

УДК 621.311.243,621.311.243
УКПП
№ держреєстрації № 0119U100398
Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського–Корсакова, 2
тел.: (0542) 39–23–72, факс: (0542) 33–40–58

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р. фіз.–мат. наук, професор

_____ А.М. Черноус

**ЗВІТ
ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

**СИНТЕЗ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СОНЯЧНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ДРУКУ З ВИКОРИСТАННЯМ
НАНОЧОРНИЛ**

(проміжний)

Науковий керівник НДР
д-р. фіз.–мат. наук, професор

А.С. Опанасюк

2020

Рукопис закінчено 22 грудня 2020 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 23 грудня 2020 р. № 6.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: головний науковий співробітник, доктор. фіз.–мат. наук, професор	(22.12.2020)	А.С. Опанасюк вступ, висновки, підрозділи 1.1, 1.2, 2.5, 3.1, 4.2
Науковий співробітник доктор. фіз.–мат. наук, професор		О.Г. Пономарьов 1.2, 2.3
Молодший науковий співробітник	(22.12.2020)	Ю.С. Єрмоменко підрозділи 1.3, 2.2, 3.1, 4.3 оформлення
Науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(22.12.2020)	О.А. Доброжан підрозділи 1.5, 3.1, 3.2, 4.1, 4.3
Науковий співробітник, канд. хім. наук	(22.12.2020)	Р.М. Пшеничний підрозділ 1.6, 2.1
Молодший науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(22.12.2020)	О.В. Д'яченко підрозділи 1.4, 2.6
Молодший науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(22.12.2020)	А.В. Шамардін 2.2, 3.3
Молодший науковий співробітник	(22.12.2020)	С.І. Кахерський 1.7, 2.4, перелік посилань
Лаборант, студент	(22.12.2020)	О.І. Шаповалов оформлення рис.
Лаборант, студент	(22.12.2020)	Ю.О. Шкиря оформлення

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 119 стор., 45 рис., 13 табл., 124 джерел.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$,
НАНОЧАСТИНКИ, ЧОРНИЛА, ДРУК, ПЛІВКИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ,
СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ,
СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Об'єкт досліджень: Процеси фазо- і структуроутворення у напівпровідникових плівках, нанесених методом двовимірного друку наночорнилами при різних фізико-хімічних умовах, їх вплив на оптичні, електричні та фотоелектричні властивості одно- та багатошарових систем на їх основі.

Предмет досліджень: Структурні, субструктурні, оптичні, електричні та фотоелектричні властивості плівок ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, отриманих друком принтером за допомогою суспензій наночастинок у екологічно безпечних розчинниках, з'ясування особливостей фізичних властивостей таких шарів у порівнянні з отриманими вакуумними методами.

Мета роботи: Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно- чутливими характеристиками плівок сполук ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ та багатошарових структур на їх основі, отриманих за допомогою друку наночорнилами при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті будуть створені модельні прототипи сонячних перетворювачів на основі гетеропереходу n-ZnO/ p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ різної площі.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП.....	7
1 СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК ZnO, Cu₂ZnSnS₄ Cu₂ZnSnSe₄	10
1.1 Основні фізичні властивості оксиду цинку.....	10
1.2. Точкові дефекти в оксиді цинку	17
1.3 Основні фізичні властивості сполук Cu ₂ ZnSnS ₄ і Cu ₂ ZnSnSe ₄ і їх використання.....	22
1.4 Методи отримання плівок чотирикомпонентних сполук.....	27
1.5 СЕ на основі плівок сполук Cu ₂ ZnSnS ₄ та Cu ₂ ZnSnSe ₄	33
1.6 Механізми ядроутворення та росту наночастинок Cu ₂ ZnSnS ₄ Cu ₂ ZnSnSe ₄ , ZnO.....	37
1.7 Методи друку плівок напівпровідникових сполук з використанням принтерів	42
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	49
2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі	49
2.2 Дослідження морфології та елементного складу матеріалу наночастинок та плівок.....	54
2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень	55
2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів.....	57
2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	60
2.6 Методики дослідження Раманівських спектрів	62
3 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК, НАНОКРИСТАЛІВ ТА ПЛІВОК ZnO.....	63
3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок та плівок ZnO.....	63
3.2 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок ZnO.....	70

3.3. Вплив термічних відпалів на властивості плівок ZnO, отриманих методом друку на поліімідних підкладках.....	73
4 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, МОРФОЛОГІЯ, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК Cu_2ZnSnS_4, $Cu_2ZnSnSe_4$.....	81
4.1 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок сполук Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$ синтезованих з використанням сірко- та селеномочевини у прекурсорі	81
4.2 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок сполуки $Cu_2ZnSnSe_4$ синтезованої з використанням аморфного селену у прекурсорі.....	89
4.3 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$, та плівок нанесених методом розприскування чорнил.....	96
ВИСНОВКИ	102
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	105

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

СЕ – сонячний елемент

ФЕП – фотоперетворювачі

ГП - гетеропереходи

ОКР – області когерентного розсіювання

ЗЗ – заборонена зона

ВАХ - вольт-амперні характеристики

CIGS - $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$

ВСТУП

Актуальність теми. У наш час для перетворення сонячної енергії у електричну найбільше поширення знайшли сонячні елементи (СЕ), що базуються на кремнієвих технологіях (перше покоління СЕ), однак останні роки все частіше почали використовуватися тонкоплівкові фотоперетворювачі (ФЕП) на основі гетеропереходів (ГП) з поглинальними шарами GaAs, InP, CdTe, $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$ (CIGS) та різними віконними і фронтальними струмознімальними шарами, які відносяться до другого покоління таких приладів. Для цих ФЕП сьогодні одержаний ККД, що сягає 21,0% (CdTe), 23,3% (CIGS), 24,2% (InP) та 29,1% (GaAs), наближаючись до теоретичного максимуму (28-32% для різних умов освітлення). Але, такі недоліки як висока вартість In, Ga та Te, токсичність Cd, дають поштовх до пошуку альтернативних матеріалів поглинальних шарів та конструкцій ФЕП третього покоління для широкомасштабного наземного використання. У якості поглинальних шарів СЕ третього покоління у наш час запропоновані такі матеріали як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$. Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення енергії сонячного світла шириною забороненої зони (ЗЗ) цих сполук (оптимуму Шоклі-Квайсера), високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), *p*-типом електропровідності матеріалів, великим часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються сьогодні, як поглинальні шари плівкових СЕ, ці сполуки не містять рідкісних і екологічно небезпечних компонентів, елементи, що входять до їх складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку відносно невисока. Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену у п'ятикомпонентній сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ можна змінювати ширину ЗЗ матеріалу від $E_g = 1,0$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) до 1,5 еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) тонко підлаштовуючи її до максимуму Шоклі-Квайсера.

Разом з тим, одержання плівок п'ятикомпонентній сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ пов'язане з певними складнощами, оскільки її компоненти мають істотно різні

значення тиску пари, а область гомогенності досить вузька. В результаті для одержання якісних зразків потрібні високотемпературні відпали, як правило, у парі селену або сірки. Як наслідок, одержані шари часто містять кілька фаз з різною шириною ЗЗ, а процес одержання зразків є багатоетапним, громіздким, дорогим та екологічно небезпечним. Тому сьогодні йде пошук нових методів для синтезу цих напівпровідникових плівок, які відрізняються економічністю, відсутністю вакууму при одержанні, можливістю ефективного керування фізичними властивостями тонких шарів.

Оксид цинку завдяки своїм унікальним електричним та оптичним властивостям, нетоксичності, хімічній та термічній стабільності є перспективним матеріалом для створення приладів прозорої електроніки, струмознімальних шарів, газових детекторів, фотодетекторів ультрафіолетового діапазону, фільтрів тощо. Він розглядається як альтернатива традиційним матеріалам віконних (CdS, ZnS) шарів ФЕП та прозорих провідних (ITO, FTO) тонкопліткових СЕ, тачпадів сенсорів та інших приладів електроніки.

Оскільки ZnO має *n*-тип провідності, а сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ е та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ *p*-тип на їх основі можуть бути створені ГП ФЕП або інші електронні прилади, які не містять в своєму складі рідкісних та екологічно небезпечних елементів. Нами для цього використовується друк пліткових систем чорнилами, що містять наночастинки попередньо синтезованого матеріалу, з наступним термічним відпалом одержаних зразків у процесі друку або після нього.

Таким чином, актуальність виконання завдань, передбачених проектом визначається тим, що буде розроблений новий дешевий, безвакуумний метод нанесення напівпровідникових плівок вказаних вище сполук та багатошарових структур на їх основі з контрольованими властивостями.

Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками плівок сполук ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ та багатошарових структур на їх основі, отриманих за допомогою струменевого

друку наночорнилами при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті будуть створені модельні прототипи сонячних перетворювачів на основі ГП n-ZnO/p-Cu₂ZnSnS_{4-y}Se_y різної площі.

1 СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК ZnO, Cu₂ZnSnS₄ Cu₂ZnSnSe₄

1.1 Основні фізичні властивості оксиду цинку

Оксид цинку - широкозонний напівпровідник ($E_g = 3,37$ eV), що має унікальні електрофізичні і оптичні характеристики та відноситься до групи прозорих провідних оксидів (англ. TCO, transparent conducting oxide) [1]. Він характеризується високою чутливістю електрофізичних властивостей до зміни стану навколишнього середовища, при цьому проявляє стабільність на повітрі, у водних і органічних середовищах.

Останнім часом у зв'язку з розвитком нанотехнології спостерігається підвищений інтерес до нанокристалів оксиду цинку різної розмірності: наноточок, квазіодномірних нитковидних кристалів, тонких і товстих плівок оксиду цинку. На їх основі можуть бути створені мініатюрні оптоелектронні перетворювачі, газові сенсори, детектори ультрафіолетового випромінювання, фотоперетворювачі, люмінофори тощо [2-6].

Нелегований ZnO є напівпровідником *n*-типу провідності, що звичайно пояснюється відхиленням його складу від стехіометричного і / або наявністю водню, що неконтрольовано увійшов у його структуру при синтезі. Однак на наш час однозначно причина електронного типу провідності матеріала і природа донорних дефектів (вакансії кисню, міжвузлові атоми цинку чи водень) не встановлена.

Оскільки оксид цинку не містить в своєму складі рідкісних матеріалів і може бути одержаний за допомогою недорогих хімічних та фізичних методів, він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних та віконних шарів тонкоплівкових ФЕП і тачпадів, таких як ІТО і FTO [6]. Однак у чистому вигляді оксид цинку практично не використовується, оскільки є високорезистивним матеріалом. Низька провідність нелегованого ZnO ускладнює його застосування як функціонального матеріалу, що приводить до

необхідності зниження його опору. Підвищення провідності звичайно досягається введенням в оксид цинку донорних домішок. Одним із способів збільшення провідності ZnO є його легування тривалентними катіонами, наприклад, елементами III групи періодичної системи такими як Al, Ga, In. Ці катіони є донорними домішками, їх вбудовування в структуру оксиду цинку в катіонні позиції цинку приводить до збільшення концентрації вільних носіїв заряду в матеріалі. Вибір легуючої домішки проводиться на основі порівняння іонних радіусів цинку і тривалентного катіона. З усіх елементів третьої групи найбільш близькі значення ефективних іонних радіусів до радіусу Zn^{2+} мають Ga^{3+} і In^{3+} , які і використовуються найбільш часто на практиці [7-9]. Донорними домішками також є елементи VII групи хлор та йод, які замінюють кисень в кристалічній ґратці матеріала [7]

Для зміни ширини ЗЗ оксиду цинку звичайно використовують ізовалентні домішки, такі як Be, Ca, Mg і Cd [1,2,7]. Легування кадмієм використовувалося багатьма авторами для зменшення ширини ЗЗ ZnO, а легування Mg - для її збільшення [1,2]. Оскільки радіуси іонів Mg^{2+} (0,057 нм) та Zn^{2+} (0,060 нм) близькі, то магній легко може бути включений в елементарну комірку оксиду без будь-яких суттєвих структурних деформацій матеріалу [4,7].

Надійне отримання ZnO *p*-типу провідності залишається складним завданням. Ця проблема обумовлена низькою розчинністю акцепторних домішок V групи (N, As, P) та їх компенсацією власними донорними домішками, які мають високу концентрацію. Подібна проблема має місце і для таких широкозонних напівпровідників як GaN та ZnSe.

Повна фазова діаграма бінарної системи Zn - O на цей час не побудована. У літературі наводяться окремі дані про деякі ділянки фазової діаграми, для (*T*-*x*) перерізів [10] і фазовий перехід в ZnO під дією зовнішнього тиску [11]. Вперше (*T*-*x*) - переріз фазової діаграми системи Zn - O для конденсованого стану запропоновано в роботі [12] (див. рис. 1.1).

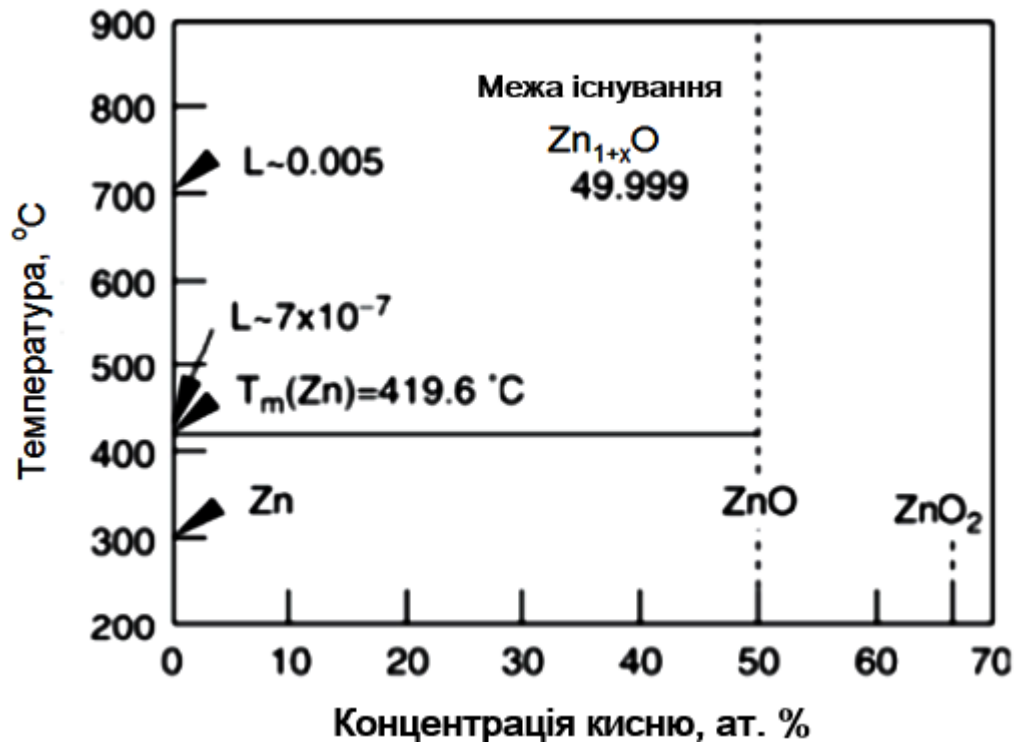


Рисунок 1.1 - $(T-x)$ -переріз фазової діаграми бінарної системи Zn - O при тиску 0,1 МПа. L позначає розчинність кисню в Zn при різних температурах.

T_m (Zn) - температура плавлення цинку (419,6 °C) [12].

При температурах нижче 200 °C крім оксиду цинку існує пероксид цинку ZnO_2 [12]. Сполука ZnO_2 має структуру піриту FeS_2 (просторова група $Ra3$, $a = 0,4871$ нм) [13]. Вище 200°C стабільний тільки ZnO [12].

Положення границі області гомогенності $Zn_{1+\delta}O$ визначено для кристалів оксиду цинку, витриманих в парах цинку при температурах (700 – 1100) °C за допомогою прецизійних електрохімічних досліджень (прямий метод) і вимірювання ефекту Холла (непрямий метод) [14]. Встановлено, що величина δ склала $5.9 \cdot 10^{-6}$ і $1,5 \cdot 10^{-4}$ при 700 і 1100 °C, відповідно (рис. 1.2 а). Аналіз температурної залежності коефіцієнта Холла для монокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного газового транспорту, теж підтвердив наявність області гомогенності складу $Zn_{1+\delta}O$ (рис. 1.2 б) [15].

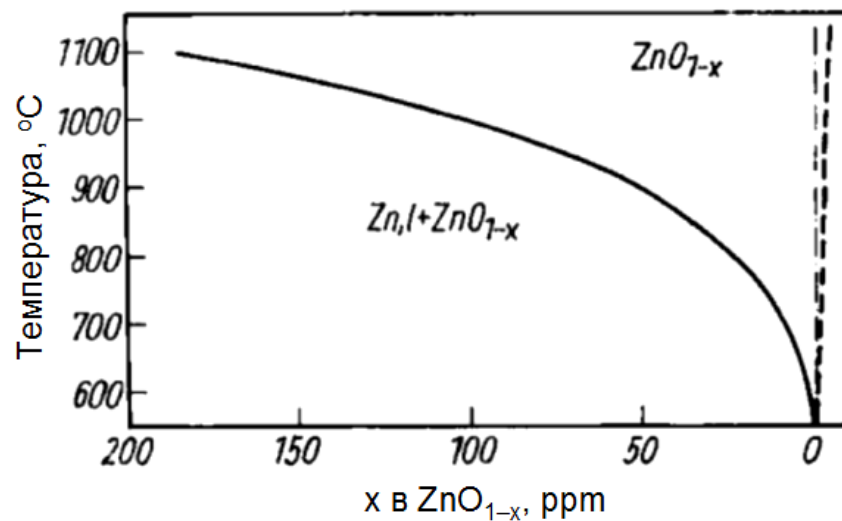
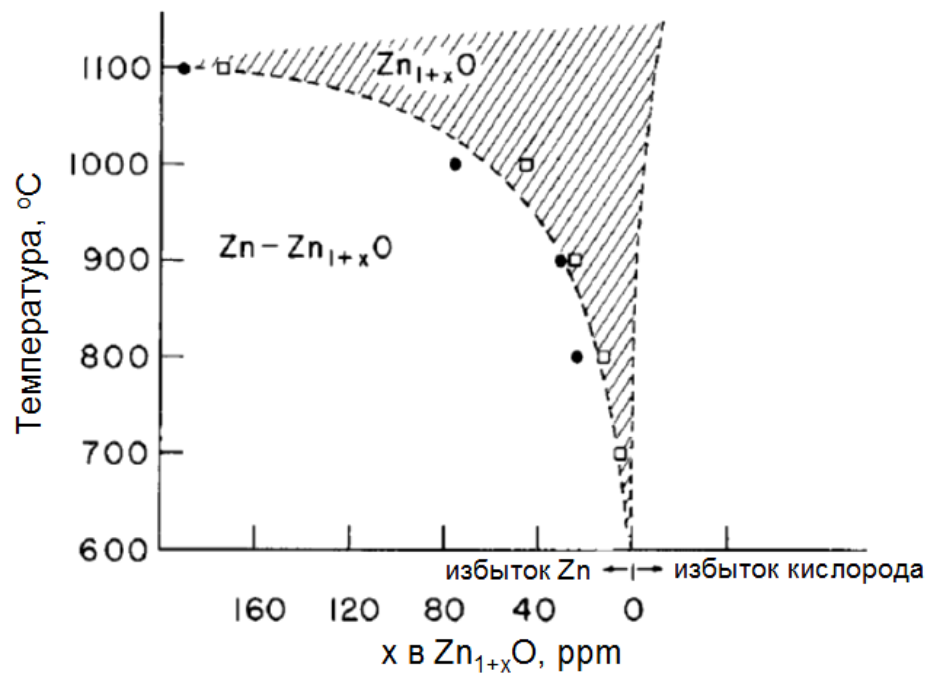


Рисунок 1.2 - Ділянки фазової діаграми Zn - O, що відповідають існуванню області гомогенності Zn_{1+δ}O (а). Кругечки позначають дані, отримані з електрохімічних досліджень, квадрати - з вимірювання ефекту Холла; границю області гомогенності з боку кисню автори припустили, але не досліджували [14]; межа Zn - ZnO_{1-x} побудована на підставі дослідження температурної залежності коефіцієнта Холла (б). Межі області гомогенності з боку кисню побудована схематично [15].

Для температури плавлення ZnO в літературі наводяться такі значення 1975 ± 25 °C [12,16], $1957 - 1972$ °C [17], 1969 ± 25 °C [16]. При нагріванні оксид цинку дисоціює за реакцією: $\text{ZnO (тв.)} \Leftrightarrow \text{Zn (г.)} + 0,5\text{O}_2 \text{ (г.)}$. Одночасно з цим процесом протікає процес сублімації: $\text{ZnO (тв.)} \Leftrightarrow \text{ZnO (г.)}$.

Оксид цинку відноситься до класу бінарних сполук групи A_2B_6 . Він кристалізується в наступних структурах (рис. 1.3):

1) структура вюрцита (W), структурний тип B4, просторова група $R\bar{3}m$, координаційні числа (КЧ): $\text{KЧ}_{\text{Zn}} = \text{KЧ}_{\text{O}} = 4$ (тетраедричне оточення);

2) структура сфалериту, або цинкова обманка (ZB), структурний тип B3, просторова група $F\bar{4}3m$, $\text{KЧ}_{\text{Zn}} = \text{KЧ}_{\text{O}} = 4$ (тетраедричне оточення);

3) структура кам'яної солі - NaCl, структурний тип B1, просторова група $Fm\bar{3}m$, $\text{KЧ}_{\text{Zn}} = \text{KЧ}_{\text{O}} = 6$ (октаедричне оточення).

Фаза оксиду цинку зі структурою сфалериту є метастабільною, монокристали ZnO зі структурою цинкової обманки не отримані [18]. Ця фаза стабілізується при гетероепітаксійному рості плівок ZnO на підкладках з кубічної структурою (ZnS, GaAs / ZnS, Pt / Ti / SiO₂ / Si) [18, 19]. Розрахункові значення параметру a елементарної комірки цієї фази лежать в інтервалі від 0,460 до 0,462 нм. Експериментальні дані для плівок ZnO, вирощених на підкладках ZnS, складають $a = 0,437 - 0,447$ нм [18].

Структура кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому тиску ~ 10 ГПа.

Термодинамічно стабільною фазою, в якій кристалізується оксид цинку є вюрцит (рис. 1.3 а). Її можна представити як гексагональну упаковку аніонів, в якій катіони рівномірно займають половину всі тетраедричні пустоти. Координаційні числа цинку і кисню рівні 4 (тетраедрична координація). Відстані Zn - O уздовж осі c (0,190 нм [12], 0,196 нм [18]) відрізняються від таких між атомами цинку і іншими трьома сусідніми атомами кисню (0,198 нм [18]) [20].

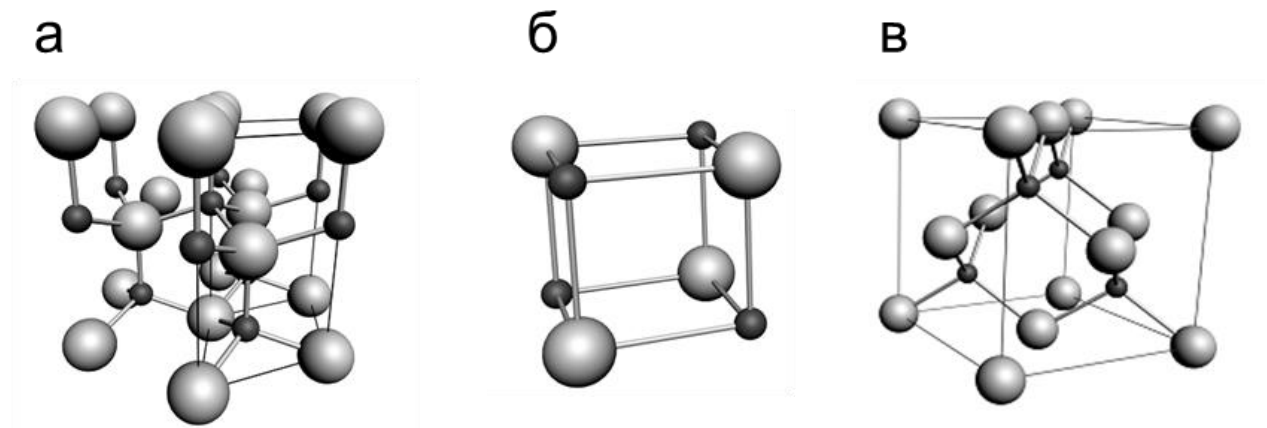


Рисунок 1.3 - Елементарні комірки кристалічних фаз ZnO: типу вюрцити (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (чорні сфери атоми Zn, сірі - O)

Наведені в літературних даних значення параметра елементарної комірки ZnO a зазвичай лежать в інтервалі від 0,32475 до 0,32501 нм, параметра c - від 0,52042 до 0,52075 нм [21]. Значення відношення c/a варіюється від 1,593 до 1,6035, що менше ідеального значення для кристалічної структури вюрцита ($c/a = 8/3 \approx 1,633$). Відхилення реального значення c/a від ідеального зазвичай пояснюють стійкістю утворення кристалічної структури або ступенем іонності зв'язку [22]. Взагалі тетраедричне оточення характерно для ковалентного sp^3 зв'язку, однак характер зв'язків в оксиді цинку знаходиться на межі між іонним і ковалентним [21]. Розрахунки, що базуються на термохімічних і спектроскопічних даних, визначають ступінь іонності ZnO як (50 – 60)% [23], 39% [21], що відповідає ефективному іонного заряду від 1,0 до 1,2. Заряд кисню в ZnO, розрахований за методом Сандерсона, становить -0,29 [22]. Густина оксиду цинку складає 5720 кг/м³, що відповідає $4,21 \cdot 10^{28}$ одиниць ZnO на м³ [21], а об'єм елементарної комірки - $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [23].

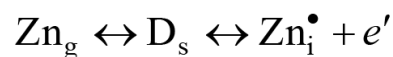
Основні фізичні характеристики оксиду цинку систематизовані у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні фізичні характеристики оксиду цинку [21-23]

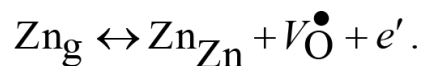
Характеристика	ZnO
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічно стабільна фаза) сфалерит кам'яна сіль
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605
Просторова група	P63mc (вюртцит) Fm3m (кам'яна сіль)
Стала ґратки a , нм	0,3249 (вюртцит) 0,4600 (сфалерит) 0,42752 (кам'яна сіль)
Стала ґратки c , нм	0,5207 (вюртцит)
Ширина зз E_g , еВ (при $T_m = 300$ К)	3,37
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39
Діелектрична стала ε	7,80
Температура плавлення T_m , К	2248
Показник заломлення n_D	2,00
Модуль Юнга E , 10^6 Н/см ²	12,80
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,35

1.2. Точкові дефекти в оксиді цинку

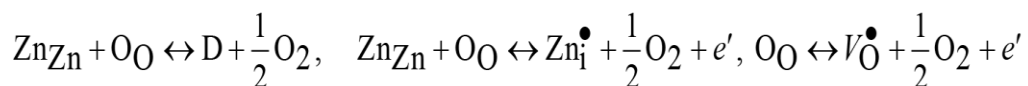
Нестехіометрія оксиду цинку $Zn_{1+\delta}O$ викликана утворенням власних точкових дефектів. Надлишок Zn в порівнянні зі стехіометричним відношенням $[Zn]: [O] = 1$ може бути обумовлений утворенням як междоузельних атомів цинку (Zn_i), так і вакансій кисню (V_O). Обидва типи дефектів є донорними центрами і, на думку більшості дослідників, відповідають за *n*-тип провідності матеріалу. Для вивчення точкових дефектів в ZnO проведені як теоретичні розрахунки, так і експериментальні дослідження, однак наявні в літературі дані не дозволяють однозначно зробити висновок про природу власних дефектів. Надлишок цинку може бути представлений як розчинення цинку в структурі ZnO з утворенням донора D_s з його подальшою іонізацією (тут і далі в огляді позначення точкових дефектів наведено за Крєгером-Вінкі [20]):



У структурі вюрцита ZnO можливі два види междоузельних атомів цинку і кисню: одні знаходяться в тетраедричному оточенні, інші - в октаедричному. Крім міжвузольні атома цинку можуть утворюватися і вакансії кисню:



Надлишок цинку може виникати за рахунок часткового переходу кисню в газову фазу:

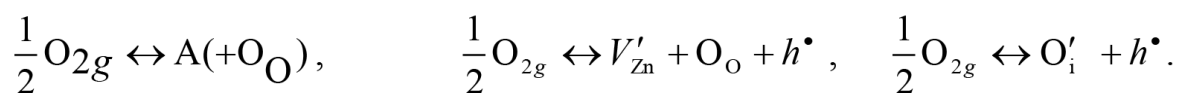


Утворення іонізованих дефектів V_O^\bullet і Zn_i^\bullet приводить до збільшення концентрації електронів в матеріалі. Таким чином, додаткову інформацію про наявність дефектів в структурі ZnO дають дослідження концентрації носіїв заряду. Так, наприклад, для аналізу відхилення складу матеріалу від стехіометрії використовується метод вимірювання ефекту Холла [14], однак він не дозволяє зробити однозначний висновок про природу дефектів. Для пояснення існування сполуки з нестехіометричним складом $Zn_{1+\delta}O$ автори

роботи [15] припускають наявність надлишку цинку в структурі оксиду цинку (ця модель використовується для розрахунків з даних електрохімічних вимірювань), в той час як автори роботи [14] припускають наявність вакансій кисню, а нестехіометричну фазу позначають як $ZnO_{1-\delta}$.

Відхилення складу від стехіометричного найбільш характерно для плівок і наноструктур, отриманих в нерівноважних умовах. Дослідження плівок оксиду цинку, отриманих методом магнетронного нанесення, за допомогою спектроскопії Резерфордського зворотного розсіювання показало, що тонкі шари мають склад ZnO_x , де $0,7 < x < 1,0$ [25]. У роботі [26] методом Оже-спектроскопії проведено дослідження складу нанокластерів ZnO з діаметром ~ 6 нм, отриманих методом напилення низькоенергетичним кластерним пучком (LECBD, low energy cluster beam deposition). Відношення концентрації кисню до концентрації цинку збільшується з ростом вмісту кисню при синтезі кластерів, але воно знижене в порівнянні з стехіометричним складом. Для досягнення складу, близького до стехіометричного, потрібно було введення атомарного кисню на стадії нуклеації. Однак детальне дослідження Оже-спектрів показало наявність ліній, що відповідають як станам $Zn - O$ всередині кластера, так і поверхневим станам або забруднювачам (хемосорбованим молекулам CO або OH -груп).

Розчинення кисню в структурі оксиду цинку приводить до утворення акцепторів, при цьому в ролі акцепторних дефектів виступають вакансії цинку і міжвузольні атоми кисню:



Для визначення природи дефектів в оксиді цинку застосовують непрямі методи, наприклад, низькотемпературну фотолюмінесценцію. Для нелегованого ZnO характерна зелена лінія у спектрі люмінесценції ($E \sim 2,5$ eV). У деяких роботах цей сигнал відносять до дефекту Cu_{Zn} , виникнення якого пояснюють домішками міді. Останнім часом найбільш часто його відносять до донорних дефектів, наприклад, заряджених вакансій кисню, до акцепторних

дефектів V_{Zn} , комплексних дефектів, що включають в себе Zn_i , O_{Zn} , V_O . Іншим експериментальним методом дослідження дефектів в структурі ZnO є електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) [27,28]. Огляд даних про інтерпретацію сигналів ЕПР, отриманих до 1970 і 1980 років, представлений в роботах [28] та [29]. При цьому сигнали з $g \sim 1,96$ (значення варіюються від 1,953 до 1,959, або виділяються два сигнали - з $g_1 = 1,963$ і $g_2 = 1,957$), як правило, відносять до власних дефектів: іонізованим вакансіям кисню V_O^\bullet , міжвузельному цинку Zn_i^\bullet , комплексам дефектів – міжвузельному цинку Zn_i^\bullet і вакансіям кисню V_O^\bullet , поверхневим вакансіям кисню $V_{O\text{ пов}}^\bullet$, вільним електронам e ; локалізованим електронам біля дефектів надлишкового цинку в структурі ZnO; міжвузельним іонам кисню; дефектам кисню; поверхневим і об'ємним донорам; зв'язаним на донорних центрах електронами [28,29]. Найбільш розповсюдженою інтерпретацією сигналу з $g = 1,96$ є віднесення його до кисневих вакансій. Експериментально автори [30] підтверджують це тим, що при відпалі в атмосфері азоту інтенсивність сигналу збільшується, а при відпалі в атмосфері, що містить кисень - зменшується.

Порівняння енергії утворення власних точкових дефектів показує, що вакансії кисню (V_O) мають більш низьку енергію утворення, ніж міжвузольні атоми цинку (Zn_i), і, отже, повинні бути більш поширеними в умовах надлишку цинку. Однак аналіз енергії іонізації дефектів (табл. 1.2) свідчить про те, що найбільш легко повинна протікати іонізація міжвузольного цинку в порівнянні з вакансією кисню, і цей процес в основному повинен робити внесок в підвищення концентрації електронів в матеріалі.

Проте на наш час, все ще не з'ясовано якими донорними дефектами обумовлена така висока провідність матеріалу чи міжвузловим цинком Zn_i чи кисневою вакансією V_O . У [31] висувається ідею, що міжвузловий Zn_i частіше ніж кисневі вакансії V_O виступає в оксиді як донор з енергією іонізації близько $E_d = (30-50)$ меВ. Існує також гіпотеза, що провідність n -типу, нелегованих плівок ZnO, обумовлена присутністю водню (H), який може виступати донор з

Таблиця 1.2 - Енергії іонізації дефектів при кімнатній температурі (розрахунки проведені виходячи з констант термодинамічної рівноваги дефектів і зіставлення їх з експериментальними даними про провідність матеріалу) [32].

Точкові дефекти	Енергія іонізації, eV
Zn_i^\bullet	0.05
$Zn_i^{\bullet\bullet}$	0.20
V_O^\bullet	0.32
$V_O^{\bullet\bullet}$	2.0
V_{Zn}^{\bullet}	1.0
$V_{Zn}^{\bullet\bullet}$	2.8

енергією іонізації близько $E_d = 30$ меВ [33]. Це припущення має деякий сенс, оскільки водень може легко дифундувати у оксид цинку у значних кількостях, внаслідок великого коефіцієнту дифузії. Теоретично доведено, що впроваджений Н може виступати джерелом електронів і поводити себе в матеріалі як мілкий донор.

При дослідженні дефектів в структурі оксиду цинку в розрахунках необхідно враховувати взаємодію окремих дефектів (в тому числі і взаємодію донор - донор). Передбачається [34], що в нестехіометричному $Zn_{1+\delta}O$ існує взаємне притягання вакансій кисню і межвузлових атомів цинку, що може зменшувати їх енергії утворення і приводити до існування комплексів дефектів. Положення рівнів різних дефектів в ZnO представлені на рис. 1.4.

Таким чином, на даний час немає єдиного уявлення про те, які саме дефекти визначають *n*-тип провідності оксиду цинку. Електронний тип провідності ZnO може бути обумовлений як наявністю власних дефектів і утворенням нестехіометричного оксиду $Zn_{1+\delta}O$, так і присутністю неконтрольованих домішок (наприклад, Н), що вбудовуються в структуру в процесі росту.

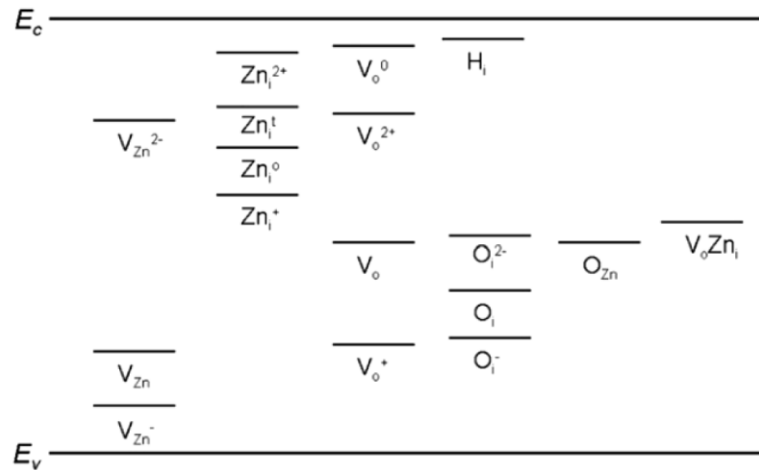


Рисунок 1.4 - Розраховані рівні енергії дефектів в ZnO. Верхні індекси «o» і «t» позначають октаедричні і тетраедричних межвузля, відповідно [34].

Структурні та субструктурні характеристики плівок ZnO здійснюють значний вплив на функціональні властивості приладів на їх основі. Так, наприклад, ширина λ матеріалу плівок ZnO може бути суттєво збільшена шляхом використання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів. Плівки одержані з використанням хімічних методів, звичайно характеризуються малим розміром зерен та ОКР, досить високими рівнями мікродеформацій, мікронапружень та значною густиною дислокацій, в порівнянні зі значеннями, які є характерними для конденсатів, що наносяться фізичними вакуумними методами, наприклад, термічним випаровуванням, магнетронним розпиленням, тощо.

Зміна температури осадження ($T_s = 480-773$ K) при нанесенні плівок оксиду цинку, як встановлено в [35], веде до зміни середнього розміру ОКР в інтервалі $L = (13-32)$ нм, рівня мікродеформацій - $\varepsilon = 1,298-4,019 \cdot 10^{-3}$, мікронапружень - ($\sigma = 1,36 - 1,77$ ГПа та густини дислокацій - $\rho = 9,54-47,56 \cdot 10^{14}$ лін/м². При нанесенні плівок Cu_2ZnSnS_4 методом спреї-піролізу зміна об'єму розпиленого початкового слабо впливає на розміри ОКР, значення знаходиться у діапазоні $L = (20-40)$ нм [36].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, нанесених методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Так, авторами роботи [37] були одержані наступні значення елементного складу для досліджених плівок $C_{Zn} = 47,25$ ат. %, $C_O = 52,75$ ат. %. Як було показано у [38], збільшення T_s від 623 К до 723 К приводить до покращення стехіометрії шарів, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, але подальше збільшення T_s вище цих температур суттєво погіршує стехіометрію матеріалу $C_{Zn} = (27,81)$ ат. %, $C_O = (46,02)$ ат. %.

1.3 Основні фізичні властивості сполук Cu_2ZnSnS_4 і $Cu_2ZnSnSe_4$ і їх використання

Сполуки Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$ та $Cu_2ZnSnS_{4-y}Se_y$ сьогодні вважаються одними з найбільш перспективними матеріалами для використання поглинальних шарів тонкоплівкових СЕ. Це обумовлено оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною ЗЗ сполук $E_g = 1,0$ еВ ($Cu_2ZnSnSe_4$) та 1,5 еВ (Cu_2ZnSnS_4), високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^4-10^5$ см⁻¹), великим часом життя носіїв заряду та їх високою рухливістю, *p*-типом провідності матеріалів [39,40]. На відміну від інших напівпровідників, які сьогодні використовуються як поглинальні шари сучасних тонкоплівкових ФЕП (CdTe, GaAs, InP, CIGS) [41], ці сполуки не містять рідкісних та екологічно небезпечних матеріалів, а елементи, що входять у їх склад, широко поширені у земній корі та є недорогими у видобутку (рис. 1.5). Сполука Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$ у нанорозмірній формі є перспективними матеріалами для створення робочих елементів термоелектричних перетворювачів, оскільки характеризується низькими значеннями термічної провідності та високими значеннями електричної [42,43].

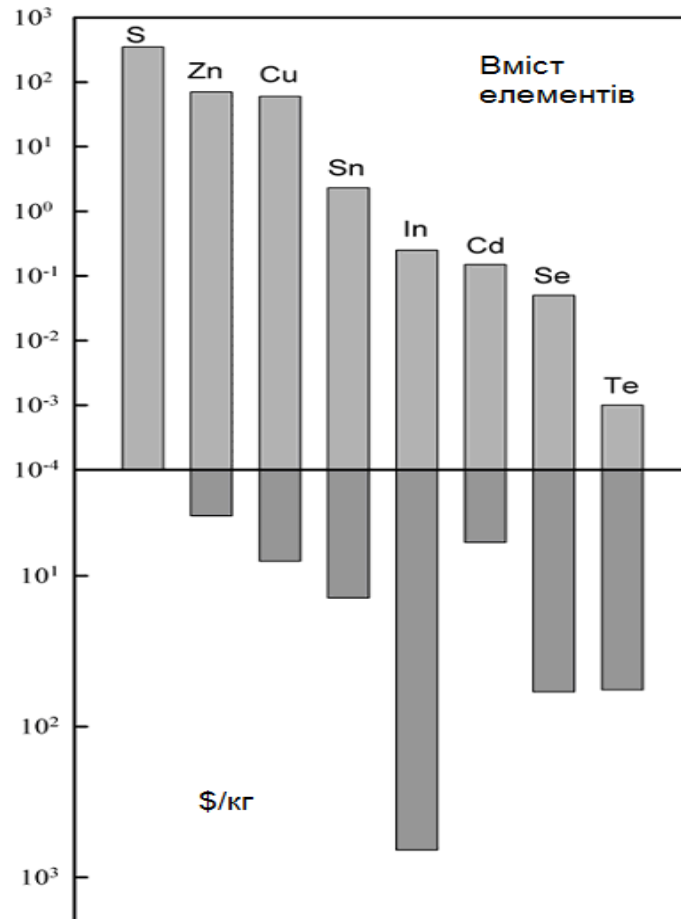


Рисунок 1.5 - Вміст деяких елементів у Земній корі та вартість їх видобутку

Чотирикомпонентні сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ кристалізуються у кристалічні ґратки станіту та кістериту з елементарною ґраткою тетрагональної сингонії. Ці структури відносяться до просторових груп $I42m$ та $I4$ відповідно. Розташування атомів різних елементів у ґратках чотирикомпонентних сполук наведено на рис. 1.6. Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл атомів міді та цинку в елементарній комірці матеріалу. Кожен аніон сірки або селену оточений двома катіонами міді, одним катіоном цинку та олова, в той час як кожен катіон сполуки оточений чотирма аніонами халькогенів [44-46].

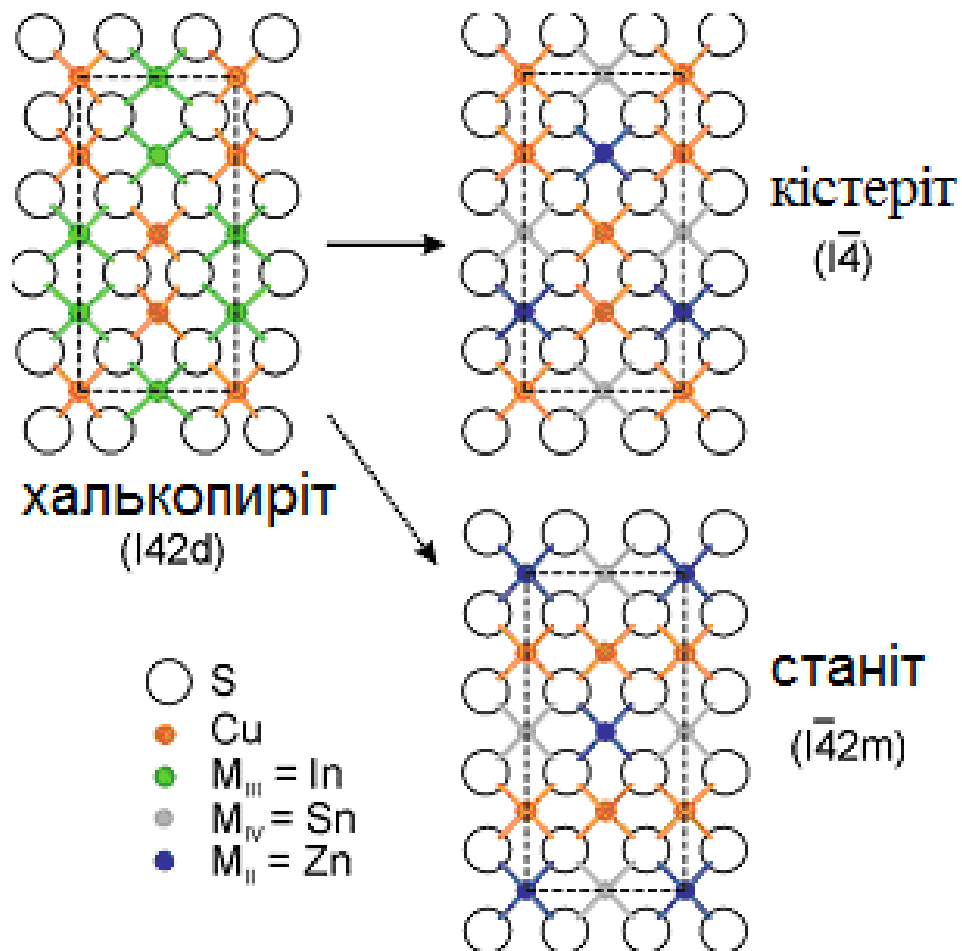


Рисунок 1.6 - Кристалічні ґратки сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та їх порівняння з халькоперитами

Станіт та кестерит мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що приводить до складнощів під час створення нанокристалів та плівок матеріалу з необхідним фазовим складом. Авторами роботи [47,48] також було одержано мало вивчену кристалічну структуру $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ типу вюртциту.

Сталі кристалічної ґратки, об'єм елементарної комірки та ширину 33 сполук наведено у таблиці 1.3. На наш час існує великий розбіг у значеннях цих величин, отриманих різними авторами. Параметри кристалічної тетрагональної ґратки сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ приймають наступні значення: $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,542-0,548)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,082-1,095)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,998-1,001)$, $V_{\text{ком. Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,317-0,329)$ нм³; $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,565-0,569)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,129-1,133)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,996-0,999)$, $V_{\text{ком. Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,345-0,352)$ нм³ [46].

Таблиця 1.3 - Параметри ґратки та ширина ЗЗ сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Сполука	a , нм	c , нм	V_{unit} , нм ³	E_g , еВ	Посилання
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	0,5427	1,0848	0,3195	1,45	[46]
	0,5432	1,0840	0,3199	1,45	
	0,5435	1,0822	0,3197	1,51	
	0,5426	1,0810	0,3183		
$\text{CZT}(\text{Se}_{2,4}\text{S}_{1,6})$	0,5567	1,1168	0,3451	1,21	
$\text{CZT}(\text{Se}_{3,9}\text{S}_{0,1})$	0,5668	1,1349	0,3646	1,03	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0,5681	1,134	0,366	0,94	
	0,5684	1,1353	0,3668		
	0,5688	1,1338	0,3668		

Порівняння електрофізичних характеристик сполук, що використовуються у сонячній енергетиці, таких як питомий опір, концентрація носіїв заряду їх рухливість наведені у таблиці 1.4. Легко побачити, що чотирьохкомпонентні матеріали $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ мають малий питомий опір і відносно велику рухливість носіїв струму.

Слід відмітити, що область існування сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ досить вузька (рис.1.7), що робить проблематичним їх отримання, особливо у вигляді наночастинок та плівок.

Робочі характеристики СЕ і термоелектричних перетворювачів суттєво залежать від конфігурації та параметрів енергетичних зон матеріалів функціональних шарів приладів. Енергетична зонна структура ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ представлена на рис. 1.8. З рисунку видно, що верх валентної зони (E_v) та дно зони провідності (E_c) цих матеріалів розташовані в точці Γ зони Брілюена, оскільки вони є прямозонними. Валентна зона ZnO утворена енергетичними рівнями $\text{Zn } 3d$ та $\text{O } 2p$. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація рівнів атому цинку, яка відповідає стану $\text{Zn } 3s$ [49].

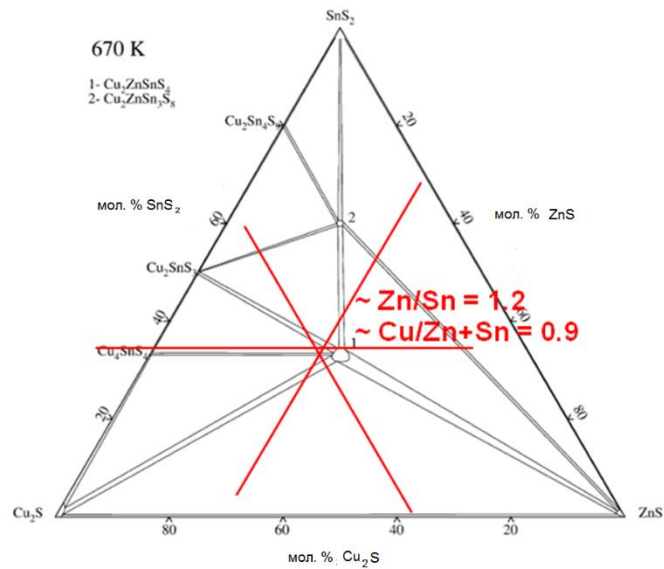


Рисунок 1.7 - Область існування сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Таблиця 1.4 - Деякі електрофізичні характеристики сполук, що використовуються як поглинальні шари тонкоплівкових ФЕП

Сполука	Концентрація носіїв, см^3	Рухливість, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Питомий опір, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	Посилання	Коментарі
CIGS	$2,0\cdot 10^{16}$	25	25	[50]	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	$2,0\cdot 10^{17}$	1.6	18	[46]	Параметри суттєво залежать від співвідношення Zn/Sn
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$3,9\cdot 10^{16}$	30	5,4	[46]	Плівки збагачені Zn та збіднені Cu
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,	$8,0\cdot 10^{18}$	6	0,13	[46]	Висока конц. нос. може бути пов'язана з присутністю фази CuS

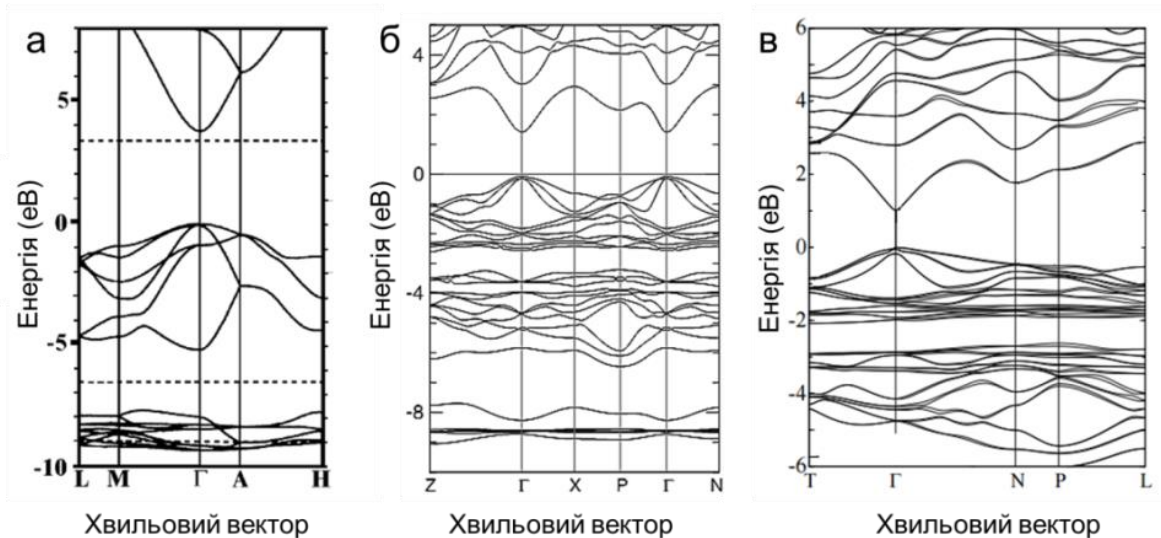


Рисунок 1.8 - Енергетична структура сполук ZnO (а), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (б) та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (в) [51,52]

Валентна зона сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ складається зі станів Cu 3d, S 3p, Zn 3d та Sn 5s, Se p, в той час як зона провідності – з 5s Sn та 3p S [51,52].

1.4 Методи отримання плівок чотирикомпонентних сполук

Для нанесення тонких шарів чотирикомпонентних сполук, у наш час, використовуються різноманітні методи [53-63], які можна поділити на безвакуумні та вакуумні. До перших належать метод осадження з водних розчинів, електроосадження, нанесення з рідкої фази, метод піролізу та ін. [53-63]. При нанесенні сполук у вакуумі використовують розпилення (магнетронне та пучками іонів) та нанесення з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-променеве, термічне та ін.). При цьому необхідно зазначити, що одержані зразки в залежності від методу нанесення мають суттєві відмінності в своїх властивостях: структурних, оптичних та електрофізичних. Ці методи також суттєво відрізняються затратами на виробництво плівок, тому необхідно провести вибір методу який наряду з технологічністю та невеликою вартістю нанесення плівок забезпечить контроль характеристик нанесених шарів.

Через велику кількість елементів, що входять до складу сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при їх синтезі може виникати багато вторинних фаз (рис. 1.9). Найбільш ймовірним є утворення фази ZnS (ZnSe), що було експериментально підтверджено у [48,64-67]. Навіть при тому, що халькогенідні сполуки ZnS (ZnSe) мають велику ширину ЗЗ і питомий опір, що не приводить до зменшення напруги холостого ходу та шунтувального опору СЕ, її присутність, однак, може бути відповідальною за високий послідовний опір ФЕП [48,64-67]. У цьому контексті вміст фаз з малою шириною ЗЗ таких як SnS (е), Cu_2S (д), Cu-Sn-S(Se) є більш несприятливим внаслідок їх високої провідності [67]. Це веде до шунтування СЕ та зниження напруги холостого ходу. Таким чином, необхідно щоб поглинальні шари перетворювачів мали однофазну структуру.

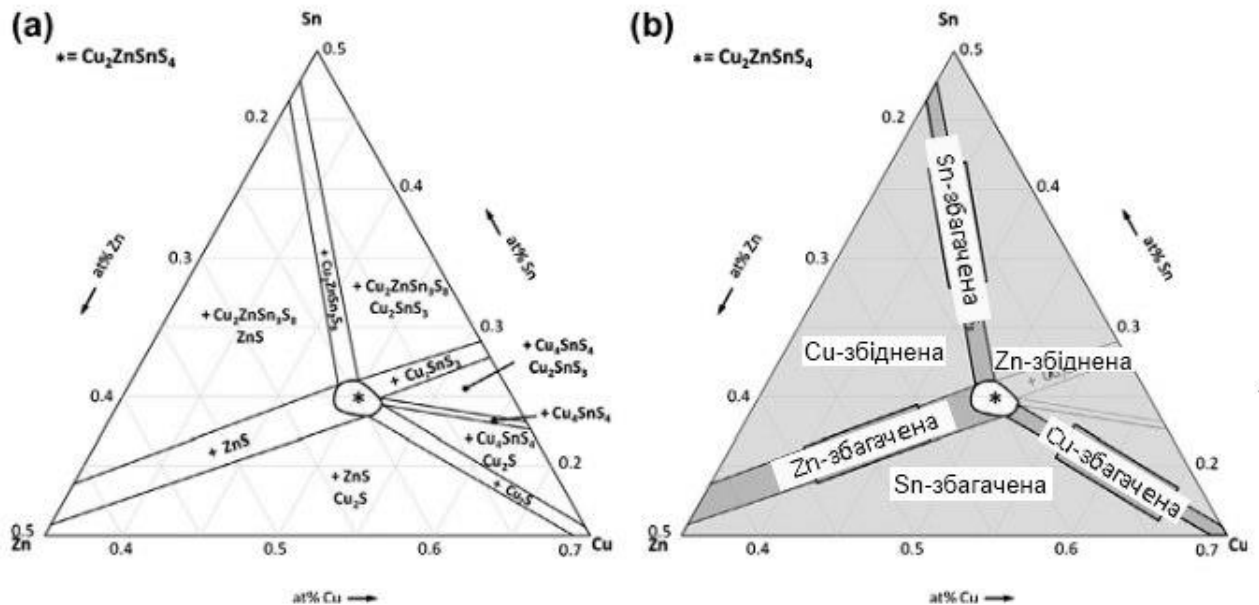


Рисунок 1.9 - Вторинні фази, які можуть виникати при отриманні сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Найчастіше чотирикомпонентні сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, одержують з використанням двохстадійного процесу першим етапом якого є послідовне нанесення плівок металів з наступною сульфідізацією (селенізацією) та відпалом багат шарової структури [40,64]. Звичайно для синтезу цих сполук потрібна температура відпалу 773-873 К [44]. Різні послідовності процесу сульфурізації/селенізації прекурсорів для отримання плівок CIGS та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ наведені на рис. 1.10.

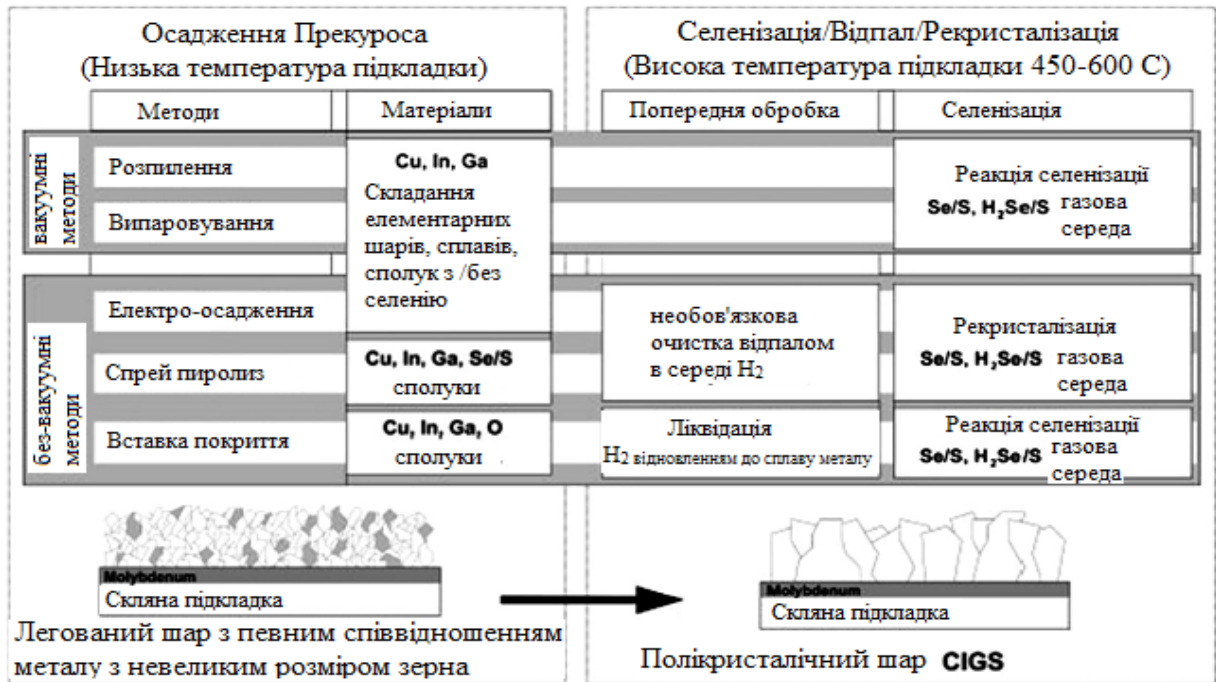


Рисунок 1.10 - Різні послідовності процесу нанесення та сульфурізації / селенізації багатшарових структур металів для створення поглинальних шарів SE на основі CIGS. Ці ж процеси можуть бути використані для одержання сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Більш докладно розглянемо вакуумні методи нанесення, які дозволяють отримати плівки високої чистоти та якості. При виготовленні тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ у роботах [53,68] був використаний метод спільного випаровування елементів. Використовувалися чотири джерела для випаровування елементів Cu, Zn, Sn і Se. Нанесення плівок проводилося на скляні підкладки. Швидкість випаровування селену була трохи вищою стехіометричних вимог для складу плівки для того, що б компенсувати його втрати внаслідок повторного ревіпаровування з підкладки. Під час випаровування, підкладкотримач обертався за допомогою поворотного механізму для того, що б забезпечити однорідність складу плівок.

Для дослідження впливу температури підкладки на ріст плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, були одержані зразки при різних температурах $T_s = 523, 573, 623$ і 673 К. Зразу

після нанесення, плівки відпалювали в атмосфері селену при повільному збільшенні температури підкладки із швидкістю 10 K хв^{-1} до температури 723 К. При цій температурі плівки зберігалися протягом 1 години і потім повільно охолоджувалися до кімнатної температури [68]. Це дозволило отримати шари високої якості.

Останнім часом завдяки можливості зниження вартості шарів все більшу увагу привертають безвакуумні хімічні методи нанесення чотирикомпонентних сполук. Більш того максимальні ККД СЕ (12,6%) отримані саме з використанням таких плівок [40]. До цих методів належать метод осадження з водних розчинів, нанесення з рідкої фази, метод піролізу, спін-коатінгу, тощо.

Аналіз результатів з ефективності ФЕП на основі кістеритних сполук свідчать, що СЕ мають високу ефективність, якщо плівки були отримані в області складів збагачених Zn та збіднених Cu [67,69]. Карта найбільш ефективних створених у наш час СЕ на основі шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, виготовлених різними методами (невакуумними і вакуумними), наведена на рис.1.11. На рисунку діаметр кола пропорційний коефіцієнту корисної дії ФЕП. Як видно з рис. 1.11, оптимальним є склад при якому відношення концентрацій Zn/Sn складає 1,1-1,2, а $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,80-0,85$. Однак при відхиленні від стехіометричного складу у зразках обов'язково виникають вторинні фази. Очікувані вторинні фази у областях сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ з різною стехіометрією наведені на рис. 1.9 та в таблиці 1.5 [65,66].

Як видно з таблиці, в області складів найбільш придатних для отримання високоефективних СЕ (збагачених цинком та збіднених міддю) крім основної фази можуть утворюватися такі вторинні фази як ZnS (ZnSe), Cu_2SnS_3 (Cu_2SnSe_3), $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{Se}_8$) і CuS (CuSe).

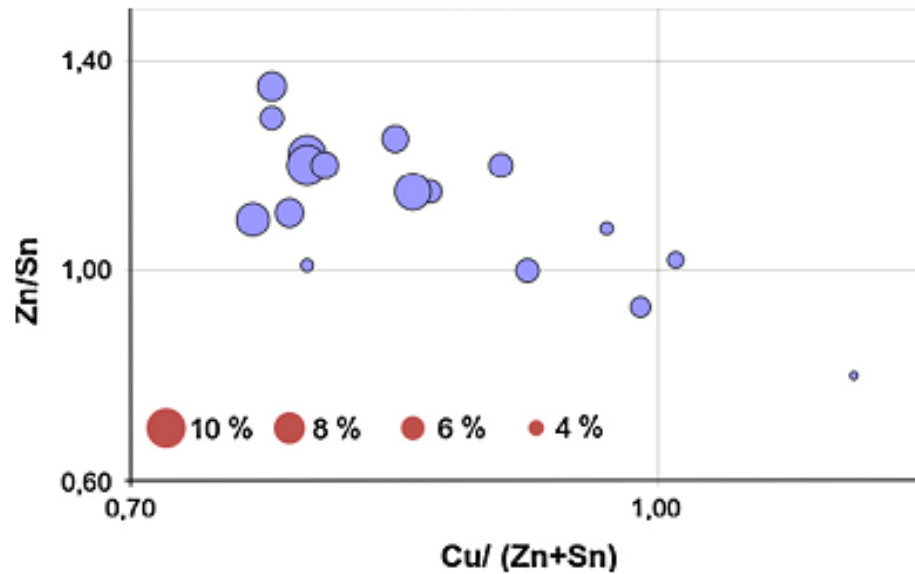


Рисунок 1.11 - Карта найбільш ефективних на цей час СЕ на основі шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ виготовлених різними невакуумними і вакуумними методами. Діаметр кола пропорційний коефіцієнту корисної дії ФЕП

Таблиця 1.5 - Очікувані вторинні фази у різних областях фазової діаграми сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [65,66]

Область	Можливі вторинні фази
Збіднення Cu	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 + \text{ZnS}$
Збагачення Sn	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$
Збіднення Zn	$\text{Cu-Sn-S} + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 / \text{Cu}_2\text{S}$
Збагачення Cu	Cu_2S
Збіднення Sn	$\text{Cu}_2\text{S}, \text{ZnS}$
Збагачення Zn	ZnS

Слід відзначити, що ідентифікація вторинних фаз у сполуках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ традиційними методами рентгендіфрактометрії утруднена у зв'язку з тим що найбільш інтенсивні лінії у спектрах усіх можливих фаз практично співпадають (рис.1.12). Це привело до необхідності розвитку інших методів виявлення небажаних фаз, серед яких основним у наш час є метод раманівської спектроскопії [70-74].

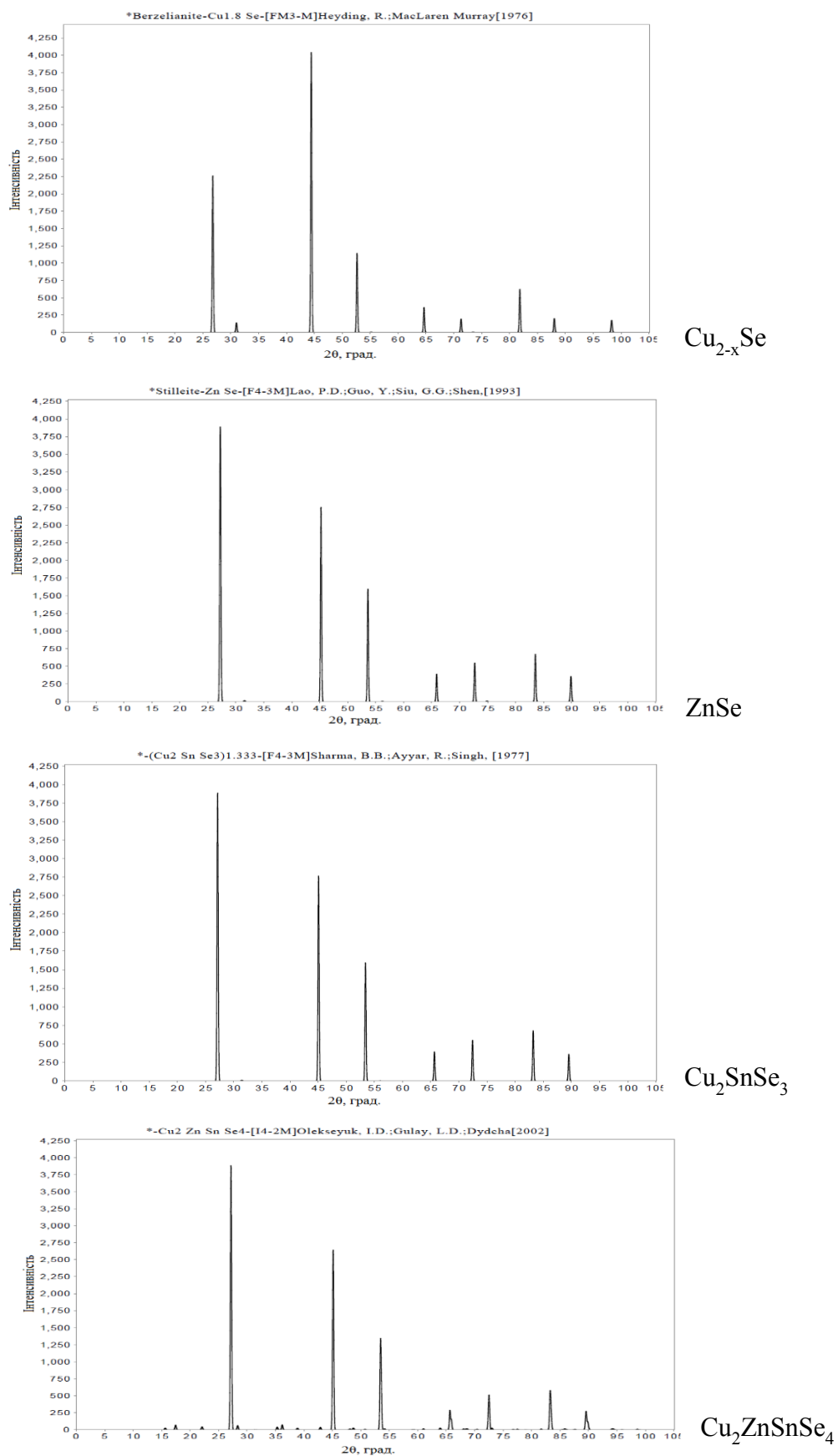


Рисунок 1.12 - Дифрактограми від основної та вторинних фаз, що виникають при синтезі сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Відповідні раманівські дослідження проведені у роботах [39,64,75]. На рис. 1.13 а наведено раманівський спектр сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з вказівкою положень максимумів як основної так і деяких вторинних фаз. Типові спектри для твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ наведені на рис. 1.13 б. Верхній спектр відповідає сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, в той час як нижній - $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Як свідчать літературні данні, на раманівських спектрах від чистого $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ спостерігаються піки при частотах $(172-173) \text{ cm}^{-1}$, $195-196 \text{ cm}^{-1}$, 231 cm^{-1} , в той час як для спектрів від сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ характерними є піки при частотах 287 cm^{-1} , 338 cm^{-1} та 368 cm^{-1} . У п'ятикомпонентній сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ піки займають проміжне положення між вказаними значеннями.

1.5 СЕ на основі плівок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Перші СЕ на основі сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ були одержані лише у 1998 році і мали ККД близько півтора відсотка (1,6%), при цьому напруга холостого ходу складала $U_{oc} = 500 \text{ мВ}$, а густина струму короткого замикання – $J_{sc} = 7,9 \text{ мА/см}^2$ [76]. Сьогодні ефективність ФЕП на основі плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ досягає 11,0% ($U_{oc} = 730,6 \text{ мВ}$, $J_{sc} = 21,74 \text{ мА/см}^2$, $FF = 69,3$), а на основі - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ - 12,6% ($U_{oc} = 513,4 \text{ мВ}$, $J_{sc} = 35,21 \text{ мА/см}^2$, $FF = 69,8$) [39,64]. Потрібно відзначити, що поглинаючі шари цих СЕ одержані не вакуумним методом (нанесення з розчину гідрозину) [39,64]. Другий результат 9,15% був одержаний на шарах нанесених співвипаровуванням прекурсорів у вакуумі [40]. Еволюція рекордної ефективності СЕ на основі поглинальних шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ виготовлених з використанням різних технологічних процесів за роками наведена на рис.1.14.

Як вказувалося, максимальний ККД СЕ був отриманий з використанням поглинаючих шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, які мали нестіхіометричний склад. Вони були збагачені цинком ($\text{Zn/Sn} \sim 1,1-1,2$) та збіднені міддю ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,80-0,85$) [40]. ККД ФЕП на основі плівок цієї чотирикомпонентної сполуки різного складу вказані на рис. 1.14.

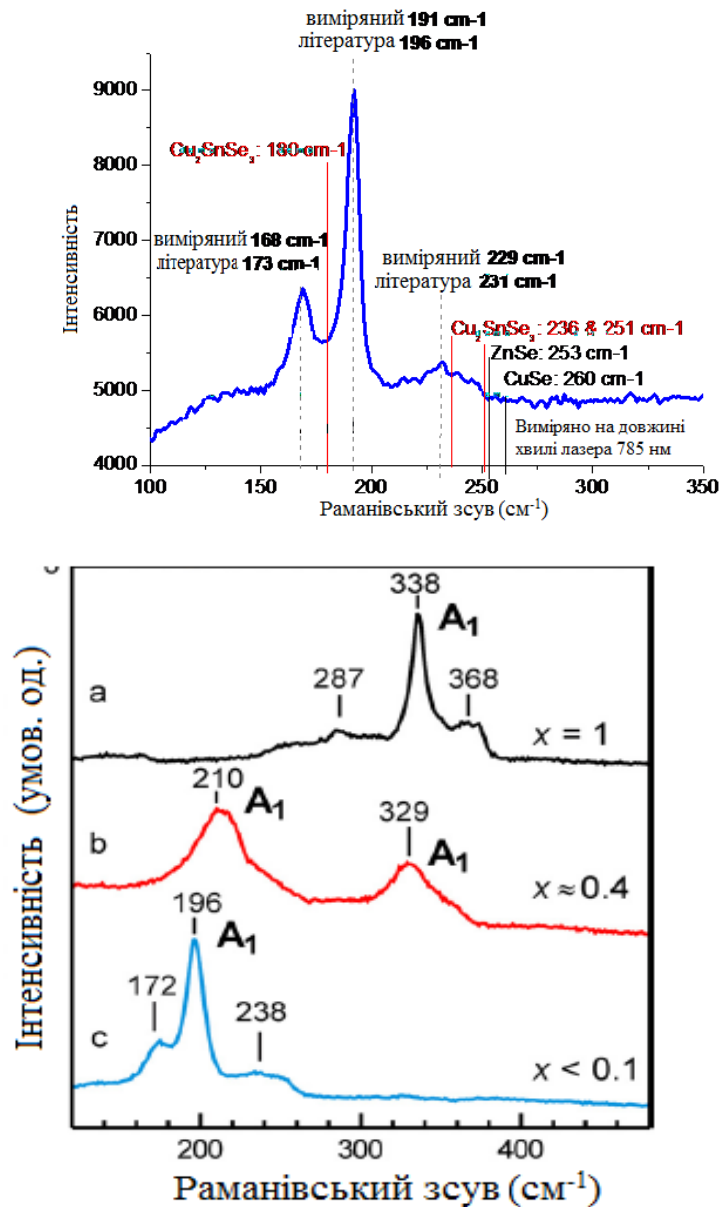


Рисунок 1.13 - Раманівський спектр сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з вказівкою положень максимумів основної і деяких вторинних фаз (а) та п'ятикомпонентної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$. Тут $x=S/(S+Se)$, тоді при $x = 1$ маємо сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, в той час як при $x < 0,1$ – $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$



Рисунок 1.14 - Еволюція рекордної ефективності СЕ на основі поглинаючих шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ виготовлених з використанням різних технологічних процесів

Найкращі СЕ з поглинаючим шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в наш час одержані на основі багат шарової структури скло/ $\text{Mo}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y/n\text{-CdS}/n\text{-ZnO}/\text{ITO}(\text{ZnO}:\text{Al})$ (рис. 1.16), де шар CdS отриманий хімічним методом (CBD) [40]. Світлові та темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) таких елементів та переріз плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ наведені на рис. 1.17. Нажаль, такі ФЕП містять у своєму складі важкий метал кадмій. Як наслідок, альтернативні буферні шари були запропоновані у роботах [40,77].

У наш час найкращим матеріалом буфера, альтернативним CdS , є ZnS і InS , а також оксиди і гідроксиди індію нанесені хімічним методом або методом пошарового атомного осадження [40].

Розрив зони провідності CdS з $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ становить приблизно від 0,4 до 0,5 еВ, що трохи більше оптимального діапазону (0-0,4) еВ. Це приводить до зниження ефективності таких ФЕП [40,66]. Краща відповідність ґраток поглинального і буферного шарів спостерігається у випадку використання сполук In_2S_3 та ZnS (O/OH) що дозволяє підвищити ефективність СЕ [40]. Однак у наш час рекордні значення ефективності приладів з альтернативними буферними шарами є нижчими ніж отримані у випадку використання плівок CdS , нанесених методом CBD.

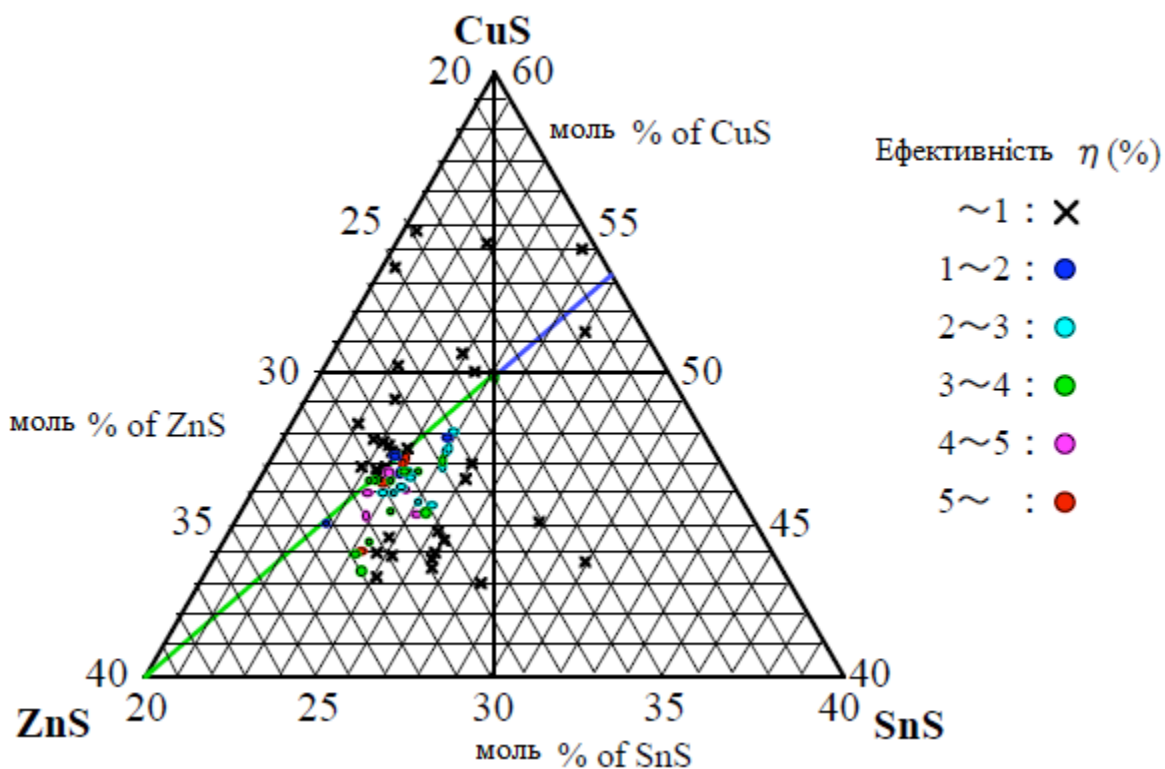


Рисунок 1.15 - Високу ефективність СЕ на основі сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ мають тільки у вузькому діапазоні складів

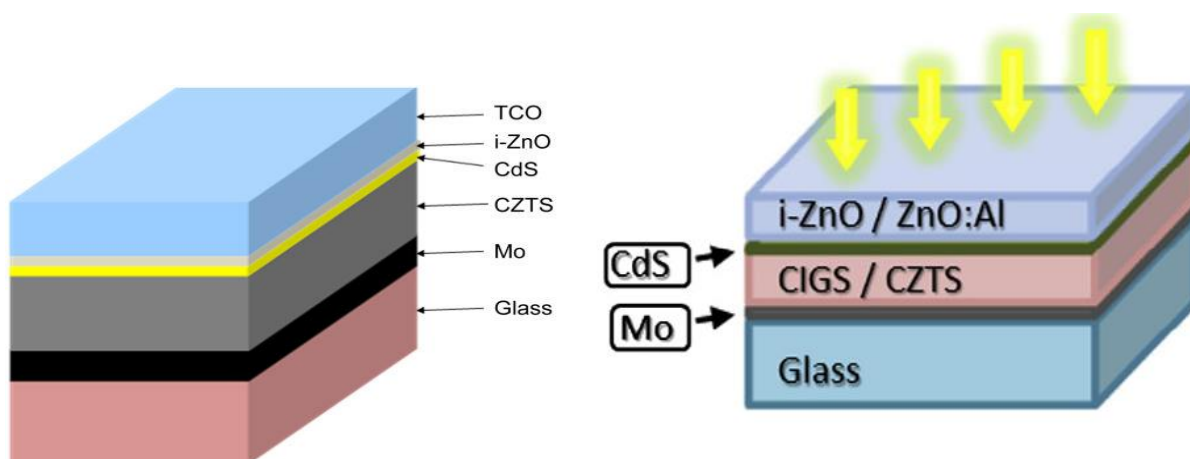


Рисунок 1.16 – Оптимальна конструкція СЕ на основі поглинальних шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

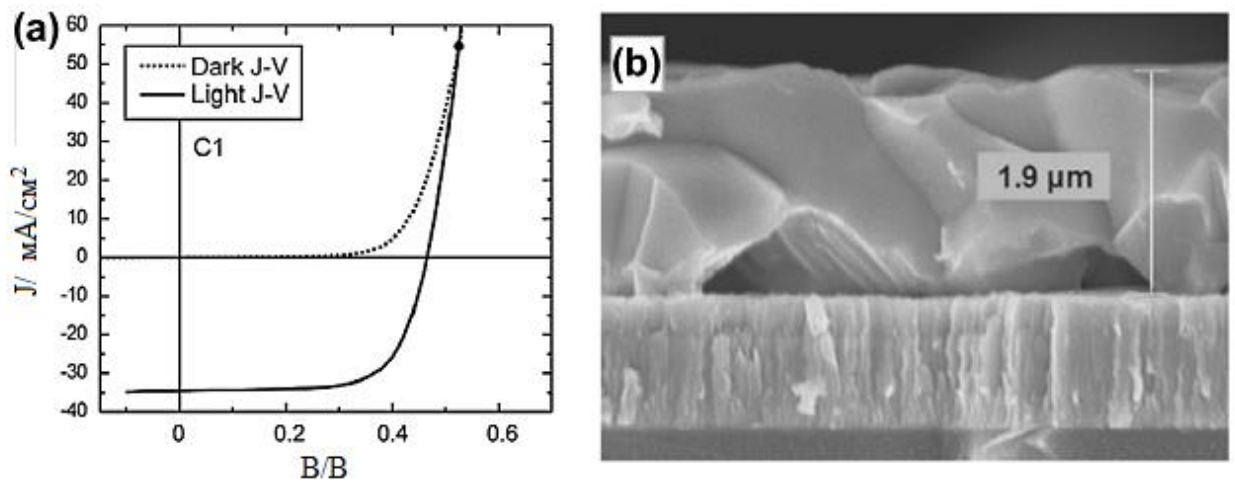


Рисунок 1.17 – Світлові та темнові ВАХ СЕ з ефективністю 11,1% на основі багат шарової структури натрієве скло/ $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - $\text{ySe}_y/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (a) та SEM зображення перерізу приладу на склі з провідним підшаром Mo [40]

1.6 Механізми ядроутворення та росту наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ZnO

Наночастинки металів, напівпровідників та ізоляторів знаходять широке технічне використання (рис. 1.18).

Одним з найбільш перспективних методів створення наночастинок ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є метод поліольно-колоїдного синтезу, який дозволяє утворювати наноматеріали із заданими морфологічними властивостями, кристалічною ґраткою, фазовим та хімічним складом [78,79]. Звичайно у процесі синтезу цих матеріалів відбувається окислювально-відновна реакція прекурсорів металів поліолом (наприклад, етиленгліколем) в присутності поверхнево-активних речовин (наприклад, полівінілпіролідону) при підвищених температурах (433-513 К). Задання типу та/або відношення кількості початкового прекурсору до кількості поліольного розчинника та контроль температури реакції дозволяють прецизійно контролювати форму і розміри наночастинок.

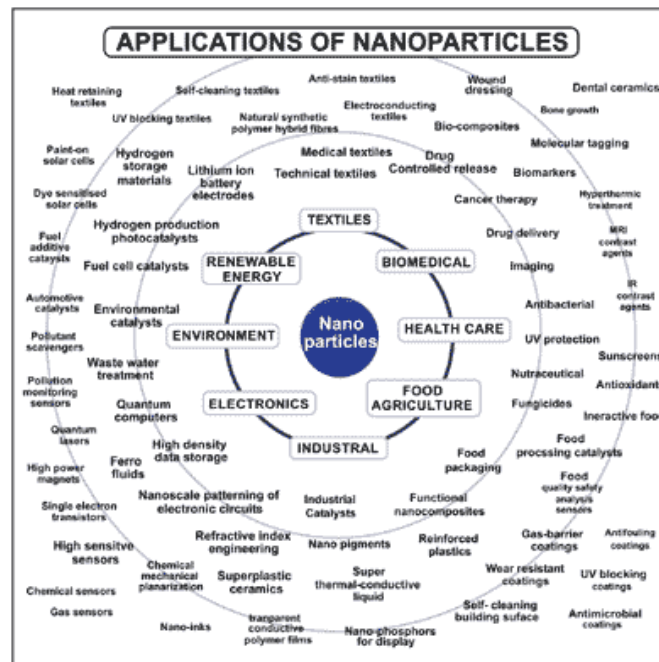


Рисунок 1.18 – Використання наночастинок різних матеріалів

Основною особливістю такого методу є те, що процес зародкоутворення відокремлений у часі від процесу росту нанокристалів. Початкові прекурсори в даному синтезі є екологічно безпечними та економічними на відміну від поширеного колоїдного методу, що використовує токсичні та дорогі прекурсори (фосфонові кислоти, олейламін, октадецен тощо) [78,79].

В процесі синтезу, при підвищених температурах поліоли окислюються до альдегідів та кетонів, що дозволяє у свою чергу відбутися окислювально-відновним реакціям присутніх у синтезі початкових прекурсорів металів. Поверхнево-активні речовини використовуються для стабілізації ядра наночастинок на ранній стадії дозрівання та формування їх морфології і форми. Слід відмітити, що для маніпуляції розмірами нанокристалів в розчин також можуть додаватися іони інших органічних та неорганічних сполук (аскорбінова кислота, целюлоза, іони хлору, тощо) [80-84]. Найбільш поширеною у поліольному синтезі є органічна сполука полівінілпіролідон, яка створює зв'язки із атомами кристалів за рахунок адсорбції карбонілової групи піролідонного кільця (рис. 1.19) [85].

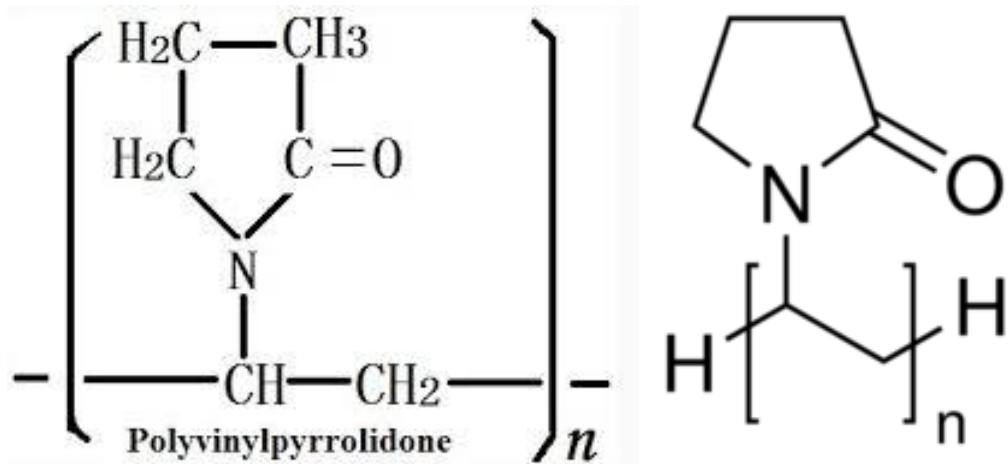


Рисунок 1.19 - Структурна формула сполуки полівінілпіролідон

Полівінілпіролідон-металічні комплекси пасивують ріст матеріалу в селективній формі. Так, наприклад, в нанокристалах срібла, як правило, менш енергетичні кристалографічні площини (111) та (100) покриваються таким комплексом, що дає можливість росту кристалів в напрямі [110], утворюючи нанодроти. Контроль часу реакції дозволяє створювати нанокуби або квазісферичні об'єкти, у випадках коли ріст в напрямках перпендикулярних різним кристалографічним площинам відбувається на початковому етапі рівномірно [86].

Синтез наночастинок у рідкій фазі передбачає декілька етапів. Першим з них є формування ізольованих атомів, які отримуються окислювально-відновними реакціями прекурсорів металів хімічними відновниками (окисниками) в розчині. Утворені атоми збираються у зародки з чого починається процес ядроутворення із наступним повільним процесом росту цих ядер, що веде до формування нанокристалів. Така модель називається Ла Мерівською [87,88]. Процес нуклеації має місце з причини перенасичення розчину, який стає термодинамічно невірноважним (рис. 1.20). Таким чином, для того щоб процес нуклеації розпочався потрібне суттєве перенасичення розчину, що дає можливість отримати супер малі кристали.

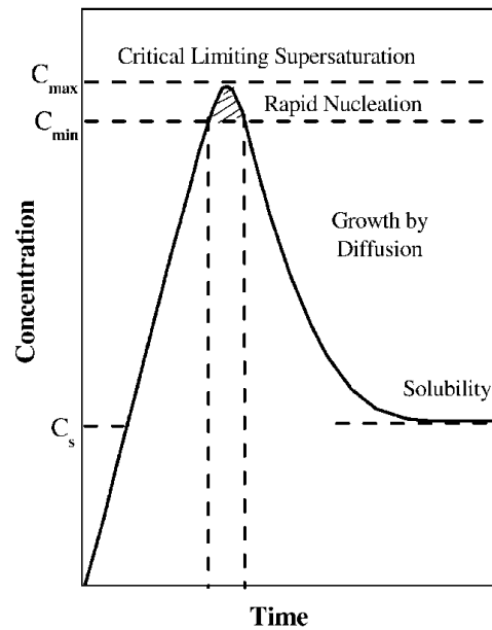


Fig. 4.1 Schematic diagram illustrating La Mer's condition for nucleation.

Рисунок 1.20 – Схематична діаграма, що ілюструє Ла Мерівську модель зародкоутворення

Загальна зміна вільної енергії системи ΔG визначається як сума вільної енергії одержаної внаслідок формування нового об'єму твердої частинки та нової поверхні кристалу. Слід відмітити, що існує правило, що чим більший рівень перенасичення розчину, тим менші критичні радіуси зародків кристалів.

Наступним етапом після нуклеації зародка, одержаного з розчину, є процес його росту, який здійснюється шляхом дифузії розчинених хімічних елементів до його поверхні. Якщо концентрація розчину падає нижче критичного рівня, процес зародкоутворення зупиняється, але наночастинки продовжують рости за рахунок молекулярних сполук до тих пір, поки не досягається стан рівноваги. Якщо етапи зародкоутворення та росту зупиняються миттєво, є можливість отримати монодисперсні наночастинки. Додатковим методом досягнення цього є підтримка умов насичення розчину в результаті контролю у ньому концентрації металів шляхом інжекції відповідних прекурсорів, що повторюється [89].

Важливим фактором, який потрібно враховувати в такому процесі є вторинний ріст, який відбувається за рахунок агломерації декількох кристалів. Цей процес є швидшим при використанні насичення розчинів молекулярними добавками, він відбувається як за участі стабільних кристалів так і нестабільних зародків. Синтезовані наночастинки звичайно малі за розмірами та термодинамічно нестабільні. Існує два шляхи стабілізації таких частинок, за рахунок додавання поверхнево-активних речовин (органічних та/або неорганічних), або розміщення синтезованих кристалів в інертному середовищі.

Процес стабілізації стану наночастинок є важливим та заслуговує на пояснення. Слід відмітити, що поліольний синтез у рамках концепції колоїдної хімії продукує нестабільні нанокристали, поверхня яких є чутливою до процесів агломерацій в більш масивні форми. Дві наночастинки при малій міжповерхневій відстані зв'язані між собою за рахунок сил ван дер Ваальса. У випадку відсутності сил відштовхування, це буде вести до того, що наночастинки коагулюють. Це не допустимо у випадку коли потрібні малі кристали. Стабілізації їх розміру можна досягти за рахунок електростатичної стабілізації (розмістити заряджені іони на поверхні наночастинок) та хімічної стабілізації (розмістивши на поверхні карбонові ланцюжки із ефективною групою, які прикріплюються до поверхні кристалу). Наприклад, нанокристали можуть бути стабілізовані цитратними іонами або іонами хлору, що утворюють подвійний електричний шар на поверхні нанокристалу. У результаті виникають кулонівські сили відштовхування між наночастинками, що дозволяє підтримувати їх колоїдну стабільність у розчинах. Крім цього, поверхня кристалів повинна бути зарядженою, в іншому випадку гравітаційні сили приведуть до осадження матеріалу на дно розчину [89].

1.7 Методи друку плівок напівпровідникових сполук з використанням принтерів

В наш час 2D та 3D друк розглядаються як перспективні та дешеві методи одержання електронних приладів та їх компонент. Сьогодні запропоновано декілька технік 2D друку (рис. 1.21): струменевий, трафаретний друк, друк гравіруванням, лезове покриття, нанесення розпилюванням (спрей метод) тощо.

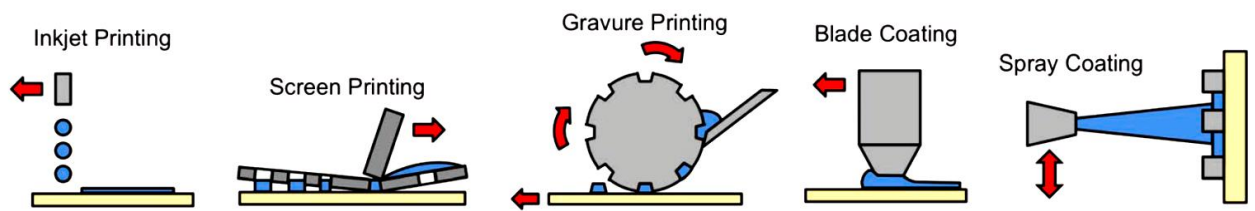


Рисунок 1.21 – Різні техніки друку електроніки: струменевий, трафаретний, друк гравіруванням, лезове покриття та нанесення розпилюванням (спрей метод)

Більш докладно схеми, фотознімки процесу та готові вироби електроніка одержані методами струменевого, трафаретного друку та друку гравіруванням наведені на рисунку 1.22.

Струменевий друк, як перспективний спосіб створення приладів електроніки, для одержання високоякісного та відтворювального процесу виготовлення одношарових та багатошарових структур на підкладках вимагає використання малих крапель рідини [90]. Таким чином, чорнило для друку повинно задовольняти цілому ряду вимог до деяких динамічних параметрів друку та рідини, внаслідок яких відбувається формування краплі для друку.

При цьому потрібно врахувати, що друк може проводитися двома різними способами «безперервним способом» та «крапля на вимогу» (рис. 1.23). Спосіб «крапля на вимогу» вимагає формування краплі діаметром (20-50) мкм, а «безперервний спосіб» – 100 мкм.

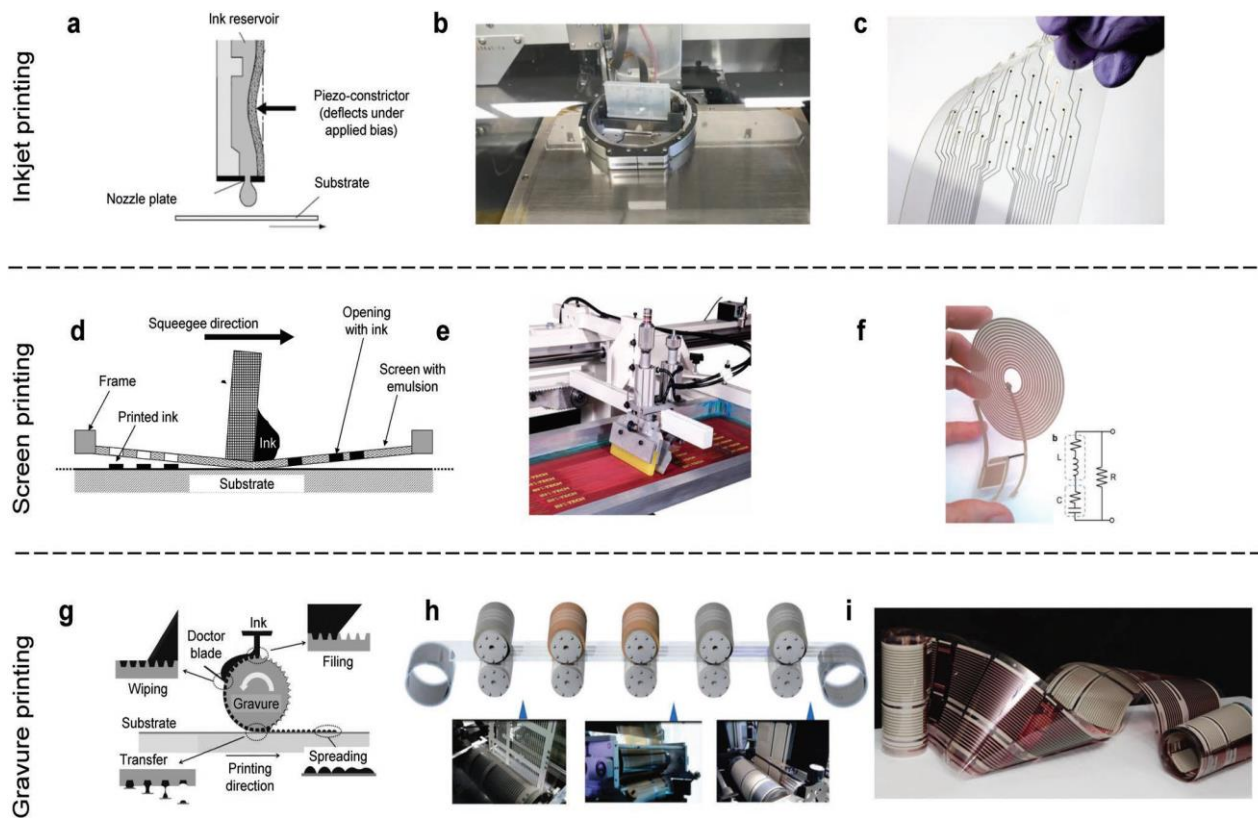


Рисунок 1.22 - Різні методи, що використовуються при друці електроніки. Схема п'єзоголівки, що використовується для завантаження та вичавлення чорнила з посудини (а), фотознімок головки струменевого принтера під час друку на пластиковій підкладці (б), розводка виготовлена струменевим друком із застосуванням золотих наночастинок (в); схема ракелі, що використовується для прочавлювання чорнила через трафарет та візерунок на підкладці (г), фотознімок трафаретного принтера під час друку за допомогою ракелі (д) та пристрій, що складається з резистора, індуктивності і конденсатора, виготовлений за допомогою трафаретного друку (е); схема різних етапів друку гравіруванням (є), фотознімок процесу друку перевернутими модулями (ж), рулонний пристрій, виготовлений гравірувальним друком (з).

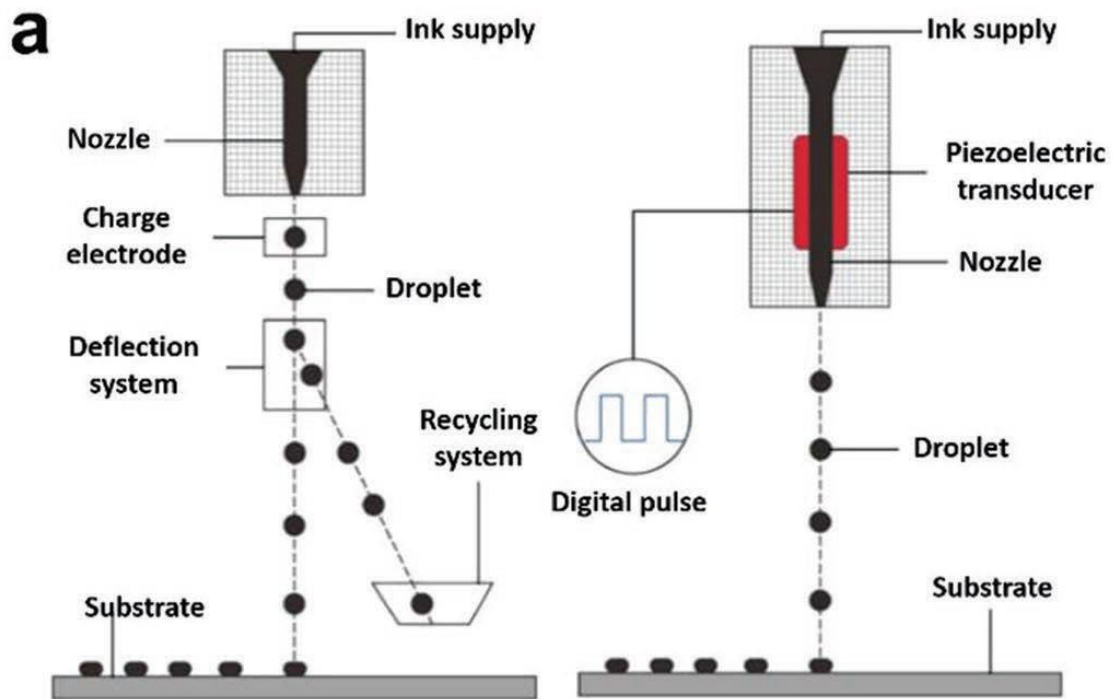


Рисунок 1.23 - Схематичні ілюстрації безперервного струменевого друку (а) та струменевого «друку на вимогу» (б)

Останній метод є дещо більш затратним за використанням матеріалу, порівняно з більш економним способом «крапля на вимогу». При використанні останнього всі індивідуальні краплі генеруються принтером за заданим алгоритмом. Краплі вичавлюються із сопла форсунки, якщо збільшення тиску на рідину досягає певного граничного значення. Якщо тиск відсутній, крапля знаходиться в статичному стані на виході з сопла за рахунок поверхневого натягу. Зміна тиску, яка вичавлює краплі з сопла форсунки може бути одержана декількома способами. Одним з них є п'єзоелектричний процес, іншим – термічний. При термічному друці електричний струм проходить через тонку плівку, яка нагріває рідину до температури, що вища за температуру її кипіння, як результат утворюються бульбашки пари. Після того, як струм відключають, бульбашки також зникають внаслідок розсіювання тепла. Швидке утворення та зникнення бульбашок генерують періодичною зміною тиску. У п'єзоелектричному методі, надлишковий тиск утворюється за рахунок механічної сили, що створюється п'єзоперетворювачем [90].

Основними елементами установки для друку ЕНД методом є столик здатний переміщатися в трьох осях XYZ, система терморегулювання, пневматична система подачі чорнила, джерело високої напруги (рис. 1.24).

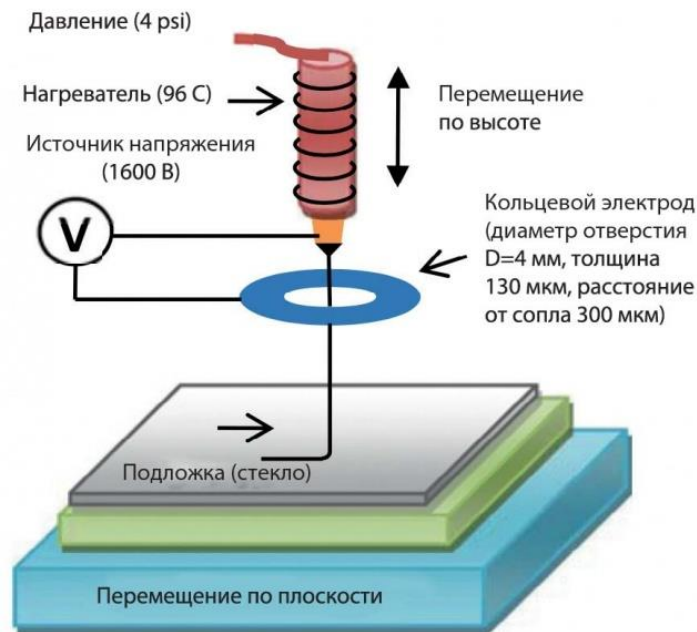


Рисунок 1.24 - Схема друку методом ЕНД

При безперевному друці краплина чорнил виходить з сопла форсунки та за допомогою електричного поля прискорюється в напрямку до підкладки. В момент зіткнення з підкладкою краплина розширюється внаслідок сили поверхневого натягу рідини та імпульсу, отриманого від прискорення, після чого розчинник випаровується і вона висихає. Даний процес потребує дотримання високого рівня контролю характеристик підкладки та чорнила.

Слід зазначити, що для створення чорнил з потрібними властивостями необхідно розглянути три числа – Рейнольдса ($Re = \rho Vd/\eta$, де ρ - густина рідини, V - її швидкість, η - її в'язкість, d - характерна довжина, як правило, діаметр струменя, насадки або краплі), Вебера ($We = \rho V^2d/\sigma$, де σ - поверхневий натяг. Для сферичних крапель, що рухаються зі швидкістю V , відношення між їх кінетичною енергією та енергією вільної поверхні є $We/6$.) та Онесорге (Ohnesorge, $Oh = \sqrt{We/Re} = \eta/\sqrt{\sigma\rho d}$), які є їх реологічними параметрами. Число

Онесорге відображає фізичні властивості рідини та розмірний масштаб струменя чи краплі, проте не залежить від умов руху (які керують швидкістю), виявляється, тісно пов'язаним з поведінкою струменя, що вичавлюється з сопла, і, таким чином, з умовами друку. Якщо значення числа Онесорге завелике ($Oh > \sim 1$), то в'язкісні сили будуть запобігати відділенню краплі від сопла. В той же час, якщо воно замале ($Oh < \sim 0,1$), то утвориться значна кількість крапель-супутників. Деякі науковці використовують число Z , що обернене до числа Онесорге ($Z = 1 / Oh$). Діапазон змін даного числа для оптимізованих чорнил має бути у межах 1-10 [90,91]. Однак, деякі автори вважають, що інтервал $14 < Z < 4$ може бути більш підходящим [90,91]. При малих значеннях Z , в'язкість чорнила не дозволяє видавити краплю з сопла, а при високих значеннях Z крапель занадто багато, а їх кількість неможливо контролювати. Тому значення числа Z являється вихідним і воно розраховується для конкретної комбінації речовин, які використовуються для створення чорнил (наприклад, етиленгліколю, води та етанолу) [92].

Після нанесення (друку) краплі наночорнил на підкладку починається процес її твердіння. При цьому можуть реалізуватися різні механізми переходу від рідкої до твердої фази, а саме: випаровування розчинників, охолодження рідини до температури переходу, хімічні реакції, тощо. Якісно надрукований шаблон і морфологія утворених ліній на поверхні підкладки дуже важливі характеристики трафаретів для електронних застосувань. У випадку гнучкої електроніки, надруковані фігури та лінії повинні мати добрі механічні властивості до розтягування та згинання.

Після вичавлювання крапель із сопла форсунки, вони повинні бути доставлені на поверхню підкладки в ізольованому виді. Розтікання крапель на підкладці залежить як від властивостей рідини, так і від особливостей підкладки. Коли крапля вичавлювання з форсунки на підкладку, різні фізичні явища, такі як кінетика в момент удару, її розлітання, відхилення, коливання та кінцева рівноважна форма, керовані швидкістю падіння, поверхневим натягом та капілярною силою повинні контролюватися. Після контакту крапельки

чорнил з підкладкою, відбувається її деформація через вплив кінетичної енергії при падінні, однак через кілька мікросекунд вона починає змінювати форму в напрямі до рівноважної. Якщо в момент удару не утворюється бризок, то крапля деформується з подальшим відновленням форми в результаті починаються коливання для розсіювання енергії. Після того як крапля досягне рівноважного стану, вона формує сферичну структуру, оскільки більш високе значення енергії поверхневого натягу починає домінувати над меншим значенням енергії зв'язку між молекулами рідини [92].

Слід зазначити, що у процесі друку можуть формуватися краплі супутники, що призводить до зміни морфології друкованої лінії. Для виготовлення шаблону з високою роздільною здатністю та точністю цю проблему необхідно подолати. Формування крапель супутників (рис. 1.25) під час друку призводить до погіршення морфології друкованої лінії, що необхідно подолати.

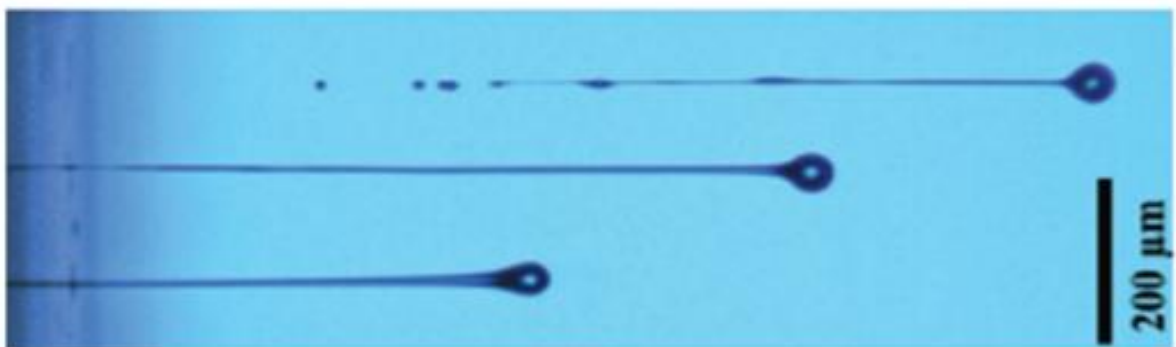


Рисунок 1.25 - Формування крапель супутників під струменевим друком [93]

Після того, як крапля вичавлюється із сопла форсунки при друці, швидкість її падіння відносно висока, але вона з часом сповільнюється через утворення довгого хвоста за краплею. Довжина хвоста може бути великою, коли швидкість падіння головки краплі більша швидкості падіння хвоста. Це випадок коли в'язкість чорнил висока. Чим вище швидкість головки краплі відносно хвоста, тим більша ймовірність того, що утвориться фракція менших

крапель. Форму хвоста можна контролювати за рахунок зміни параметру в'язкості рідини. Збільшення її в'язкості призводить до збільшення хвоста [93].

Слід зазначити, що коли краплі після друку на підкладці висихають, більшість з них будуть на своїй периферії утворювати кільцеподібні структури, це так званий ефект кавового кільця (рис.1.26). Він пов'язаний з тим, що під час випаровування розчинника крапля притискається до підкладки, і розчинник стікає від центру до її краю. Через це частинки розчиненої речовини накопичуються на периферії краплі. Процес відбувається внаслідок капілярних потоків всередині краплі під час її випаровування. Для якісної технології друку уникнення такого ефекту перерозподілу речовини дуже важливе. Однак, оскільки випаровування крапель носить нелінійний та складний характер, капілярний потік розчинених речовин контролювати важко.

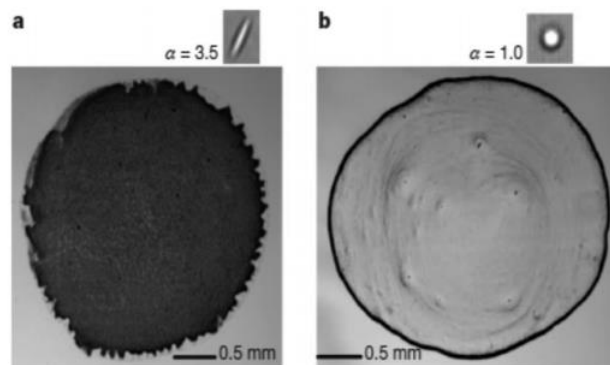


Рисунок 1.26 - Ефект кавового кільця. Вид крапель еліпсоїдних (а) та сферичних (б) форм після їх випаровування

Для маніпулювання капілярним потоком проведено багато досліджень. Одним із способів уникнути ефекту кавового кільця є потік Марангоні, якого можна досягти, контролюючи поверхневий натяг розчинників у складі чорнила. При нерівномірному розподілі температури у краплі під час випаровування розвивається температурний градієнт.

Завдяки градієнту температури на різних ділянках краплі розвивається поверхневий градієнт натягу, що призводить до появи ефекту Марангоні, конвекції Марангоні [94].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних наночастинок з однаковою формою, розмірами та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі наночастинок напівпровідникових сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, ZnO є поліольно-колоїдний метод, оскільки саме він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданими параметрами. В процесі такого синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солі металів та елементарної сірки (селену), в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах, тощо) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної суміші до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст наночастинок стабілізованих поверхнево-активними речовинами. Для утворення чорнил на основі колоїдних наночастинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 423 К - гексан, вода, спирти, ацетон), що дає можливість наносити наноматеріал на різні типи поверхонь, включаючи гнучкі, а сам процес накладання шарів зробити енергоощадним. Крім того, для контролю такого важливого параметру як в'язкість чорнил, перспективним є використання високомолекулярних сполук (наприклад, полівінілпіролідону) [85].

Для синтезу наночастинок поліольно-колоїдним методом нами використовувалася лабораторна установка, яка складається з реакційної колби, колбонагрівача з магнітним перемішувачем, лінії Шленка, мікроконтролерного блоку для регулювання температури в реакційній колбі, вакуумної пастки в колбі Д'юара, наповненої рідким азотом, форвакуумного насосу та балону з інертним газом (рис.2.1).

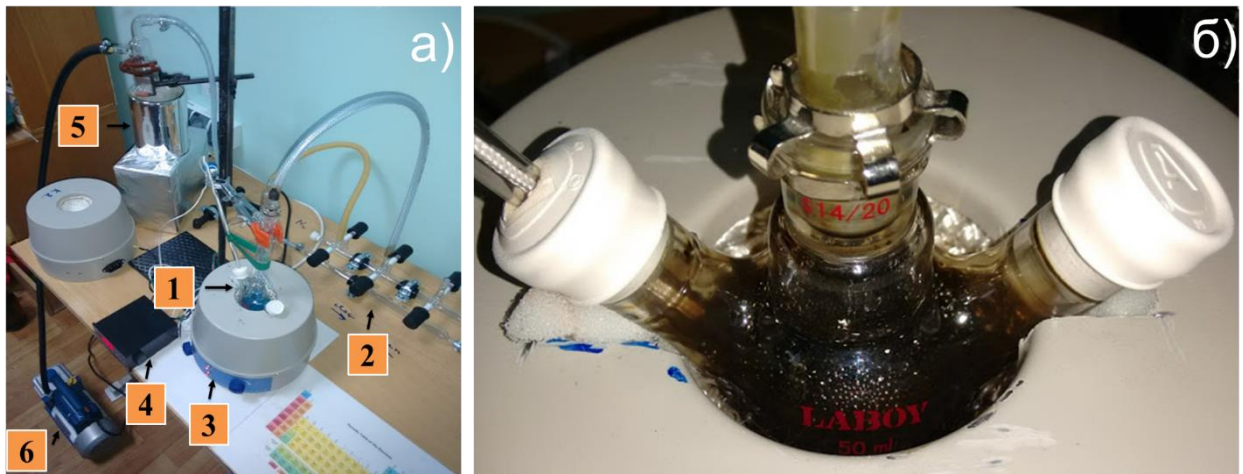


Рисунок 2.1 - Вигляд установки для колоїдного синтезу наночастинок (а), що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Дьюара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи (б) з синтезованими наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$

В свою чергу реакційна система для синтезу наночастинок складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та поверхнево-активних речовин. В залежності від типу поверхнево-активних речовин синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, вода, етанол, ізопропанол) та неполярних (гексан, толуол, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення наночастинок від розчинників методом центрифугування веде до утворення наноматеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапу росту частинок та процесу очищення їх суспензії.

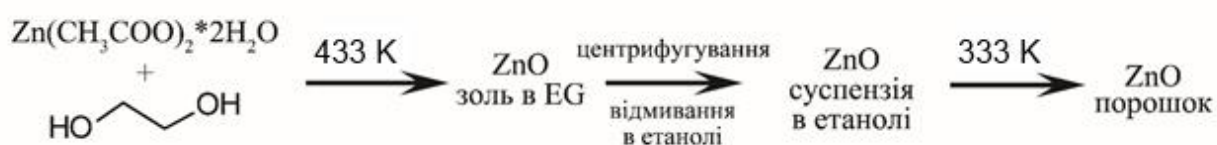
Наночастинок ZnO були одержані методом поліольно-колоїдного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь. Синтез проводили з різною концентрацією вихідної солі. Наважку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) та 10 мл етиленгліколю помішали у тригорлу колбу на 50 мл. В центральному отворі розміщували зворотний холодильник, а в боковому терморпару з'єднану з терморегулятором колбонагрівача. Третій

отвір закривали гумовою пробкою та використовували для відбору проб на аналіз. Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 160 °С суміш витримували 60 хв.

Аналогічно був проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 0,01 моль в 10 мл етиленгліколю. Відбір проб наночастинок проводили з часом витримки 30, 60, 120, 180 хв. При синтезі в результаті реакції розкладання утворювалися наноструктуровані частинки ZnO за реакцією.



У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (етиленгліколю) за допомогою центрифугування. Залишки етиленгліколю відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинок ZnO сушили при температурі 333 К упродовж 24 год. Схематично процес одержання оксиду цинку можна представити наступним чином:



Наночастинок Cu_2ZnSnS_4 та $Cu_2ZnSnSe_4$ були синтезовані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Як середовище для синтезу використаний діетиленгліколь. Схема синтезу наночастинок представлена на рис.2.2.

Спочатку готувався розчин полівінілпіролідону у масовому відношенні до готового продукту 1:1 в 20 мл діетиленгліколю. Потім суміш солей –

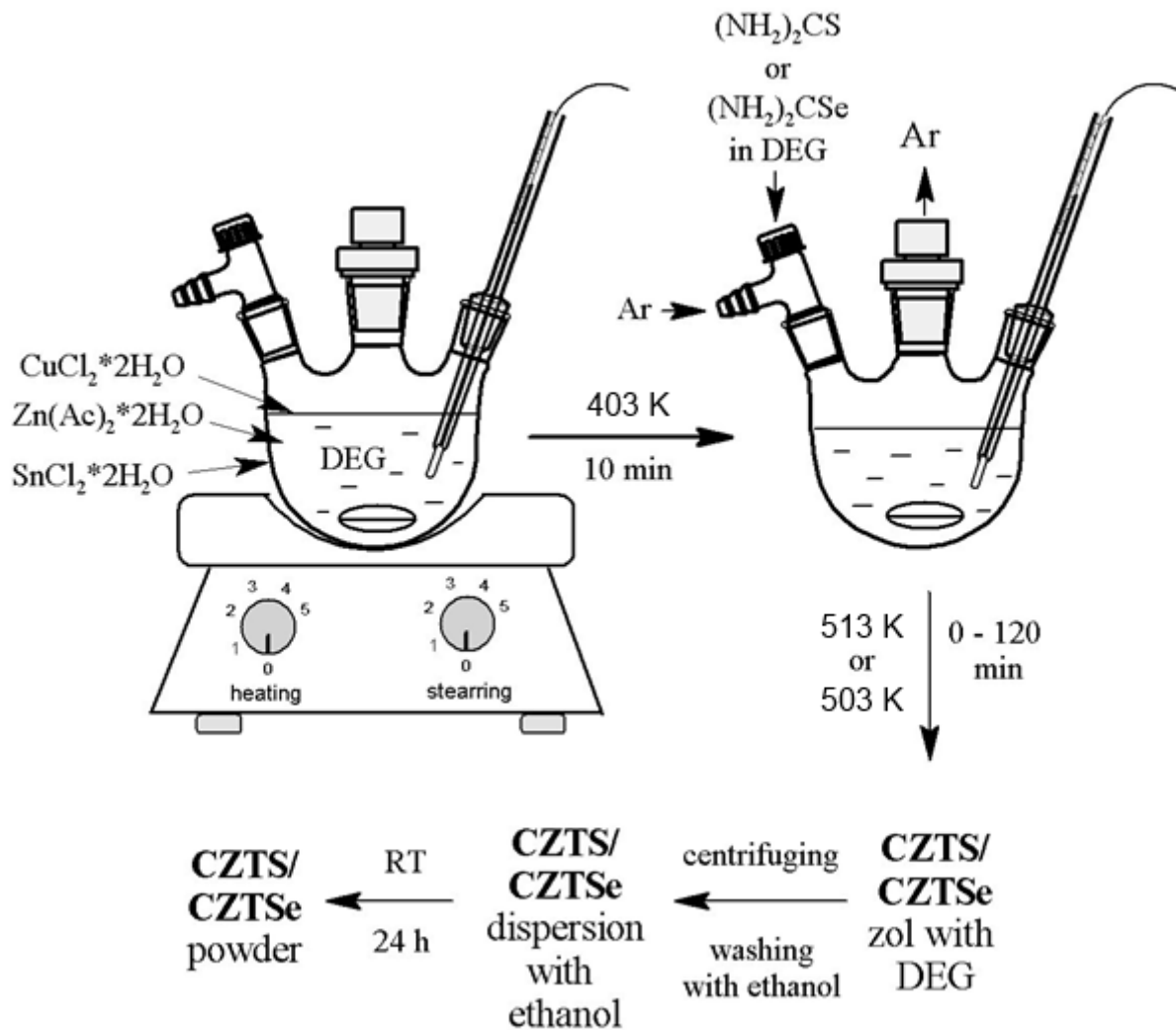


Рисунок 2.2 - Схеми синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

2 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 ммоль $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 ммоль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ додавали в утворений розчин та поміщали в тригорлу колбу на 50 мл, яку нагрівали за допомогою колбонагрівача з інтенсивним перемішуванням тefлоновою мішалкою. Після досягнення температури 403 К суміш витримували 10 хв. потім туди краплями додавали розчин 4 ммоль $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ або $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ в 10 мл діетиленгліколю. Після цього починали продувку колби аргоном. Одержану реакційну суміш нагрівали до температури 513 К та витримували певний час.

В процесі синтезу були одержані наночастинки з інтервалом витримки при температурі реакційного середовища $\tau = 0, 15, 30, 45, 60$ хв. У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований

продукт від органічної складової (діетиленгліколю) за допомогою центрифугування. Залишки діетиленгліколю відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинки сушили при 60°C упродовж 12 год.

Для створення чорнил, синтезовані наночастинки були розчинені у воді (ZnO) та гексані ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$). Для збільшення в'язкості та змочувальної здатності чорнил до утвореної суспензії наноматеріалів додавався етиленгліколь. Пробірки з щойно синтезованим розчином наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ і ZnO після заміщення поверхнево-активних речовин зображені на рисунку 2.2.



Рисунок 2.3 - Щойно синтезований розчин наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ після заміщення поверхнево-активних речовин та краплі чорнил $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, CdS , ZnO на підкладці

2.2 Дослідження морфології та елементного складу матеріалу наночастинок та плівок

Морфологія синтезованих наночастинок та отриманих напівпровідникових шарів були вивчені з використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 К при робочій напрузі 90 кВ.

Середній розмір зерен (D) в плівках розраховувався методом Джефріса за співвідношенням:

$$D = k \sqrt{S_0 / M^{-2} n_3} , \quad (2.1)$$

де k – коефіцієнт форми зерна;

S – площа ділянки на мікрознімку;

M – збільшення;

n – число зерен на вибраній ділянці.

Вивчення хімічного складу матеріалів проводилося за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX) з використанням енергодисперсійного спектрометра AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc). Визначення концентрацій при цьому проводилися як мінімум у п'яти точках на поверхні плівки з подальшим усередненням даних. Для того щоб перейти від масової до атомної концентрації використовувалась наступна формула:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.2)$$

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінювання відхилення елементного складу наночастинок та плівок від стехіометричного матеріалу використовувалося відношення C_A/C_B .

2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження матеріалу наночастинок та плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження зразків з вюрцитною структурою (ZnO) – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку зразків з тетрагональною ґраткою ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) – (112). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [95].

Якість текстури наночастинок та плівок оцінювалась за методом Харріса [96,97]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полюсна густина визначалась за наступною формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.3)$$

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

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Далі будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувалися для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [97]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.4)$$

Як еталон використовувалися довідникові данні для нетекстурованих зразків.

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився за положенням $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.5)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.6)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.7)$$

де відношення c/a вважалося сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

Параметри a і c тетрагональної ґратки сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ були розраховані з використанням наступних виразів:

$$a_{\text{CZTS}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (2.8)$$

$$c_{\text{CZTS}} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.9)$$

У подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [98]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.6)–(2.7) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною (a/c , c/a) є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.6) та (2.7). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки одержані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрдеформацій ε у наночастинках та плівках досліджених матеріалів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [99]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікрдеформацій здійснювалося графічним методом Хола–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікрдеформацій у плівках [99].

Таким чином, задача дослідження субструктури матеріалів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для площин (002)–(105)).

У випадку наночастинок та плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікрдеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою

[100]. Параметри субструктури наночастинок та плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.10)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16t\beta_1^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.11)$$

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

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

B , b , β – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [101], за величиною мікродеформацій та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у наночастинках та плівках.

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

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.12)$$

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

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

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.13)$$

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

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.9), (2.10) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [102]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.14)$$

Таким чином, співвідношення (2.9) – (2.11) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

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

2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження наночастинок та плівок проводилися на спектрофотометрі Lasany-722 у діапазоні довжини хвилі $\lambda = (300-1000)$ нм та Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль $\lambda = (300-1500)$ нм. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО-2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [103]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.15)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [104]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.16)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.17)$$

Для визначення оптичної ширини $3\text{З } E_g$ матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [105]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.18)$$

де A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі; $h\nu$ – енергія оптичних квантів.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину 3З напівпровідника.

У випадку коли на одержаних залежностях $T(\lambda)$ спостерігались мінімуми і максимуми інтенсивності пов'язані з інтерференцією випромінювання в плівках, вони були використані нами для визначення товщини шарів з використанням наступного співвідношення [105]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (2.19)$$

де λ_{12} – довжини хвиль сусідніх максимумів чи мінімумів на спектральних залежностях коефіцієнта пропускання; n – коефіцієнт заломлення матеріалу, взятий з довідникових даних [105]. Для розрахунку товщини плівок в усіх випадках брались значення перших двох інтерференційних максимумів.

2.6 Методика дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 (рис. 2.4) при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної одержаної плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.



Рисунок 2.4 - Принципова схема пристрою, що використовувався для вимірювання спектрів Раманівського розсіювання плівок

3 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ZnO

3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок та плівок ZnO

На сьогодні в електроніці приходить пора посткремнієвої, м'якої, та гнучкої електроніки різного походження: на підкладках з паперу, полімерів, шкіри (в т.ч. на людській шкірі), тканини, тощо. Це зв'язано з швидким розвитком матеріалознавства у питаннях синтезу та дослідження характеристик наночастинок різних матеріалів, які у подальшому використовуються для створення чорнил для друку електронних приладів та їх компонентів.

Комбіноване застосування сучасних поліграфічних платформ, різних видів друку (струменевого, аерозольного, рулонного) та оптимізованих наночорнил з заданими характеристиками провідників, напівпровідників та діелектриків, дозволяє суттєво зменшити вартість виготовлення електронних приладів і їх частин, підвищити ефективність виробництва, створювати гнучкі прилади, які мають покращені робочі характеристики, високу надійність і екологічну безпеку.

Технології струменевого друку вигідно відрізняється від решти методів, які на сьогодні широко використовуються при виготовленні електронної техніки (фотолітографія, товсто- та тонкоплівкові технології та ін.). Вони вирізняються можливістю друку майже на будь-яких носіях (пластику, папері, текстилі тощо) і низькою вартістю процесу. При цьому в процесі друку підкладка зберігає свої властивості та не зазнає істотних змін. Отже, за допомогою цієї технології можливо створити гнучкі, прозорі електронні пристрої при досить низькій собівартості.

Уже сьогодні в якості готових продуктів технології 2D друку створюють різноманітні електронні прилади: конденсатори, акумулятори, елементи пам'яті, тонкоплівкові транзистори, сенсори, OLED і LCD дисплеї, RFID

антени, конденсатори, фотодетектори, сонячні батареї, голограми, з'єднувальні елементи в мікросхемах, тощо.

Технологія отримання 2D друком електронних пристроїв та компонентів звичайно складається з двох стадій, що включають власне друк і низькотемпературний відпал отриманих структур, на відміну від традиційних підходів з багатостадійними технологіями створення мікросхем, та технологій, що включають високотемпературні відпали. Це дозволяє використовувати гнучкі підкладки, які чутливі до високих температур (папір, плівки, одяг тощо).

2D друк чорнилами з використанням наночастинок металів дозволяє створювати розводку електричних схем, а наночорнила з різноманітними напівпровідниковими сполуками – активні та пасивні елементи приладових структур сенсорики, оптоелектроніки, термоелектрики, геліоенергетики.

Для синтезу чорнил на основі наночастинок та подальшого друку у нашій роботі були обрані наступні напівпровідникові матеріали – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Напівпровідникова сполука оксиду цинку (ZnO) має оптимальні фізичні властивості, провідність n -типу, високу термічну і хімічну стабільність, є екологічною. Тому ZnO являється перспективним матеріалом для використання в якості віконних та струмопровідних шарів сонячних перетворювачів, функціональних частин приладів прозорої електроніки, чутливих елементів сенсорних приладів для рідин, газів, УФ випромінювання, температури, вологості, тощо. Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є багатообіцяючими матеріалами з провідністю p -типу, на основі яких можна створити поглинальні шари тонкоплівкових ФЕП третього покоління, термоперетворювачі тощо. Потрібно відмітити, що так як дані сполуки характеризуються n - та p -типом провідності, то на їх основі можна створити гетероперехідні елементи електроніки. При цьому хімічні елементи, з яких складаються ці матеріали є дуже поширеними у природі, дешевими та екологічно безпечними [106]. Проте чорнила на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO ,

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ поки що не виробляються і дані багатошарові структури на сьогодні не друкуються.

Отже, основною мета роботи полягала створенні чорнил та шарів на основі наночастинок напівпровідникових матеріалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих поліольно-колоїдним методом, а також дослідження деяких їх фізичних та структурних властивостей та друк плівок чорнилами з використанням принтера.

Електронограми та електронно-мікроскопічні знімки та наночастинок ZnO , синтезованих з часом росту 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв, які були одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, представлені на рис.3.1. Як видно з рисунку, при збільшенні часу росту нанокристалів, їх розмір спочатку збільшується з $(12,0 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $(17,3 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 120$ хв), а потім зменшується до $(12,5 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 180$ хв). Імовірно це може пояснюватися тим, що при часі $t_{\text{рост.}} > 120$ хв наночастинок вступають у режим дозрівання Освальда. Слід відмітити, що частинки, зображені на мікрознімку, бувають різної форм: об'ємні трикутні, квазісферичні, та інші. Аналіз електронограм показав, що незалежно від часу росту синтезовані наночастинок є однофазними. При подальших дослідженнях це підтвердилось рентгенодифрактометричним методом.

Дослідження морфології зразків на основі наночорнил та плівок ZnO також проводилось з використанням методу атомно-силової мікроскопії (AFM). При цьому крапля чорнил наносилася на підкладку з поліестеру та висушувалася. Як видно з рис. 3.2, наночорнила ZnO та щойно нанесені плівки містять нанокристали, що розташовані в органічній матриці. Об'єм цієї матриці зменшується при зростанні температури та збільшенні часу відпалу матеріалу. Показники, які характеризують шорсткість поверхні отриманих шарів показані у табл. 3.1. Необхідно зазначити, що значення середньоарифметичного (середньо-квадратичного) відхилення профілю поверхні від серединної лінії R_{ms} , (R_a) є досить малими, що говорить про малу розвиненість рельєфу плівок оксиду цинку. При зростанні температури та часу відпалу значення R_{ms}

збільшуються від 10,5 нм до 43,2 нм (R_a від 8,8 нм до 32,7 нм). Це може пояснюватися зростанням розміру нанокристалів та випаровуванням при відпалах з об'єму плівки матеріалу органічної матриці.

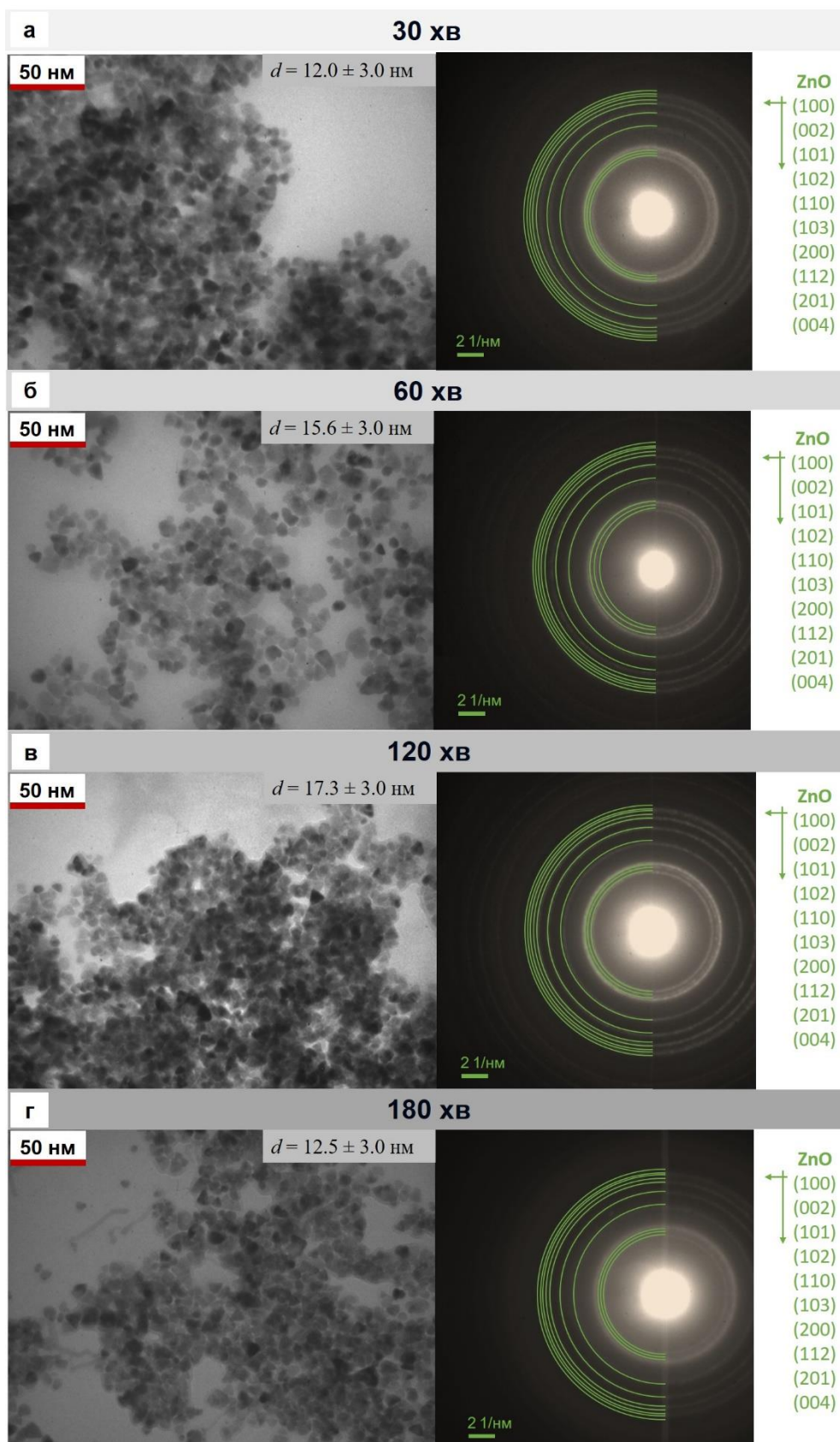


Рисунок 3.1 – Мікроскопічні знімки та електронографи отримані методом просвічуальної мікроскопії від наночастинок ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г)

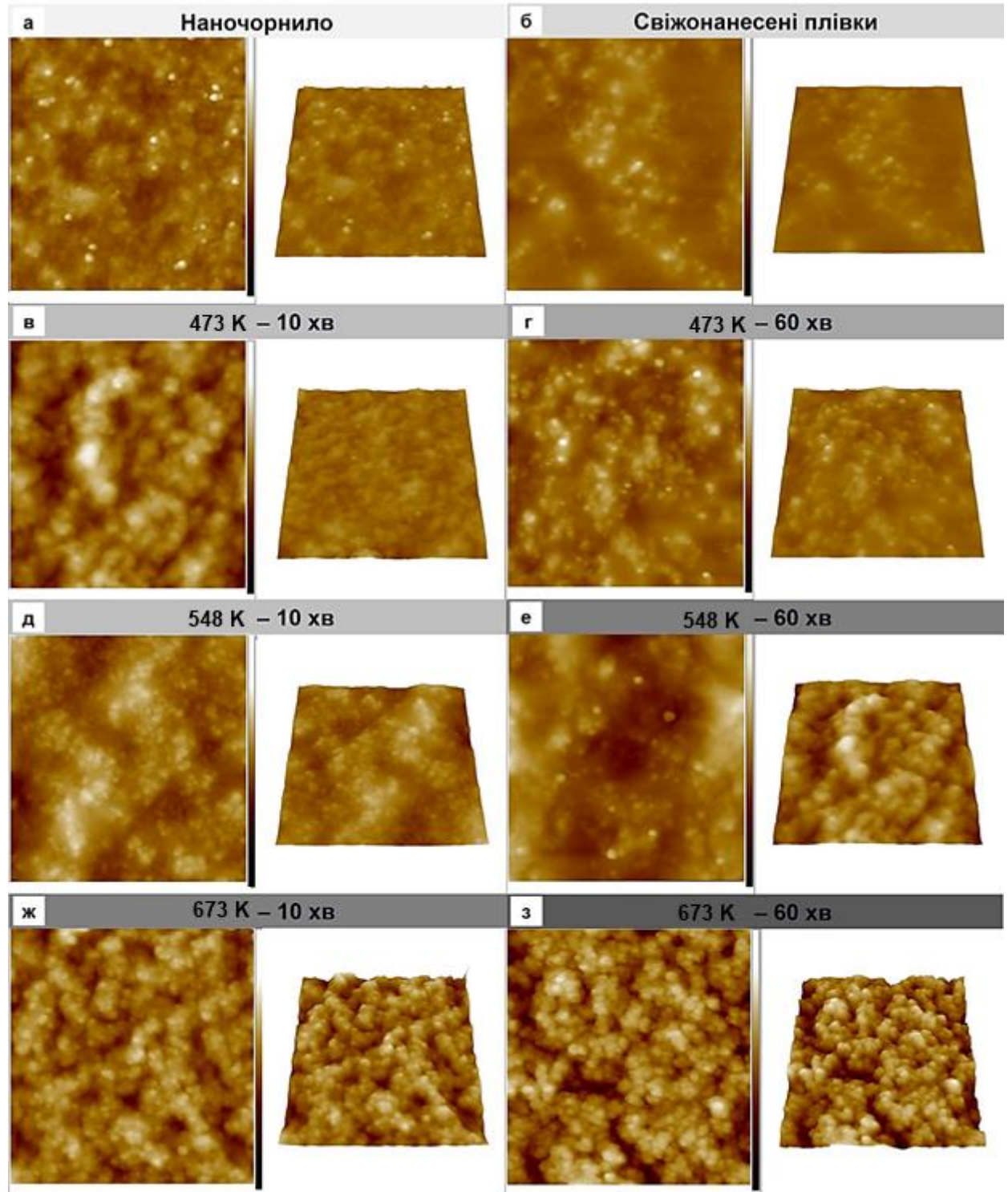


Рисунок 3.2 – Мікроскопічні знімки поверхні плівки ZnO, отриманої висушуванням наночорнил на підкладці з поліестеру (а), плівок щойно

нанесених спреєм методом (б) та відпалених (в-з). Площа сканування поверхні становила 2 x 2 мкм. Використаний метод атомно-силової мікроскопії

Таблиця 3.1 - Шорсткість поверхні, хімічний склад, та оптичні характеристики зразків ZnO

Зразки	Шорсткість поверхні		C_{Zn} , ат.%	C_{O} , ат.%	γ_{ZnO}	E_g , eV	T , %	
	R_{ms} (нм)	R_a (нм)						
Висушені чорнила на підкладці з поліестру	12,1	8,9	42,50	57,50	0,74	$3,2 \pm 0,1$	70-85	
Щойно нанесені плівки	14,6	10,4	31,50	68,50	0,46			
Відпалені плівки, $T_{відп}$, К; $t_{відп}$, хв	473, 10	26,2	32,50	67,50	0,48			0,68
	473, 60	22,5	33,50	66,50	0,50			0,70
	548, 10	30,1	33,50	66,50	0,50			0,71
	548, 60	34,6	34,60	65,40	0,53			0,77
	673, 10	48,4	35,60	64,40	0,55			0,85
	673, 60	54,1	36,50	63,50	0,57	0,84		

Результати досліджень морфології поверхні та хімічного складу синтезованих наночастинок, щойно нанесених та відпалених плівок ZnO з використанням сканувальної електронної мікроскопії подані на рис. 3.3 та в табл. 3.1. Було визначено, що і вихідні, і відпалені плівки були наноструктурованими. Встановлено, що вони були суцільними навіть після 50 згинань в області знімання морфології поверхні 10x10 мкм. Середня товщина плівок складала $2 \pm 0,4$ мкм. Такі властивості дозволяють використовувати створені шари у приладах електроніки, зокрема фотоелектричні та термоелектричні перетворювачі, сенсори, тощо.

Слід відмітити, що наночастинок, нанесені та щойно відпалені плівки ZnO містили надлишок кисню, який частково зв'язаний з присутністю у

матеріалі органічних домішок. Підвищення температури та часу відпалу дозволило покращити стехіометрію матеріалу плівок γ_{ZnO} від 0,46 до 0,85. Ми пов'язуємо це зі зростанням розмірів кристалітів та зменшенням активної площі адсорбції атомів кисню на їх поверхні, а також за межами зерен, та видаленням з плівок вихідних прекурсорів, що містять кисень.

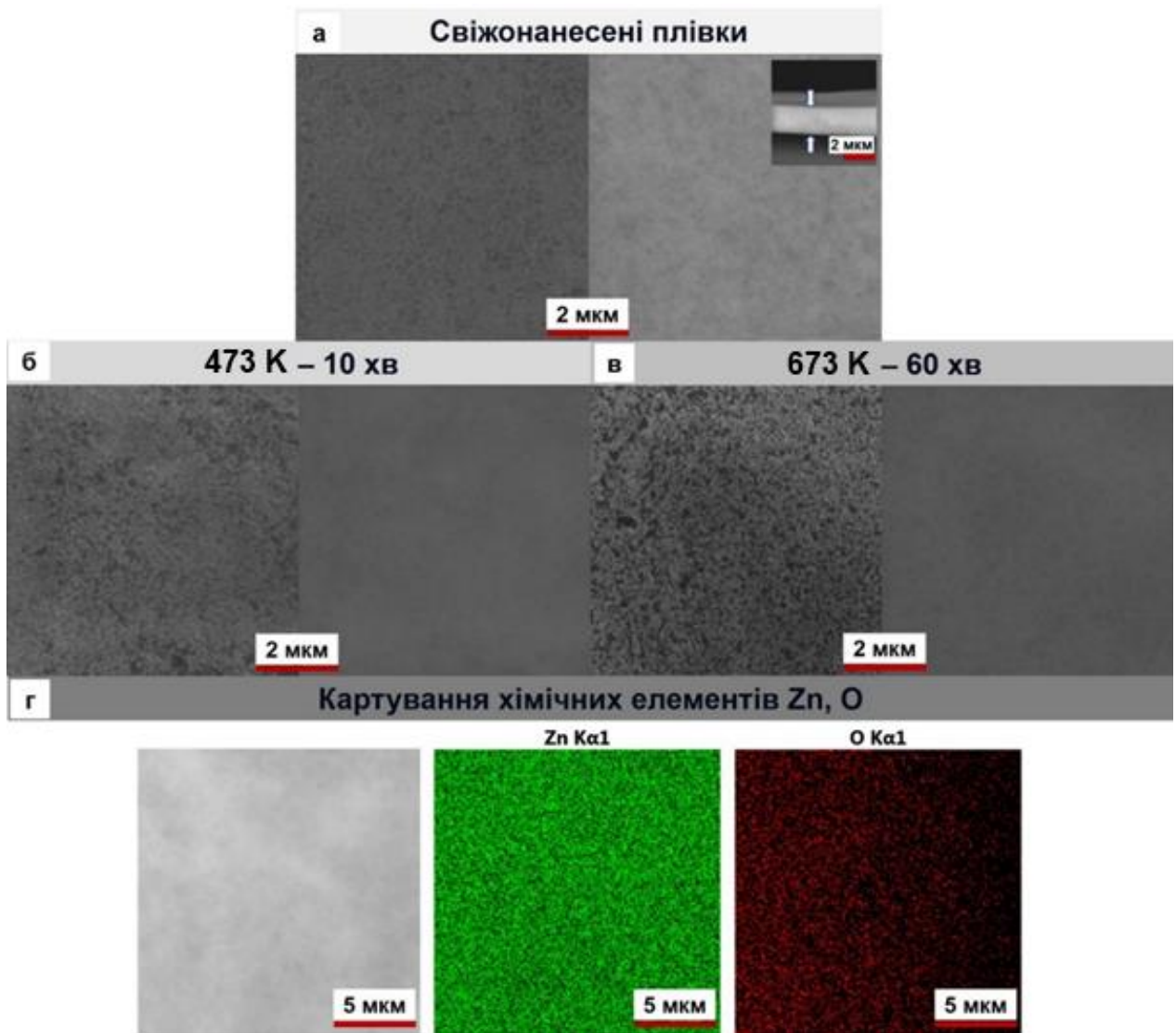


Рисунок 3.3 - СЕМ знімки щойно нанесених (а), відпалених (б, в) плівок ZnO та картування основних хімічних елементів у плівках (г)

Карта розподілу хімічних елементів (рис. 3.3 г) дала можливість встановити, що атоми цинку та кисню розподілені за поверхнею плівок ZnO рівномірно.

3.2 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок ZnO

На рис. 3.4 наведені рентгенівські дифрактограми від наночастинок, синтезованих при різному часі росту (а) та від щойно нанесених і відпалених плівок оксиду цинку при різних режимах обробки (б).

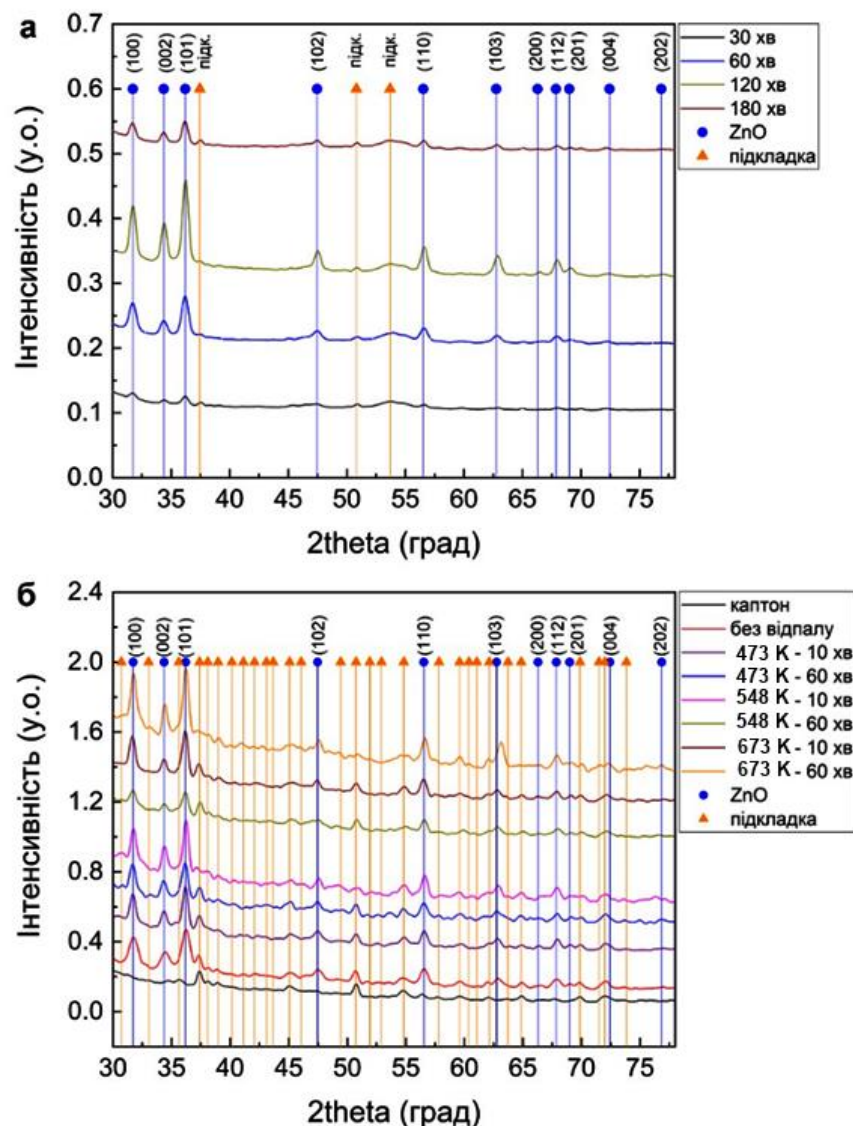


Рисунок 3.4 – Рентгенівські дифрактограми синтезованих при різному часі росту (помаранчеві вертикальні лінії відповідають поліестровій підкладці, дані взяті із [107]) наночастинок ZnO (а) та від щойно нанесених та відпалених при різних температурі та часі плівок (сині вертикальні лінії відповідають

карті ZnO з бази даних JCPDS №01-079-2205; помаранчеві вертикальні лінії – поліамідній підкладці, дані взяті із [108]) (б).

Також на рисунку наведені спектри від підкладок (поліестерової у випадку дослідження наночастинок та поліамідної у випадку плівок). Вертикальні сині лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної фази (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних джерел [107,108]. В основному на рентгенодифрактограмах реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази. Домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (100) та (101). Аналіз рентгенограм свідчить, що отримані наночастинки та плівки мають однофазну кристалічну структуру ZnO гексагональної модифікації. Вторинних фаз в одержаному матеріалі з точністю метода виявлено не було.

Аналіз інтенсивностей та напівширини піків на дифрактограмах від ZnO свідчить, що при збільшенні часу росту НЧ, кристалічна якість матеріалу покращується в інтервалі часу росту $t_{рост.} = (30-120)$ хв, та погіршується при $t_{рост.} > 120$ хв. Як вже зазначалось, при збільшенні часу росту наночастинки вступають у стадію дозрівання Освальда, у якій відбувається десорбція атомів хімічних елементів з поверхні кристалів. Як наслідок, виникає розкид їх розмірів та одночасно збільшується кількості поверхневих дефектів у наноматеріалі. При цьому відбувається переважне зменшення розмірів нанокристалів однієї фракції, при несуттєвому збільшенні розмірів іншої, та, як наслідок, зменшення середнього розміру НЧ. Подібна поведінка росту детально описана у роботі [109].

Вплив режимів росту та відпалу на структурні особливості плівок ZnO визначався завдяки аналізу значень їх текстурованості, сталих кристалічної решітки (a , c , c/a , $V_{грам.}$), розмірів областей когерентного розсіювання (L) та рівня мікрореформацій (ϵ). Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити у шарах ZnO, аксіальну текстуру росту [002] (рис. 3.5).

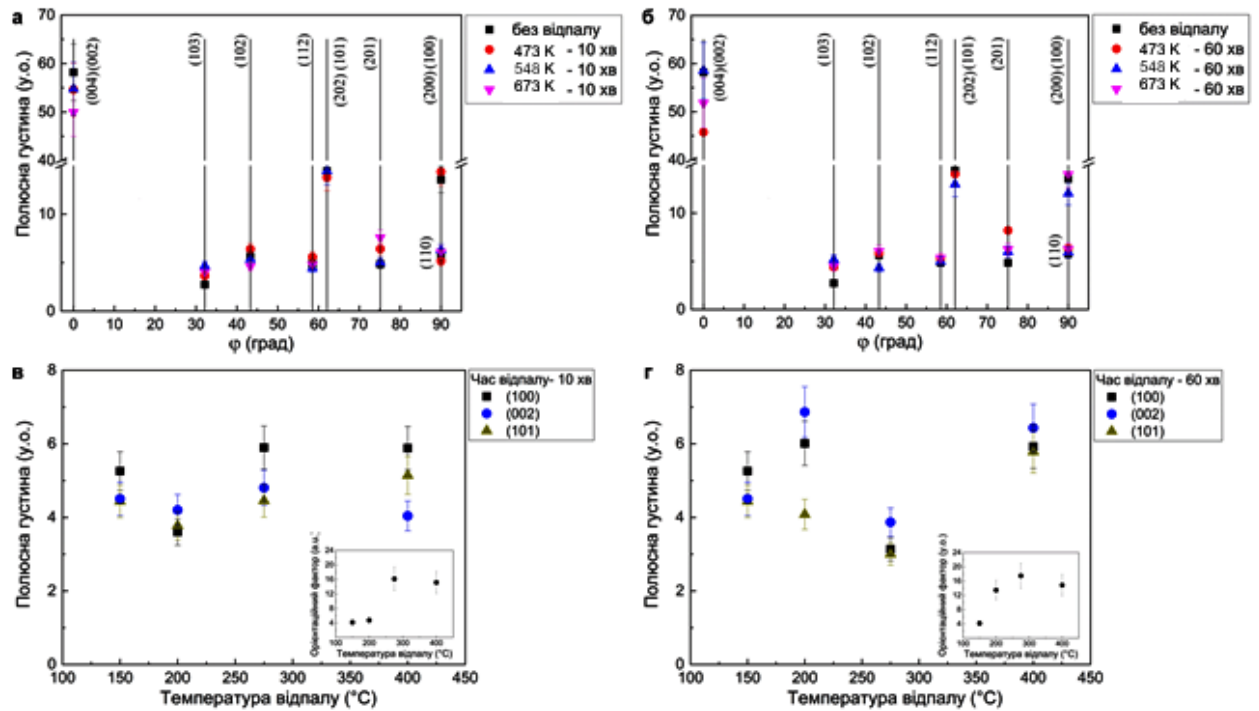


Рисунок 3.5 - Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої поверхні для плівок ZnO відпалених при різній температурі та часі $t_{відп.} = 10, 60$ хв; залежність орієнтаційного фактору f від температури $T_{відп.}$ (див. вставку)

Залежності орієнтаційного фактору f плівок від температури та часу відпалу представлені на рис. 3.5 (вставка). Як видно з рисунку, при збільшенні температури відпалу відповідне значення орієнтаційного фактору збільшується, як при часі відпалу 10 так і 60 хвилин. Це свідчить про те, що якість текстури плівок при відпалах дещо покращилась.

Період кристалічної решітки визначається стехіометрією матеріалу, наявністю домішок та мікро- і макродеформацій тощо. Тому прецизійне визначення даних величин дає змогу визначити вплив фізико-технологічних умов отримання та післяростової обробки на важливі структурні властивості зразків.

3.3 Вплив термічних відпалів на властивості плівок ZnO, отриманих методом друку на поліїмідних підкладках

Отримані значення параметрів кристалічної решітки ZnO після 1-ї та 5-ї ітерації наведені в таблиці 3.2. На рис.3.6 показані залежності сталих решітки a , c та їх відношення c/a_{ZnO} отримані після п'ятої ітерації для матеріалу плівок оксиду цинку в залежності від умов їх відпалу.

Як видно з рис. 3.6 та таблиці 3.2, розраховане значення сталої решітки a для наночастинок оксиду цинку зростає від 0,32454 нм (30 хв.) до 0,32588 нм (120 хв.) при зростанні часу синтезу, наближаючись до довідникових даних ($a = 0,32535$ нм), що пов'язано з покращенням стехіометрії матеріалу. При подальшому збільшенні часу синтезу це значення знижується до 0,32502 нм. Слід відмітити, що значення параметру c при цьому змінюється у інтервалі $c = (0,52105- 0,52221)$ нм.

Відношення c/a при зростанні часу $t_{відп}$ спочатку знижується від 1,60801 до 1,59996 ($t_{відп} = 120$ хв.), а після цього зростає до 1,60673 (див. табл. 3.2). Значення об'єму елементарної комірки наночастинок $V_{грам}$ монотонно збільшується при збільшенні часу відпалу. Результати досліджень свідчать, що частинки одержані при часі синтезу 120 хв, мають найкращу стехіометрію, внаслідок чого і були обрані для подальшого синтезу чорнил та отримання плівок.

Матеріал щойно одержаних плівок мав такі періоди кристалічної решітки $a = 0,32487$ нм, $c=0,52177$ нм, $c/a = 1,60609$, $V_{грам} = 0,04779$ нм³. При зростанні температури відпалу параметри a , c зростали, як і об'єм елементарної комірки (див. таблицю 3.2), наближаючись до значень характерних до стехіометричного матеріалу. Наближення складу відпалених шарів до стехіометричного підтверджується і результатами хімічного аналізу шарів (таблиця 3.1).

Таблиця 3.2 - Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки (a , c , c/a , $V_{\text{ґрат.}}$) наночастинок та плівок ZnO

Час росту (хв)	1ша ітерація			5та ітерація			$V_{\text{ґрат.}}$, нм ³
	a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a	
30	0,3246 4	0,5215 6	1,6065 9	0,3245 4	0,5218 6	1,6080 1	0,0475 9
60	0,3247 6	0,5209 5	1,6041 2	0,3247 2	0,5210 5	1,6045 8	0,0476 0
120	0,3258 2	0,5215 7	1,6007 8	0,3258 8	0,5213 9	1,5999 6	0,0477 7
180	0,3250 9	0,5219 9	1,6056 7	0,3250 2	0,5222 1	1,6067 3	0,0479 5
Температура відпалу, (К)	Час відпалу 10 хв						
Щойно нанесені плівки	0,3252 5	0,5204 2	1,6000 6	0,3248 7	0,5217 7	1,6060 9	0,0477 9
473	0,3253 5	0,5216 9	1,6034 7	0,3252 7	0,5227 2	1,6070 3	0,0478 9
548	0,3253 4	0,5224 7	1,6059 2	0,3252 2	0,5233 5	1,6092 2	0,0485 6
673	0,3253 2	0,5225 1	1,6061 4	0,3252 3	0,5237 8	1,6104 9	0,0488 9
Температура відпалу, (К)	Час відпалу 60 хв						
Щойно нанесені плівки	0,3252 5	0,5216 9	1,6039 6	0,3252 2	0,5217 7	1,6043 7	0,0477 9
473	0,3253 8	0,5211 6	1,6016 9	0,3254 2	0,5210 6	1,6012 2	0,0477 8
548	0,3261 5	0,5223 6	1,6015 8	0,3261 9	0,5222 5	1,6010 6	0,0481 2
673	0,3252 5	0,5216 9	1,6039 6	0,3252 2	0,5217 7	1,6043 7	0,0477 9
Довідник	$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$; $V_{\text{ґрат.}} = 0,04781$ нм ³ , JCPDS № 01-080-0074						

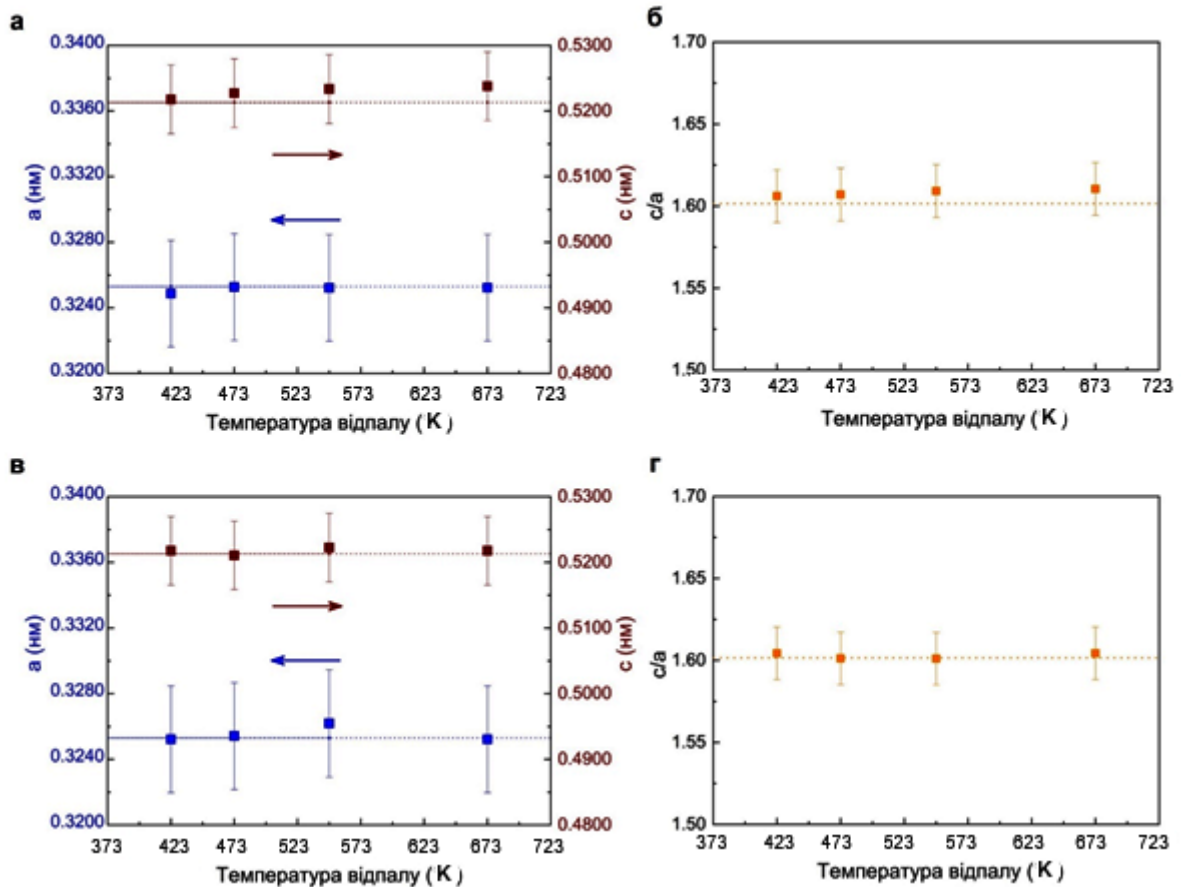


Рисунок 3.6 - Вплив температури відпалу шарів ZnO на періоди кристалічної решітки a , c , c/a при $t_{відп.} = 60$ хв (в, г) (результати одержані після 5-тої ітерації)

Результати розрахунків середніх розмірів областей когерентного розсіювання та рівня мікрдеформацій трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) для плівок оксиду цинку наведені в таблиці 3.3. При цьому для апроксимації рентгенівських ліній були використані або лише функції Коші, Гауса або і ті і інші (метод згортки). Слід зазначити, що субструктурні властивості визначені за допомогою методу потрійної згортки є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це говорить про достовірність результатів, отриманих із аналізу уширення рентгенівських ліній. Оскільки, параметри субструктурних властивостей досліджених зразків,

отримані

Таблиця 3.3 - Результати розрахунків розміру ОКР (L) та рівня мікрдеформацій (ε) у наночастинках та плівках ZnO

НЧ							
Час росту, хв	(hkl) площини	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, у.о.		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
30	(100)-(200)	3,8	8,6	4,4	10,3	11,2	10,7
	(101)-(202)	3,1	7,0	5,6	7,4	8,3	7,9
	(102)-(103)	3,0	6,6	4,7	6,0	7,0	6,2
60	(100)-(200)	6,7	10,2	8,4	9,4	10,1	9,7
	(101)-(202)	6,2	9,8	7,8	6,4	7,3	6,7
	(102)-(103)	6,9	9,4	7,4	4,9	5,8	5,3
120	(100)-(200)	10,5	13,2	12,4	8,2	9,5	9,0
	(101)-(202)	10,3	12,4	12,0	5,6	6,8	6,4
	(102)-(103)	9,8	12,0	11,8	4,6	5,2	4,8
180	(100)-(200)	11,2	14,8	13,8	9,2	10,2	9,5
	(101)-(202)	10,9	13,6	13,5	6,9	7,8	7,4
	(102)-(103)	10,2	13,3	12,2	6,1	6,9	6,6
Плівки, час відпалу $t_{відн.} = 60$ хв							
Щойно нанесені	(100)-(200)	6,8	11,3	8,3	9,1	10,6	9,4
	(101)-(202)	5,2	9,3	7,4	6,2	7,1	6,7
	(102)-(103)	4,0	7,8	5,5	4,8	5,8	5,2
$T_{відн} = 473$ К	(100)-(200)	9,6	13,6	10,4	8,4	9,1	8,7
	(101)-(202)	8,4	12,8	9,8	5,4	6,1	5,7
	(102)-(103)	7,9	10,4	8,3	3,7	4,6	4,2
$T_{відн} = 548$ К	(100)-(200)	14,6	18,2	16,4	6,8	8,2	7,4
	(101)-(202)	13,3	16,3	14,6	4,2	5,9	5,0
	(102)-(103)	11,5	13,0	12,4	3,4	4,5	3,8
$T_{відн} = 673$ К	(100)-(200)	15,7	17,8	16,8	6,0	8,2	7,2
	(101)-(202)	14,8	17,6	15,8	3,6	4,2	3,9
	(102)-(103)	13,5	16,3	14,8	3,0	3,9	3,5

методом згортки, є найбільш точними, обговорення результатів та додаткові розрахунки рівня мікронапружень, густини дислокацій у зразках проводилося саме за ними.

Як видно з табл. 3.3 зміна часу росту з 30 хв до 180 хв приводить до зростання розмірів нанокристалів у напрямі $[100]$ з 4,4 нм до 13,8 нм ($t_{рост.} = 180$ хв). Аналогічне збільшення розмірів областей когерентного розсіювання спостерігається також у напрямках $[101]$ та $[102]$. Слід відмітити, що ці дані відповідають розмірам наночастинок, одержаних з використанням

просвічувальної мікроскопії. Це свідчить про те що отримані нанокристали в основному складаються з однієї області когерентного розсіювання.

Рівень мікродеформацій у наночастинках при зміні $t_{\text{посм.}}$ у напрямі [100] спочатку знижується з $10,7 \cdot 10^{-3}$ до $9,0 \cdot 10^{-3}$ ($t_{\text{посм.}} = 120$ хв), а потім зростає до $\sim 9,5 \cdot 10^{-3}$ ($t_{\text{посм.}} = 180$ хв). Подібні тенденції прослідковуються і для інших поверхнево-активних речовин площин (101)-(202), (102)-(103).

При отриманні плівок розмір областей когеретного розсіювання в них дещо знижується порівняно з наночастинками (частинки оброблялися ультразвуком при створенні чорнил). Подальший відпал плівок приводить до зростання розмірів нанокристалів у напрямі [100] з 8,3 нм до 16,8 нм ($t_{\text{посм.}} = 180$ хв). Монотонне збільшення розмірів ОКР спостерігається також у напрямках [101] та [102].

Рівень мікродеформацій у шарах при зміні часу їх відпалу у напрямі [100] знижується з $9,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,2 \cdot 10^{-3}$ ($t_{\text{посм.}} = 180$ хв). Аналогічні тенденції характерні і для кристалографічних напрямів [101], [102]. Зміни рівня мікронапружень у наночастинках та плівках подібні до тих, що спостерігаються для мікродеформацій.

В таблиці 3.4 та на рис. 3.7 подано результати розрахунку концентрації дислокацій на межах кристалітів (ρ_L), всередині (ρ_ε) областей когеретного розсіювання та загальної (ρ) в шарах ZnO, отримані за даними визначення L і ε в різних кристалографічних напрямках. Досліджені плівки ZnO характеризуються досить низькими значеннями $\rho = (1,6-9,1) \cdot 10^{13}$ лін/м² в порівнянні з результатами отриманими іншими авторами. Як видно з рис. 7 при зростанні температури відпалу проявляється тенденція до зниження значень ρ у різних напрямках у кристалічній ґратці матеріалу. В роботі [103] автори встановили, що у нанокристалічних шарах ZnO, отриманих при $T_s = 473$ К, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, і складають $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$ лін/м².

Для виявлення залишкових домішок у наночастинках та шарах вимірювали спектри FTIR (рис. 3.8). Було виявлено, що поліамідний субстрат

містить такі групи зв'язків: C-N, C-C, CCH-CH₂, C-N + N-H, C-O, CH₂, N-H [110].

Таблиця 3.4 - Результати розрахунку рівня мікронапружень (σ), густини дислокацій на границях (ρ_L), всередині (ρ_ε) та загальна концентрація дислокацій (ρ) у щойно нанесених та відпалених ($t_{відп.} = 60$ хв) шарах ZnO

Час росту, хв	(<i>hkl</i>)	σ , МПа	ρ_L , 10 ¹³ ліній/м ²	ρ_ε , 10 ¹³ ліній/м ²	ρ , 10 ¹⁴ ліній/м ²
Свіжо- нанесені	(100)	2,23	3,1	0,8	3,9
	(200)			6,0	9,1
	(101)	1,05	2,4	0,5	2,9
	(202)			0,6	3,0
	(102)	1,02	2,1	0,7	2,8
	(103)			0,5	2,6
$T_{відп.} = 473$ К	(100)	2,12	1,8	0,7	2,5
	(200)			5,2	7,0
	(101)	0,94	2,3	0,4	2,7
	(202)			0,3	2,6
	(102)	0,74	1,8	0,2	2,0
	(103)			0,6	2,4
$T_{відп.} = 548$ К	(100)	1,74	1,7	0,5	2,2
	(200)			4,2	5,9
	(101)	0,64	1,8	0,3	2,1
	(202)			0,4	2,2
	(102)	0,56	1,5	0,2	1,7
	(103)			0,8	2,3
$T_{відп.} = 673$ К	(100)	1,66	1,8	0,5	2,4
	(200)			3,8	5,6
	(101)	0,75	1,4	0,4	1,8
	(202)			0,2	1,6
	(102)	0,55	1,8	0,3	2,1
	(103)			0,2	2,0

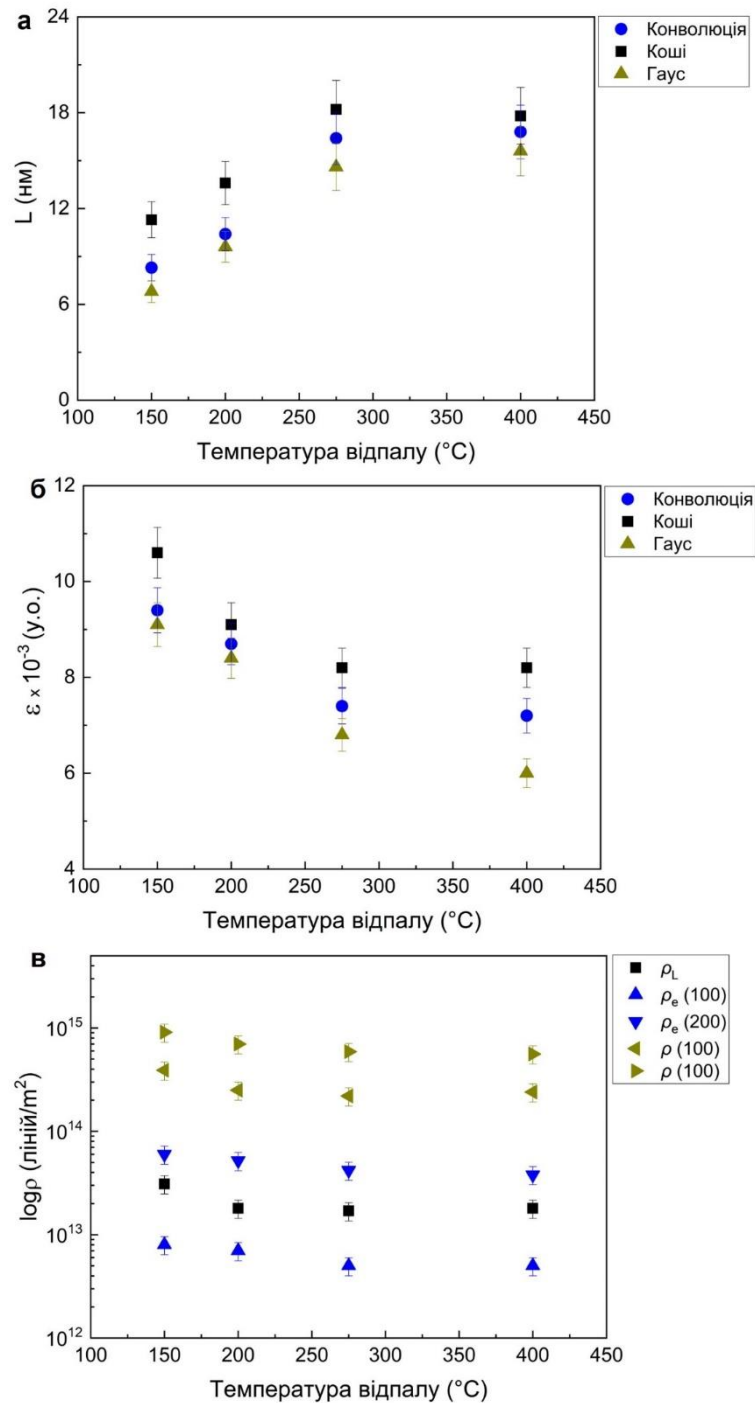


Рисунок 3.7 - Вплив температури відпалу шарів оксиду цинку на розміри ОКР (L), рівень мікрODEформацій (ϵ), густину дислокацій (ρ) на границях (ρ_L), всередині (ρ_e) та загальну густину (ρ) для пари площин (100)-(200) при $t_{\text{відп.}} = 60$ хв. Для апроксимації використовувались функції Коші, Гауса та метод потрійної згортки

Сліди молекул етиленгліколю та води (використовувані в процесі синтезу) були виявлені як в синтезованих наночастинках оксиду цинку так і у щойно одержаних плівках, про що свідчать піки поглинання, пов'язані з молекулярними зв'язками: O-H, C-H, CH₂, C-O-H, C-O, C-C [111]. Як видно з рисунка, відпал шарів приводять до значного зниження вмісту органічних сполук в матеріалі. Однак, слід зазначити, що такі зразки все ще містять залишки органіки (див. діапазон хімічних зв'язків до 2000 см⁻¹). Такі залишки, ймовірно, знаходяться поблизу підкладки та на границях зерен матеріалу, утворюючи органічну матрицю, яка посилює адгезію плівки до поверхні субстрату, утворюючи зв'язки з поліамідними молекулярними групами. Це призводить до того, що плівка залишається неушкодженою після температурного відпалу та багаторазового згинання підкладки.

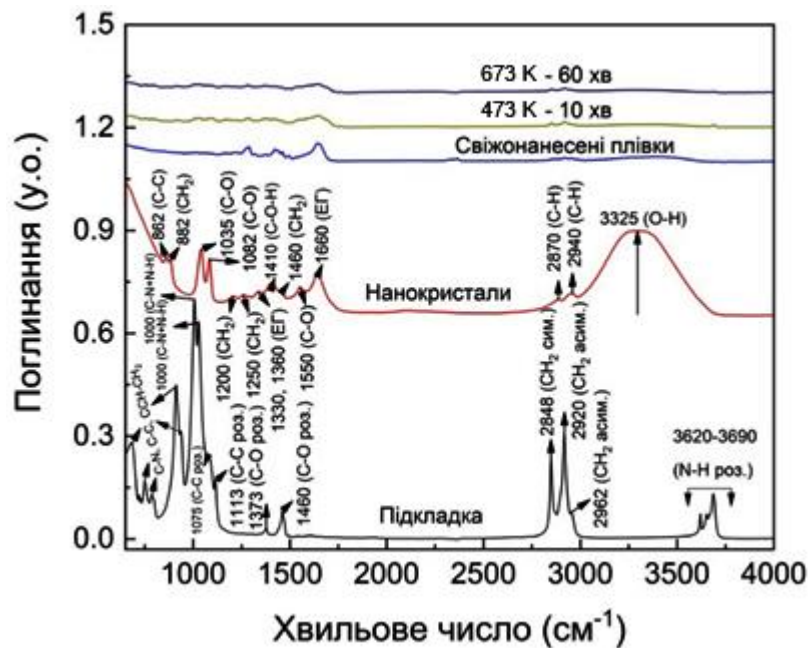


Рисунок 3.8 - Інфрачервоні (ІЧ) Фур'є спектри від поліамідної підкладки, наночастинок, щойно синтезованих та відпалених плівок оксиду цинку

Вивчення оптичних характеристик дозволило визначити, що пропускарна здатність оксиду становила $T = 75-85\%$, а ширина 33 матеріалу становила $E_g = (3,2 \pm 0,1)$ еВ.

4 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, МОРФОЛОГІЯ, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

4.1 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням сірко- та селеномочевини у прекурсорі

У наш час активно розвивається напрямок, пов'язаний з виготовленням електронних пристроїв і їх елементів з використанням підходів двох (2D) і тривимірного (3D) друку. Методи 2D і 3D друку, що відносяться до розряду хімічних технологій, являють собою доступну, економічну, універсальну і безвідходну технологію, яка може значно спростити процедуру створення таких пристроїв і значно знизити їх вартість [112]. Крім того, для друку можливе використання різних підкладок, в тому числі гнучких, що дозволяє створювати так звану гнучку електроніку. Для 2D-друку використовуються звичайні струменеві принтери, в яких пігментні чорнила мають бути заміненими наночорнилами, що містять металеві або напівпровідникові наночастинки [113]. Використання 3D-принтерів дозволяє друкувати елементи електронних пристроїв на підкладках будь-якої форми, наприклад, на поверхні тканин, шкіри, тіла людини, тощо [112,113]. Чорнила на основі наночастинок металів дозволяють створювати електричну розводку електронних пристроїв, а на основі напівпровідникових матеріалів - пасивні та активні елементи пристроїв [114]. Однак, на даний час невирішеною проблемою залишається синтез наночастинок різних матеріалів з контрольованими властивостями і створення екологічно безпечних колоїдних розчинів з необхідними реологічними властивостями для процесу друку [115].

Сьогодні такі багатокомпонентні сполуки, як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, використовуються в якості поглиначів в СЕ третього покоління [116,117]. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються на

даний час в якості поглиначів ФЕП, такі сполуки не містять рідкісних і екологічно небезпечних компонентів, навпаки, елементи, що входять до їх складу, широко поширені в земній корі, а вартість їх виробництва відносно невисока [116,117]. Крім того, варіюючи концентрацію сірки і селену в п'ятикомпонентній сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, можна регулювати ширину ЗЗ матеріалу від $E_g = 1,0$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) до 1,5 еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), підлаштовуючи її до максимуму теоретичної ефективності СЕ Шоклі-Кайссера [118].

Однією з причин низької ефективності ФЕП на основі шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ є вузький діапазон гомогенності сполуки, що спричиняє при створенні кристалів і плівок виникнення великої кількості дефектів і вторинних фаз і, як наслідок, призводить до їх низької структурної якості. Ефективною стратегією осадження плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ з контрольованою кристалічною якістю і мінімальним вмістом вторинних фаз є їх одержання у три стадії: хімічний поліольно-колоїдний синтез наночастинок з наступним нанесенням суспензії частинок на підкладки з використанням невакуумних методів, наприклад, розпилення (спрей-методу), 2D або 3D друку і, нарешті, термічний відпал отриманих зразків після вирощування [112,113]. При цьому структурні характеристики плівок, їх фазовий склад, параметри ґратки та розмір ОКР, які відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик СЕ, в основному залежать від умов синтезу наночастинок, фізико-технологічних умов осадження плівок разом з їх післяростовою обробкою. У цьому розділі наведені результати проведення оптимізації процесу синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, досліджені його морфологічні і деякі структурні властивості в залежності від часу синтезу.

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ одержані методом поліольного синтезу в атмосфері інертного газу аргону. Як середовище для синтезу використовували діетиленгліколь (DEG). Спочатку готували розчин полівінілпіролідону (PVP) у масовому відношенні до готового продукту 1:1 в 20 мл DEG. Потім суміш солей 2 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 ммоль $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 ммоль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ додавали в утворений розчин та

поміщали в тригорлу колбу на 50 мл та нагрівали за допомогою колбонагрівача з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 130 °C суміш витримували 10 хв. потім туди краплями додавали розчин 4 ммоль $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ або $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ в 10 мл DEG. Після цього починали продувку колби Ar. Одержану реакційну суміш нагрівали до температури 240 °C та витримували певний час.

На рис. 4.1 наведені дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих при часі від 0 до 60 хвилин. На дифрактограмах від $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ можна побачити, що домінують за інтенсивністю є лінія на куті $(28,60-28,85)^\circ$, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Також спостерігаються піки на кутах $(47,60-47,85)^\circ$, $(56,35-56,60)^\circ$, $(76,60-77,15)^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин сполуки (220), (312) та (332).

Відповідно на дифрактограмах від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ спостерігаються піки на кутах $(27,25-27,30)^\circ$, $(45,30-45,35)^\circ$, $(53,60-53,65)^\circ$, $(65,85-66,40)^\circ$, $(72,65-72,75)^\circ$, що відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази. Піки від сторонніх фаз на дифрактограмах не спостерігалися, що свідчить про те що в матеріалі їх концентрація не перевищувала виявної здатності рентгенівського методу (3-5 % за масою). В той же час слід відзначити, що згідно з літературними даними відбивання від деяких фаз, що можуть бути присутніми в напівпровідниковому матеріалі співпадають з відбиванням від основної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) [119], тому потрібні подальші дослідження наночастинок з використанням методу Раманівської спектроскопії.

Для дифрактограм від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) були характерні деякі спільні риси: так при збільшенні часу їх синтезу суттєво зростає інтенсивність піків, що реєструвалися (наприклад, для площини (112) та часу синтезу 0 та 60 хвилин ця різниця досягала 2,1 рази), а їх півширина зменшується.

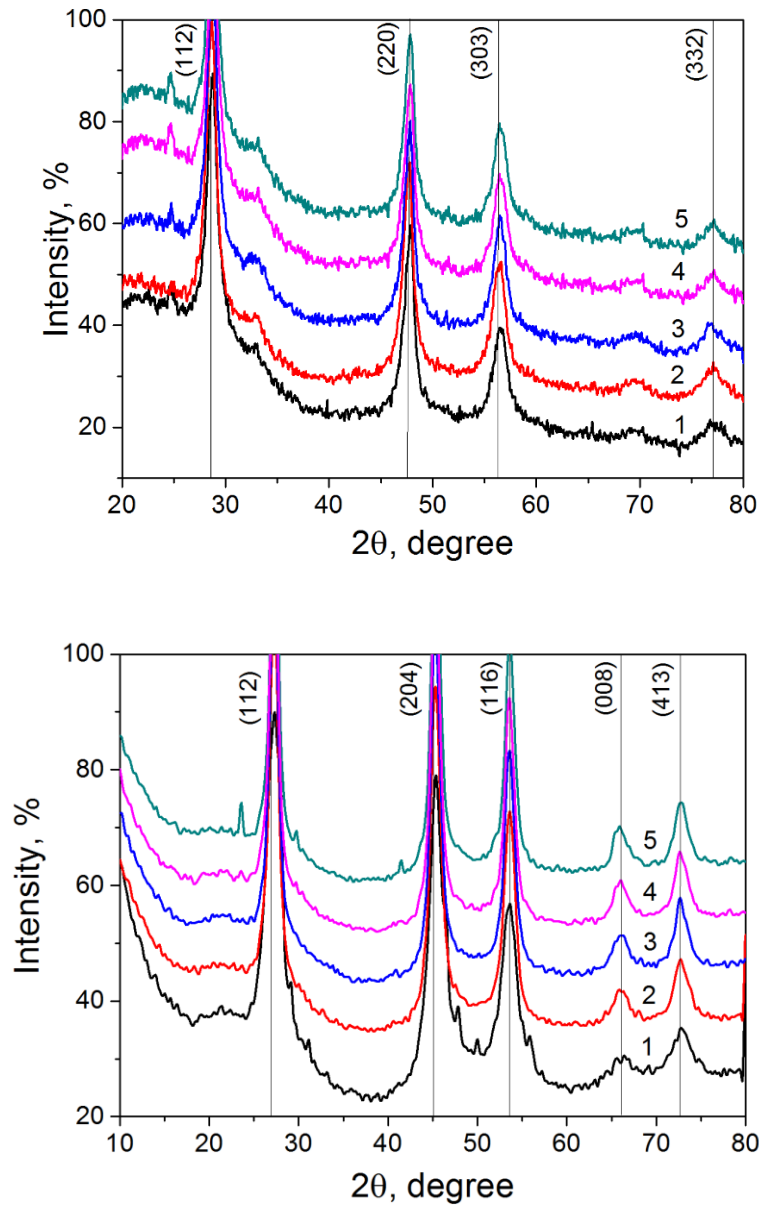


Рисунок 4.1 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а) та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б) синтезованих при часі τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

Для встановлення впливу часу росту на особливості структури наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) визначалися значення сталої кристалічної ґратки матеріалів (a , c , c/a , V_{grat}), розміри областей когерентного розсіювання (L) та рівень мікродоформаций (ε). Відповідні значення розрахованих фізичних величин наведені у таблиці 4.1, там же наведені значення сталих кристалічної ґратки вивчених сполук взяті з довідника.

Результати визначення розміру ОКР L та рівня мікрдеформацій ε в наночастинках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержані за фізичним уширенням дифракційного піку (112), наведені на рис. 4.2. Встановлено, що зі збільшенням часу синтезу розмір ОКР частинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ збільшується від 8,0 нм ($\tau = 0$) до 8,7 нм ($\tau = 60$ хв), подібне збільшення L від 4,7 нм до 9,5 нм спостерігається і у випадку наночастинок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Слід відзначити, що розмір ОКР практично співпадає з розміром наночастинок кестеритів визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії (рис. 4.1). Це свідчить про те що ці частинки, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу в частинках обох чотирикомпонентних сполук зменшується рівень мікрдеформацій від $4,8 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,4 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та від $8,2 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,1 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Період кристалічної ґратки напівпровідникового матеріалу є характеристикою дуже чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення, тощо, саме тому прецизійне визначення цієї величини дає можливість вивчати відповідні процеси.

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ наведені в таблиці 4.1. Аналіз цих результатів показує, що значення сталих ґратки сполук змінюються у інтервалі $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,53568-0,54026)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,04429-1,07039)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$; $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,11545-1,12134)$ нм, $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,56624-0,56726)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$. Значення a , c розраховані як для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ так і для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ виявилися меншими за довідникові, характерні для масивного матеріалу (таблиця 4.1.). Виявлено, що період ґратки найближчий до монокристалічних матеріалів стехіометричного складу мають наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ синтезовані при часі $\tau = 60$ хв. та частинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержані при часі синтезу $\tau = (30-45)$ хв. Аналогічні тенденції спостерігаються для відношення сталих кристалічної ґратки сполук $c/2a$.

Таблиця 4.1 - Структурні та субструктурні характеристики синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$							
Час синтезу τ , хв	Півширина піку (112), β	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	a , нм	c , нм	$c/2a$	V_{unit} , нм ³
0	1,14	8,0	4,8	0,53659	1,04937	0,9778	0,302
15	1,08	8,5	4,6	0,53842	1,05974	0,9841	0,307
30	1,07	8,6	4,5	0,53750	1,05452	0,9810	0,305
45	1,05	8,7	4,4	0,53568	1,04429	0,9747	0,300
60	1,05	8,7	4,4	0,54026	1,07039	0,9906	0,312
Довідник	$a = 0,54270$ нм, $c = 1,0848$ нм, $c/2a = 0,9994$, $V_{\text{ком}} = 0,3195$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]						
Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$							
0	1,92	4,7	8,2	0,56624	1,11545	0,9850	0,358
15	1,19	7,7	5,0	0,56624	1,11545	0,9905	0,358
30	1,07	8,6	4,5	0,56726	1,12134	0,9952	0,361
45	1,04	8,8	4,4	0,56726	1,12134	0,9884	0,361
60	0,96	9,5	4,1	0,56624	1,11545	1,0070	0,358
Довідник	$a = 0,56930$ нм, $c = 1,13330$ нм, $c/2a = 0,9957$, $V_{\text{ком}} = 0,3673$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]						

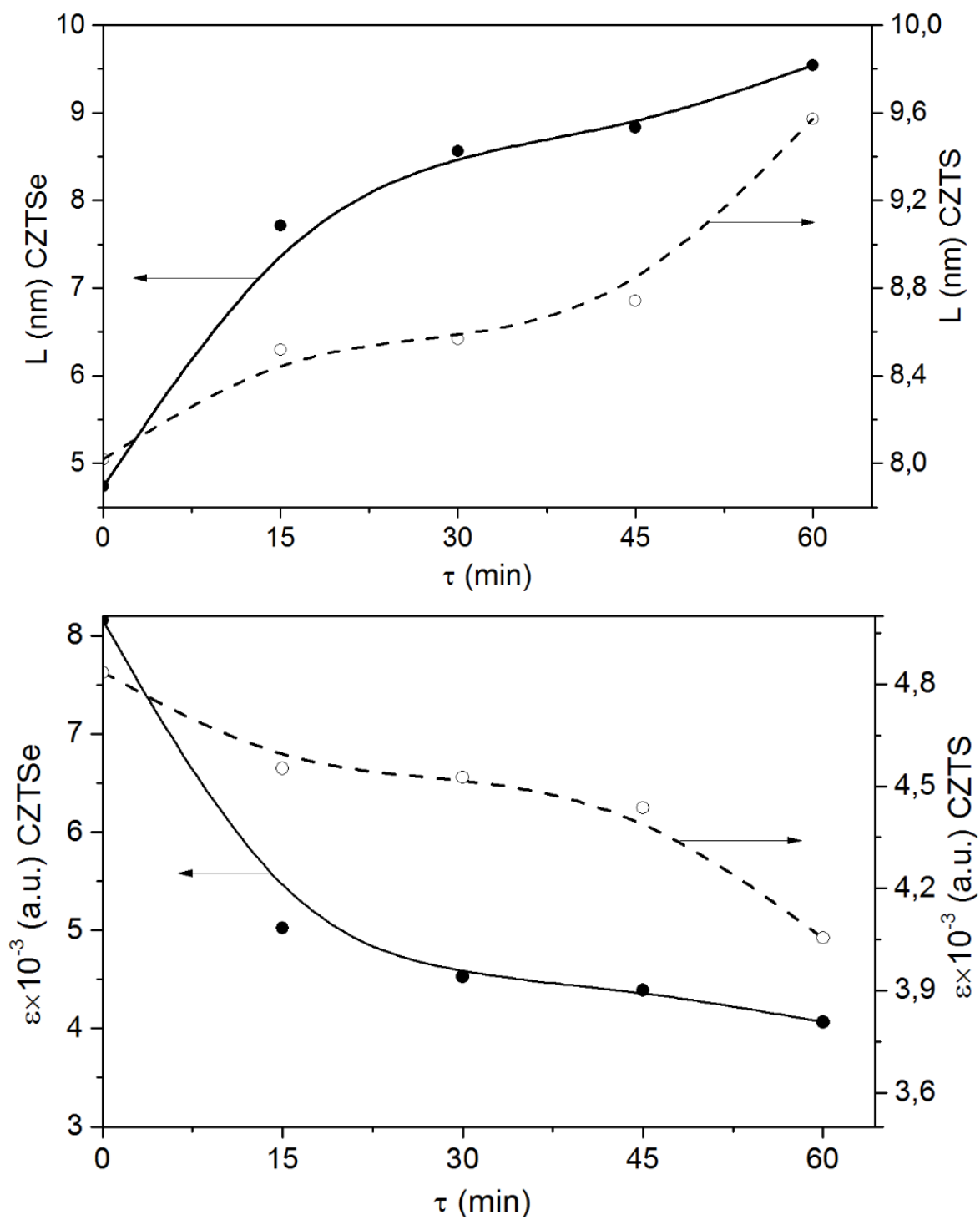


Рисунок 4.2 - Залежності розмірів ОКР L та рівня мікродеформацій ε від часу синтезу наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б)

Нами також розраховано об'єм елементарної комірки вивчених матеріалів. Показано, що його значення лежить в інтервалі $V_{\text{unit}} = (0,300-0,312) \text{ нм}^3$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $V_{\text{unit}} = (0,358-0,361) \text{ нм}^3$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Ці значення також виявилися меншими ніж наведені у довіднику масивного кестеритного матеріалу ($V_{\text{unit}(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)} = 0,3195 \text{ нм}^3$, та $V_{\text{unit}(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4)} = 0,3673 \text{ нм}^3$).

Відомо, що відношення інтенсивності деяких дифракційних піків від кристалографічних площин таких фаз як кестерит і станіт є різним. Так згідно [120] відношення $n = I_{(112)}/I_{(204)}$ для фази кестерит складає $n \sim 2,5$, в той час як для фази станіт це відношення порядку 4. Відповідне відношення інтенсивності для піків фаз (112), (312) дорівнює 4 та 9. Таким чином, визначивши відповідні відношення, ми можемо встановити вид домінуючої фази у матеріалі. Для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ розраховані значення відношення інтенсивності для площин (112) та (204) склали (1,31-1,21), для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та площин (112) та (312) - (1,68-1,78). Ці величини є близькими до одержаних для нелегованих плівок чотирикомпонентних сполук із кестеритною фазою [120]. Таким чином, досліджені наночастинки, скоріше за все, мають структуру кестериту. Цей висновок також підтверджується розрахунком відношення сталих кристалічної ґратки матеріалу $c/2a$: для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ воно склало $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$; для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$. Таке відношення близьке до одиниці є характерним для кестеритної фази [121]. Таким чином, аналіз отриманих дифрактограм свідчить, що в результаті синтезу нами одержані однофазні (з точністю методу) наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кестериту.

Для створення чорнил синтезовані та відмиті наночастинки розчиняли в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон, створюючи колоїдний розчин. Зміна співвідношення компонент розчину дозволяла одержувати чорнила необхідної густини. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Таким чином, одержані чорнила підходять до друку плівок з використанням 3D принтерів, однак при друці струменевими 2D принтерами

відбувається швидко «забивання» сопел, які мають розмір 20 мкм, агрегованими частинками. У цей час науковою групою проводяться роботи з забезпечення друку плівок струменевими принтерами.

4.2 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованої з використанням аморфного селену у прекурсорі

Для синтезу сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, як джерело селену найчастіше використовується селеномочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ [122]. Ця речовина є токсичною і достатньо коштовною. Для здешевлення процедури синтезу стехіометричної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з мінімальною кількістю вторинних фаз, контрольованим хімічним складом та структурою в умовах безпечних для людини нами запропоновано у якості джерела Se використовувати аморфний селен. В цьому підрозділі викладені результати проведення процесу оптимізації синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, з метою подальшого синтезу п'ятикомпонентної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$, для чого досліджені їх морфологічні та деякі структурні характеристики в залежності від часу та температури синтезу, складу прекурсорів.

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ були одержані методом поліольного синтезу в реакційному середовищі триетиленгліколю (TEG) за методикою описаною раніше. Однак замість селеномочевини в тригорлу колбу додавали подрібнений в агатовій ступці аморфний селен.

Інтервал витримки реакційного середовища при різній температурі складав 120 хв. При цьому початкове мольне співвідношення використаних прекурсорів відповідало стехіометричному складу сполуки та складало CuCl_2 : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: SnCl_2 : $\text{Se} = 2:1:1:4$. Дифрактограми одержані від синтезованого осаду наведені на рис. 4.3.

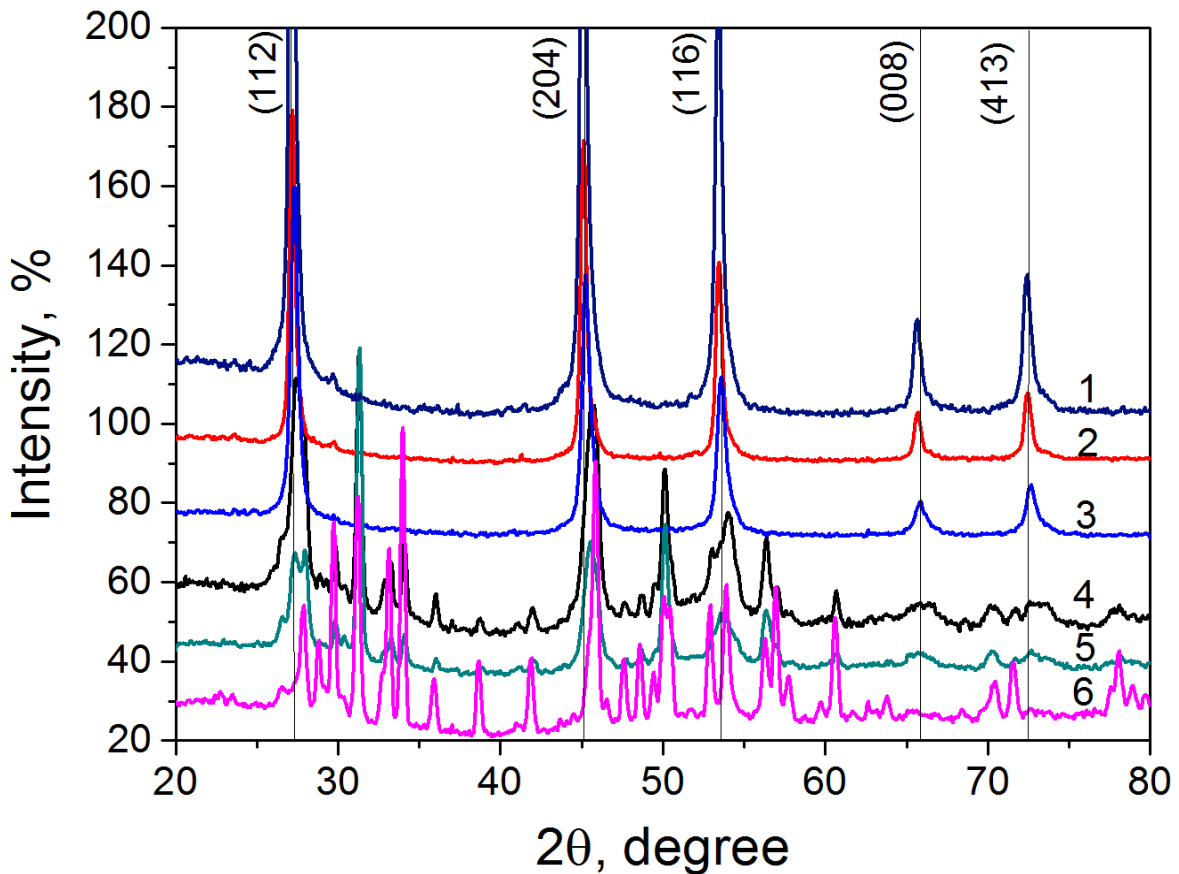


Рисунок 4.3 - Дифрактограми від нанокристалів сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих за час $\tau = 120$ хвилин та різній температурі T °C: 220 (6), 240 (5), 250 (4), 260 (3), 270 (2) 280 (1)

Як видно з рисунку, при температурі синтезу 220 °C на дифрактограмах спостерігається велика кількість ліній, що свідчить про те що утворюється суміш селенідів CuSe , Cu_{2-x}Se , ZnSe , SnSe , SnSe_2 , Cu_2SnSe_3 , Cu_2SnSe_4 (крива 6). Ці сполуки характеризуються існуванням у вигляді декількох поліморфних модифікацій. Але основною особливістю, яка ускладнює інтерпретацію результатів рентгенофазового аналізу є те, що фази Cu_{2-x}Se , ZnSe , Cu_2SnSe_3 та Cu_2SnSe_4 кубічної сингонії (просторова група F-43m) мають спектри дуже подібні до дифракційних спектрів сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з тетрагональною ґраткою (пр. гр. I-42m) [121].

При збільшенні температури синтезу кількість піків на дифрактограмах зменшується (криві 4-5), а при температурах $T \geq 260$ °C в реакційному середовищі утворюється продукт або суміш з ідентичним положенням піків та відношенням їх інтенсивностей (криві 1-3).

На дифрактограмах речовини, синтезованої при $T = 260$ °C, спостерігались відбиття під кутами $(27.05-27.30)^\circ$, $(45.00-45.25)^\circ$, $(53.30-53.60)^\circ$, $(65.60-65.90)^\circ$, $(72.35-72.70)^\circ$, що відповідає відбиттям від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Вторинні фази дифрактометрично не були виявлені, тобто їх концентрація не перевищувала виявної чутливості методу (3-5 мас.%). Непрямим доказом того, що синтезовані наночастинки відповідали сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, було визначення хімічного складу осаду, результати якого наведені нижче на рис. 4.4.

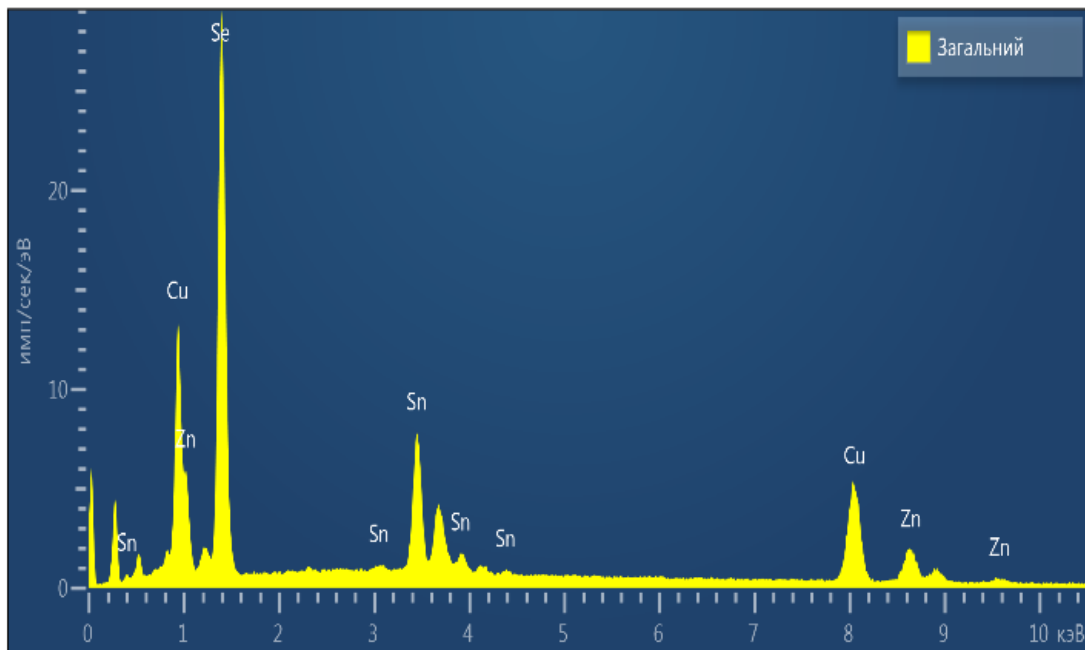


Рисунок 4.4 – Хімічний склад осаду наночастинок синтезованих при $T = 260$ °C, одержаний методом EDAX

Для встановлення оптимальних умов синтезу наночастинок при температурі 260 °С, коли формувався однофазний матеріал, відбирали зразки в різні часи синтезу реакційної суміші. Відповідні дифракційні картини із зразків, синтезованих за час $\tau = 30, 60, 90$ та 120 хв, показані на рис. 4.5. Згідно з аналізом отриманих результатів оптимальний час синтезу наночастинок становить 120 хвилин. (Рис. 4.5, крива 4).

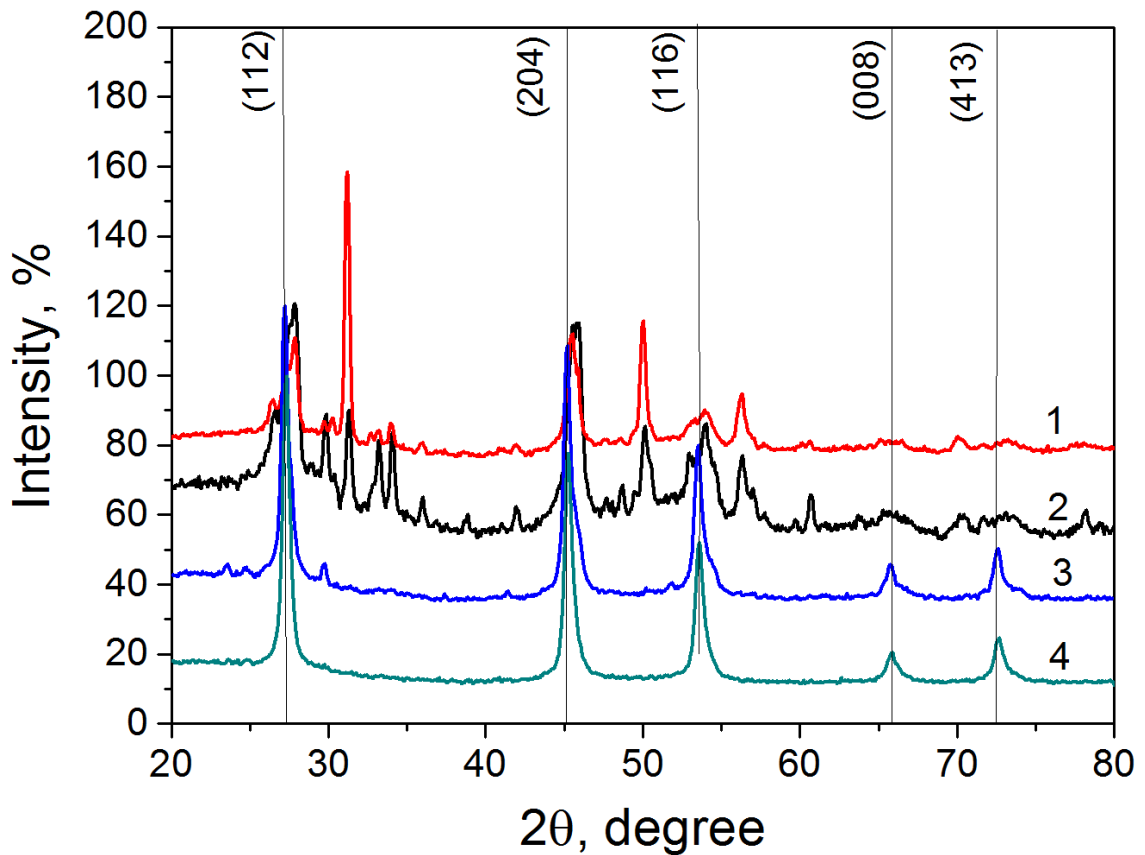


Рисунок 4.5 - Дифрактограми від нанокристалів сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих при $T = 260^\circ \text{C}$ в момент часу τ , хвилин:

30 (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4)

Для вивчення елементного складу отриманого матеріалу був проведений енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз, який дозволив встановити його елементний склад. Теоретичне атомне відношення складових компонентів сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ має бути таким: $C_{\text{Cu}}: C_{\text{Zn}}: C_{\text{Sn}}: C_{\text{Se}} = 25,0: 12,5: 12,5: 50,0$ (ат.%) (Таблиця 4.2). Відповідно було обрано вміст компонентів сполуки в прекурсорі. Однак визначення складу отриманих зразків показує, що вбудовування різних елементів в наночастинки відбувається з різною швидкістю. Отже, при температурі синтезу $260\text{ }^\circ\text{C}$ і часі 30 хвилин з реакційного середовища сполуки цинку не кристалізуються (таблиця 4.2). У цьому випадку з прекурсорю з відношенням компонент 2:1:1:4, ймовірно утворюються фази CuSe та Cu_2SnSe_3 , що підтверджується даними рентгенівської дифрактометрії. При збільшенні часу витримки наночастинок у реакційному середовищі до 120 хвилин вміст цинку в синтезованому продукті збільшується до 2 ат.%.

Таблиця 4.2 - Елементний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, отриманих з розчину стехіометричним відношенням прекурсорів

Умови синтезу $T\text{ }^\circ\text{C}; t\text{ хв,}$ склад 2:1:1:4	Атомна концентрація, С					Відношення	
	C_{Cu}	C_{Zn}	C_{Sn}	$C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	C_{Se}	$C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$
260; 30	45.3	0	9.3	9.3	45.4	4.87	0
260; 60	33.6	1.6	15.5	17.1	49.4	1.97	0.10
260; 90	35.6	1.5	15.1	16.6	47.8	2.15	0.10
260; 120	35.8	2.0	15.8	17.8	46.4	1.97	0.13
270; 120	41.0	3.8	13.3	17.1	41.9	2.40	0.29
280; 120	33.3	8.2	12.9	21.1	45.7	1.58	0.64
Склад прекурсорю	25.0	12.5	12.5	25.0	50.0	1.00	1.00
Оптимальний склад матеріалу для використання у геліоенергетиці	22.22	14.55	13.23	27.78	50.00	0.80-0.85	1.10-1.20

Якщо ми підвищуємо температуру синтезу, то збільшується вміст цинку в продукті, так коли температура синтезу зростає до 270 °C і 280 °C, кількість цинку в зразках поступово зростає до 3,8 і 8,2 ат. %.. Оскільки експериментально отримане відношення складових атомів у матеріалі є нестехіометричним, можна стверджувати, що отриманий продукт складається з декількох фаз. Для отримання однофазного продукту під час синтезу при 280 °C та інтервалі витримки 120 хв концентрацію цинку в реакційному середовищі збільшували у 1,5 та 1,8 рази. При цьому вміст інших компонентів у прекурсорі залишався незмінним. Результати XRD аналізу показали, що спектри таких зразків подібні до отриманих раніше спектрів (рис. 4.5), характерних для однофазних зразків.

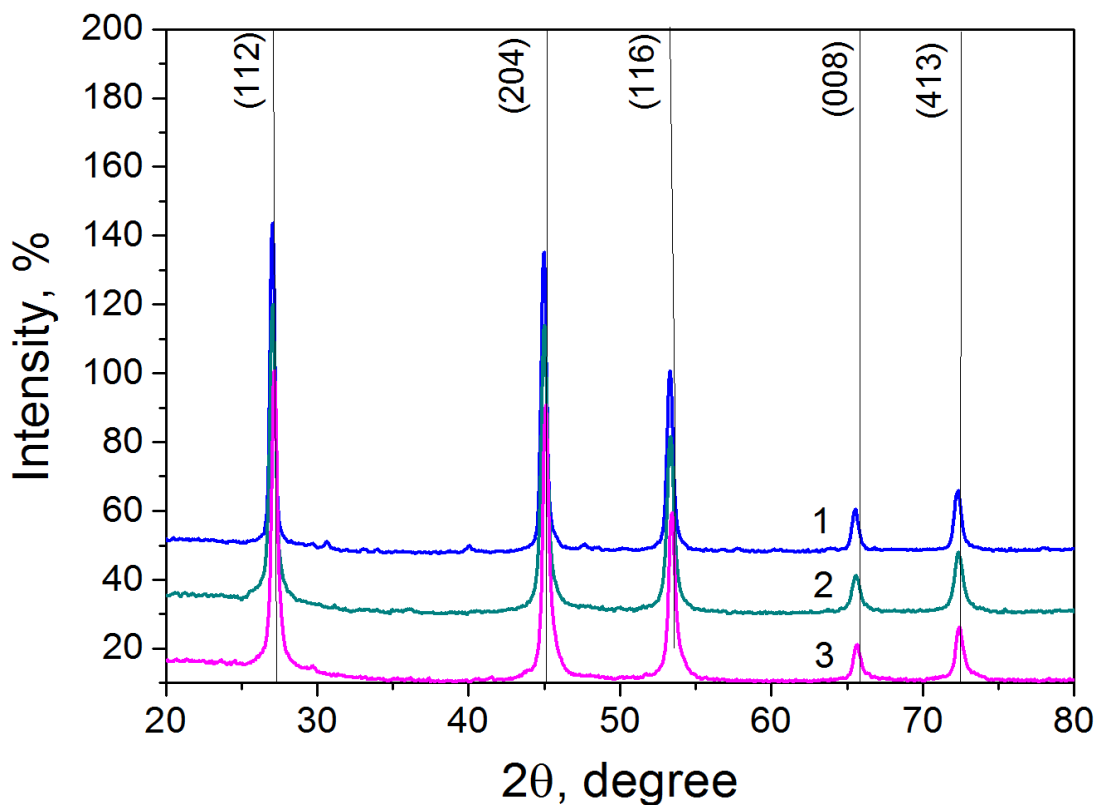


Рисунок 4.5 - Дифракційні структури нанокристалів CZTSe, синтезованих при $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі $t = 120$, від попередників нестехіометричного складу:

2: 1: 1: 4 (1), 2: 1.5: 1: 4 (2), 2: 1,8: 1: 4 (3)

Енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз показав, що оптимальним складом для синтезу сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є мольне відношення складових у прекурсорі 2:1,5:1:4. У цьому випадку утворюється продукт, найближчий до стехіометричного складу (табл. 4.3). При подальшому збільшенні частки цинку в реакційній суміші до 1,8 спостерігається збільшення вмісту міді та олова у наночастинках до 32,7 і 13,2 ат. % при одночасному зниженні вмісту цинку та селену (таблиця 4.2).

Таблиця 4.3. - Елементний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з різних прекурсорів та умов синтезу 280°C , $\tau = 120$ хвилин

Прекурсор	Атомна концентрація, С					Відношення	
	C_{Cu}	C_{Zn}	C_{Sn}	$C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	C_{Se}	$C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$
2:1:1:4	33.3	8.2	12.9	21.1	45.7	1.58	0,63
2:1.5:1:4	29.0	12.1	12.7	24.8	46.2	1.17	0.95
2:1.8:1:4	32.7	11.0	13.2	24.2	43.2	1.35	0.83

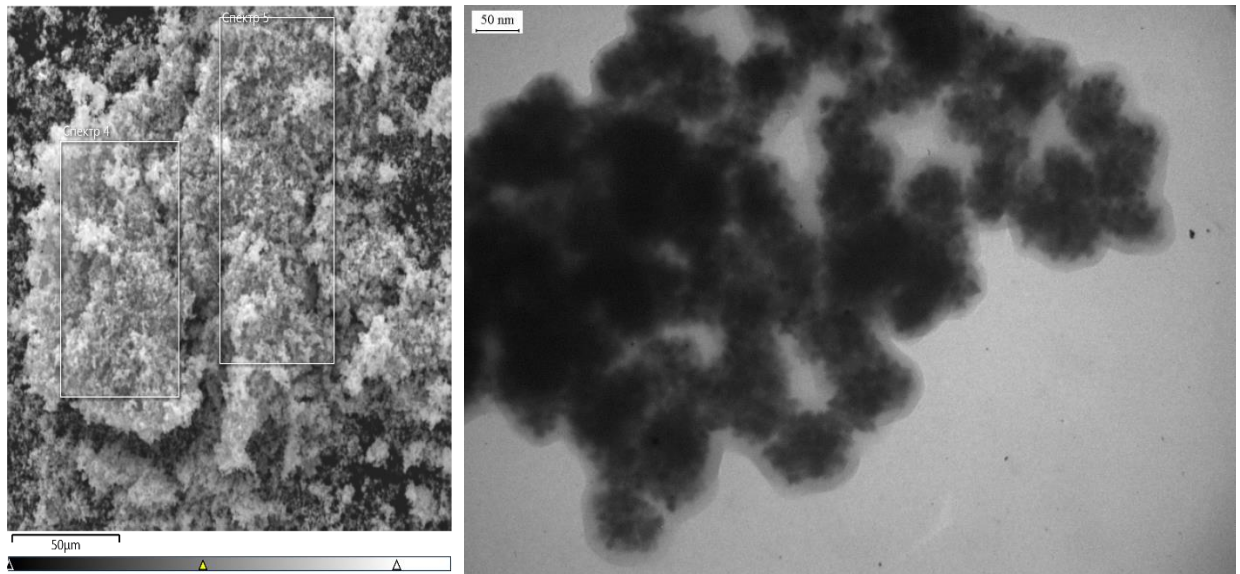


Рисунок 4.6 - SEM-зображення осаду (а) та нанокристалів CZTSe (б), отриманих при $T = 280^\circ\text{C}$, $\tau = 120$ хв

Для виготовлення наночорнил синтезований в оптимальних умовах промиті наночастинки розчиняли в екологічно безпечній суміші води-спирту гліколю-полівінілпіролідону (ПВП), одержуючи колоїдний розчин. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Таким чином, одержані чорнила підходять до друку плівок з використанням принтерів.

4.3 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, та плівок нанесених методом розприскування чорнил

Першим найважливішим завданням при формуванні плівок чотирикомпонентних сполук з контрольованими властивостями є розробка чорнил, що складаються з наночастинок, які мають малий розбіг за розмірами та однофазну структуру. Це може бути досягнуто шляхом точного контролю кінетичних і термодинамічних умов синтезу і росту наночастинок [114,115], що і було зроблено нами у попередніх розділах.

Для того щоб отримати плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з використанням наночорнил, існує декілька широко відомих методів, таких як спін-коатінг, краплинне лиття, спреї метод, 2D та 3D друк, тощо. Метод спреї метод - це недорогий, не вакуумний і універсальний метод осадження плівок на підкладки великої площі з різних матеріалів, включаючи гнучкі [123].

На жаль, плівки нанесені розприскуванням наночорнил, як правило, складаються з дрібних кристалітів і містять ізолюючі молекули олеїламіну по межах зерен. Ці обставини призводять до появи високої концентрації рекомбінаційних центрів на межах зерен і, таким чином, перешкоджають перенесенню носіїв заряду в плівках, що погіршує фотогальванічні характеристики ФЕП. Для індукування росту зерна та видалення органічних домішок з плівок чотирикомпонентних сполук, а також для поліпшення їх кристалічної якості і, при необхідності, для введення додаткових легуючих домішок в кристалічну ґратку матеріалах, широко застосовують термічні

відпали. Як правило, обробка відпалом плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ здійснюється в різних атмосферах (H_2S , Ar, N_2 , тощо), це запобігає їх контакту з повітрям або вологою. Навпаки, як показано в [124], окислення може бути використане як ефективний засіб видалення вторинних фаз з поверхні плівок чотирикомпонентних сполук.

Як вже вказувалося, для одержання сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ використовують велику кількість як фізичних так і хімічних методів. Звичайно перші дозволяють отримувати плівки кращої якості, однак другі є більш простими та економічними, що знижує ціну ФЕП створених на основі таких тонких шарів. Метод друку, який відносять до розряду хімічних методів, є доступною, економічною, гнучкою та безвідходною технологією.

У представленому нижче матеріалі викладені результати оптимізації морфологічних та деяких структурних характеристик наночастинок і плівок в залежності від хіміко- і фізико-технологічних умов отримання та відпалу.

Електронно-мікроскопічні знімки та електроннограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ синтезованих при різному часі росту, одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.7.

Встановлено, що, зі збільшенням часу росту нанокристалів, їх розмір збільшувався від $12,0 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $17,3 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 60$ хв). Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні та інші.

Результати дослідження морфології поверхні одержаних плівок методом сканувальної електронної мікроскопії (а-с) представлені на рис. 4.8. Встановлено, що щойно нанесені і відпалені плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ були наноструктурованими та вільними від тріщини навіть після 50 згинів підкладки у місті знімання. Плівки піддані більш тривалому відпалу, мали більш рівноважну кристалічну структуру, хоча розмір їх кристалітів при цьому майже не змінювався.

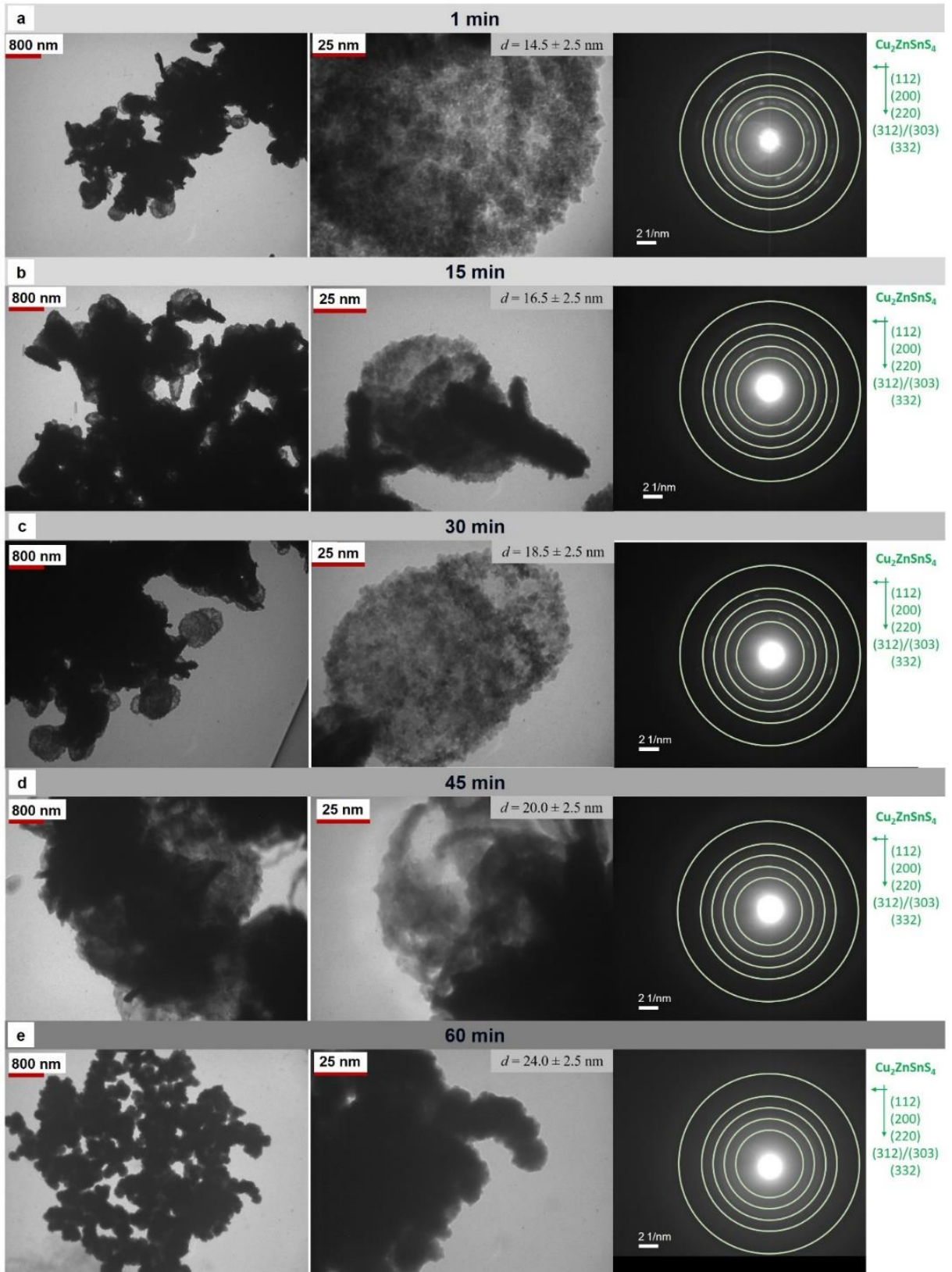


Рисунок 4.7 - Електронно-мікроскопічні знімки та електронограми від конгломератів наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих при різному часі, (хвилини): 1 (а), 15 (б), 30 (в), 45 (г), 60 (д)

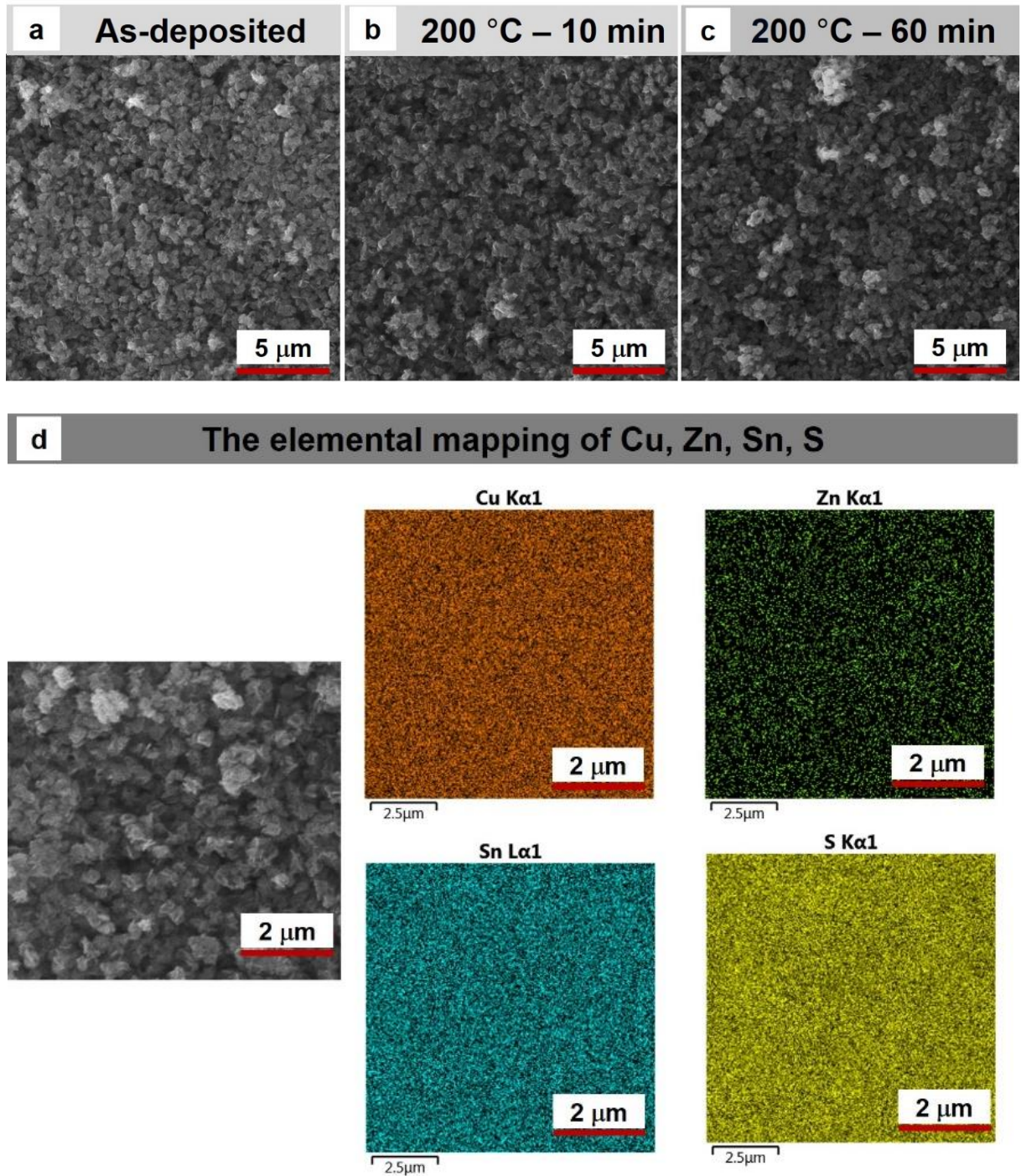


Рисунок 4.8 - Електронно-мікроскопічні знімки поверхні щойно осаджених (а) та відпалених (б, в) плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і карта розподілу елементів, що входять у склад сполуки за їх поверхнею (г)

Аналіз наведених результатів дозволяє помітити, що як наночастинки так і плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, порівняно зі стехіометричним складом сполуки, містять надлишок міді, сірки але мають дефіцит цинку. Найближчою до теоретичної в них є атомна концентрація олова. Огляд літератури показав, що дефіцит цинку у наночастинках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є правилом, що пов'язано з слабким включенням цинку в кристаліти з прекурсорів в порівнянні з міддю і оловом в процесі їх росту. Спроби уникнути цього, наприклад, за рахунок збільшення кількості солі цинку у прекурсорі до цього часу не мали успіху.

Виявилось, що вміст складових елементів сполуки в плівках практично співпадає з їх вмістом в наночастинках. Це дозволяє ефективно керувати хімічним складом плівок, нанесених розпиленням наночорнил, змінюючи вміст складових елементів сполуки в наночастинках через зміну їх концентрації в використаному прекурсорі.

Установлено, що термічний відпал приводить до зменшення атомної концентрації міді (від $C_{\text{Cu}} = 26,0$ ат.% до 25,3 ат.%) і олова (від $C_{\text{Sn}} = 53,0$ ат.% до 54,3 ат.%) у плівках. При цьому кількість сірки в них зростала з 53 до 54,3 ат.%, а цинку була незмінною (8,4 ат.%). В цілому склад матеріалу при відпалах дещо наближувався до стехіометричного. Нажаль, отримати склад матеріалу оптимальний для створення ефективних СЕ нам поки що не вдалося.

ВИСНОВКИ

1. На основі наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Cu_2ZnSnSe та ZnO синтезованих поліольно-колоїдним методом шляхом їх диспергування у екологічно безпечних розчинниках, що являють собою суміш води/спирту/ацетону/гліколю/полівінілпіролідону з низькими температурами випаровування ($T < 100$ °C), сформовані чорнила з контрольованими характеристиками. Встановлено, що шляхом зміни концентрації вказаних складових у розчині можливо змінювати такі важливі для наступного друку плівок властивості чорнил як їх в'язкість, густина та температура кипіння.

2. Методами просвічувальної і сканувальної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, рентгеноспектрального аналізу, оптичної, раманівської та інфрачервоної Фур'є спектроскопії вивчена залежність хімічного і фазового складу, періоду ґратки, розмірів областей когерентного розсіювання, рівня мікрODEформацій, густини дислокацій наночастинок Cu_2ZnSnS , Cu_2ZnSnSe і ZnO від часу їх синтезу та складу прекурсорів. Це дозволило встановити механізми ядроутворення і росту частинок та отримати нанокристали із заданими фізичними характеристиками при відносно низьких $T = (70-160)$ °C температурах синтезу. Проведено порівняння особливостей росту наночастинок різних сполук.

3. Вперше був проведений синтез наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з використанням як джерела Se аморфного селена і триетиленгліколя замість традиційної селеномочевини. Це дозволило значно знизити вартість отримання сполуки. Вивчено вплив складу прекурсора, температури та часу синтезу наночастинок на їх хімічний та фазовий склад. Показано, що оптимальна температура синтезу, при якій атоми цинку вбудовуються в кристалічну ґратку $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, становить 280 °C, а час синтезу - 120 хвилин. Показано, що оптимальним складом для синтезу однофазних наночастинок із вмістом цинку, близьким до стехіометричного є молярне співвідношення складових сполуки у прекурсорі 2: 1,5: 1: 4.

4. Розпиленням чорнил (спрей-методом) на основі суспензії наночастинок ZnO синтезованих поліольно-колоїдним методом на гнучкі поліамідні підкладки нанесені плівки. Вони були відпалені у атмосфері при температурах, які змінювалися в інтервалі (200-400) °C протягом часу 10 та 60 хв для видалення органічних домішок, що містилися у чорнилі. Утворені плівки ZnO були однофазними та містили нанокристали з розміром $d = (12,0-17,3) \pm 3$ нм (у залежності від часу синтезу $t_{\text{пост.}} = (30-180)$ хв) розташовані в органічній матриці. Показано, що при збільшенні температури ($T_{\text{відп.}}$) та часу відпалу ($t_{\text{відп.}}$) покращувалися структурні та субструктурні характеристики наночастинок та плівок, а кількість органічних речовин у тонких шарах зменшувалася. Утворені плівки товщиною $(2,0 \pm 0,4)$ мкм характеризувалися рівномірним розподілом хімічних елементів за поверхнею однак у своєму складі містили надлишок кисню. Матеріал наночастинок та плівок ZbO характеризувався високим коефіцієнтом пропускання світла ($T = (60 - 80) \%$) та мав ширину забороненої зони $E_g = (3,3 \pm 0,1)$ eV.

5. З використанням наночорнил, на основі наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на гнучких поліамідних підкладках одержані плівки чотирикомпонентної сполуки. Досліджено вплив часу ($t_a = (30-120)$ хв) та температури ($T_a = (150-200)$ °C) під час низькотемпературного відпалу на структурно-фазовий стан шарів, величину сталих ґратки ($a, c, c/2a$), об'єм елементарної комірки (V_{unit}) та розміри ОКР (L) матеріалу. Встановлено, що синтезовані наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та нанесені плівки мають тетрагональну кристалічну структуру з дефіцитом Zn та включеннями вторинних фаз (Cu_xS , $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$). Збільшення часу відпалу одержаних тонких шарів t_a привело до зменшення вмісту цих вторинних фаз, збільшення розмірів кристалітів основної фази (з 5,1 нм до 7,6 нм), покращення її кристалічної структури та стехіометрії. Одночасно товщина шарів зменшувалася від 520 нм до 360 нм. Спектри Фур'є-спектроскопії відпалених плівок не показують присутності хімічних зв'язків від води і ЕГ незалежно від температури і часу відпалу, це свідчить про повне розкладання і випаровування органічних залишків. Таким чином доведено, що досліджені

шари $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ мають характеристики, що роблять їх придатними для використання у гнучких СЕ третього покоління.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2005. – V. 98. – P. 041301(120pp).
2. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // *Chin. Sci. Bull.* – 2009. – V. 54. – P. 4021-4034.
3. Djurisic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // *Prog. Quantum Electron.* – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.
4. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 383-387.
5. <https://www.msesupplies.com/collections/photovoltaics-solar-cells/aluminum-zinc-oxide-azo>.
6. Effect of ZnO Double Layer as Anti-Reflection Coating Layer in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells / E. Chanta et al. // *Energy Procedia.* – 2015. – P. 879–884.
7. An investigation into the growth conditions and defect states of laminar ZnO nanostructures / J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008
8. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis / A. El Manouni, F.J. Manjón, M. Mollar [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2006
9. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Opt. Mater. (Amst).* – 2014.
10. Wriedt H.A. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System. // *J. Phase Equilib.*, 1987, v. 8, No. 2, p. 166-167.

11. Bayarjargal L., Winkler B. High (pressure, temperature) phase diagrams of ZnO and AlN from second harmonic generation measurements. // *Appl. Phys. Lett.*, 2012, v. 100, p. 021909.
12. Ellmer K., Klein A. ZnO and Its Applications, in: *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, edited by K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Springer Series in Materials Science, Berlin: Springer-Verlag, 2008, v. 104, p. 1-33.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. (Под общ. ред. Н.П. Лякишева). М.: Машиностроение, 2001, т.3, кн. I, 872 с.
14. Hagemark K.I., Toren P.E. Determination of Excess Zn in ZnO. The Phase Boundary Zn-Zn_{1+x}O. // *J. Electrochem. Soc.*, 1975, v. 122, p. 992-994.
15. Ziegler E., Heinrich A., Oppermann H., Stöver G. Electrical properties and nonstoichiometry in ZnO single crystals. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1981, v. 66, p. 635-648
16. Bunting E.N. Phase equilibria in the system SiO₂-ZnO. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1930, v. 13, p. 5-10.
17. Wriedt H.A. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System. // *J. Phase Equilib.*, 1987, v. 8, No. 2, p. 166-167.
18. Ellmer K. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: *Handbook of transparent conductors*, edited by D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, New York: Springer, 2010, p. 193-263.
19. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // *J. Appl. Phys.*, 2005, v. 98, p. 041301 (103 pages).
20. Yamashita T., Hansson R., Hayes P.C. The relationships between microstructure and crystal structure in zincite solid solutions. // *J. Mater. Sci.*, 2006, v.41, p. 5559-5568.

21. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // *Chin. Sci. Bull.* – 2009. – V. 54. – P. 4021-4034.
22. Djuriscic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djuriscic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // *Prog. Quantum Electron.* – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.
23. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 383-387.
24. Kröger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, in: *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Trunbull, New York: Academic Press Inc., 1956, v. 3, p. 307–435.
25. Brett M.J., Parsons R.R. Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films. // *J. Mater. Sci.*, 1987, v. 22, p. 3611-3614.
26. Tainoff D., Masenelli B., Boisron O., Guiraud G., Mélinon P. Crystallinity, Stoichiometry, and Luminescence of High Quality ZnO Nanoclusters. // *J. Phys. Chem. C*, 2008, v. 112, p. 12623-12627.
27. Morazzoni F., Scotti R., Volontè S. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, v. 86, p. 1587-1591.
28. Runge F., Göpel W. Comparative Study on the Reactivity of Polycrystalline and Single Crystal ZnO Surfaces: O₂ and CO₂ Interaction. // *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1980, v. 123, p. 173-192.
29. Sancier K.M. ESR investigation of photodamage to zinc oxide powders. // *Surf. Sci.*, 1970, v. 21, p. 1-11.
30. Morazzoni F., Scotti R., Di Nola P., Milani C., Narducci D. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Interaction of the ZnO Surface with Air and Air-Reducing Gas Mixtures. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, v. 88, p. 1691-1694.
31. Hirschwald W., Bonasewicz P., Ernst L., Grade M., Hofmann D., Krebs S., Littbarski R., Neumann G., Grunze M., Kolb D., Schulz H.J. Zinc Oxide.

- Properties and Behaviour of the Bulk, the Solid/Vacuum and Solid/Gas Interface, in: *Current Topics in Materials Science*, v. 7, edited by E. Kaldis, Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1981, pp. 143-409.
32. Han J., Mantas P.Q., Senos A.M.R. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, v. 22, p. 49–59.
 33. Van de Walle C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. // *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v. 85, p. 1012-1015.
 34. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. Review ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. // *Prog. Quant. Electron.*, 2010, v. 34, p. 191–259.
 35. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 350. – P. 192-202.
 36. Nakayama N. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / N. Nakayama, K. Ito // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
 37. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 426, № 1-2. – P. 68-77.
 38. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films / K. Dhanakodi, P. Thirunavukkarasu, R. Mariappan [et al.] // *Optik*. – 2016. – V. 127, № 5. – P. 2516-2520.
 39. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P.1421–1436.
 40. Abermann S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells / S.Abermann // *Solar Energy*. – 2013. –V.94. – P. 37–70.

41. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd, IMEC, 2006. – 471 p.
42. Tailoring the thermoelectric properties of sol-gel grown CZTS/ITO thin films by controlling the secondary phases / A. Ashfaq et al. // *Phys. B Condens. Matter.* – 2019. – P. 86–90
43. Enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ with Ga-doping / K. Wei et al. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – P. 844–847 Persson C. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ / C. Persson // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. - P. 053710-053710-8.
44. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights / S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – P. 041903 -041906.
45. Siebentritt S. Kesterites - a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Special Issue: Adventures in Cu-Chalcogenide Solar Cells.* -2012. – V. 20, № 5. – P.512–519
46. Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor / X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng [et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, № 11. – P. 3141-3143.
47. Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors / J.J. Wang, J.S. Hu, Y.-G. Guo [et al.] // *NPG Asia Mater.* – 2012. – V. 4. – P. e2(6pp)
48. Device Characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4,\text{Se}$ Thin-Film Solar Cells with 12,6% Efficiency / W. Wang et al. // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – № 7. – P. 1301465.
49. Vogel D. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, № 20. – P. R14316(4pp).
50. Mohan R. Brief Review on Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells / R. Mohan, R. Paulose // *Photoenergy Thin Film Mater.* – 2019. – P. 157–192.

51. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, № 11. – P. 115126(8pp).
52. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // *phys. status solidi c.* – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.
53. Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications / G.S. Babu, Y.B.K. Kumar, P.U. Bhashkar [et al.] // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2008. – V.41. –P.205305-205312.
54. Pulsed laser deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films / R.A.Wibowo, E.S. Lee, D. Munir [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* – 2007. – V.204. - № 10. – P.3373-3379.
55. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate / A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar [et al.] // *Sol. Energy.* – 2011. –V.85. –P.1354-1363.
56. Coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / A. Redinger, S. Siebentritt // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. –V. 97. – P.092113-092113.
57. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / A. Redinger, K. Hónes, X. Fontane [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P. 101907-101909.
58. Optical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ grown by thermal co-evaporation / D. Park, D. Nam, S. Jung [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. - V.519, № 21. - P.7386–7389.
59. Growth pressure dependence of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ properties / P.M.P. Salome, P.A. Fernandes, A.F. da Cunha [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2010. – V.94. – P.2176-2180.
60. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation / B. Schubert, B. Marsen, S. Cinque [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* –2011.–V.19. –P. 93-96.

61. Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method / L. Sun, J. He, H. Kong [et al.] // Sol. Energ. Mat. Sol. C. - 2011. – V.95. – P. 2907-2913.
62. Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells / K. Wang, B. Shin, K.B. Reuter // Appl. Phys. Lett. – 2011. –V.98. – P. 051912-051914.
63. Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells / K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V.97. – P.143508-143510.
64. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2011. – V.95. – P.1421–1436.
65. The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / K. Biswas, S. Lany, A. Zunger // Appl. Phys. Lett. - 2010. – V.96. - P.201902- 201905.
66. Flammersberger H. Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells. Institutionen för teknikvetenskaper: Department of Engineering Sciences, 2010.
67. Wang H. Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / H. Wang // International Journal of Photoenergy. - 2011. – V.2011. - P. 1-10.
68. Optical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by thermal co-evaporation / D. Park, D. Nam, S. Jung [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. - V.519, № 21. - P.7386–7389.
69. Delbos S. Kesterite thin films for photovoltaics: a review / S. Delbos // EPJ Photovoltaics. - 2012. – V. 3. – P. 35004-35004.
70. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.: Наука, 1981.
71. Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б., Применение спектроскопии КР в химии, пер. с англ. М.:Мир, 1984.
72. Локшин Б. В. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии, пер. с англ. М. 1985.

73. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии, пер. с англ. М.:Мир. 1985.
74. Kozielski M. Characterization of Materials by Raman Scattering / M. Kozielski // Acta Physica Polonica A – 2007. – V.111. – P.343-360.
75. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells /M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok , and E. Mellikov // phys. stat. sol. (a). - 2008. – V.205, №1. - P. 167–170.
76. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review / S. Giraldo et al. // Adv. Mater. – 2019. – № 16. – P. 1806692.
77. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, D.I. Kurbatov at al. // J. Nano Electron. Phys. – 2012. - V.4, №1. - P. 01024-1-01024-3.
78. Dong H. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements / H. Dong, Y.-C. Chen, C. Feldmann // Green Chem. – 2015. – № 8. – P. 4107–4132.
79. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions / F. Fiévet et al. // Chem. Soc. Rev. – 2018. – № 14. – P. 5187–5233.
80. The effect of agitation state on polyol synthesis of silver nanowire / A. Amirjani, P. Marashi, D.H. Fatmehsari [et al.] // Int. Nano Lett. – 2016.
81. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis / S. Lee, S. Jeong, D. Kim [et al.] // Superlattices Microstruct. – 2008.
82. Fabrication and Characterization of ZnO Nano-Clips by the Polyol-Mediated Process / M. Wang, A.-D. Li, J.-Z. Kong [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2018.
83. Polyol-mediated synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells / H. Dong, T. Schnabel, E. Ahlswede [et al.] // Solid State Sci. – 2014.

84. Copper nanoparticles synthesized by the polyol method and their oxidation in polar dispersion media the influence of chloride and acetate ions / O. V. Dement'Eva, V.M. Rudoy [et al.] // Colloid J. – 2012.
85. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / K.M. Koczkur et al. // Dalt. Trans. – 2015. – № 41. – P. 17883–17905.
86. High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties / E.J. Lee, M.H. Chang, Y.S. Kim [et al.] // APL Mater. – 2013.
87. Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism / E.C. Vreeland, J. Watt, G.B. Schober [et al.] // Chem. Mater. – 2015.
88. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective / J. Polte [et al.] // CrystEngComm. – 2015.
89. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution / N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine [et al.] // Chem. Rev. – 2014.
90. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps / J. Verschraegen, M. Burgelman [et al.] // Thin Solid Films. – 2007. – № 15. – P. 6276–6279.
91. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics / L. Nayak et al. // J. Mater. Chem. C. – 2019. – № 29. – P. 8771–8795.
92. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics.
93. A review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics / J.M. Hoey, A. Lutfurakhmanov, D.L. Schulz [et al.] // J. Nanotechnol. – 2012.
94. Influence of the particle concentration and marangoni flow on the formation of cellulose nanocrystal films / A. Gençer, C. Schütz, W. Thielemans [et al.] // Langmuir. – 2017.
95. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
96. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.

97. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение 68 рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.
98. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
99. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. –Київ: Вища школа, 1983. – 264 с.
100. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий / А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10. – С. 903–906.
101. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.
102. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 / А.Н. Георгобиани. – М.:Наука, 1986. – 320 с.
103. Venkatachalam S. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – Р. 794 – 799.
104. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.

105. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/
Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. –
469 p.
106. Cu₂ZnSnS₄ based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi et al.
// Mater. Technol. – 2013. – № 1–2. – P. 98–109.
107. D. Shao et al., Microwave-assisted rapid preparation of nano-ZnO/Ag composite
functionalized polyester nonwoven membrane for improving its UV shielding and
antibacterial properties, Materials 11 (2018). 1412.
108. H. Shanak et al., X-ray diffraction investigations of α -polyamide 6 films:
orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing, Journal of
Materials Science 44 (2009). 655-663.
109. K. Zarshenas et al., Surface modification of polyamide composite membranes
by corona air plasma for gas separation applications, RSC Advances 5 (2015).
19760-19772.
110. K. Zarshenas et al., Surface modification of polyamide composite membranes
by corona air plasma for gas separation applications, RSC Advances 5 (2015).
19760-19772.
111. Optimization of CdS Buffer Layer for High Efficiency CIGS Solar Cells / D.
Kim, Y.-J. Jang, H.-S. Jung [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2016. – № 5. –
P. 5074–5077.
112. S. Magdassi, A. Kamyshny “Nanomaterials for 2D and 3D Printing”, Wiley
VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
113. Kamyshny A. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible
electronics / Alexander Kamyshny, Shlomo Magdassi // Chemical Society
Reviews. – 2019. – V. 48, № 6.

114. Zeng M. Colloidal nanoparticle inks for printing functional devices: Emerging trends and future prospects / Minxiang Zeng, Yanliang Zhang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 41.
115. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko [et al.] // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, № 1. – P. 389-458.
116. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review / S. Giraldo et al. // *Adv. Mater.* – 2019. – № 16. – P. 1806692.
117. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, D.I. Kurbatov et al. // *J. Nano Electron. Phys.* – 2012. - V.4, №1. - P. 01024-1-01024-3.
118. Siebentritt S. Kesterites - a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Special Issue: Adventures in Cu-Chalcogenide Solar Cells*. -2012. – V. 20, № 5. – P.512–519.
119. Phase-selective synthesis and formation mechanism of CZTS nanocrystals / B. Zhou, D. Xia, Y. Wang [et al.] // *RSC Adv.* – 2015.
120. Ternary and Multinary Compounds: Proceedings of the 11th International Conference, University of Salford, 8-12 September 1997.
121. Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, J. Chu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 95, 2136 (2011).
122. Compound copper chalcogenide nanocrystals / C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan [et al.] // *Chem. Rev.* – 2017.
123. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P.S. Patil [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 1999.
124. ZnSe etching of Zn-Rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: An oxidation route for improved solar-cell efficiency / S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Placidi [et al.] // *Chem. - A Eur. J.* – 2013.