K.M. Ryan, Emerging Chalcohalide Materials for Energy Applications, Chem. Rev. 123 (2023) 327–378. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00422.

[14] H. Zhang, Y. Xia, Y. Zhang, U. V. Ghorpade, M. He, S.W. Shin, X. Hao, M.P. Suryawanshi, The Rise of Chalcohalide Solar Cells: Comprehensive Insights From Materials to Devices, Advanced Science (2025). https://doi.org/10.1002/advs.202413131.

[15] B. Krebs, F.-P. Ahlers, Developments in Chalcogen-Halide Chemistry, in: A.G. Sykes (Ed.), Adv. Inorg. Chem., Academic Press, 1990: pp. 235–317. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60164-6.

[16] Z. Shi, D. Bi, L. Wang, H. Xu, H. Yue, Y. Yin, S. Yang, Disulfide Dichloride: A High Efficiency Vulcanizing Agent for Sulfurized Polyacrylonitrile, ACS Appl. Energy Mater. 5 (2022) 8015–8022. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00448.

[17] V. Sethi, D. Runacres, V. Greenacre, L. Shao, A.L. Hector, W. Levason, C.H. de Groot, G. Reid, R. Huang, Tungsten dichalcogenide WS2xSe2−2x films via single source precursor low-pressure CVD and their (thermo-)electric properties, J. Mater. Chem. A Mater. 11 (2023) 9635–9645. https://doi.org/10.1039/d3ta00466j.

[18] R. Nie, M. Hu, A.M. Risqi, Z. Li, S. Il Seok, Efficient and Stable Antimony Selenoiodide Solar Cells, Advanced Science 8 (2021) 2003172. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202003172.

[19] W. Khan, S. Hussain, J. Minar, S. Azam, Electronic and Thermoelectric Properties of Ternary Chalcohalide Semiconductors: First Principles Study, J. Electron. Mater. 47 (2018) 1131–1139. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5884-z.

[20] Y.C. Choi, R. Nie, Heavy pnictogen chalcohalides for efficient, stable, and environmentally friendly solar cell applications, Nanotechnology 34 (2023). https://doi.org/10.1088/1361-6528/acb05d.

[21] A.S. Bhalla, R.E. Newnham, L.E. Cross, J.P. Dougherty, W.A. Smith, Pyroelectricity in SbSI, Ferroelectrics 33 (1981) 3–7. https://doi.org/10.1080/00150198108008060.

[22] E. Fatuzzo, G. Harbeke, W.J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi, N. Ruppet, Ferroelectricity in SbSI, Physical Review (1962). https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.2036.

[23] D. Berlincourt, H. Jaffe, W.J. Merz, R. Nitsche, PIEZOELECTRIC EFFECT IN THE FERROELECTRIC RANGE IN SbSI, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 61–63. https://doi.org/10.1063/1.1753963.

[24] R. Nitsche, H. Roetschi, P. Wild, NEW FERROELECTRIC V. VI. VII COMPOUNDS OF THE SbSI TYPE, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 210–211. https://doi.org/10.1063/1.1753944.

[25] M. Bosnar, J.M. Lendinez, A.Yu. Vyazovskaya, I.Yu. Sklyadneva, R. Heid, S. V Eremeev, U. Atxitia, S. Gallego, E. V Chulkov, A. Arnau, M.M. Otrokov, Chromium chalcohalide Janus monolayer ferromagnets with perpendicular magnetic anisotropy and high Curie temperature, Phys. Rev. B 113 (2026) 184425. https://doi.org/10.1103/2jhq-f9z7.

[26] T. Nilges, S. Lange, M. Bawohl, J.M. Deckwart, M. Janssen, H.-D. Wiemhöfer, R. Decourt, B. Chevalier, J. Vannahme, H. Eckert, R. Weihrich, Reversible switching between p- and n-type conduction in the semiconductor Ag10Te4Br3, Nat. Mater. 8 (2009) 101–108. https://doi.org/10.1038/nmat2358.

[27] P. Henkel, J. Li, G.K. Grandhi, P. Vivo, P. Rinke, Screening Mixed-Metal Sn2M(III)Ch2X3 Chalcohalides for Photovoltaic Applications, Chemistry of Materials 35 (2023) 7761–7769. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01629.

[28] H. Zhang, Y. Xia, Y. Zhang, U. V Ghorpade, M. He, S.W. Shin, X. Hao, M.P. Suryawanshi, The Rise of Chalcohalide Solar Cells: Comprehensive Insights From Materials to Devices, Advanced Science 12 (2025) 2413131. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202413131.

[29] H. Li, F. Meng, C.D. Malliakas, Z. Liu, D.Y. Chung, B. Wessels, M.G. Kanatzidis, Mercury Chalcohalide Semiconductor Hg3Se2Br2 for Hard Radiation Detection, Cryst. Growth Des. 16 (2016) 6446–6453. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01118.

[30] L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, P. Han, First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X=Cl, Br, I) crystals, Physica B Condens. Matter 407 (2012) 3364–3370. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.039.

[31] J. Wang, Y. Huang, J. Guo, J. Zhang, X. Wei, F. Ma, Optoelectronic response and interfacial properties of BiOI/BiOX (X=F, Cl, Br) heterostructures based on DFT investigation, J. Solid State Chem. 284 (2020) 121181. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121181.

[32] A.M. Ganose, M. Cuff, K.T. Butler, A. Walsh, D.O. Scanlon, Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI, Chemistry of Materials 28 (2016) 1980–1984. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00349.

[33] K. Ishizaka, M.S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, Y. Tokura, Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI, Nat. Mater. 10 (2011) 521–526. https://doi.org/10.1038/nmat3051.

[34] M.S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa, Origin of giant bulk Rashba splitting: Application to BiTeI, Phys. Rev. B 84 (2011) 41202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.041202.

[35] E. Furman, O. Brafman, J. Makovsky, Phonons and Ferroelectric Phase Transitions in SbSBr and SbSI and Their Solid Solutions, Phys. Rev. B 8 (1973) 2341–2348. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.2341.

[36] T. Inushima, X-ray study of crystal structure and diffuse scattering spectra of ferroelectric SbSBr having pseudo-Jahn–Teller phase transition, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 587–598. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00321-7.

[37] Y. Sasaki, Photoconductivity of a Ferroelectric Photoconductor BiSI, Jpn. J. Appl. Phys. 4 (1965) 614. https://doi.org/10.1143/JJAP.4.614.

[38] M.K. Teng, M. Massot, M. Balkanski, S. Ziolkiewicz, Atomic substitution and ferroelectric phase transition in BixSb1-xSI, Phys. Rev. B 17 (1978) 3695–3700. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.3695.

[39] A. Audzijonis, J. Grigas, A. Kajokas, S. Kvedaravičius, V. Paulikas, Origin of ferroelectricity in SbSI, Ferroelectrics 219 (1998) 37–45. https://doi.org/10.1080/00150199808213496.

[40] A. Audzijonis, R. Sereika, R. Žaltauskas, Antiferroelectric phase transition in SbSI and SbSeI crystals, Solid State Commun. 147 (2008) 88–89. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.05.008.

[41] M. Balkanski, M.K. Teng, M. Massot, H. Bilz, Ferroelectric phase transition and non linear properties of SbSI, Ferroelectrics 26 (1980) 737–741. https://doi.org/10.1080/00150198008008161.

[42] T. Inushima, K. Uchinokura, E. Matsuura, Phase transitions in SbSI, Solid State Commun. 26 (1978) 29–33. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91001-3.

[43] J.P. Pouget, S.M. Shapiro, K. Nassau, Neutron scattering study of the ferroelectric phase transition of SbSI, Journal of Physics and Chemistry of Solids 40 (1979) 267–277. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90102-1.

[44] K.T. Butler, S. McKechnie, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, D.O. Scanlon, A. Walsh, Quasi-particle electronic band structure and alignment of the V-VI-VII semiconductors SbSI, SbSBr, and SbSeI for solar cells, Appl. Phys. Lett. 108 (2016) 112103. https://doi.org/10.1063/1.4943973.

[45] E. Bondarenko, A.I. Kulak, A. V Mazanik, I.A. Svito, E. Streltsov, Photoelectrochemical BiSI-based visible light detector, Opt. Mater. (Amst). 159 (2025) 116654. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116654.

[46] S. Li, L. Xu, X. Kong, T. Kusunose, N. Tsurumachi, Q. Feng, Bismuth chalcogenide iodides Bi13S18I2 and BiSI: Solvothermal synthesis, photoelectric behavior, and photovoltaic performance, J. Mater. Chem. C Mater. 8 (2020) 3821–3829. https://doi.org/10.1039/c9tc05139b.

[47] N.T. Hahn, J.L. Self, C.B. Mullins, BiSI Micro-Rod Thin Films: Efficient Solar Absorber Electrodes?, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 1571–1576. https://doi.org/10.1021/jz300515p.

[48] D. Tiwari, F. Cardoso-Delgado, D. Alibhai, M. Mombrú, D.J. Fermín, Photovoltaic Performance of Phase-Pure Orthorhombic BiSI Thin-Films, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 3878–3885. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00544.

[49] S. Farooq, T. Feeney, J.O. Mendes, V. Krishnamurthi, S. Walia, E. Della Gaspera, J. van Embden, High Gain Solution-Processed Carbon-Free BiSI Chalcohalide Thin Film Photodetectors, Adv. Funct. Mater. 31 (2021). https://doi.org/10.1002/adfm.202104788.

[50] I. Aguiar, M. Mombrú, M.P. Barthaburu, H.B. Pereira, L. Fornaro, Influence of solvothermal synthesis conditions in BiSI nanostructures for application in ionizing radiation detectors, Mater. Res. Express 3 (2016). https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025012.

[51] B. Nowacki, K. Mistewicz, J. Jała, M. Kozioł, A. Smalcerz, Synthesis, Optical, Electrical, and Thermoelectric Characterization of SbSI/Graphite Nanocomposite, Energies (Basel). 19 (2026). https://doi.org/10.3390/en19010009.

[52] J. Jała, B. Nowacki, B. Toroń, Piezotronic Antimony Sulphoiodide/Polyvinylidene Composite for Strain-Sensing and Energy-Harvesting Applications, Sensors 23 (2023). https://doi.org/10.3390/s23187855.

[53] B. Nowacki, J. Jała, K. Mistewicz, R. Przyłucki, G. Kopeć, T. Stenzel, Flexible SbSI/Polyurethane Nanocomposite for Sensing and Energy Harvesting, Sensors 23 (2023). https://doi.org/10.3390/s23010063.

[54] J. Jała, T.K. Das, B. Nowacki, B. Toroń, K. Mistewicz, M. Kępińska, K. Kurtyka, M. Godzierz, Mild-Condition synthesis of BiSCl microcrystals and its application as a cantilever Sensor for mechanical vibration sensing, J. Cryst. Growth 668 (2025) 128302. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2025.128302.

[55] M. Kozioł, B. Toroń, P. Szperlich, M. Jesionek, Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate, Compos. B Eng. 157 (2019) 58–65. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.105.

[56] G. Harbeke, E.F. Steigmeier, R.K. Wehner, Soft phonon mode and mode coupling in SbSI, Solid State Commun. 8 (1970) 1765–1768. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90391-1.

[57] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross, Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part I: Phenomenology, Ferroelectrics 99 (1989) 13–25. https://doi.org/10.1080/00150198908221436.

[58] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G.A. Rossetti Jr., J. Rödel, BaTiO3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives, Appl. Phys. Rev. 4 (2017) 041305. https://doi.org/10.1063/1.4990046.

[59] R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, Origin of the High Piezoelectric Response in PbZr1-xTiO3, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 5423–5426. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5423.

[60] Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc, The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon, Nature 441 (2006) 956–959. https://doi.org/10.1038/nature04854.

[61] S.-E. Park, T.R. Shrout, Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1804–1811. https://doi.org/10.1063/1.365983.

[62] Y. Bai, Photoresponsive Piezoelectrics, Front. Mater. Volume 8-2021 (2021). https://www.frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2021.636712.

[63] C. He, Y. Wen, Y. Wen, K. Zhou, C. Deng, Q. Li, Y. Lu, Optical Properties of PT-Based Relaxor Ferroelectric Crystals, Crystal Research and Technology 58 (2023) 2200197. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/crat.202200197.

[64] P. Lopez-Varo, L. Bertoluzzi, J. Bisquert, M. Alexe, M. Coll, J. Huang, J.A. Jimenez-Tejada, T. Kirchartz, R. Nechache, F. Rosei, Y. Yuan, Physical aspects of ferroelectric semiconductors for photovoltaic solar energy conversion, Phys. Rep. 653 (2016) 1–40. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.006.

[65] M. Sotome, M. Nakamura, J. Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, N. Ogawa, Spectral dynamics of shift current in ferroelectric semiconductor SbSI, Proceedings of the National Academy of Sciences 116 (2019) 1929–1933. https://doi.org/10.1073/pnas.1802427116.

[66] Y. Okamura, G.-Y. Guo, Y. Kaneko, M. Nakamura, M. Sotome, N. Ogawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, Y. Takahashi, Large terahertz photovoltaic effect enhanced by phonon excitations in ferroelectric semiconductor SbSI, Sci. Adv. 12 (2026) eadw9796. https://doi.org/10.1126/sciadv.adw9796.

[67] N. Ogawa, M. Sotome, Y. Kaneko, M. Ogino, Y. Tokura, Shift current in the ferroelectric semiconductor SbSI, Phys. Rev. B 96 (2017) 241203. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.241203.

[68] J. He, X. Hu, Z. Liu, W. Chen, G. Longo, Prospect for Bismuth/Antimony Chalcohalides-Based Solar Cells, Adv. Funct. Mater. 33 (2023). https://doi.org/10.1002/adfm.202306075.

[69] E. Wlaźlak, A. Blachecki, M. Bisztyga-Szklarz, S. Klejna, T. Mazur, K. Mech, K. Pilarczyk, D. Przyczyna, M. Suchecki, P. Zawal, K. Szaciłowski, Heavy pnictogen chalcohalides: The synthesis, structure and properties of these rediscovered semiconductors, Chemical Communications 54 (2018) 12133–12162. https://doi.org/10.1039/c8cc05149f.

[70] L. Xu, M. Yang, Q. Lu, Y. Ren, Y. Chen, J. Guo, M. Cai, X. Miao, F. Teng, H. Fan, C. Zhang, X. He, P. Hu, 2D BiSeI Nanosheets for Broadband Self-Powered Photoelectrochemical Photodetector, Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters 18 (2024) 2300183. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssr.202300183.

[71] X. Yan, W.L. Zhen, H.J. Hu, L. Pi, C.J. Zhang, W.K. Zhu, High-Performance Visible Light Photodetector Based on BiSeI Single Crystal, Chinese Physics Letters 38 (2021). https://doi.org/10.1088/0256-307X/38/6/068103.

[72] N.T. Hahn, A.J.E. Rettie, S.K. Beal, R.R. Fullon, C.B. Mullins, n-BiSI Thin Films: Selenium Doping and Solar Cell Behavior, The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 24878–24886. https://doi.org/10.1021/jp3088397.

[73] D. Ma, Y. Fu, J. Hu, X. Yang, M. Li, W. Ji, E. Li, Z. Cui, Electronic structure and optical properties of BiSI/BiSeI heterojunctions, Journal of Physics and Chemistry of Solids 199 (2025) 112539. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112539.

[74] D. Rovira, I. Caño, C. López, A. Navarro-Güell, J.M. Asensi, L. Calvo-Barrio, L. Garcia-Carreras, X. Alcobe, L. Cerqueira, V. Corregidor, Y. Sanchez, S. Lanzalaco, A. Jimenez-Arguijo, O. El Khouja, J.W. Turnley, R. Agrawal, C. Cazorla, J. Puigdollers, E. Saucedo, Molecular Ink-Based Synthesis of Bi(SzSe1-z)(IxBr1-x) Solid Solutions as Tuneable Materials for Sustainable Energy Applications, Small Methods 9 (2025) e01723. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smtd.202501723.

[75] A.M. Ganose, S. Matsumoto, J. Buckeridge, D.O. Scanlon, Defect Engineering of Earth-Abundant Solar Absorbers BiSI and BiSeI, Chemistry of Materials 30 (2018) 3827–3835. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01135.

[76] C. López, S.R. Kavanagh, P. Benítez, E. Saucedo, A. Walsh, D.O. Scanlon, C. Cazorla, Defect-Limited Efficiency of Pnictogen Chalcohalide Solar Cells, Chemistry of Materials 38 (2026) 2893–2903. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c03275.

[77] P. Kwolek, K. Pilarczyk, T. Tokarski, J. Mech, J. Irzmański, K. Szaciłowski, Photoelectrochemistry of n-type antimony sulfoiodide nanowires, Nanotechnology 26 (2015) 105710. https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/10/105710.

[78] B. Xiao, M. Zhu, L. Ji, B.-B. Zhang, J. Dong, J. Yu, Q. Sun, W. Jie, Y. Xu, Centimeter size BiSeI crystal grown by physical vapor transport method, J. Cryst. Growth 517 (2019) 7–11. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.04.003.

[79] R.B. Beeken, A.T. Haase, B.H. Hoerman, S.J. Klawikowski, The effect of non-stoichiometry in Ag3SBr, Solid State Ion. 113–115 (1998) 509–513. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00384-1.

[80] H. Garot, D'un produit résultant de l'action réciproque du sulfure d'antimoine et de l'iode, Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Paris 10 (1824) 511–524.

[81] W. Smith, Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current*, Nature 7 (1873) 303. https://doi.org/10.1038/007303e0.

[82] J. Curie, P. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées, Bulletin de la Société minéralogique de France 3 (1880) 90–93. https://doi.org/10.3406/bulmi.1880.1564.

[83] E. Dönges, Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. I. Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts, Z. Anorg. Allg. Chem. 263 (1950) 112–132. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19502630113.

[84] S.-A. Park, M.-Y. Kim, J.-Y. Lim, B.-S. Park, J.-D. Koh, W.-T. Kim, Optical Properties of Undoped and V-Doped VA–VIA–VIIA Single Crystals, Physica Status Solidi (b) 187 (1995) 253–260. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.2221870124.

[85] A.S. Bhalla, K.E. Spear, L.E. Cross, Crystal growth of antimony sulphur iodide, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 423–429. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90109-0.

[86] G. Raman, F.D. Gnanam, P. Ramasamy, The growth of SbSBr, SbSCI and SbSF single crystal in gel, J. Cryst. Growth 75 (1986) 466–470. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90090-4.

[87] G. Raman, F.D. Gnanam, P. Ramasamy, Growth of antimony sulphoiodide in gel, J. Cryst. Growth 69 (1984) 404–406. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90349-X.

[88] L. Zhu, X. Zheng, X. Yin, X. Liu, Y. Jia, Y. Xie, A Mild Solution Route to Bismuth Selenoiodide Rod-like Crystals, Chem. Lett. 32 (2003) 350–351. https://doi.org/10.1246/cl.2003.350.

[89] L. Fu, Y. Zhao, D. Li, W. Dong, P. Wang, J. Liu, D. Kong, L. Jia, Y. Yang, M. Wang, S. Zheng, Y. Zhou, J. Zhou, Chemical vapor deposition synthesis of intrinsic van der Waals ferroelectric SbSI nanowires, Nano Res. (2024). https://doi.org/10.1007/s12274-024-6895-8.

[90] K. Ishikawa, W. Tomoda, K. Toyoda, CRYSTAL GROWTH OF SbSI FROM THE VAPOUR PHASE L I, 1984.

[91] B. Xiao, M. Zhu, L. Ji, B. Bin Zhang, J. Dong, J. Yu, Q. Sun, W. Jie, Y. Xu, Centimeter size BiSeI crystal grown by physical vapor transport method, J. Cryst. Growth 517 (2019) 7–11. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.04.003.

[92] R. Bai, B. Xiao, F. Li, X. Liu, S. Xi, M. Zhu, W. Jie, B. Bin Zhang, Y. Xu, Growth of bismuth- and antimony-based chalcohalide single crystals by the physical vapor transport method, CrystEngComm 24 (2022) 1094–1099. https://doi.org/10.1039/d1ce01602d.

[93] Y.C. Choi, E. Hwang, Controlled growth of BiSI nanorod-based films through a two-step solution process for solar cell applications, Nanomaterials 9 (2019). https://doi.org/10.3390/nano9121650.

[94] Y.C. Choi, E. Hwang, D.H. Kim, Controlled growth of SbSI thin films from amorphous Sb 2 S 3 for low-temperature solution processed chalcohalide solar cells, APL Mater. 6 (2018). https://doi.org/10.1063/1.5058166.

[95] M. Nowak, P. Szperlich, Bober, J. Szala, G. Moskal, D. Stróz, Sonochemical preparation of SbSI gel, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 709–716. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.09.003.

[96] K. Nassau, J.W. Shiever, M. Kowalchik, The growth of large SbSI crystals: Control of needle morphology, J. Cryst. Growth 7 (1970) 237–245. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(70)90017-5.

[97] R.A. Groom, A. Jacobs, M. Cepeda, R. Drummey, S.E. Latturner, Structural and Optical Properties of Sb-Substituted BiSI Grown from Sulfur/Iodine Flux, Inorg. Chem. 56 (2017) 12362–12368. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01839.

[98] A.C. Wibowo, C.D. Malliakas, Z. Liu, J.A. Peters, M. Sebastian, D.Y. Chung, B.W. Wessels, M.G. Kanatzidis, Photoconductivity in the chalcohalide semiconductor, SbSeI: A new candidate for hard radiation detection, Inorg. Chem. 52 (2013) 7045–7050. https://doi.org/10.1021/ic401086r.

[99] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, M. Jesionek, M. Kepińska, Bober, J. Szala, G. Moskal, T. Rzychoń, D. Stróz, Sonochemical preparation of SbSeI gel, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 546–551. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.01.003.

[100] D. Li, H. Zhou, Z. Ren, C. Lee, Advances in MEMS, Optical MEMS, and Nanophotonics Technologies for Volatile Organic Compound Detection and Applications, Small Science 5 (2025) 2400250. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smsc.202400250.

[101] A.K. Singh, Global Photo Detectors Market Size, Share and Trends Analysis Report – Industry Overview and Forecast to 2033, 2021. https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-photo-detectors-market (accessed August 24, 2026).

[102] N. Fulghum, W. Suarez, K. Altieri, K. Rangelova, Solar surge halts fossil generation rise as clean power meets all demand growth and renewables overtake coal Global Electricity Review 2026, 2026. https://ember-energy.org/latest-insights/global-electricity-review-2026/.

[103] K. Seeger, Semiconductor Physics, 9th ed., Springer Berlin, Heidelberg, 2004.

[104] R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, 2nd ed., Wiley, 1960.

[105] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, 4th ed., Springer Berlin, Heidelberg, 2010.

[106] S.M. Sze, K.K. Ng, Physics and Properties of Semiconductors—A Review, in: Physics of Semiconductor Devices, 2006: pp. 5–75. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470068328.ch1.

[107] O. V Yazyev, A. Kis, MoS2 and semiconductors in the flatland, Materials Today 18 (2015) 20–30. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.005.

[108] Z. Kleszczewski, Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.

[109] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Courier Corporation, Nowy Jork, 1975.

[110] Z. Dai, A.M. Rappe, Recent progress in the theory of bulk photovoltaic effect, Chemical Physics Reviews 4 (2023) 011303. https://doi.org/10.1063/5.0101513.

[111] P. Würfel, U. Würfel, Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, 3rd ed., Wiley, 2016.

[112] A. Rogalski, Commentary on the Record-Breaking Performance of Low-Dimensional Solid Photodetectors, ACS Photonics 10 (2023) 647–653. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.2c01672.

[113] V. Pecunia, T.D. Anthopoulos, A. Armin, B. Bouthinon, M. Caironi, A. Castellanos-Gomez, Y. Chen, K. Cho, C. Clegg, X. Fang, P. Fendel, B. Fowler, G. Gelinck, H. Gottlob, P. Guyot-Sionnest, R. Hannebauer, G. Hernandez-Sosa, M.C. Hersam, L. Hirsch, J.C. Ho, F.H. Isikgor, J. Joimel, H.J. Kim, G. Konstantatos, J. Labram, M.C. Lemme, K. Leo, E. Lhuillier, E. Lidorikis, M.A. Loi, P.E. Malinowski, P. Merken, T. Mueller, B. Nasrollahi, D. Natali, T.N. Ng, T.-Q. Nguyen, S.K. Park, L.-M. Peng, P. Samorì, E.H. Sargent, L. Shen, S. Shishido, I. Shorubalko, P. Sonar, S.D. Stranks, S.F. Tedde, K. Vandewal, M. Verhaegen, S. Walia, F. Yan, T. Yokota, F. Zhang, Guidelines for accurate evaluation of photodetectors based on emerging semiconductor technologies, Nat. Photonics 19 (2025) 1178–1188. https://doi.org/10.1038/s41566-025-01759-1.

[114] Z. Han, Y. Song, Y. Jia, Y. Wang, J. Shi, X. Liu, L. Yu, Z. Li, Y. Cheng, H. Zhang, H.-Y. Jiang, Classification and Characterization Methods for Heterojunctions, Adv. Mater. Interfaces 12 (2025) 2500191. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admi.202500191.

[115] P. Würfel, U. Würfel, Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, 3rd ed., Wiley VCH, 2016.

[116] J.A.G. Guajardo, A.M. la Cruz, M.Y.N. Núñez, M.A.G. Navarro, Synthesis of SbSI microspheres with urchin-like morphology via tartaric acid-assisted coprecipitation and evaluation of their photocatalytic activity, Environmental Science and Pollution Research 33 (2026) 3339–3359. https://doi.org/10.1007/s11356-026-37493-6.

[117] M. Tamilselvan, A.J. Bhattacharyya, Antimony sulphoiodide (SbSI), a narrow band-gap non-oxide ternary semiconductor with efficient photocatalytic activity, RSC Adv. 6 (2016) 105980–105987. https://doi.org/10.1039/c6ra23750a.

[118] L.E. SCRIVEN, C. V STERNLING, The Marangoni Effects, Nature 187 (1960) 186–188. https://doi.org/10.1038/187186a0.

[119] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, Nature 389 (1997) 827–829. https://doi.org/10.1038/39827.

[120] D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Crystal Nucleation, in: A.S. Myerson, D. Erdemir, A.Y. Lee (Eds.), Handbook of Industrial Crystallization, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2019: pp. 76–114. https://doi.org/DOI: 10.1017/9781139026949.003.

[121] R.B. Bergmann, A. Bill, On the origin of logarithmic-normal distributions: An analytical derivation, and its application to nucleation and growth processes, J. Cryst. Growth 310 (2008) 3135–3138. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.034.

[122] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farban striche, Zeitschrift Für Technische Physik 12 (1931) 593–601.

[123] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, Mater. Res. Bull. 3 (1968) 37–46. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8.

[124] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in: Impedance Spectroscopy, 2018: pp. 1–20. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch1.

[125] I.D. Raistrick, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, Theory, in: Impedance Spectroscopy, 2018: pp. 21–105. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch2.

[126] R. Memming, Solid–Liquid Interface, in: Semiconductor Electrochemistry, 2nd ed., Wiley, 2015: pp. 89–125. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527688685.ch5.

[127] M. Kitajima, Defects in crystals studied by Raman scattering, in: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Taylor & Francis, 1997: pp. 275–349. https://doi.org/10.1080/10408439708241263.

[128] B. Prévot, J. Wagner, Raman characterization of semiconducting materials and related structures, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 22 (1991) 245–319. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-8974(91)90020-D.

[129] W. Nazarewicz, M. Balkanski, J.F. Morhange, C. Sébenne, Raman scattering from localized vibrational modes of boron impurities in silicon, Solid State Commun. 9 (1971) 1719–1721. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90302-4.

[130] H. Harima, S. Nakashima, T. Uemura, Raman scattering from anisotropic LO-phonon–plasmon–coupled mode in n-type 4H– and 6H–SiC, J. Appl. Phys. 78 (1995) 1996–2005. https://doi.org/10.1063/1.360174.

[131] M. Mombrú Frutos, C. Grosso, Á. Olivera, H. Bentos Pereira, L. Fornaro, I. Aguiar, Understanding the Crystal Growth of Bismuth Chalcohalide Nanorods through a Self-Sacrificing Template Process: A Comprehensive Study, Inorg. Chem. 61 (2022) 9231–9241. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00846.

[132] A. Thomson, I. Lindau, D. Attwood, Y. Liu, E. Gullikson, P. Pianetta, M. Howells, A. Robinson, K.-J. Kim, J. Scofield, J. Kirz, J. Underwood, J. Kortright, G. Williams, H. Winick, X-ray Data Booklet, 3rd ed., Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2009.

[133] I. Caño, A. Navarro-Güell, E. Maggi, M. Barrio, J.L. Tamarit, S. Svatek, E. Antolín, S. Yan, E. Barrena, B. Galiana, M. Placidi, J. Puigdollers, E. Saucedo, SbSeI and SbSeBr micro-columnar solar cells by a novel high pressure-based synthesis process, J. Mater. Chem. A Mater. 11 (2023) 17616–17627. https://doi.org/10.1039/d3ta03179a.

[134] C. An, X. Du, X. Chen, Y. Zhou, M. Zhang, Y. Zhou, J. Zhou, Z. Yang, Pressure-induced superconductivity in the photoelectric semiconductor BiSeI, Phys. Rev. B 107 (2023) 134501. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.134501.

[135] R.E. Brandt, V. Stevanović, D.S. Ginley, T. Buonassisi, Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites, MRS Commun. 5 (2015) 265–275. https://doi.org/10.1557/mrc.2015.26.

[136] A.M. Ganose, K.T. Butler, A. Walsh, D.O. Scanlon, Relativistic electronic structure and band alignment of BiSI and BiSeI: candidate photovoltaic materials, J. Mater. Chem. A Mater. 4 (2016) 2060–2068. https://doi.org/10.1039/c5ta09612j.

[137] G. Peng, H. Lu, Y. Liu, D. Fan, The construction of a single-crystalline SbSI nanorod array–WO3 heterostructure photoanode for high PEC performance, Chemical Communications 57 (2021) 335–338. https://doi.org/10.1039/d0cc06148d.

[138] S.F. Lee, E. Jimenez-Relinque, I. Martinez, M. Castellote, Effects of Mott–Schottky Frequency Selection and Other Controlling Factors on Flat-Band Potential and Band-Edge Position Determination of TiO2, Catalysts 13 (2023). https://doi.org/10.3390/catal13061000.

[139] M. Casappa, E. Del Canale, D. Delmonte, F. Pattini, G. Spaggiari, A. Moliterni, C. Giannini, A. Aroldi, E.A. Saucedo Silva, A. Navarro, D. Calestani, G. Trevisi, M. Rancan, L. Armelao, M. Bronzoni, E. Gilioli, S. Rampino, Mechanosynthesis of SbSI Targets for Pulsed Electron Deposition of Ferro-Photovoltaic Thin Films, Coatings 15 (2025). https://doi.org/10.3390/coatings15101232.

[140] H. Sun, G. Yang, J. Chen, C. Kirk, N. Robertson, Facile synthesis of BiSI and Bi13S18I2 as stable electrode materials for supercapacitor applications, J. Mater. Chem. C Mater. 8 (2020) 13253–13262. https://doi.org/10.1039/d0tc02993a.

[141] S.K. Balakrishnan, P.C. Parambil, L. Houben, M. Asher, O. Yaffe, E. Edri, Revealing hidden phases and self-healing in antimony trichalcogenides and chalcoiodides, Cell Rep. Phys. Sci. 4 (2023) 101298. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101298.

[142] M. Dolcet Sadurni, J. Krustok, K. Timmo, V. Mikli, R. Kondrotas, M. Grossberg-Kuusk, M. Kauk-Kuusik, Radiative recombination model for BiSeI microcrystals: unveiling deep defects through photoluminescence, Journal of Physics: Energy 6 (2024) 045004. https://doi.org/10.1088/2515-7655/ad8377.

[143] S.N. Yannopoulos, Structure and photo-induced effects in elemental chalcogens: a review on Raman scattering, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2020) 7565–7595. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03310-0.

Wykaz tabel

Tabela 1. Parametry opisujące fotodetektory [107,108].....20

Tabela 2. Wykaz prekursorów i temperatur zastosowanych w procesie syntezy sonochemicznej materiałów chalkohalogenkowych z grupy A15B16C17 na przykładzie próbek o stosunku molowym prekursorów 1:1:1. 28

Tabela 3. Wykaz prekursorów i temperatur procesu zastosowanych w procesie przetwarzania roztworów. Dwie wartości temperatur dla każdego wytwarzanego związku wynikają z podzielenia obróbki cieplnej na dwa etapy. 31

Tabela 4. Zestawienie długości fali promieniowania wykorzystanego przy pomiarach fotoprądowych i mocy świetlnej dostarczonej do badanego złącza/heterostruktury. 45

Tabela 5. Parametry sieci krystalicznej badanych chalkohalogenków obliczone metodą Rietvelda. 61

Tabela 6. Parametry dopasowania zależności (10) do funkcji Kubelki-Munka dla chalkohalogenków otrzymanych metodą syntezy sonochemicznej. 63

Tabela 7. Parametry dopasowania zależności (10) do funkcji Kubelki-Munka dla chalkohalogenków otrzymanych metodą przetwarzania roztworów. 64

Tabela 8. Zakresy potencjałów względem elektrody odniesienia wybrane dla badanych pastylek do analizy Motta-Schottkyego na podstawie pomiarów cyklicznej woltamperometrii. 68

Tabela 9. Wyniki obliczeń koncentracji nośników większościowych dla badanych chalkohalogenków. 70

Tabela 10. Zestawienie parametrów wyznaczonych dla fotodetektorów w układzie M-S-M na bazie nanoproszków chalkohalogenków wytworzonych metodą sonochemiczną oraz chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. 91

Tabela 11. Zestawienie parametrów wyznaczonych dla fotodetektorów w układzie heterostruktur na bazie nanoproszków chalkohalogenków wytworzonych metodą sonochemiczną oraz chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. 97

Wykaz rysunków

Rys. 1. Struktura krystaliczna chalkohalogenku $A^{15}B^{16}C^{17}$ na przykładzie SbSI, gdzie ● – antymon, ● – siarka, ● – jod: (a) – faza paraelektryczna Pnma, (b) – faza ferroelektryczna $Pna2_1$. 9

Rys. 2. Struktury elektronowe półprzewodników o przerwie prostej (a) i skośnej (b) na przykładzie jednowarstwowego (a) i objętościowego (b) MoS_2 [107]. 18

Rys. 3. Schematy heterozłącz typu I (a), II (b) i III (c). 21

Rys. 4. Schemat badań przeprowadzonych w ramach dysertacji. 25

Rys. 5. Układ wykorzystany do syntezy sonochemicznej chalkohalogenków. 27

Rys. 6. Schemat zastosowanej metody osadzania poprzez sedymentację i odparowanie roztworu; (a) zalewanie szalki z przygotowanymi uprzednio podłożami zawiesiną zawierającą nanoszony materiał, (b) powolne odparowanie cieczy z zawiesiny, (c) naniesiona warstwa. 30

Rys. 7. Schemat procedury wytwarzania warstw techniką przetwarzania roztworów; (a) – przygotowanie tuszu do nakrapiania (TU/SeU – tiomocznik/selenomocznik), (b) – cykliczne nakrapianie i wygrzewanie. 30

Rys. 8. Stereoskopowy mikroskop optyczny wykorzystany w badaniach jakości otrzymanych warstw. 32

Rys. 9. Schemat (a) typowego układu SEM, oraz (b) przekroju poprzecznego próbki badanej na SEM wraz ze obszarami analizowanymi przez poszczególne detektory. 33

Rys. 10. Schemat dyfrakcji Bragga. 36

Rys. 11. Schemat układu sfery całkującej stosowanej w pomiarach DRS. 38

Rys. 12. Próbka przygotowana do pomiarów EIS (a,b) oraz układ wykorzystany przy pomiarach (c) i szklana celka pomiarowa w której znajdowała się mierzona próbka (d). 41

Rys. 13. Schemat ustawienia próbki proszkowej w trakcie pomiarów właściwości fotoelektrycznych. 43

Rys. 14. Fotografie warstw naniesionych na podłoża metodą odparowania cieczy z zawiesiny; (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI. Znaczniki odpowiadają odległości 2 mm. 46

Rys. 15. Fotografie warstw naniesionych na podłoża metodą przetwarzania roztworów; (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI. Znaczniki odpowiadają odległości 2 mm. 47

Rys. 16. Mikrofotografie SEM (detektor E-T) przedstawiające mikrostrukturę (a) - SbSI, (b) - BiSI, (c) - SbSeI, (d) – BiSeI: powiększenie 50 000x, napięcie przyspieszające wiązki 5 kV. 48

Rys. 17. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów SbSI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów SbSI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów SbSI. 50

Rys. 18. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów BiSI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla

BiSI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów BiSI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów BiSI. 51

Rys. 19. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSeI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów SbSeI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSeI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów SbSeI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów SbSeI. 52

Rys. 20. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSeI wytworzonego metodą sonochemiczną: (a) – mikrostruktura nanodrutów BiSeI, (b) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSeI, (c) – statystyka długości otrzymanych nanodrutów BiSeI, (d) – statystyka wymiarów poprzecznych otrzymanych nanodrutów BiSeI. 53

Rys. 21. Średnie wymiary nanodrutów chalkohalogenków otrzymanych opracowaną metodą syntezy sonochemicznej. Wartości liczbowe na schemacie przedstawiają wymiary nanodrutów w μm. 54

Rys. 22. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów SbSI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny podłoża i warstwy SbSI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów. 55

Rys. 23. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów BiSI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny podłoża i warstwy BiSI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów. 56

Rys. 24. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla SbSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów SbSeI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny podłoża i warstwy SbSeI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla SbSeI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów. 57

Rys. 25. Wyniki badań mikrostrukturalnych SEM i EDS dla BiSeI wytworzonego metodą przetwarzania roztworów: (a), (b) – mikrostruktura nanodrutów BiSeI tworzących warstwę, (c) – przekrój poprzeczny podłoża i warstwy BiSeI, (d) – przykładowe widmo EDS otrzymane dla BiSeI otrzymanego metodą przetwarzania roztworów. 59

Rys. 26. Wyniki pomiarów dyfraktometrycznych dla nanoproszków (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI wytworzonych metodą sonochemiczną. Kolorem czerwonym oznaczono dane eksperymentalne, czarna linia odpowiada dopasowanemu modelowi. Kolorem zielonym zaznaczono położenia pików braggowskich dla badanych chalkohalogenków, a niebieskim różnicę między danymi eksperymentalnymi a dopasowanym modelem. 60

Rys. 27. Widma otrzymane spektroskopią odbicia dyfuzyjnego dla nanoproszków chalkohalogenków; (a) – widmo odbicia dyfuzyjnego, (b) – funkcja Kubelki-Munka obliczona na podstawie zarejestrowanych wyników znormalizowana do wartości 1. 63

Rys. 28. Widma otrzymane spektroskopią odbicia dyfuzyjnego dla warstw chalkohalogenków otrzymanych metodą przetwarzania roztworów; (a) – widmo odbicia dyfuzyjnego, (b) – funkcja Kubelki-Munka obliczona na podstawie zarejestrowanych wyników znormalizowana do wartości 1. 64

Rys. 29. Zależność przenikalności elektrycznej ε' od temperatury dla wybranych częstotliwości, wyznaczona metodą spektroskopii impedancyjnej dla: (a) – SbSI, (b) – BiSI, (c) – SbSeI, (d) – BiSeI. 66

Rys. 30. Wykresy Motta-Schottkyego otrzymane dla próbek BiSI: (a) – „s", (b) – „p", (c) – „n", (d) – „f". 68

Rys. 31. Wykresy Motta-Schottkyego otrzymane dla próbek BiSeI: (a) – „s", (b) – „p", (c) – „n", (d) – „f". 69

Rys. 32. Widma Ramana dla badanych nanodrutów SbSI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów. 71

Rys. 33. Widma Ramana dla badanych nanodrutów BiSI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów. 72

Rys. 34. Widma Ramana dla badanych nanodrutów SbSeI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów. 73

Rys. 35. Widma Ramana dla badanych nanodrutów BiSeI wytworzonych metodą sonochemiczną przy różnych stosunkach molowych prekursorów. 74

Rys. 36. Schemat przedstawiający perkolację w złączu badane przy pomiarach próbek na bazie nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną. 75

Rys. 37. Zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbek nanodrutów SbSI światłem o różnych długościach fali, zmierzone przy napięciu polaryzującym 1V (a) - w temperaturze -10°C, (b) - w temperaturze pokojowej, (c) - w temperaturze 70°C. 77

Rys. 38. Zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbek nanodrutów (a) - BiSI, (b) - SbSeI, (c) – BiSeI światłem o różnych długościach fali, zmierzone przy napięciu polaryzującym 1V w temperaturze pokojowej. 78

Rys. 39. Charakterystyki prądowo-napięciowe próbki nanodrutów SbSI wytworzonych metodą sonochemiczną, mierzone przy oświetlaniu światłem o różnych długościach fali: (a) - w temperaturze -10°C, (b) - w temperaturze pokojowej, (c) - w temperaturze 70°C. 80

Rys. 40. Charakterystyki prądowo-napięciowe próbek nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną, mierzone w temperaturze pokojowej przy oświetlaniu światłem o różnych długościach fali; (a) - BiSI, (b) - SbSeI, (c) - BiSeI. 81

Rys. 41. Zależności responsywności od napięcia polaryzującego dla próbek nanodrutów SbSI wytworzonych metodą sonochemiczną oświetlonych światłem o różnych długościach fali (a) w temperaturze -10°C, (b) – w temperaturze pokojowej, (c) – w temperaturze 70°C. 83

Rys. 42. Zależności responsywności od napięcia polaryzującego próbek nanodrutów wytworzonych metodą sonochemiczną oświetlonych światłem o różnych długościach fali: (a) - BiSI, (b) - SbSeI, (c) - BiSeI. 84

Rys. 43. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki SbSI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego. 86

Rys. 44. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki BiSI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego. 87

Rys. 45. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki SbSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzone przy napięciu polaryzującym 1V. 88

Rys. 46. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla próbki BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzone przy napięciu polaryzującym 1V. 89

Rys. 47. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla heterostruktury SbSI/BiSI wytworzonej na bazie nanodrutów syntezowanych metodą sonochemiczną: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzonej przy napięciu polaryzującym 1V. 93

Rys. 48. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej na bazie nanodrutów syntezowanych metodą sonochemiczną: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej i oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzonej przy napięciu polaryzującym 1V. 94

Rys. 49. Wyniki pomiarów fotoprądowych dla heterostruktury SbSeI/BiSeI wytworzonej metodą przetwarzania roztworów: (a) charakterystyka prądowo napięciowa próbki nieoświetlonej oświetlonej światłem o różnej długości fali, (b) zależność responsywności od napięcia polaryzującego, (c) zmiany natężenia prądu przy cyklicznym oświetlaniu próbki, mierzone przy napięciu polaryzującym 10V. 96

Streszczenie

Niniejsza praca obejmuje opracowanie nowych technik wytwarzania nanomateriałów z grupy chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, badania ich właściwości pod kątem zastosowania w fotodetekcji i weryfikację możliwości modyfikacji ich właściwości na etapie syntezy, a także pomiary układów fotodetektorów na bazie związków chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ oraz ich heterostruktur. Zakres badań objął cztery materiały: SbSI, BiSI, SbSeI oraz BiSeI. Prace rozpoczęto od opracowania modyfikacji metody syntezy sonochemicznej chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, poszerzając jej zastosowania o możliwość wytwarzania chalkohalogenków bizmutu poprzez dobór odpowiednich prekursorów. Równolegle opracowano metodę wytwarzania warstwy chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ bezpośrednio na wybranym podłożu w oparciu o techniki przetwarzania roztworów. Do charakteryzacji mikrostrukturalnej i fazowej otrzymanych materiałów wykorzystano technikę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) ze spektrometrią promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) oraz dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Przeprowadzone badania wykazały skuteczność opracowanych metod syntezy, a uzyskane wyniki potwierdziły wysoki stopień czystości otrzymanych faz chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$. Wykonana analiza statystyczna pozwoliła określić średnie wymiary nanodrutów uzyskanych dla każdego z badanych materiałów, a także statystyczny rozkład ich wymiarów. W kolejnym etapie przeprowadzono pomiary spektroskopią odbicia dyfuzyjnego (DRS) dla nanodrutów chalkohalogenków wytworzonych metodą syntezy sonochemicznej oraz warstw chalkohalogenków wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. Pozwoliło to wyznaczyć przerwy energetyczne otrzymanych materiałów. Następnie przeprowadzono syntezy sonochemiczne nanodrutów chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ przy zmodyfikowanych stosunkach molowych ich prekursorów. Dla każdego z czterech badanych materiałów wykonano syntezy przy czterech różnych stosunkach molowych prekursorów, odpowiednio 1:1:1; 1,5:1:1; 1:1:1,5; 1:0,5:1,5, względem standardowej stechiometrii związków $A^{15}B^{16}C^{17}$. Ta część prac miała na celu weryfikację wpływu stosunków molowych prekursorów na stopień zdefektowania struktury chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$, a w konsekwencji na ich właściwości, takie jak typ przewodnictwa i koncentracja nośników ładunku. Hipotezę tę następnie zweryfikowano w oparciu o kombinację pomiarów spektroskopii impedancyjnej, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz spektroskopii Ramana. Otrzymane wyniki potwierdziły możliwość modyfikacji zarówno koncentracji nośników ładunku, jak i typu przewodnictwa na etapie syntezy chalkohalogenków $A^{15}B^{16}C^{17}$ poprzez modyfikację stosunków molowych prekursorów. W ostatnim etapie badań wykonano fotodetektory na bazie otrzymanych wcześniej materiałów, zarówno nanodrutów chalkohalogenków otrzymanych metodą syntezy sonochemicznej, jak i warstw wytworzonych metodą przetwarzania roztworów. Badano układy pojedynczych chalkohalogenków oraz ich heterostruktur przy oświetlaniu światłem o różnych długościach fali. Uzyskane wyniki odpowiedzi fotoprądowej oraz wyznaczona responsywność detektorów wykorzystujących chalkohalogenki $A^{15}B^{16}C^{17}$ potwierdziły potencjał aplikacyjnych materiałów i ich heterostruktur, ze szczególnym wskazaniem na chalkohalogenki bizmutu.

Abstract

This work encompasses the development of new techniques for the fabrication of nanomaterials from the $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalides group, the investigation of their properties with regard to photodetection applications, the verification of the potential for modifying their properties at the synthesis stage, as well as measurements of photodetector devices based on $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalide compounds and their heterostructures. The scope of the research covered four materials: SbSI, BiSI, SbSeI, and BiSeI. The work began with the modification of the sonochemical synthesis method for $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalides, extending it to enable the fabrication of bismuth chalcohalides through the use of appropriate precursors. In parallel, a method was developed for producing $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalide layers directly on a selected substrate, based on solution-processing techniques. Scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), as well as X-ray diffraction (XRD), were used for the microstructural and phase characterization of the obtained materials. The investigations demonstrated the effectiveness of the developed methods, with the results confirming the high purity of the obtained $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalide phases. A statistical analysis was performed, which made it possible to determine the average dimensions of the nanowires obtained for each of the investigated materials, as well as the statistical distribution of their dimensions. In the next step, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) measurements were carried out on the chalcohalide nanowire samples produced by sonochemical synthesis and on the chalcohalide layer samples produced by solution processing. This made it possible to determine the energy band gaps of the obtained materials. Subsequently, the sonochemical syntheses of $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalide nanowires were repeated with modified molar ratios of their precursors. All four investigated materials were synthesized at four different precursor molar ratios, namely 1:1:1, 1.5:1:1, 1:1:1.5, and 1:0.5:1.5, relative to the standard stoichiometry of $A^{15}B^{16}C^{17}$ compounds. This part of the work was aimed at verifying the influence of the precursor molar ratios on the extent of structural defects in $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalides, which translates into their properties such as the conductivity type and the charge carrier concentration. This hypothesis was subsequently verified on the basis of a combination of impedance spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and Raman spectroscopy measurements. The results obtained proved that both the charge carrier concentration and the conductivity type of $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalides can be modified at the synthesis stage by adjusting the precursor molar ratios. In the final part of the work, photodetectors were fabricated using the previously obtained materials, both the chalcohalide nanowires obtained by sonochemical synthesis and the layers produced by solution processing. Devices based on individual chalcohalides and on their heterostructures were investigated under illumination with light of various wavelengths. The photocurrent response results and the determined responsivity of the detectors utilizing $A^{15}B^{16}C^{17}$ chalcohalides demonstrated the application potential of these materials and their heterostructures, with bismuth chalcohalides standing out in particular.