

УДК 661.847.2; 546.562; 538.958
УКПП
№ держреєстрації № 0120U104809
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 68-77-64,
тел/факс(0542) 33-40-58, e-mail: kanc@sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор Сумського
державного університету
кандидат ф.-м. наук, доцент
_____ В.Д. КАРПУША
« _____ » _____ 2021 р.

ЗВІТ

про науково-дослідну роботу
за договором №199/02/0313 від 19.05.2021

«ПЕРСПЕКТИВНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОТРЕБ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ: СИНТЕЗ, РОЗРОБКА МЕТОДІВ ДРУКУ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЇХ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ І ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ»

грантова підтримка Національного фонду досліджень України
у межах конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»

(проміжний)

Етап 2. «Легування деяких сполук домішками та визначення оптимальних умов синтезу легованих наночастинок і концентрацій домішок у матеріалі.

Одержання чорнил на основі суспензій синтезованих наночастинок.

Нанесення плівок легованих та нелегованих оксидних сполук та визначення оптимальних умов їх одержання»








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

А. С. ОПАНАСЮК

2021

Результати роботи розглянуто Науковою радою СумДУ, протокол №6 від 14.12.2021 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Науковий керівник НДР: завідувач кафедри ЕКТ, доктор. фіз.-мат. наук, професор, головний науковий співробітник	 (12.12.2021)	А. С. Опанасюк вступ, висновки, підрозділи 1.1, 2.3, 3.1.3, 3.4.1, 3.5
Відповідальний виконавець, канд. фіз.-мат. наук, ст викладач, старший науковий співробітник	 (12.12.2021)	О. А. Доброжан підрозділи 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.6, 3.4.3, перелік посилань
Канд. хім. наук, доцент, старший науковий співробітник	 (12.12.2021)	Р. М. Пшеничний підрозділи 1.5, 2.1, 3.1.1, 3.4.1, 3.4.2, 3.5
Канд. фіз.-мат. наук, ст викладач, науковий співробітник	 (12.12.2021)	О. В. Д'яченко підрозділи 2.2, 2.4, 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4, перелік посилань
Канд. фіз.-мат. наук, молодший науковий співробітник	 (12.12.2021)	А.В. Шамардін підрозділи 1.5, 2.5, 2.7, 3.1.2
Науковий керівник роботи субпідрядника: завідувач відділом оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики НАН України, доктор. фіз.-мат. наук, професор, головний науковий співробітник	 (12.12.2021)	Ю. П. Гнатенко вступ, висновки, підрозділи 1.4, 2.8, 3.1.4, 3.3. 3.4.2, 3.4.3, 3.6
Науковий співробітник відділу оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики НАН України, канд. фіз.-мат. наук старший науковий співробітник	 (12.12.2021)	А. П. Буківський підрозділи 2.8, 3.3. 3.4.2, 3.4.3, 3.6

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 196 стор., 101 рис., 16 табл., 166 джерел посилань.

НАНОЧАСТИНКИ, ПОЛІОЛЬНО-КОЛОЇДНИЙ СИНТЕЗ, ЧОРНИЛА, ПЛІВКИ, ZnO:Al, ZnO:In, NiO, $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Mg})\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, СТРУКТУРА ТА СУБСТРУКТУРА, ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ.

Об'єкт досліджень: Процеси фазо- і структуроутворення у наночастинках синтезованих колоїдно-поліольним методом при різних фізико- та хіміко-технологічних умовах та їх вплив на електрофізичні, оптичні, фотолюмінесцентні характеристики зразків.

Предмет досліджень: Розробка матеріалознавчих основ одержання наночастинок напівпровідникових сполук, а також методів керування ансамблем дефектів, електрофізичними, оптичними, фотолюмінесцентними характеристиками наноматеріалів з метою їх одержання із заданими фізичними властивостями. Вироблення рекомендацій щодо подальшого використання отриманих наноматеріалів у сенсориці, опто- і мікроелектроніці, гнучкій електроніці, геліоенергетиці.

Мета роботи: Метою проекту є створення матеріалознавчих і фізико-технологічних основ одержання нових перспективних напівпровідникових наноматеріалів з контрольованими та наперед заданими електричними, оптичними і структурними властивостями шляхом колоїдно-поліольного синтезу, придатних для використання у гнучкій електроніці, опто- і мікроелектроніці, сенсориці та геліоенергетиці.

ABSTRACT

Report for NFDU: 196 pages, 101 figures, 16 tables, 166 references.

NANOPARTICLES, COLLOIDAL-POLYOL SYNTHESIS, INKS FILMS ZnO:Al, ZnO:In, NiO, $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Mg})\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, CHEMICAL COMPOSITION, OPTICAL PROPERTIES, RAMAN SPECTROSCOPY, STRUCTURE AND SUBSTRUCTURE, PHOTOLUMINESCENCE.

Research object: Processes of phase and structure formation in the nanoparticles synthesized by the colloidal-polyol method under different physical and chemical-technological conditions and their influence on the electrophysical, optical, photoluminescent properties of samples.

Research subject: Development of materials science bases to design nanoparticles of semiconductor compounds, as well as methods for controlling an ensemble of defects, electrophysical, optical, photoluminescent properties of nanomaterials with an aim to control their physical properties. Development of recommendations for further use of the obtained nanomaterials in sensory, opto- and microelectronics, flexible electronics, solar energy.

Research purpose: The purpose of the project is to develop materials and physical-technological bases for obtaining new promising semiconductor nanomaterials with controlled and predetermined electrical, optical, and structural properties by colloidal-polyol synthesis, suitable for application in flexible electronics, optoelectronics and microelectronics.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
1 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ОКСИДНИХ ТА КЕСТЕРИТНИХ МАТЕРІАЛІВ	11
1.1 Перспективи використання оксиду цинку.....	11
1.2 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні характеристики та хімічний склад нанокристалів та плівок ZnO легованого алюмінієм	12
1.3 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні характеристики та хімічний склад нанокристалів та плівок ZnO легованих індієм	34
1.4 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні властивості та хімічний склад плівок CuO, NiO, вплив післяростових відпалів	42
1.5 Вплив легування Mg, Ge на структурні, субструктурні, оптичні властивості та хімічний склад $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	52
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	66
2.1 Методика синтезу наночастинок ZnO:Al (In), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$:Mg (Ge) та створення чорнил на їх основі.....	66
2.2 Нанесення плівок кестеритів методом спреї-піролізу	72
2.3 Дослідження морфології, хімічного складу та стехіометрії наночастинок і плівок CuO, NiO, ZnO:Al (In), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$:Mg (Ge).....	74
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	75
2.5 Методики вивчення субструктури наночастинок і плівок оксидних і кестеритних сполук.....	79
2.6 Методики дослідження оптичних характеристик наночастинок і плівок	81

2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів наночастинок та плівок	82
2.8 Методики дослідження спектрів поглинання та ФЛ наночастинок та плівок оксидів і кестеритів	83
3 МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК ОКСИДІВ ТА КЕСТЕРИТОВИХ СПОЛУК ЛЕГОВАНИХ ДОМІШКАМИ.....	86
3.1 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок NiO	86
3.1.1 Хімічний склад наночастинок і плівок оксиду нікеля.....	86
3.1.2 Дослідження складу зразків методом Рамана	90
3.1.3 Дифрактометричні дослідження наночастинок та плівок	93
3.1.4 Дослідження складу зразків методом ФЛ.....	104
3.2 Дослідження хімічного складу, структурних та оптичних характеристик плівок CuO	108
3.2.1 Дослідження структурних особливостей плівок CuO.....	108
3.2.2 Морфологія поверхні плівок CuO	112
3.2.3 Дослідження плівок методом рамана.....	115
3.2.4 Вимірювання спектрів пропускання та поглинання та визначення ширини забороненої зони матеріалу.....	118
3.3 Дослідження оптичної густини та спектрів ФЛ наноструктурованих плівок оксидів міді.....	120
3.4 Дослідження впливу легування алюмінієм і індієм на характеристики нанокристалів ZnO	135
3.4.1 Структурні характеристики нанокристалів ZnO легуваних алюмінієм і індієм	135
3.4.2 Вплив легування Al на оптичні та фотоелектричні властивості оксиду цинку.....	143

3.4.3 Вплив легування In на оптичні та фотоелектричні властивості оксиду цинку	149
3.5 Вплив легування Ge та Mg на характеристики сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	154
3.6 Дослідження впливу легування Mg на оптичні властивості кестеритових наноматеріалів	162
ВИСНОВКИ.....	167
ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗА ТЕМОЮ НДР	174
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	179

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- СЕ – сонячний елемент
- ОКР – області когерентного розсіювання
- ФЕП – фотоперетворювач
- ПВП – полівінілпіролідон
- ПАР – поверхнево-активні речовини
- ФЛ – фотолюмінесценція
- ЕГ – етиленгліколь
- ДЕГ – діетиленгліколь
- ДЕА – діетаноламін
- ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія
- СЕМ - сканувальна електронна мікроскопія
- XRD - метод рентгеноструктурного аналізу
- FTIR - ІЧ-Фур'є спектроскопія
- EDAX – метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії
- XPS – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
- АСМ – атомно силова мікроскопія
- ІЧ – інфрачервоний
- БЦТА – бромід цетилтриметиламмонію
- ДАП – донорно-акцепторні пари
- CIGS – $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$
- ITO – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} - (\text{SnO}_2)_{0,1}$
- AZO – $\text{ZnO}:\text{Al}$
- IZO – $\text{ZnO}:\text{In}$
- FWHM – півширина лінії
- E_g – ширина забороненої зони

ВСТУП

Актуальність теми. Швидкий прогрес у технології сприяє всезростаючому попиту на електронні пристрої з покращеною продуктивністю та новою функціональністю. На теперішній час значний інтерес проявляється до гнучкої електроніки завдяки її потенційному застосуванню у гнучких дисплеях, сенсорах, датчиках, сонячних батареях, генераторах тощо. Тому, останнім часом розвиток такої електроніки став однією з найбільш актуальних тем у світовій науці. У подальшому це забезпечить розробку недорогих, ефективних та гнучких електронних приладів різного застосування.

Однією із найбільш важливих проблем сучасної електроніки є розвиток сонячної енергетики. Однак, широке використання фотовольтаїчних технологій вимагає розробки ефективних та дешевих сонячних елементів (СЕ) з використанням гнучких підкладок, що дозволить знизити витрати на виробництво. Для забезпечення низьких витрат на виготовлення таких приладів потрібне також застосування дешевих функціональних матеріалів та низькоенергетичних технологій. У наш час запропоновано ряд матеріалів *p*-типу провідності, які як поглинальні шари СЕ (наприклад, CuO, SnS, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$), є більш перспективними для реалізації низької вартості приладів, ніж прилади на основі плівок CdTe та $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), оскільки вони виготовляються із використанням широко поширених у земній корі та недорогих при видобутку хімічних речовин. Важливим також є те, що всі складові елементи цих сполук нетоксичні. Завдяки таким особливостям фотоперетворювачі на їх основі відносяться до СЕ третьої генерації. Широке застосування у приладах мікро- та наноелектроніки знаходять оксиди металів (CuO, ZnO, NiO), оскільки вони є стійкими в атмосфері та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих методів. Найбільше використання з них здобув ZnO. Це зумовлено його унікальними електричними, хімічними, фізичними та оптичними властивостями, а також завдяки хімічній,

радіаційній і термічній стабільності в атмосфері та нетоксичності. Оксид цинку з електронною провідністю виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО та FTO для застосування у багатьох приладах. Окрім того, ZnO n-типу може використовуватись в SE як антивідбивне покриття або віконний шар, тобто є мультифункціональним матеріалом. Фактично, він є одним з матеріалів, який вивчається в науковому світі найбільш інтенсивно.

Наноструктури на основі NiO знайшли ряд важливих новітніх застосувань в оптиці, оптоелектроніці, біомедицині, сенсоріці тощо. Так, оксид нікелю розглядається як перспективний матеріал для розробки гетеропереходів, оскільки це один з небагатьох хімічно стабільних широкозонних матеріалів ($E_g = (3,6-4,0)$ eV), що має *p*-тип провідності. Показано, що гетеропереходи *p*-NiO/*n*-ZnO можуть бути використані, зокрема, для розробки портативних ультрафіолетових та газових детекторів, прозорих у видимому світлі SE. Окрім виготовлення прозорих високопровідних шарів *p*-типу, NiO є перспективним матеріалом для розробки датчиків газів, електрохімічних пристроїв та сонячних теплових поглиначів. Таким чином, NiO в даний час стає привабливим матеріалом з широким потенціалом використання в електронних та оптоелектронних пристроях. Друк з використанням принтерів розглядається як перспективний дешевий метод для виготовлення високоякісних одношарових та багатошарових плівкових структур на основі наночастинок оксидних та багатокомпонентних матеріалів, які будуть синтезовані.

Мета роботи. Метою проєкту є створення матеріалознавчих і фізико-технологічних основ одержання нових перспективних напівпровідникових наноматеріалів з контрольованими та наперед заданими електричними, оптичними і структурними властивостями шляхом колоїдно-поліольного синтезу придатних для використання у гнучкій електроніці, опто- і мікроелектроніці, сенсоріці та геліоенергетиці.

1 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ОКСИДНИХ ТА КЕСТЕРИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Перспективи використання оксиду цинку

В останні роки пильну увагу вчених привертають оксиди металів, які мають унікальне поєднання таких характеристик, як низький питомий опір та високу прозорість [1]. Більшість з них - це бінарні сполуки (In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , тощо), що містять один металевий елемент. Ці матеріали зі стехіометричним складом є діелектриками, однак, через велику кількість внутрішніх дефектів, кисневих вакансій чи міжвузлових атомів металу, вони можуть ставати напівпровідниками з широкою забороненою зоною ($E_g > 3$ eV). Енергія утворення вакансій і атомів в міжвузлях в сполуках дуже низька, тому ці дефекти легко формуються, що і пояснює низький опір нестехіометричних металооксидів [2,3].

За останні десятиліття області застосування прозорих провідних оксидів зростають стрімкими темпами. Сьогодні вони використовуються при виробництві різних оптоелектронних приладів і пристроїв: органічних світлодіодів, рідкокристалічних дисплеїв, сенсорних екранів, електрохромних панелей, елементів гнучкої електроніки тощо [4–6].

Найвідомішим матеріалом, що поєднує електропровідність та прозорість, є оксидна сполука індію і олова $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ - ІТО. Головним недоліком цього матеріалу є його дорожнеча через дефіцит індію на планеті [1]. Перспективною заміною йому виступає легований оксид цинку. Оксид цинку - напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,37 eV, високою енергією зв'язку екситону (~ 60 meV) та гексагональною елементарною коміркою. Основними перевагами ZnO є нетоксичність, хімічна стійкість та висока поширеність складових елементів в земній корі [4,7–9].

Останнім часом у зв'язку з розвитком нанотехнологій спостерігається підвищений інтерес до нанокристалів оксиду цинку різної розмірності: квазіодномірних нитковидним кристалів, наноточок, тонких і товстих плівок, тощо. На їх основі вже створені мініатюрні оптоелектронні перетворювачі, різноманітні хімічні і фізичні сенсори [8–10], струмопровідні прозорі шари SE [7].

Раніше нами розроблені методи синтезу наночастинок і нанесення плівок нелегованого оксиду цинку. Однак, для покращення оптичних та електричних характеристик наночастинок та плівки ZnO легують такими донорними домішками, як F, Cl, Br, Al, Ga, In [11–15]. Найчастіше для цього використовують Al та In [16-19].

Відомо такі способи отримання наночастинок ZnO: реакція спільного осадження [20], поліольний процес [21,22], сольвотермічний [23] та гідротермічний підходи [24], колоїдний синтез [25,26], електрохімічний синтез [27], гель-метод [28], тощо. Поліольний синтез нанокристалів ZnO - один із найефективніших методів їх отримання з використанням розчинів, який має такі переваги, як масштабованість, економічність та простоту.

1.2 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні характеристики та хімічний склад нанокристалів та плівок ZnO легovanого алюмінієм

Нанокристали оксиду цинку, легovanі алюмінієм (AZO) досліджували у цілому ряді робіт [7,18,19]. Так у роботі [29] ацетат цинку та нітрат цинку були використані як вихідні прекурсорів для одержання оксидного матеріалу методом золь-гелю. У подальшому з використанням наночастинок створювали плівки. Авторами досліджено вплив вихідних прекурсорів та концентрації Al на мікроструктуру, морфологію поверхні, електропровідність та ефективність роботи датчиків газу на основі ZnO. Дифрактограми від плівок ZnO:Al одержані з використанням двох різних прекурсорів наведено на рис. 1.1.

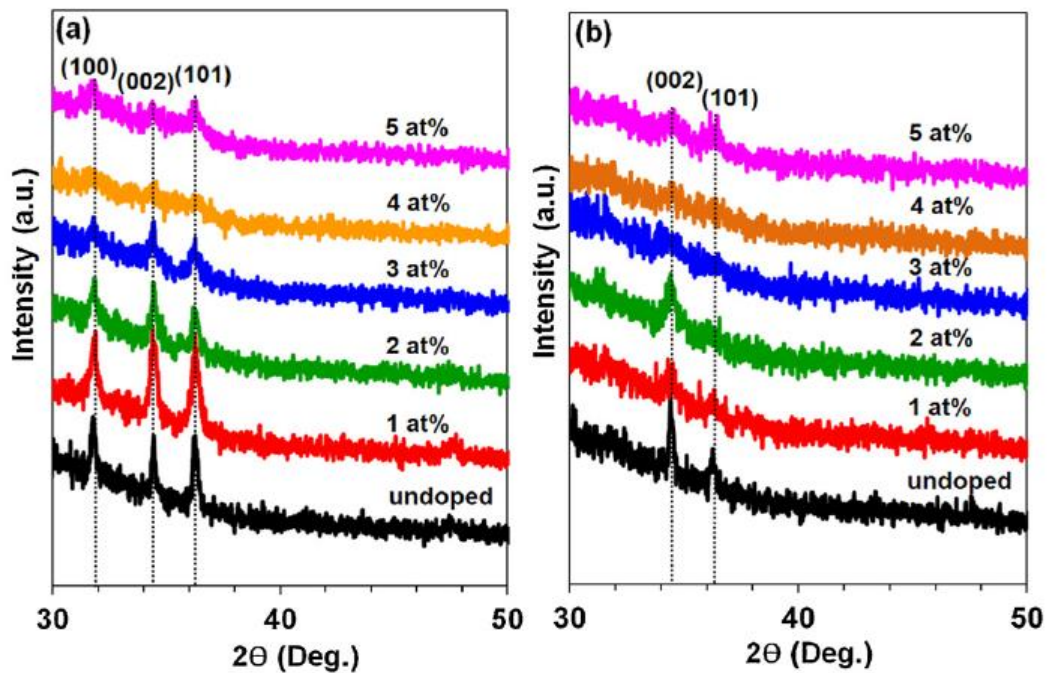


Рисунок 1.1 – Рентгенівські дифрактограми плівок ZnO, легованих Al, отримані за допомогою (а) ацетату цинку та (б) нітрату цинку

Електронно-мікроскопічні зображення поверхні плівок ZnO, легованих Al наведені на рис. 1.2. Встановлено, що розмір кристалітів зменшувався зі збільшенням концентрації легуючого елемента Al у прекурсорі від 0 до 5,0 ат. %.

Чутливість плівок ZnO легованих Al, отриманих з використанням двох різних джерел цинку, до присутності молекул газу, досліджувалась при різних концентраціях водню у повітрі. Щоб зрозуміти вплив вихідних прекурсорів на якість наноструктурованого матеріалу, аналізували реакцію сенсору, а також його час відклику та відновлення сигналу. Було виявлено, що плівки оксиду цинку, леговані 3,0 ат. % Al, мають оптимальні властивості, такі як висока електропровідність, хороша кристалічність, більша та швидша реакція на присутність газу. Крім того, плівки, виготовлені з використанням прекурсорів на основі ацетату цинку, демонстрували кращі показники відклику сенсору газу, ніж плівки, виготовлені на основі нітрату цинку.

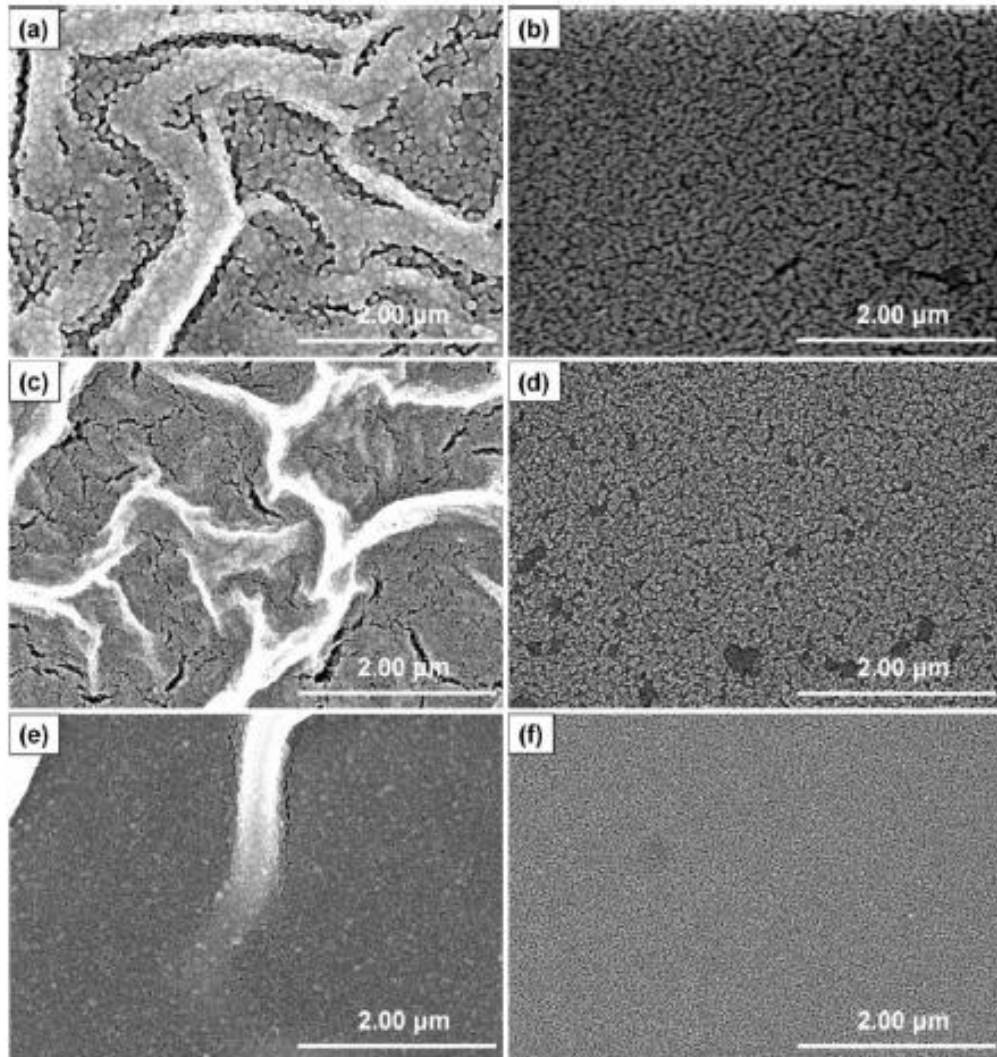


Рисунок 1.2 – Електронно-мікроскопічні зображення (метод СЕМ) поверхні шарів ZnO, легованих Al. Плівки виготовлені з використанням ацетату цинку: нелегована плівка (a), 1,0 ат.% Al (c), 3,0 ат.% Al (e). Плівки, виготовлені з використанням нітрату цинку: нелеговані (b), 1,0 ат.% Al (d) та 3,0 ат.% Al (f)

У статті [30] досліджено прозорі провідні наноструктури ZnO:Al (AZO), які були виготовлені методом золь-гелю у широкому діапазоні концентрацій Al. З'ясовано, що пористість наноструктур та їх морфологія (рис. 1.3) визначаються температурними перепадами під час висихання гелевої фази. Показано, що мінімальний питомий опір спостерігається у плівках, легованих Al до концентрації 1,5–2 ат. %, незалежно від їх морфології та мікроструктури. За допомогою хімічного аналізу було виявлено, що Al має тенденцію до сегрегації

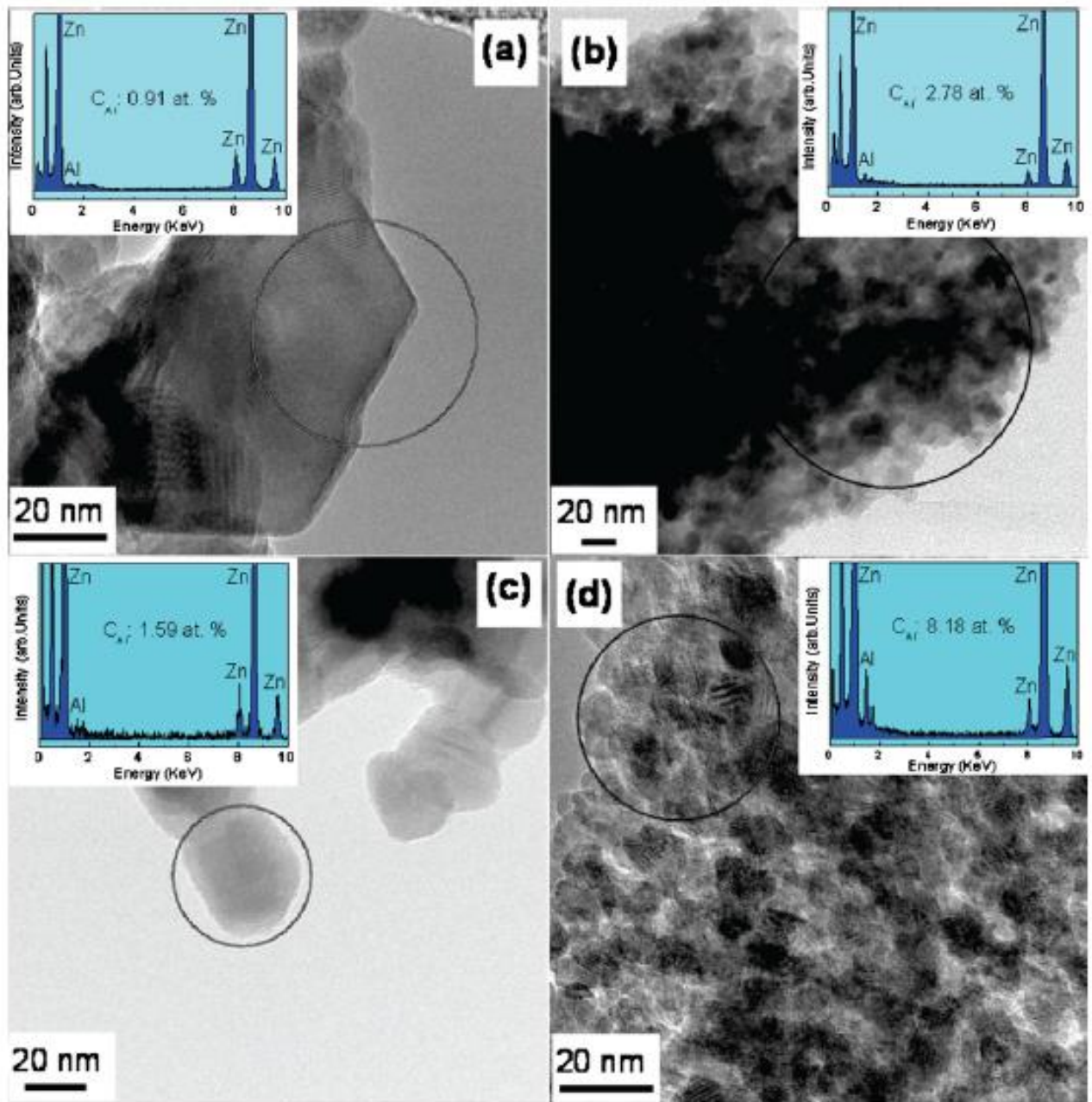


Рисунок 1.3 – ПЕМ зображення поверхні плівок AZO та вимірювання хімічного складу матеріалу методом EDX (вставка на кожному зображенні). Концентрація Al у прекурсорі 2 ат. % (а, с), 4 ат. % (b, d). У випадках рис. а та с вимірювання проводилося для окремої частинки; у випадку b і d вибиралася ділянка з кількома частинками та декількома межами зерен

на межах зерен матеріалу (рис. 1.3), і вище критичної концентрації він починає домінувати в електронному транспорті нанокристалічного AZO.

Оптичні дослідження плівок підтверджують ці результати, показуючи систематичне збільшення коефіцієнту пропускання шарів лише до концентрації Al (1,5–2,0) ат. % (рис. 1.4 а,б). Зроблено висновок, що наявність мінімуму питомого опору матеріалу визначається не тільки межею розчинності алюмінію, а є результатом взаємодії двох факторів: зміни концентрації носіїв заряду та їх розсіювання на виділеннях Al.

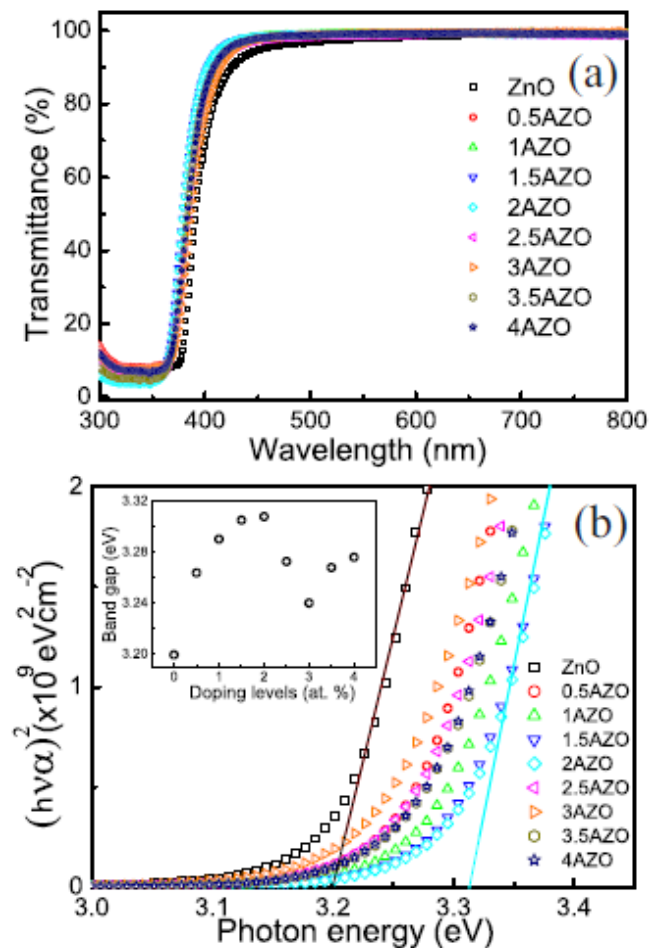


Рисунок 1.4 – Оптичні спектри пропускання від нелегованих та легованих плівок ZnO (а) та визначення ширини забороненої зони матеріалу із залежностей $(ah\nu)^2 - (h\nu)$ (б)

Наночастинки оксиду цинку, леговані алюмінієм, були отримані шляхом хімічного синтезу в роботі [31]. Цей метод полегшує включення в матеріал великої кількості атомів легуючої речовини, яка значно перевищує границю термодинамічної розчинності алюмінію. Вплив концентрації легуючої речовини на період ґратки проілюстровано рис. 1.5.

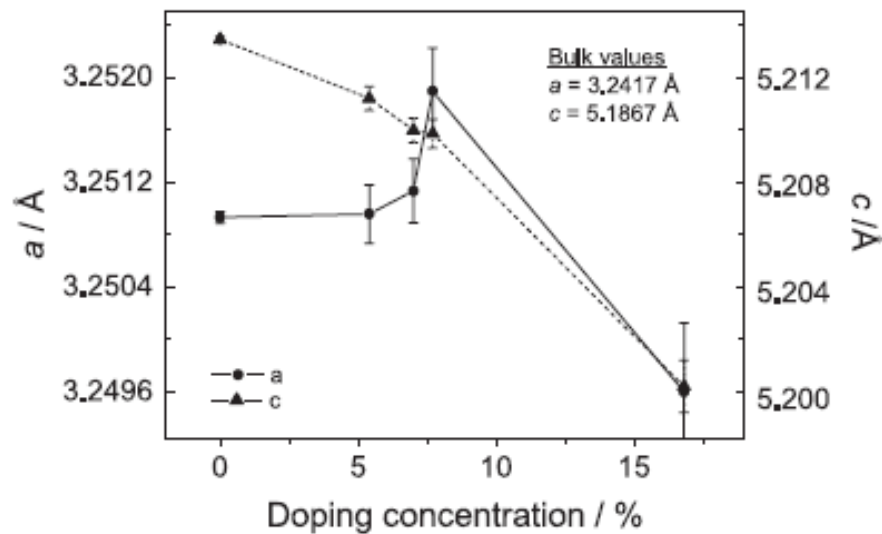


Рисунок 1.5 – Вплив концентрації Al на параметри ґратки a і c наночастинок ZnO

Електричні властивості легованих алюмінієм та нелегованих наночастинок оксиду цинку досліджували методом імпедансної спектроскопії. Імпеданс вимірювався в атмосфері водню та синтетичного повітря при температурах 323 та 673 К. Це дозволило визначити транспортні властивості матеріалу залежно від температури та рівня його легування. Показано, що в атмосфері водню зі збільшенням вмісту легуючих речовин, спостерігається зменшення питомої провідності оксиду (рис. 1.6). Це можна пояснити посиленими процесами розсіювання носіїв через збільшення безладу в нанокристалічному матеріалі. Виявилось, що температурний коефіцієнт опору легованих зразків при збільшенні концентрації легуючої речовини змінюється від позитивного значення до негативного.

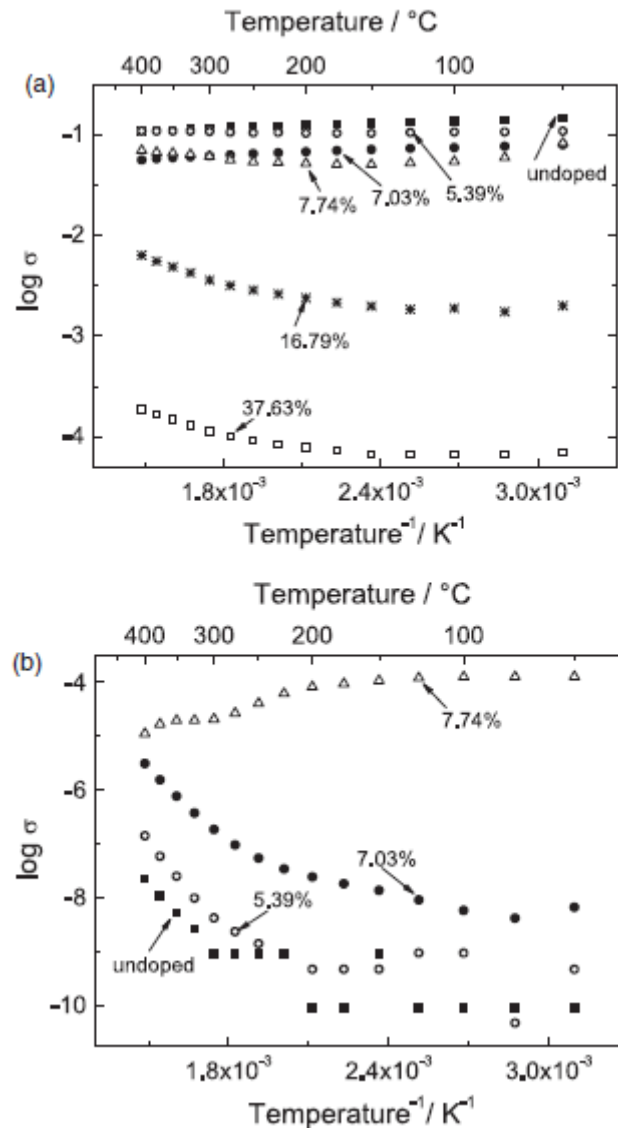


Рисунок 1.6 – Залежності питомої провідності від оберненої температури від плівок ZnO та AZO зняті в атмосфері водню (а) та синтетичного повітря (б) при різних концентраціях Al

У присутності синтетичного повітря питома провідність зразків збільшується зі збільшенням вмісту легуючої речовини на шість порядків. Причиною збільшення провідності є генерація вільних носіїв заряду при внесенні у оксид домішки. Вона досягає свого максимуму при концентрації алюмінію 7,7% і падає при подальшому збільшенні концентрації легуючої домішки. Встановлено що у всіх випадках провідність під воднем була вищою, ніж під синтетичним повітрям.

Методом хімічного осадження у ванні (CBD) у [32] на скляних підкладках одержані нанокристалічні шари чистого оксиду цинку (ZnO) та легованого алюмінієм (Al: ZnO) з трьома різними концентраціями домішки. Для нанесення плівок використано розчин прекурсорів, що складається з дегідрату ацетату цинку ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), як джерела іонів Zn^{+2} , і хлориду алюмінію (AlCl_3) як джерела іонів Al, тоді як гідроксид амонію був використаний для отримання лужного розчину зі сталою кислотністю. Досліджено вплив зміни концентрації хлориду алюмінію у прекурсорі (0,05, 0,10 і 0,15 M) на оптичні та структурні властивості плівок.

Аналіз рентгенівських даних показав, що всі одержані плівки є полікристалічними, при цьому на дифрактограмах домінує дифракційне відбивання від кристалографічної площини (002). Інтенсивність піків від ZnO, легованого Al, зменшується із збільшенням концентрації Al в матеріалі. Результати атомно-силової мікроскопії (рис. 1.7) свідчать, що шорсткість поверхні та розмір зерен плівок те ж зменшуються із збільшенням концентрації хлориду алюмінію в прекурсорі.

За результатами оптичних вимірювань плівок було виявлено, що коефіцієнт пропускання світла у видимій області спектру та оптична ширина забороненої зони (E_g) матеріалу збільшуються зі збільшенням концентрації Al в шарах. Цей результат пояснюється квантовим ефектом, пов'язаним з малим розміром зерен плівок, як і очікувалося від нанокристалічного матеріалу.

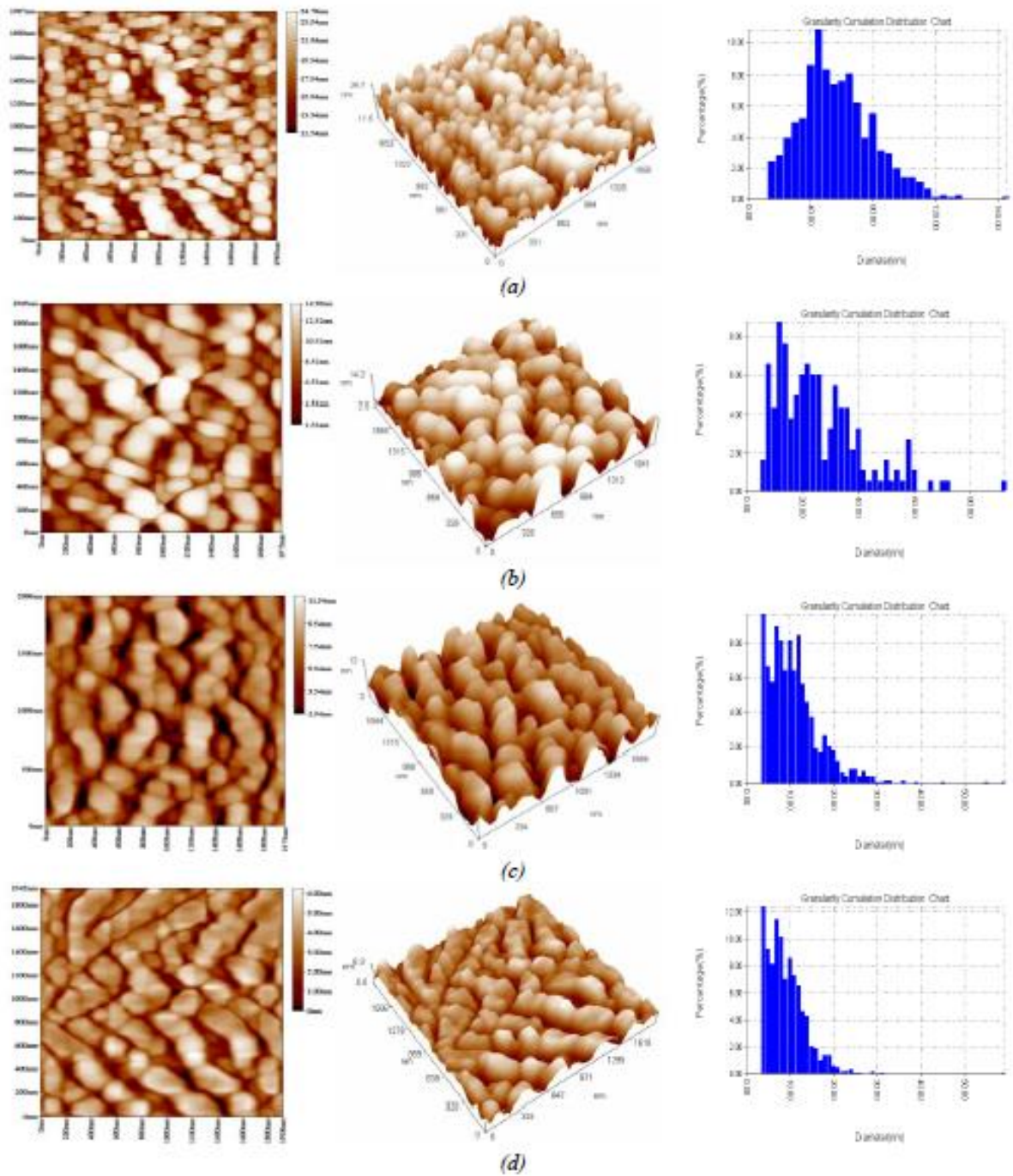


Рисунок 1.7 – АСМ зображення поверхні нанокристалічних плівок ZnO: нелегований матеріал (a), ZnO:Al (0,05 M) (b), ZnO:Al (0,10 M) (c), ZnO:Al (0,15 M) (d)

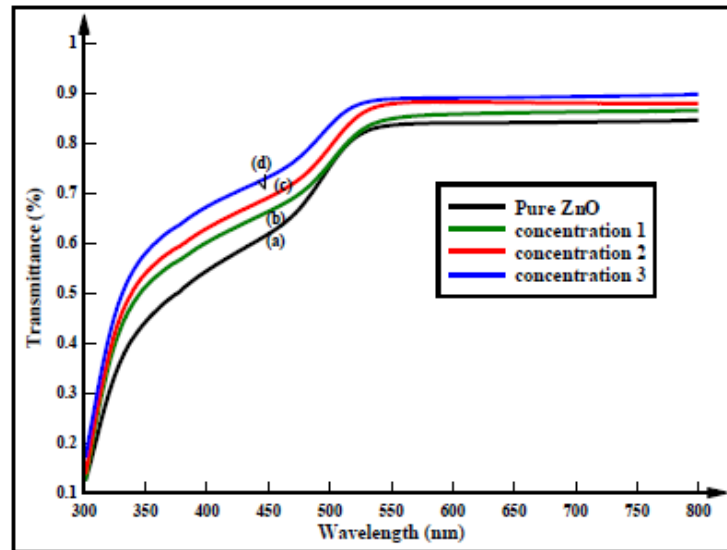


Рисунок 1.8 – Залежність коефіцієнта пропускання нанокристалічних плівок ZnO від довжини хвилі: нелегований матеріал крива (a), ZnO:Al (0,05 M) (b), ZnO:Al (0,10 M) (c), ZnO:Al (0,15 M) (d)

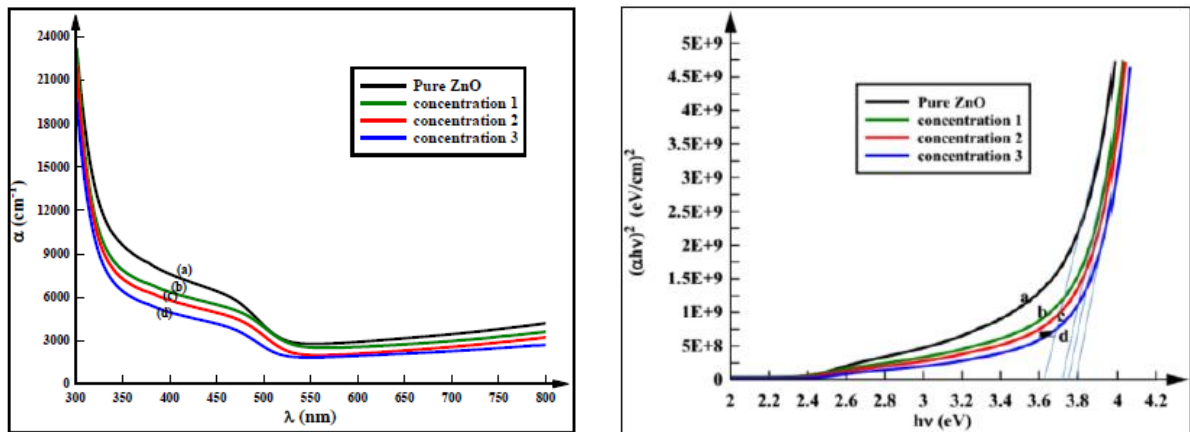


Рисунок 1.9 – Залежність коефіцієнта поглинання (a) нанокристалічних плівок ZnO від довжини хвилі та визначення ширини забороненої зони матеріалу із залежностей $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ (б): нелегований матеріал крива (a), ZnO:Al (0,05 M) (b), ZnO:Al (0,10 M) (c), ZnO:Al (0,15 M) (d)

У роботі [33] було досліджено плівки ZnO легованого алюмінієм, нанесені при 350 °С на скляні підкладки. Вони одержані методом спреї-піролізу розчину, що містив $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1 г) та 3 ат.% $AlCl_3$. Авторами вивчався вплив об'єму початкового розчину (10-50 мл) на структурні, електричні, оптичні властивості, фотолюмінесценцію та морфологічні характеристики наноструктурованих плівок.

На рис. 1.10 наведені дифрактограми від плівок оксиду цинку легованого алюмінієм. Встановлено, що об'єм початкового розчину не впливав на переважальну орієнтацію росту шарів, яка була направлена вздовж кристалографічного напрямку – [002]. Слід відзначити, що зі збільшенням об'єму прекурсору інтенсивність піків на рентгенограмах зменшувалась, що може свідчити про збільшення кількості легуючих атомів Al^{3+} . Встановлено, що середній розмір зерен плівок склав (35-45) нм.

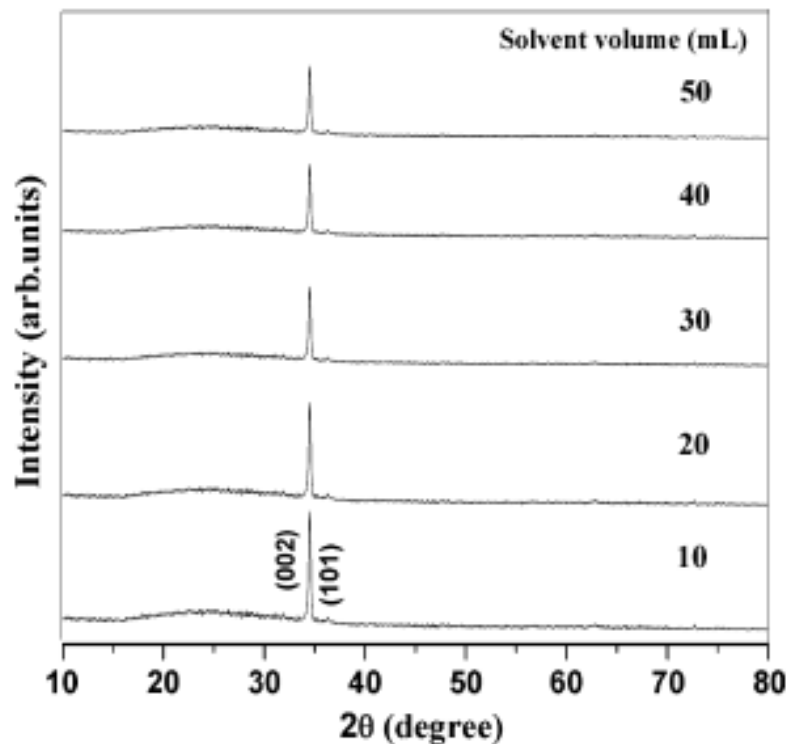


Рисунок 1.10 – Дифрактограми від плівок ZnO:Al

На рис. 1.11 представлено знімки поверхні плівок одержані методом атомно-силової мікроскопії. Слід відзначити, що плівки мали стовпчасту структуру зерен, а їх розмір зменшувався за лінійним законом при збільшенні вмісту початкового прекурсора.

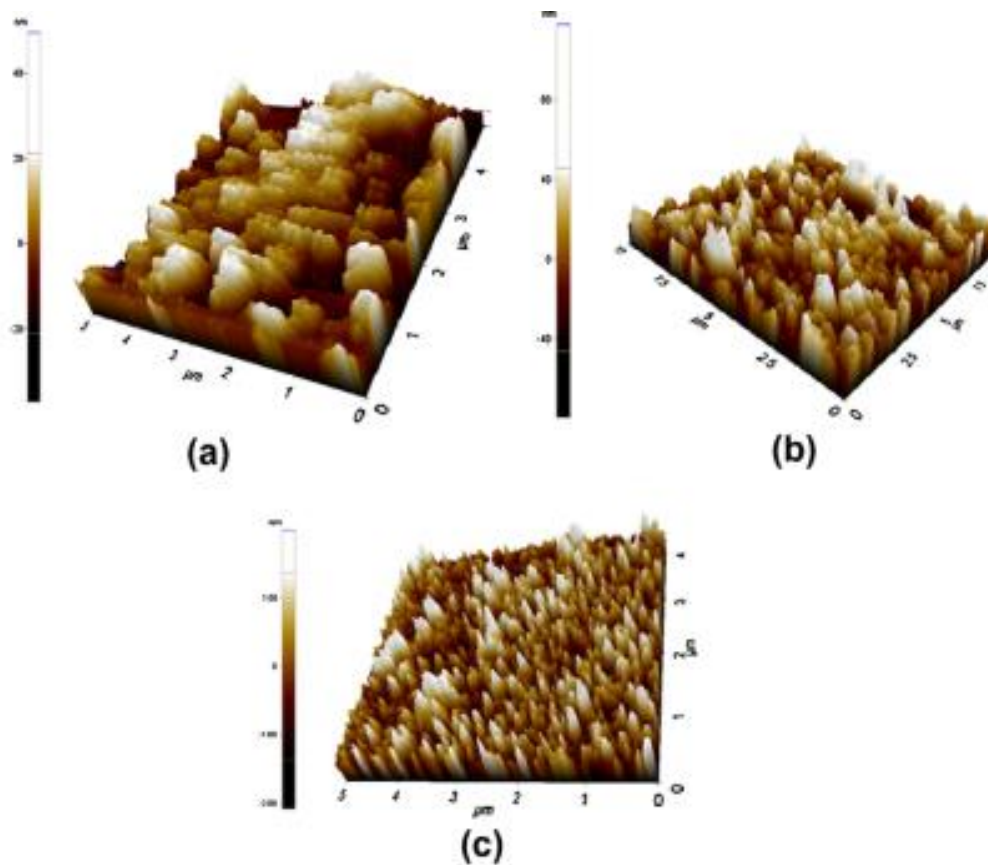


Рисунок 1.11 – АФМ знімки поверхні плівок ZnO:Al, нанесені при об'ємі прекурсора 10 мл (а), 30 мл (б), 50 мл (с)

На рис. 1.12 а наведені спектри пропускання плівок AZO. Встановлено, що досліджені шари характеризуються високими значеннями пропускарної здатності - 85%, при цьому ширина забороненої зони матеріалу змінювалася в інтервалі (3,24 – 3,27) еВ. Слід відзначити, що кращу пропускарну здатність мали плівки із меншими розмірами кристалітів. Зменшення значень коефіцієнту пропускання пояснюється збільшенням кількості дефектів у плівках:

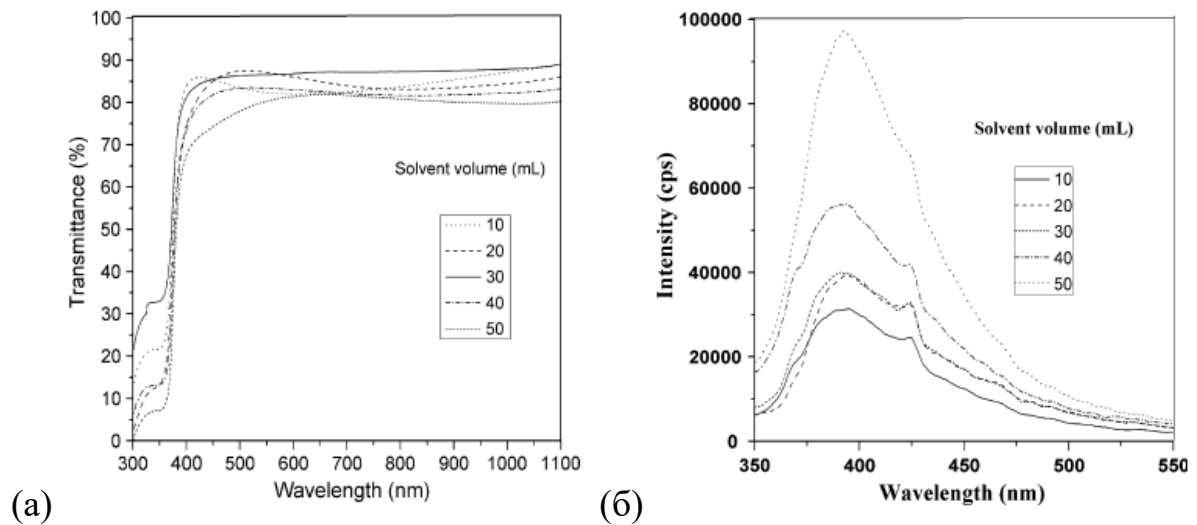


Рисунок 1.12 – Спектри пропускання (а) та ФЛ (б) від наноструктурованих плівок ZnO:Al.

міжвузлових атомів цинку (Zn^{2+}_i), вакансій кисню (V_O) та міжвузлових атомів алюмінію (Al^{3+}). Також слід відзначити, що плівки нанесені при меншому об'ємі прекурсора характеризувалися надлишком металів, що також погіршувало їх оптичні властивості.

Дослідження спектрів ФЛ є важливим методом визначення якості та чистоти матеріалів. Типовий спектр від плівок оксиду цинку, наведений на рис. 1.12 б, має пік випромінювання, що лежить у УФ діапазоні та широку смугу поглинання у видимому діапазоні при 425 нм. Показано, що зі збільшенням товщини плівок, інтенсивність випромінювання в УФ області збільшується, що свідчить про зменшення кількості дефектів у матеріалі. Полоса випромінювання при 425 нм звичайно пов'язана з дефектами у кристалічній структурі оксиду цинку, які утворюють глибокі енергетичні пастки у середині забороненої зони матеріалу.

У роботі [34] оксид цинку одержували золь-гель методом. Розчин прекурсору наносили на кварцові підкладки шляхом занурення у розчин декілька разів. Свіжнанесені плівки були термічно оброблені при $(300-400) ^\circ C$ в атмосфері аргону. При цьому одержані шари перетворювалися на

нанокристалічний чистий або легований алюмінієм ZnO. Мікроструктуру плівок досліджували за допомогою рентгеноструктурних досліджень, розмір нанокристалітів при цьому оцінювали за допомогою співвідношення Шеррера.

Дифрактограми від нелегованих та легуваних алюмінієм плівок оксиду цинку наведені на рис. 1.13. Тут пік на кутах $(20-30)^\circ$ відповідає аморфній підкладці зі скла, а відбивання на кутах більших 30° - вюртцитній фазі ZnO. Малу інтенсивність піків автори пояснюють малими розмірами зерен наноматеріалу.

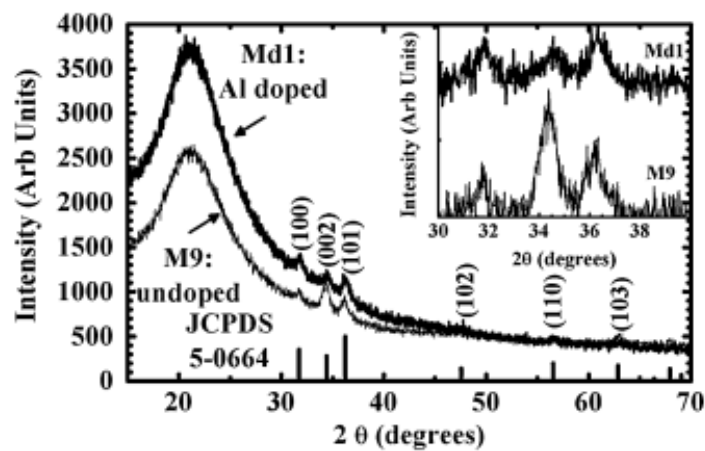


Рисунок 1.13 – Дифрактограми від нелегованих та легуваних плівок ZnO. На вставці показані піки від кристалографічних площин оксиду після програмної обробки дифрактограм.

На рис. 1.14, представлені знімки поверхні, нанесених нелегованих та легуваних алюмінієм плівок оксиду цинку, одержані методом АСМ. Показано, що плівки були гладкими і їх шорсткість не залежала від кількості нанесених шарів. Значення коефіцієнту пропускання світла плівок знаходилося у діапазоні $(83-91)\%$ (рис. 1.15). Ширина забороненої зони матеріалу становила $(3,27-3,31)$ еВ для нелегованих, та $(3,30-3,35)$ еВ для легуваних зразків. Ці значення, за двома різними законами для нелегованих та легуваних зразків, добре корелюють з

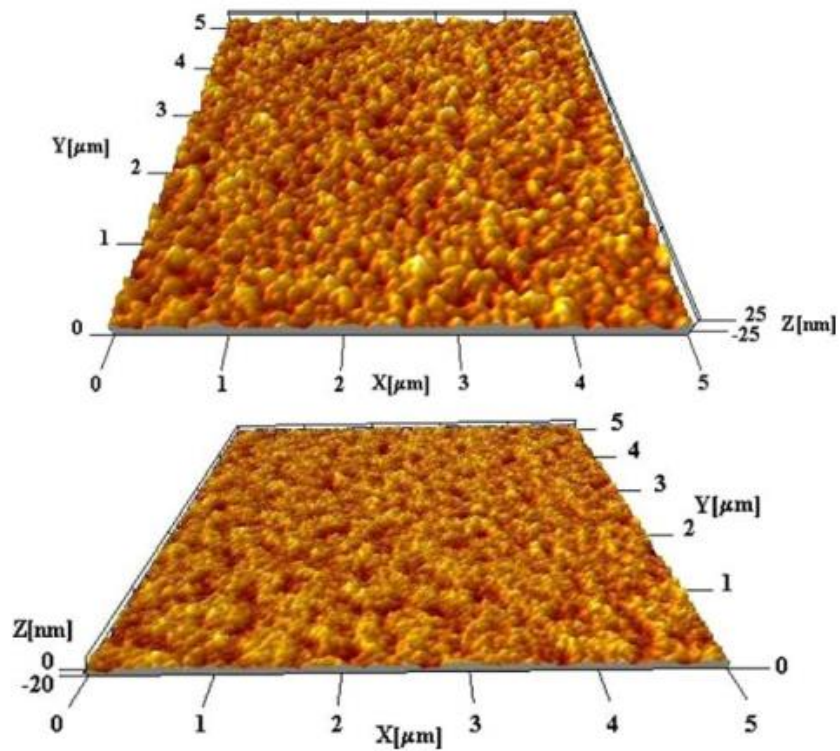


Рисунок 1.14 – АСМ знімки поверхні нелегованих (верхній рис.) та легованих (нижній) алюмінієм плівок оксиду цинку

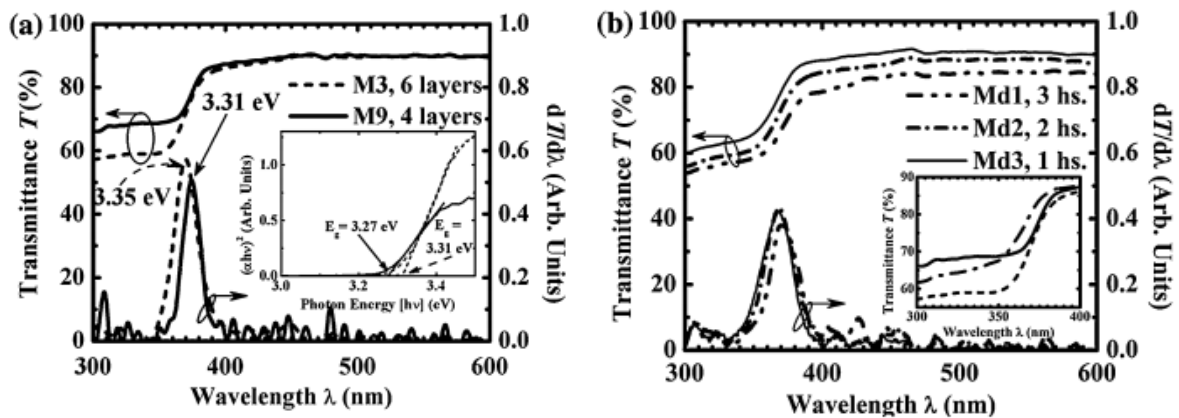


Рисунок 1.15 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання для нелегованих (а) та легованих алюмінієм плівок ZnO (б). Слід відзначити, що показані зразки із різною кількістю шарів (а), а також різним часом відпалу (б).

На вставках подані спектральні залежності червоної межі поглинання матеріалу.

розмірами нанокристалів внаслідок ефекту Мосса-Берштейна. Коефіцієнт пропускання плівок також збільшувався для зразків з більшою шириною забороненої зони. Коефіцієнт пропускання ультрафіолетового світла шарами перевищував 50% через малу товщину плівок, і для нелегованих зразків був пропорційний кількості шарів.

У роботі [34] наночастинки оксиду цинку отримувалися золь-гель методом із додаванням нанокристалів алюмінію різного розміру - $d = (40-100)$ нм. Після цього методом центрифугування (спін-коатінга) одержували плівки оксиду на пластинах *p*-Si. Леговані плівки потім нагрівали при 100 °C протягом 2 хвилин у печі для випаровування розчинника та видалення органічних залишків. Цю процедуру повторювали вісім разів. Після осадження кінцевого шару, плівки відпалювали на повітрі при 200 °C протягом 1 години, щоб переконатися, що всі органічні залишки були видалені з плівок. Кристалічну структуру вирощених плівок досліджували за допомогою дифракції рентгенівських променів. Морфологію поверхні вивчали за допомогою атомно-силового і сканувального електронного мікроскопів. Крім цього, були досліджені оптичні властивості плівок.

Показано, що введення нанокристалів алюмінію приводило до зміни властивостей кристалів оксиду цинку, їх товщини, шорховатості, ширини забороненої зони, оптичних характеристик, а саме значень коефіцієнтів поглинання і пропускання. Для плівок AZO на дифрактограмах спостерігалися відбивання (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) (див. рис. 1.16) від кристалографічних площин фази оксиду цинку: Слід відзначити, що розміри кристалітів оксиду цинку склали 70-80 нм, при цьому збільшення розміру введених нанокристалів алюмінію призводило до зменшення їх розміру. Значення густини дислокацій, що спостерігалися у плівках, знаходилось у межах $\rho = (1,86-20,36) \cdot 10^{14}$ ліній/м².

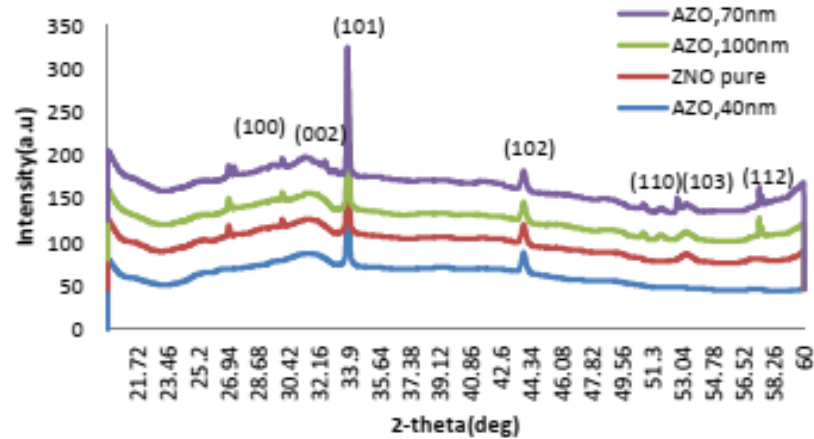


Рисунок 1.16 – Дифрактограми від наноструктур AZO, з різним вмістом нанокристалів алюмінію розміром 40 нм, 70 нм, 100 нм.

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання наноструктур оксиду цинку наведені на рис. 1.17. Як видно з рисунку, найвищі значення цього коефіцієнту спостерігалися в УФ зоні енергій, що близькі за значеннями до енергії забороненої зони оксиду цинку $E_g = 3,37$ еВ. Піки та спади на спектрах поглинання, автори роботи пояснюють присутністю дефектів в забороненій зоні матеріалу. Слід відзначити, що червоний край області поглинання зміщувався у бік менших енергій, при використанні більшого розміру нанокристалів Al для легування. Найкращі значення коефіцієнта пропускання ($T = 80\%$) мали зразки із наночастинками Al з $d = 80$ нм.

У роботі [35] були отримані нелеговані та леговані алюмінієм плівки оксиду цинку на скляних підкладках. Для цього методом золь-гелю одержували прекурсор, що містив дигідрат ацетату цинку ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) та гексагідрат хлориду алюмінію ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), як постачальники Zn та Al та опускали в розчин підкладки. Процедура повторювали декілька разів. Кожен шар осаджених плівок сушили при $80^\circ C$ на повітрі протягом 15 хв. Рівень легування Al становив 5 мол% та 8 мол%.

Дифрактометричні дослідження шарів (рис. 1.18) дали можливість встановити, що плівки мали переважальну текстуру росту вздовж осі с кристалічної ґратки ZnO. Слід відзначити, що піки на дифрактограмах були

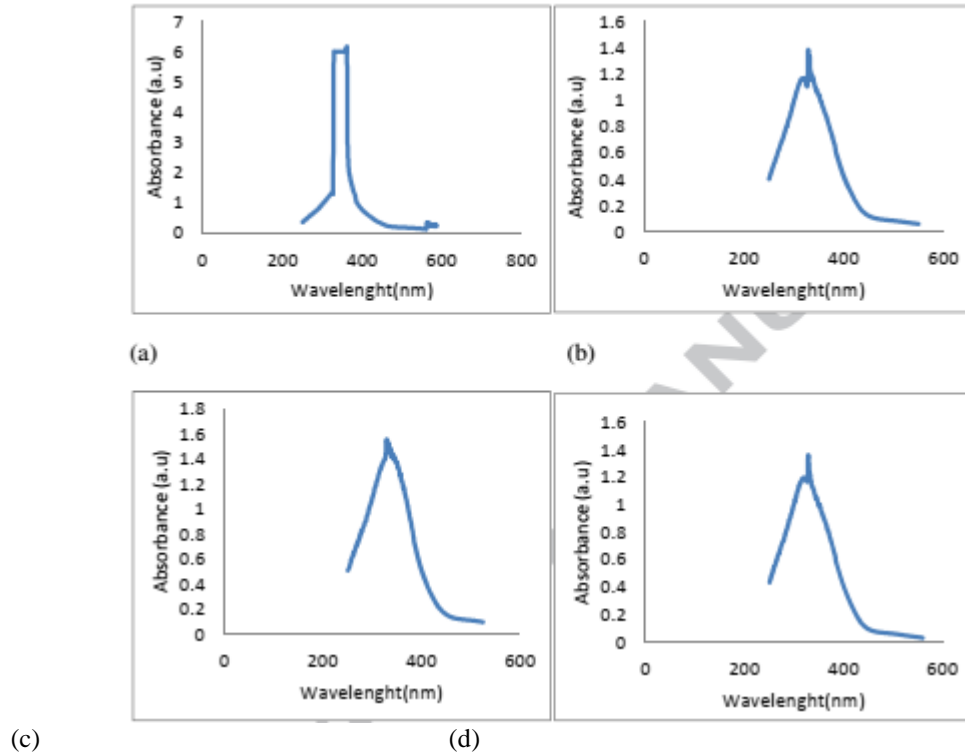


Рисунок 1.17 – Спектральні залежності коефіцієнту поглинання для плівок ZnO (a) та AZO при розмірі наночастинок Al 40 нм (b), Al 70 нм (c), Al 100 нм (d).

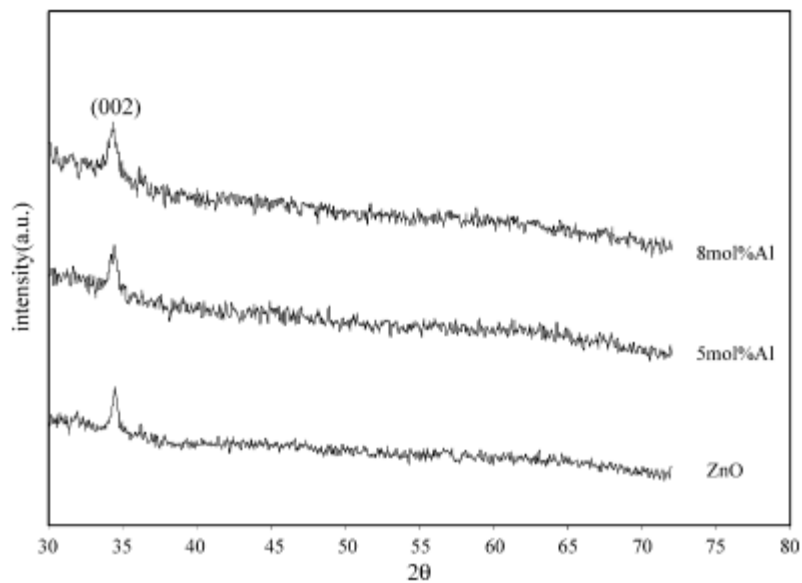


Рисунок 1.18 – Дифрактограми від нелегованих та легованих Al плівок ZnO відпалених при 550 °C на повітрі протягом 60 хв.

інтерпретовані як такі, що відповідають вюртцитній структурі ZnO. Автори стверджують, що ПВП відіграє вирішальну роль у формуванні переважальної текстури росту вздовж осі c , що пояснюється зменшенням величини внутрішніх мікронапружень у роботі (слід відзначити, що відповідні розрахунки у даній роботі не виконувались).

На рис. 1.19, подано АСМ зображення поверхні плівок AZO на площі сканування $1,0 \cdot 1,0$ мкм. Встановлено, що збільшення концентрації алюмінію призводить до зменшення розмірів зерен від приблизно 100 нм (5 мол.%) до 50 нм (8 мол.%). Шорсткість поверхні плівок при цьому збільшувалася від 7,13 до 15,58 нм, що може бути пояснене зміною морфологічних характеристик кристалітів від шароподібних до стержнеподібної форми.

На рис. 1.20 представлені СЕМ зображення поверхні плівок AZO. Встановлено, що при збільшенні вмісту алюмінію у початковому прекурсорі, морфологія поверхні змінюється на стержневу, що також підтверджує висновок рентгеноструктурних досліджень, щодо переважального росту плівок в напрямі кристалографічної осі c . Результати дослідження спектрів пропускання плівок AZO наведені на рис. 1.21. Середнє значення коефіцієнта пропускання світла для всіх зразків становило 85%. Визначення ширини забороненої зони матеріалу виконувалась авторами за допомогою побудови дотичних до кривої Ламберта. Слід відзначити, що збільшення вмісту алюмінію привело до збільшення E_g зразків від 3,70 еВ до 3,87 еВ.

У роботі [36] досліджено нелеговані та леговані Al плівки ZnO нанесені методом спрею-піролізу початкового прекурсора на підкладки зі скла. Прекурсор для одержання нелегованих плівок готували шляхом розчинення 0,1 М розчину нітрату цинку в деіонізованій воді. Легування зразків досягалося шляхом додавання хлориду алюмінію у концентрації 1%, 2%, 3% до одержаного розчину.

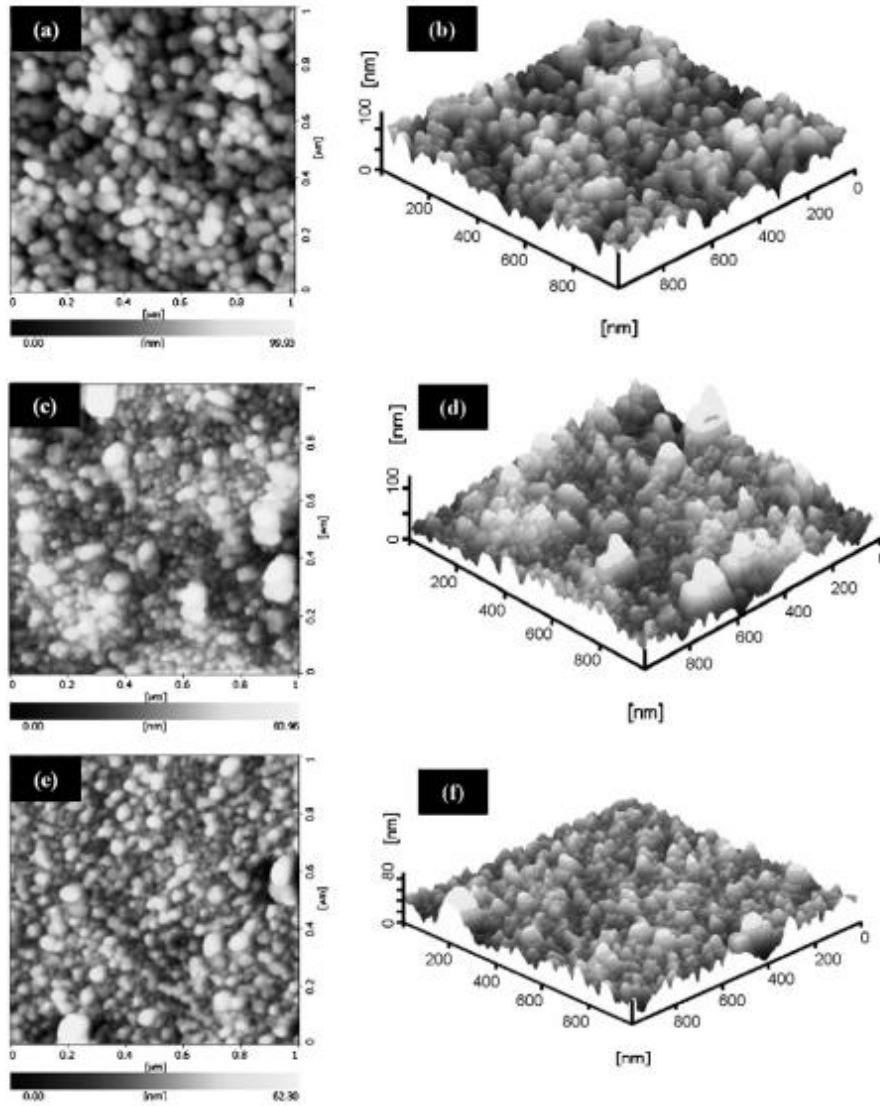


Рисунок 1.19 – АСМ зображення легованих алюмінієм плівок ZnO
 відпалених при 550 °С на повітрі протягом 60 хв:
 0 мол.% Al (a, b), 5 мол.% (c, d), 8 мол.% (e, f)

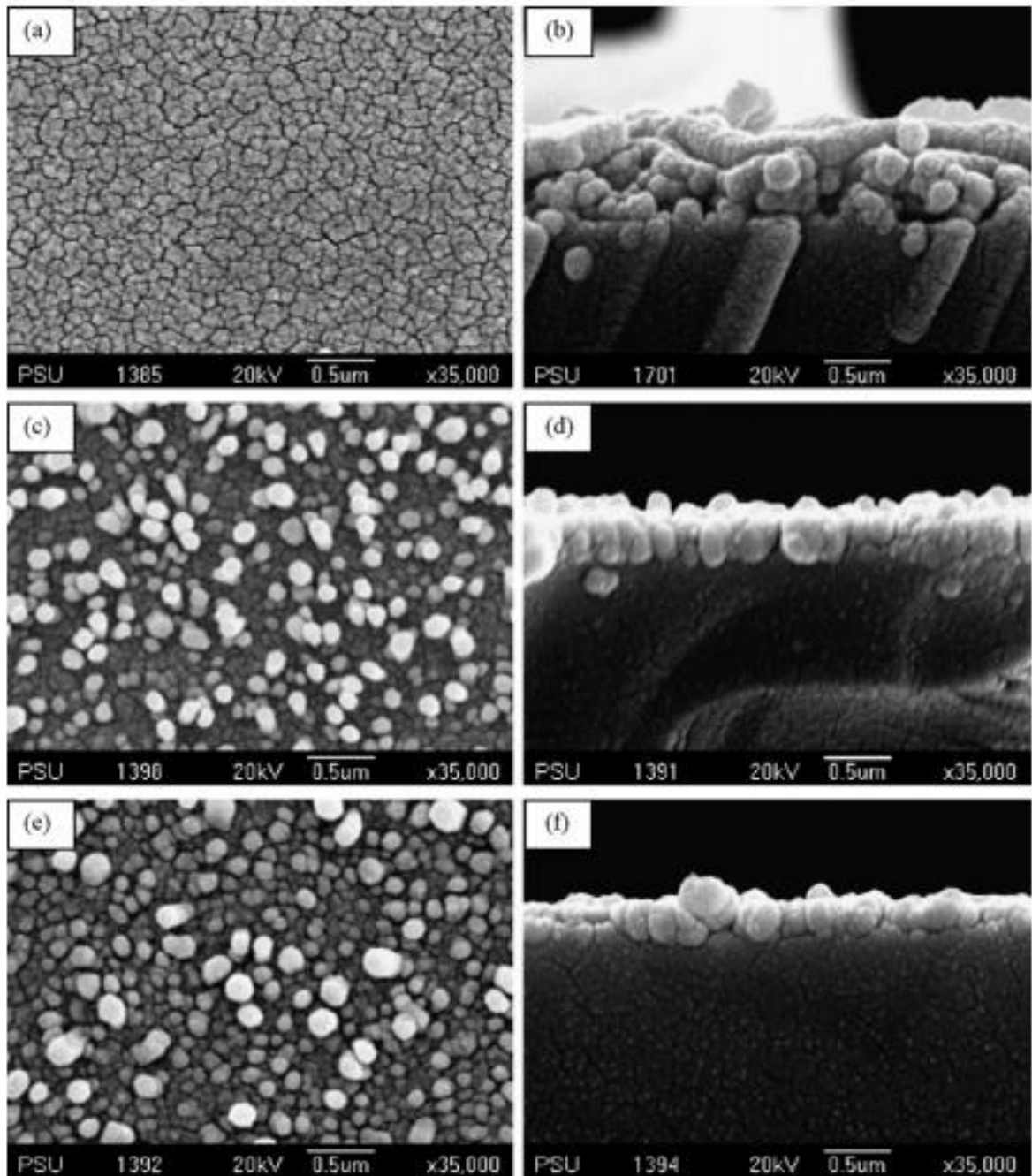


Рисунок 1.20 – СЕМ зображення легованих алюмінієм плівок ZnO відпалених при 550 °C на повітрі протягом 60 хв:

0 мол.% Al (a, b), 5 мол.% (c, d), 8 мол.% (e, f)

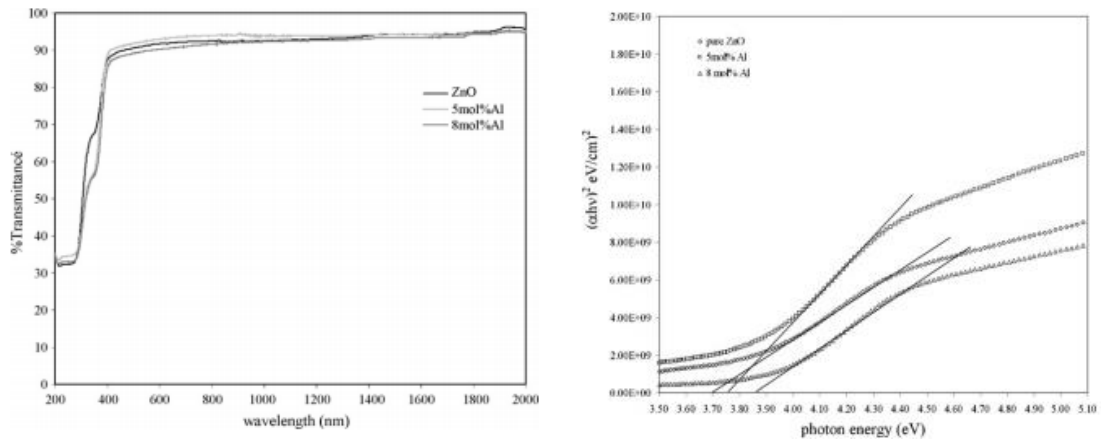


Рисунок 1.21 – Спектральні залежності від нелегованих та легованих Al (5-8 мол.%) плівок та визначення ширини забороненої зони ZnO.

Результати досліджень подано на рис. 1.22-1.23. Було встановлено, що всі одержані зразки були полікристалічними та містили гексагональну фазу ZnO. Розмір кристалітів зменшувався при збільшенні концентрації Al у зразках. Стала ґратки a була найбільшою у нелегованих плівок, у той час як параметр c досягав максимального значення для зразків із рівнем легування 3 ат.%.

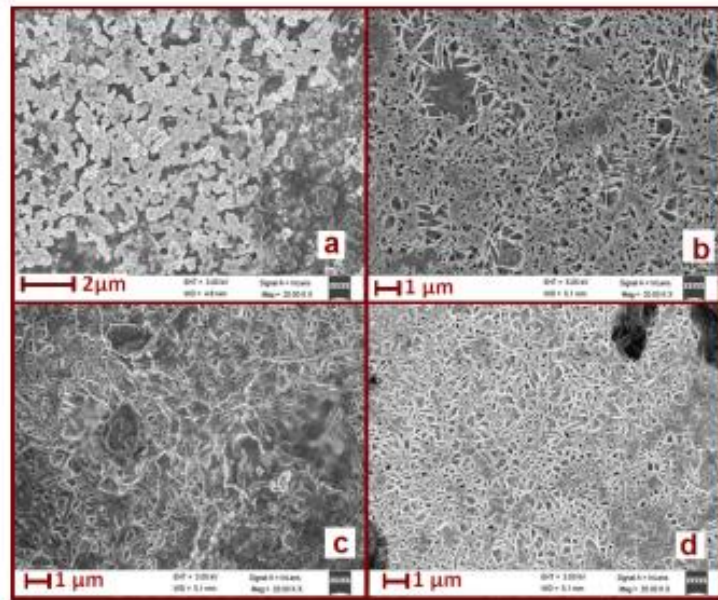


Рисунок 1.22 – SEM зображення поверхні нелегованих та легованих алюмінієм плівок ZnO. Збільшення концентрації алюмінію відбувається від рис. а до d.

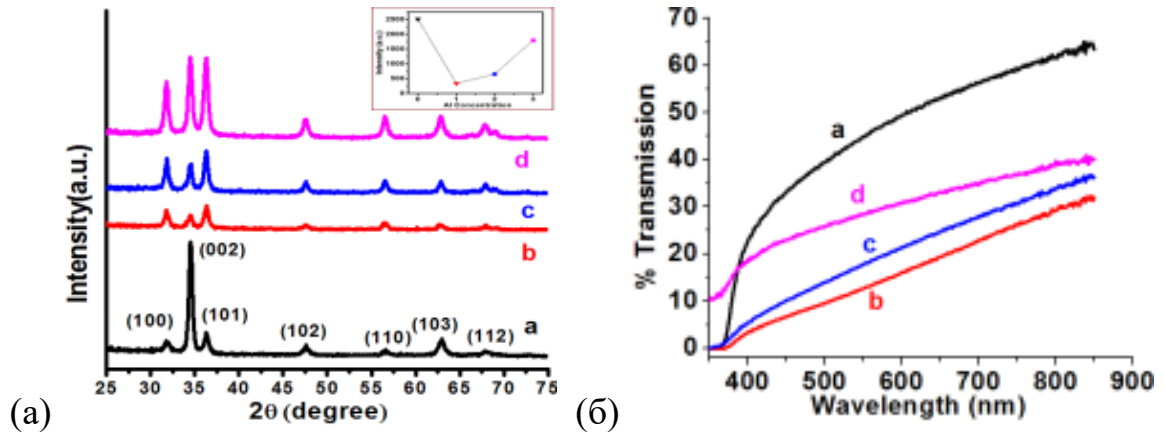


Рисунок 1.23 – Дифрактограми від нелегованих та легованих алюмінієм плівок ZnO. На вставці показано зміну інтенсивності піку (002) (а). Спектри пропускання від нелегованих та легованих алюмінієм плівок ZnO (б).

Збільшення концентрації алюмінію відбувається від кривої а до d.

Показано, що процес легування знизив коефіцієнт пропускання світла плівками, а оптична ширина забороненої зони матеріала становила (3,28 – 3,18) еВ і зменшувалась при збільшенні рівня легування. Дослідження методом растрової мікроскопії показали, що плівки містили велику кількість пор та точкових дефектів, а форма кристалітів змінювалась на голковидну при збільшенні рівня легування матеріалу.

1.3 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні характеристики та хімічний склад нанокристалів та плівок ZnO легованих індієм

В [37] наночастинки нелегованого та леговані індієм ZnO (IZO) отримували шляхом однорідного зародження зародків у диметилсульфоксиді (ДМСО). Під час синтезу змінювалася концентрація прекурсора ацетата цинку (0,01-0,1 моль дм^{-3}) та молярне співвідношення іонів $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ (0,01-0,1). Кристалічну структуру наночастинок досліджували за допомогою методу рентгенівської дифрактометрії (рис. 1.24). Поведінку частинок також визначали

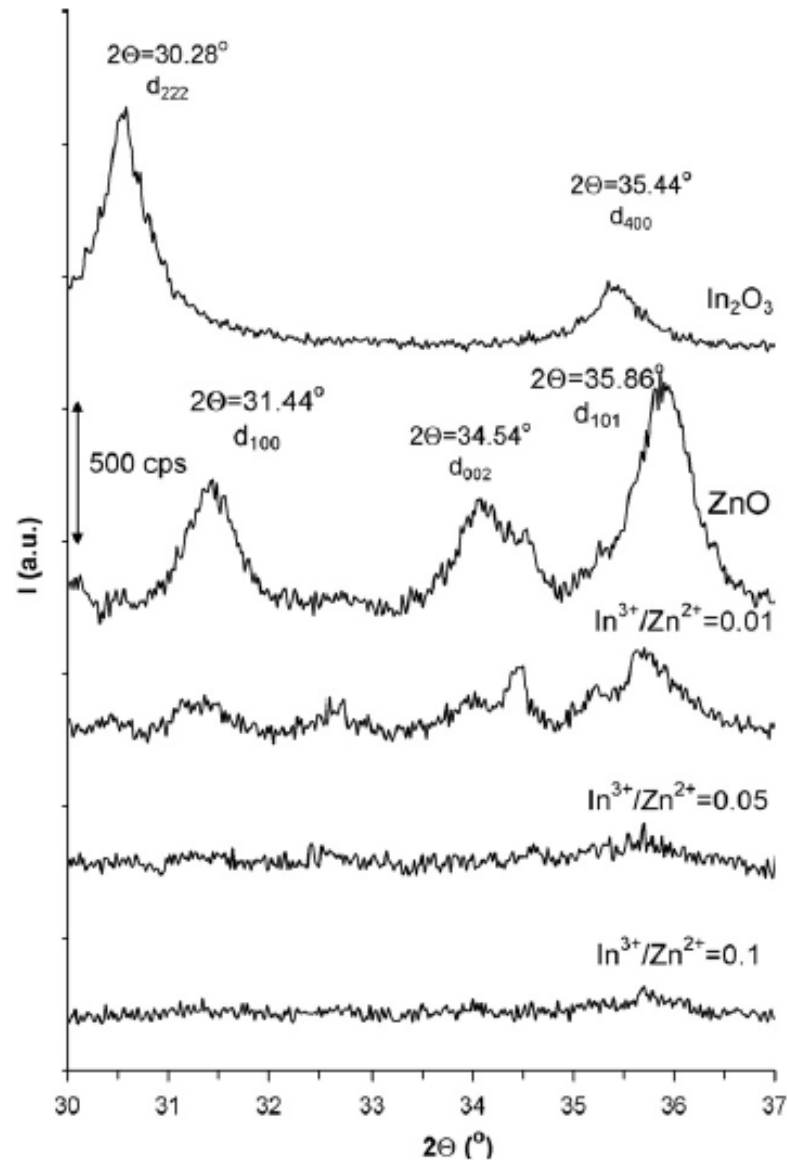


Рисунок 1.24 – Дифрактограми від зразків In_2O_3 , нелегованого ZnO , та зразків ZnO , легованих In^{3+} у різних концентраціях

методом калориметричних вимірювань. Властивості поверхні матеріалу досліджували за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) та вимірювань потенціалу потоку. За результатами цих експериментів було встановлено, що іони In^{3+} вбудовуються в кристалічну ґратку ZnO , особливо збагачуючи поверхню наночастинок. Морфологічні властивості та розмір частинок вивчали за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) (рис. 1.25) та методу динамічного розсіювання світла (ДРС).

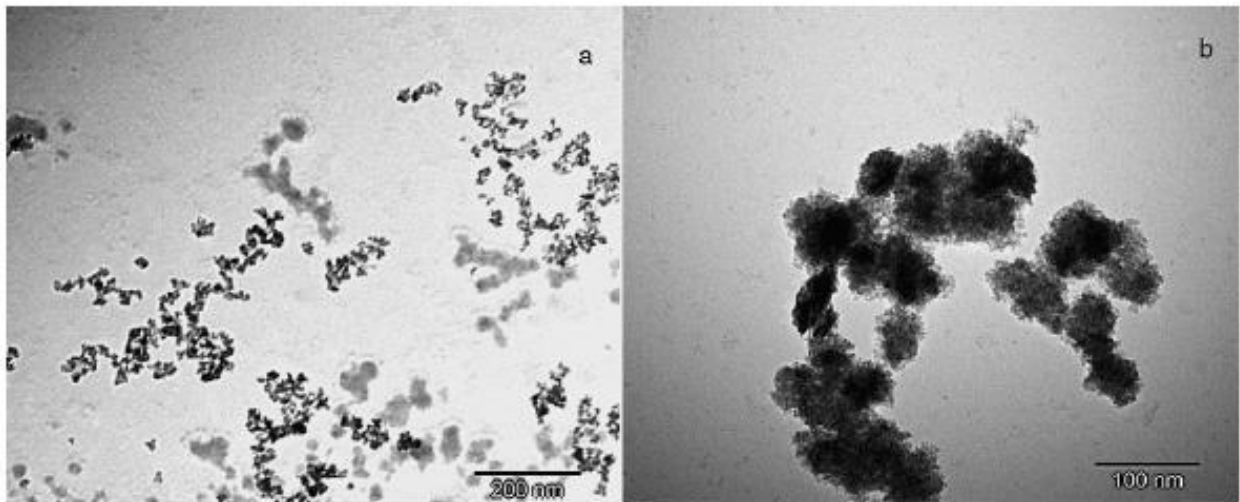


Рисунок 1.25 – ПЕМ-зображення наночастинок ZnO, легованих In^{3+} ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+} = 0,01$, $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль дм^{-3}) (а), ($\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+} = 0,01$, $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1$ моль дм^{-3}) (б).

Було виявлено, що розмір зародків зменшується зі збільшенням молярного співвідношення іонів $\text{In}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ та концентрації прекурсора цинку, при цьому зародки утворюють агрегати (рис. 1.25 б). Розмір агрегатів збільшується зі збільшенням концентрації іонів Zn^{2+} та In^{3+} . Оптичні властивості матеріалу досліджували шляхом вимірювання коефіцієнту поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ). При цьому через присутність іонів In^{3+} оптичні властивості нанокристалів змінилися. На спектрах поглинання від наночастинок виявлено зсув у область високих енергій у порівнянні зі спектром чистого ZnO, а в спектрах випромінювання легованих зразків з'явилася нова широка смуга випромінювання з центром при 465 нм. Це може бути викликано генеруванням більшої кількості дефектів в кристалічній ґратці ZnO.

Тонкі плівки ZnO, леговані індієм, з волокнистою структурою (рис. 1.26) були нанесені методом спреї-піролізу та піддані відпалам в [38]. Енергію донорних рівней та висоту енергетичних бар'єрів у плівках визначали за температурною залежністю їх електропровідності. Встановлено, що вони дорівнюють $E_D = 0,026$ eV та $E_B = 0,55$ eV відповідно.

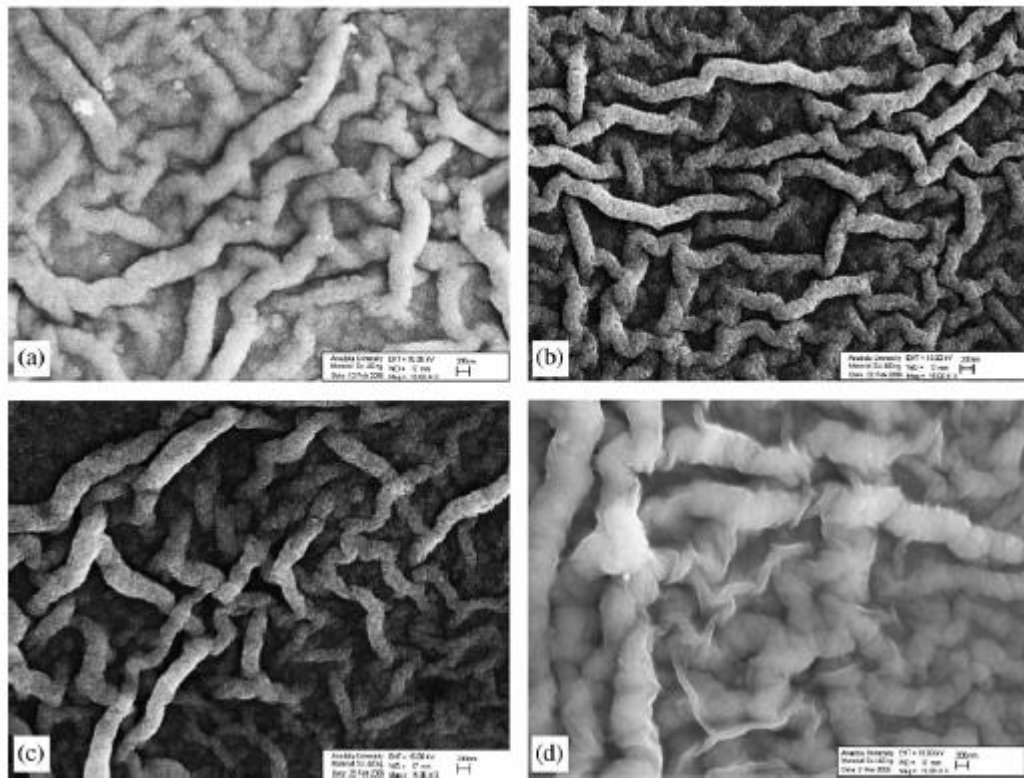


Рисунок 1.26 – СЕМ-мікрофотографії тонких плівок IZO з волоконною структурою до відпалу (a) та після відпалу при температурі °C: 450 (b), 475 (c) та 500 (d)

Показано, що механізм провідності плівок був зміщений від зонної, включаючи розсіювання на іонізованих домішках, до барерної провідності.

Результати оптичних досліджень наведені на рис. 1.27. Авторами розраховано значення ширини оптичної забороненої зони тонких плівок при різних температурах відпалу. Показано, що вони знаходяться в діапазоні (3,304–3,245) еВ. Встановлено, що внаслідок термічного відпалу енергія E_g зменшується. Виявлено, що дисперсійна залежність показника заломлення плівки, відпаленої при 500 °C, підпорядковується моделі одного осцилятора. При цьому параметри його дисперсії E_o та E_d становлять 4,132 еВ та 12,605 еВ відповідно.

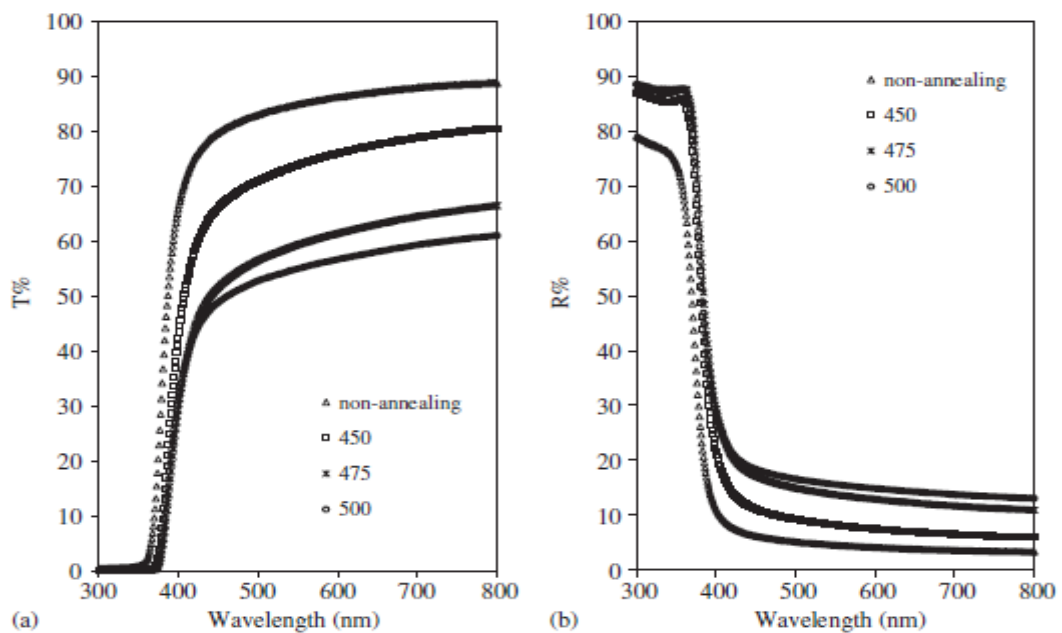


Рисунок 1.27 – Спектри оптичного пропускання (а) та відбивання (б) тонких плівок IZO з волоконною структурою при різних температурах відпалу

В роботі [39] методом спреї-піролізу на підкладках зі сталі нанесені тонкі плівки оксиду цинку, легованого індієм (IZO). Досліджено вплив зміни концентрації легуючої домішки на структурні, електричні та оптичні характеристики плівок. Рентгенографічні дослідження свідчать про полікристалічність шарів та зміну переважальної орієнтації текстури плівок від [002] до [101] із збільшенням концентрації індію (рис. 1.28). Дослідження методом сканувальної електронною мікроскопії підтверджують полікристалічну структуру плівок.

Вивчення оптичних властивостей плівок (рис. 1.29) показало, що збільшення кількості індію в матеріалі веде до погіршення коефіцієнту пропускання світла. Аналіз цих даних дозволив визначити ширину забороненої зони матеріалу з різним рівнем легування (рис. 1.30).

Аналіз даних ефекту Хола дозволив встановити, що розсіяння на домішках є домінуючим механізмом, що визначає зменшення рухливості в

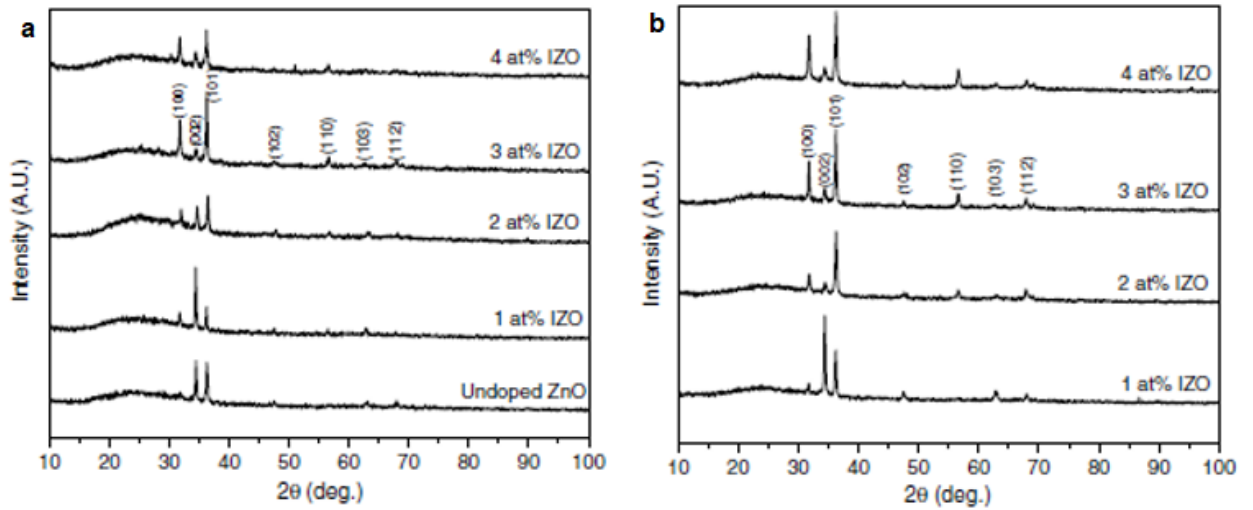


Рисунок 1.28 – Дифрактограми від плівок IZO з різною концентрацією індію до відпалу (а), відпалені при 473 К протягом 2 год (б).

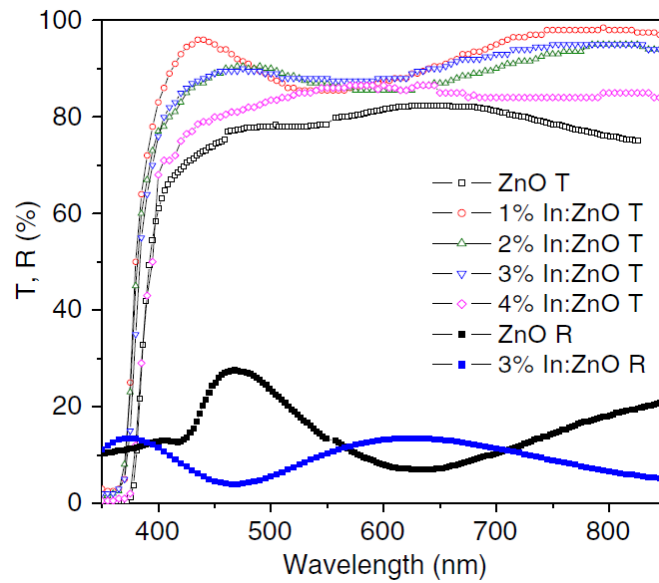


Рисунок 1.29 – Спектри оптичного пропускання та відбиття плівок IZO.

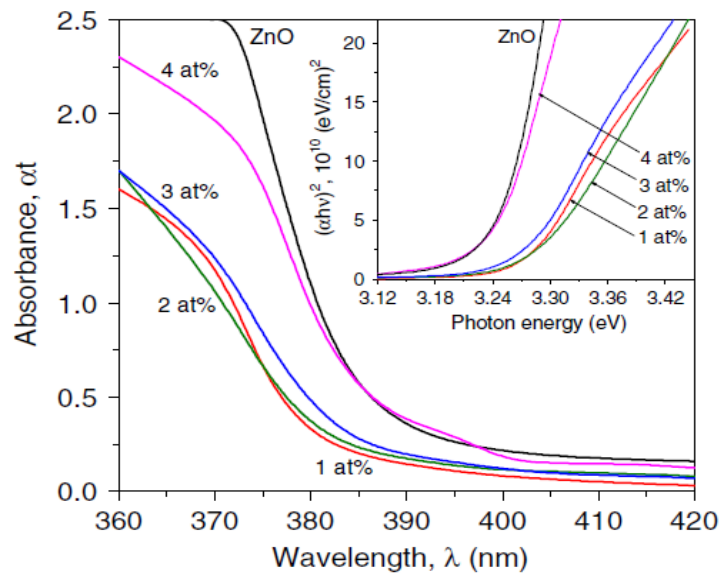


Рисунок 1.30 – Спектри оптичного поглинання плівок IZO та визначення ширини забороненої зони нелеговано та легovanого матеріалу

тонких плівках ZnO, які містять велику концентрацію індію. Додавання індію також викликає різке зниження питомого опору плівок. При цьому найменший питомий опір ($4,03 \cdot 10^{-5}$ Ом см) мають шари, осаджені з прекурсору, що містить 3 ат.% індію. Автори також дослідили вплив відпалу на властивості плівок. В результаті встановлено оптимальний вміст індію у плівках. Показано, що шари, осаджені з прекурсору з концентрацією 3 ат.%, мають відносно низький питомий опір та коефіцієнт пропускання світла 90% при 550 нм.

Нелеговані та легovanі індієм (0~9 ат.%) наночастинки ZnO одержували золь-гель методом у [40]. Наночастинки відпалювали при температурі (700 – 800) °C протягом 1 години на повітрі, а потім аналізували за допомогою методів рентгенівської дифракції (XRD), сканувальної електронної мікроскопії (SEM), енергії дисперсійного рентгенівського випромінювання (EDS), раманівської спектроскопії (рис. 1.31) та фотолюмінесценції (PL). Показано, що дифрактограми від наночастинок ZnO, легovanих індієм (IZO), були подібними до таких для наночастинок нелегованого ZnO. Встановлено, що кристалічна якість наночастинок ZnO знижується із збільшенням концентрації індію.

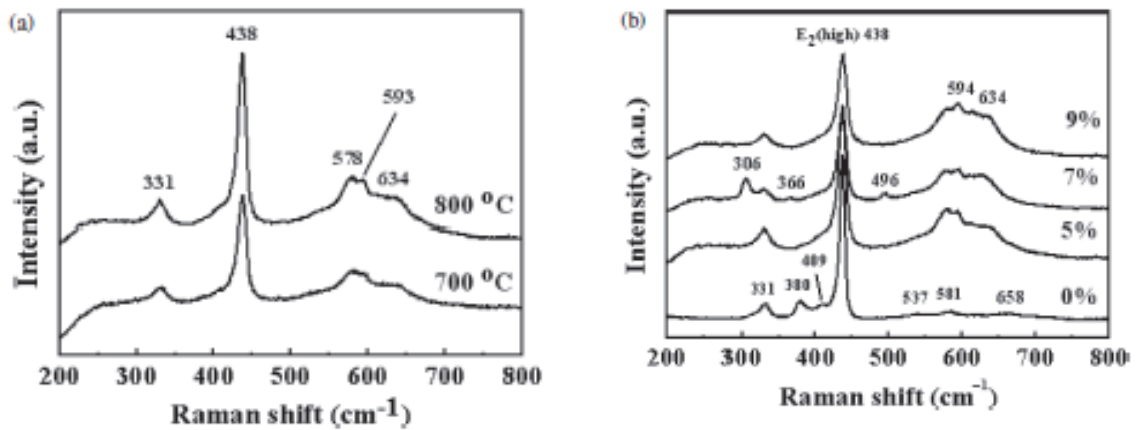


Рисунок 1.31 – Раманівські спектри наночастинок IZO з 5 ат.% домішки, відпалені при 700 °C і 800 °C (a), спектри наночастинок з різним вмістом In відпалених при 800 °C (b)

Спектри ФЛ від досліджених плівок наведені на рис. 1.32. Фаза In_2O_3 та якість структури шарів впливали на смугу випромінювання в ультрафіолетовій та зеленій областях спектру. Встановлено, що наночастинки ZnO, леговані індієм з концентрацією (5 - 7 ат.%), мали більш високу якість структури та кращі оптичні властивості.

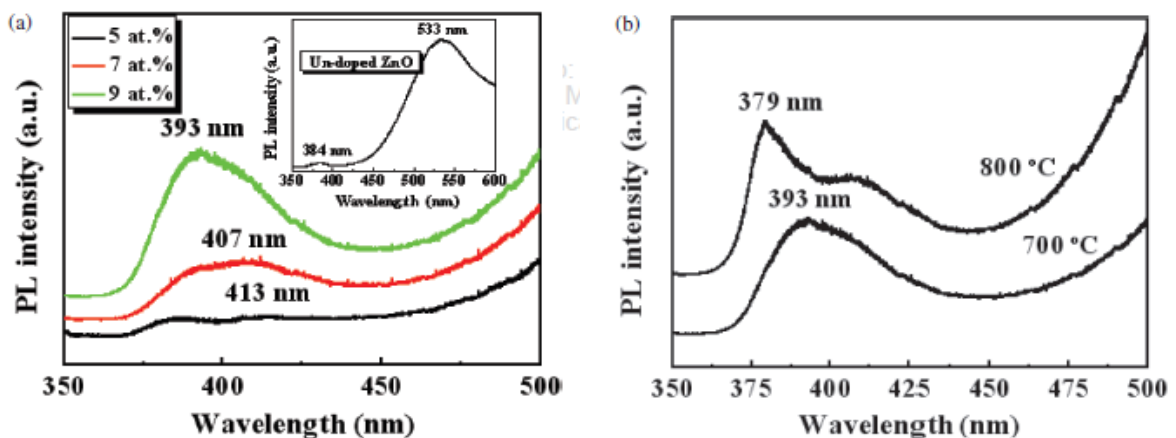


Рисунок 1.32 – Спектри ФЛ від наночастинок IZO з різним вмістом індію відпалених при 800 °C (a), від легованих 5 ат.% індію при температурі 700 °C і 800 °C (b)

1.4 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні властивості та хімічний склад плівок CuO, NiO, вплив післяростових відпалів

Плівки CuO, NiO досліджувалися у роботах [41-47]. У роботі [47] плівки CuO нанесені багаторазовим зануренням (1-5 разів, зразки S1-S5) кварцевих підкладок у прекурсор. Початковий прекурсор готувався шляхом розчинення порошку ацетату міді із концентрацією 0,25 М у діетаноламіні (DEA) та ізопропанолі (IPA). Потім як стабілізатор додавали поліетилен гліколь. Температури попереднього нагріву та відпалу шарів становили 250 °C та 600 °C відповідно. Дослідження було направлене на виявлення впливу товщини плівок на морфологію поверхні та оптичні властивості зразків.

Морфологія поверхні плівок вивчалася методом сканувальної електронної мікроскопії (рис. 1.33), для визначення товщини зразків використовувався профілометр, а для дослідження оптичних характеристик - метод оптичної спектроскопії.

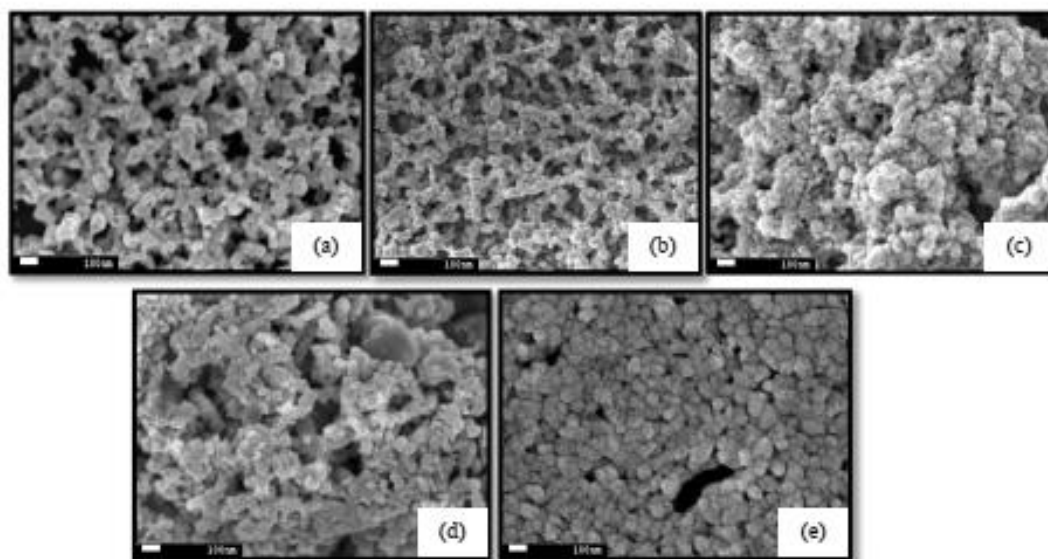


Рисунок 1.33 – СЕМ зображення поверхні плівок CuO, нанесених золь-гель технологією при збільшенні товщини шарів: S1 - 87,14 нм (a), S2 - 95,22 нм (b), S3 - 105,06 нм (c), S4 - 209,29 нм (d), S5 - 253,58 нм (e)

Спектральні залежності коефіцієнту пропускання світла плівок CuO , нанесених золь-гель методом наведені на рис. 1.34. Коефіцієнт пропускання тонких плівок був чутливим до їх товщини, найвище середнє пропускання у видимій області довжин хвилі мав зразок S1 з мінімальною товщиною. Збільшення товщини плівки викликає зниження коефіцієнта прозорості у видимому діапазоні з 64,7% до 25,1%. При цьому ширина забороненої зони матеріала дорівнювала (1,9 – 2,3) еВ, зменшуючись при збільшенні товщини зразків. Слід відзначити, що досліджені плівки були пористими, а розмір їх зерен знаходився у діапазоні (25 – 41) нм та теж збільшувався при збільшенні товщини плівок оксиду міді.

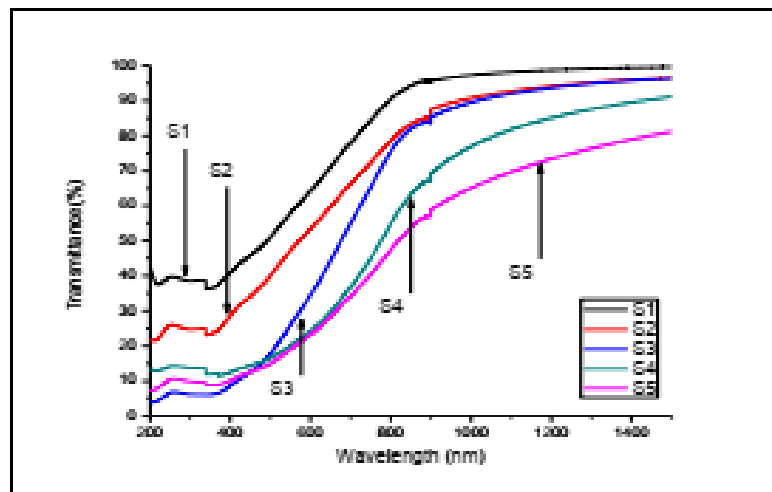


Рисунок 1.34 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання світла плівками CuO , нанесеними золь-гель технологією. S1 - 87,14 нм (a), S2 - 95,22 нм (b), S3 - 105,06 нм (c), S4 - 209,29 нм (d), S5 - 253,58 нм (e)

У роботі [46] було досліджено вплив температурного відпалу на нанокристали оксиду міді нанесених на підкладки з Si, з метою створення детекторів газу NO_2 , що працюють при кімнатній температурі. Нанокристали оксиду цинку було синтезовано методом лазерної абляції, при цьому плівки наносилися методом спінінгу. Одержані плівки оксиду міді було відпалено

протягом 1, 2, 3 годин при температурі 400 °С. Вивчався вплив часу відпалу на структурні, морфологічні властивості плівок та сенсорні характеристики детекторів на їх основі при кімнатній температурі.

Результати рентгеноструктурних та морфологічних досліджень зразків наведено на рис. 1.35-1.36. Рентгеноструктурні дослідження дозволили встановити (1.35), що плівки містили нанокристали оксиду міді з кубічною структурою, при цьому їх розмір збільшувався від 17 нм до 25 нм, при збільшенні часу відпалу від 1 год до 3 год. Метод СЕМ (рис. 1.36) показав що кристаліти плівок були стовпчастими, при цьому діаметр зерен збільшувався при збільшенні часу відпалу. Слід відзначити, що збільшення часу відпалу до 2 годин призвело до збільшення пористості матеріалу.

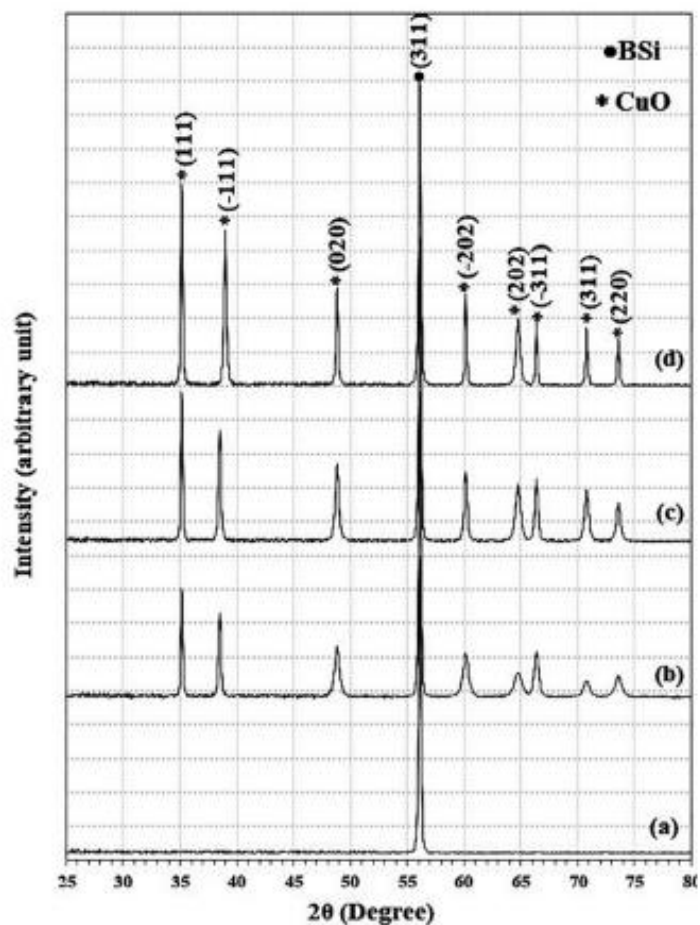


Рисунок 1.35 – Дифрактограми від підкладки Si (а) та плівок CuO (б).

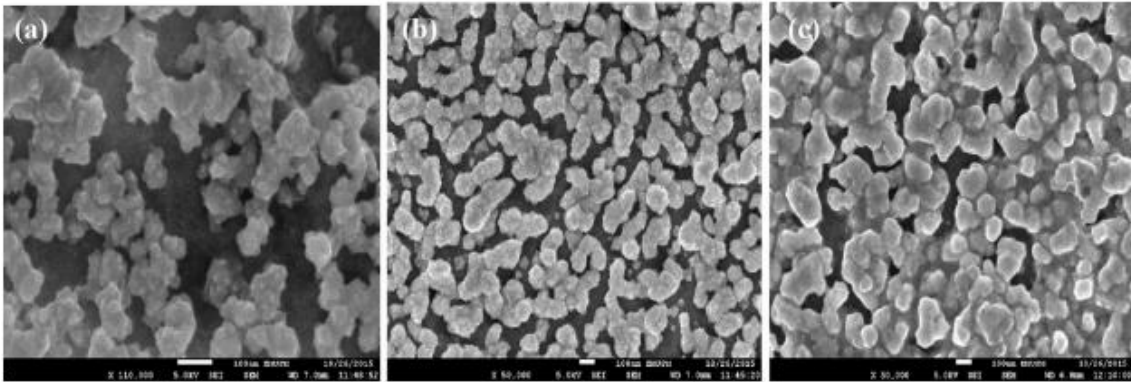


Рисунок 1.36 – СЕМ зображення плівок CuO при різному часі відпалу (a) 1 год, (b) 2 год, (c) 3 год.

Спектри ФЛ тонких плівок CuO/Si, відпалених при температурі 400 °C протягом 1, 2 і 3 год, наведені на рис. 1.37. Рекомбінаційні переходи зона-зона спостерігалися у матеріалі в області (700 – 730) нм. Смуги ФЛ тонких плівок CuO/Si зміщувалися у напрямі більш високих довжин хвиль зі збільшенням часу відпалу. За їх положенням визначено ширину забороненої зони матеріалу, яка виявилась рівною $E_g = 1,73$ еВ (1 год), $1,72$ еВ (2 год), $1,71$ еВ (3 год).

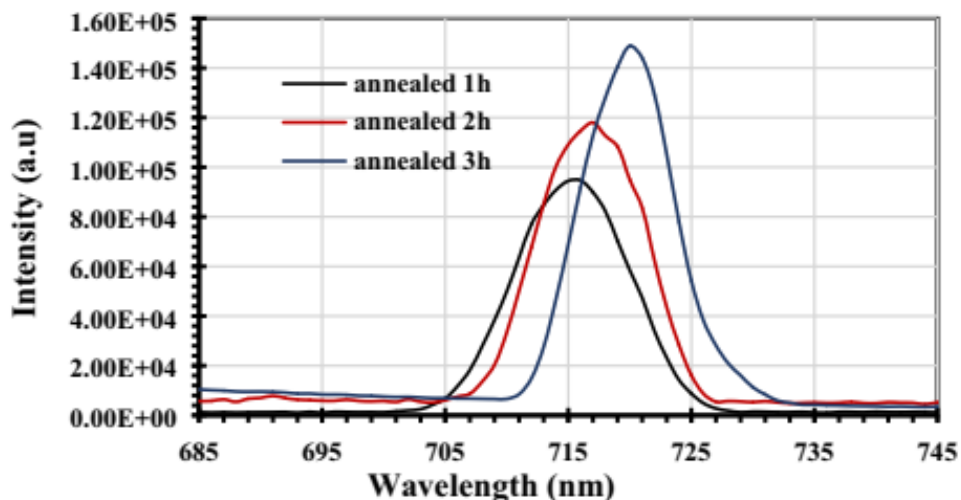


Рисунок 1.37 – Спектри ФЛ від зразків CuO/Si відпалених при 400 °C протягом 1, 2, 3 годин

У роботі [45] нанокристали оксиду міді було синтезовано методом осадження із прекурсорів із застосуванням полівінільного спирту (PVA) із різним його вмістом (1 – 5 ваг.%). Для цього, як вихідні агенти, використано ацетат міді $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ та гідроксид натрію (NaOH). Осад відфільтровували і промивали дистильованою водою, а потім етанолом кілька разів. Отриманий продукт сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 8 годин для отримання сухого порошку наночастинок CuO. Вихід синтезованих наночастинок CuO становив 75%.

Дослідження рентгенівських спектрів дало можливість встановити, що одержаний матеріал був кристалічним із середнім розміром нанокристалів 8 нм (рис. 1.38). Слід відзначити, що рівень аморфності наноматеріалу збільшувався при збільшенні концентрації полівінільного спирту у початковому розчині. Дослідження оптичних спектрів показало, що ширина забороненої зони матеріалу зменшувалась від 4,98 еВ до 3,03 еВ при збільшенні вмісту PVA в прекурсорі.

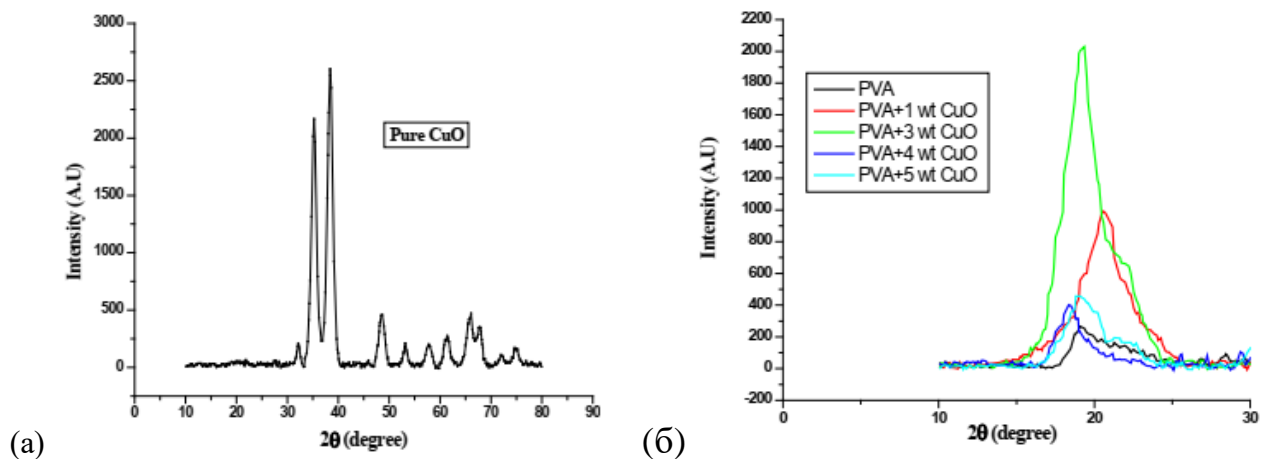


Рисунок 1.38 – Дифрактограми від нанокристалів CuO (а) та нанокompatитів CuO-PVA (б).

ІЧ Фур'є спектри зразків було досліджено у діапазоні (3700-650) cm^{-1} . На них спостерігаються дві смуги поглинання, які з'являються приблизно при частотах 650 і (3600 – 3100) cm^{-1} і різка смуга поглинання при 672,85 cm^{-1} , пов'язана з розтягуванням зв'язків Cu-O . Широка смуга в діапазоні (3500 – 3000) cm^{-1} обумовлена розтягуванням зв'язків в молекулах води, зв'язаних з CuO . Таким чином, ці результати свідчать про наявність зв'язків Cu-O та деякої кількості води включеної в склад оксиду.

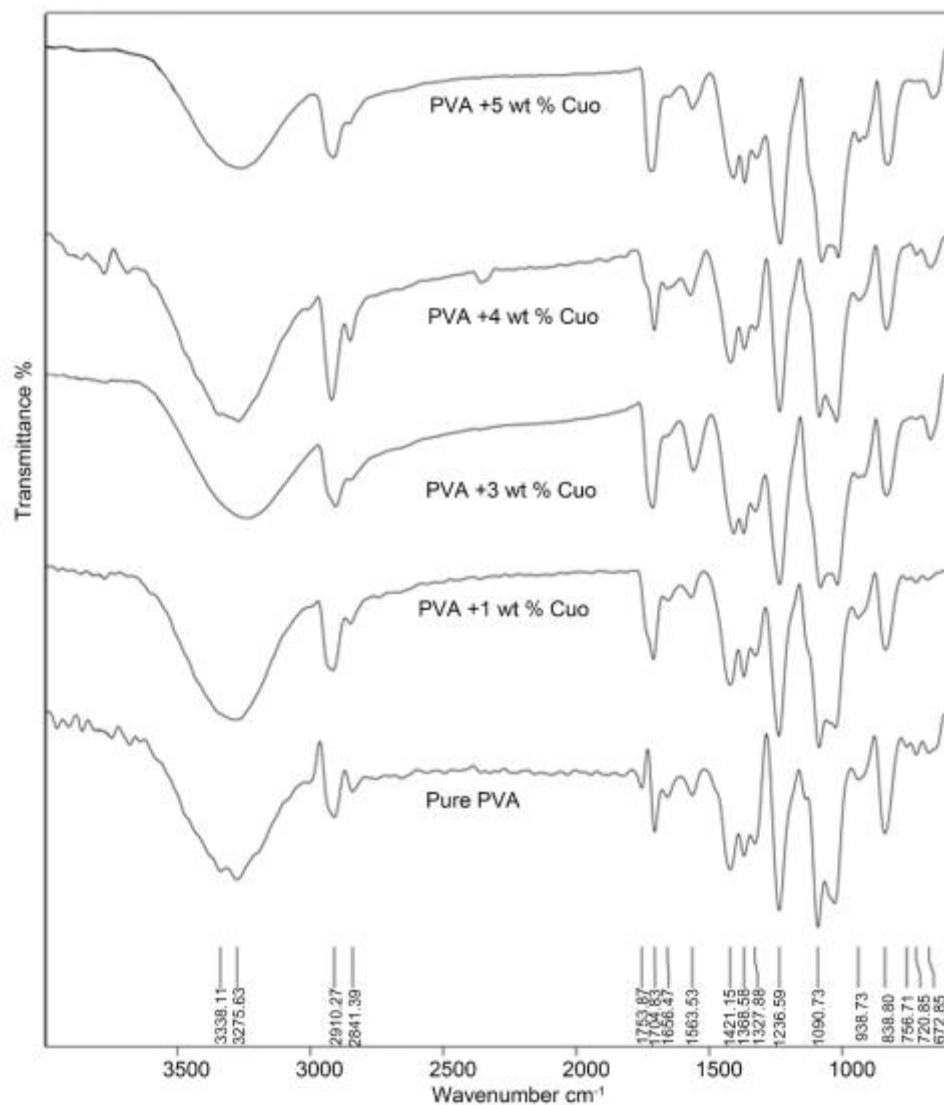


Рисунок 1.39 – ІЧ Фур'є спектри від нанокристалів CuO та нанокompatитів CuO-PVA .

Автори роботи [44] провели дослідження плівок CuO , одержаних методом спреї-піролізу при низьких температурах. Як прекурсор для осадження тонких шарів на скляні підкладки при температурах (473 – 573) К був використаний водний розчин ацетату міді. Аналіз дифрактограм, свідчить про присутність на них двох піків на кутах $2\theta = 35,6^\circ$ та $38,7^\circ$, що пов'язані з відбиттями від кристалографічних площин (-111) та (111) оксидної фази CuO . Авторами було з'ясовано, що інтенсивність піків, а отже, і кристалічність плівок, збільшується зі збільшенням температури і, особливо, часу їх осадження.

У роботі [43] наведені результати, дослідження впливу складу прекурсору на властивості тонких плівок оксиду міді. Як прекурсор в роботі було обрано водні розчини хлориду та ацетату міді з концентрацією 0,05 М. Температура підкладки під час осадження була незмінною і становила $T_s = 573$ К. Авторами, аналізуючи дифрактограми від плівок CuO , осаджених з використанням різних реагентів, встановили, що тонкі шари, нанесені з розчину хлориду міді, мають полікристалічну структуру. Найбільш інтенсивні піки на дифрактограмах, що були розташовані на кутах $2\theta = 35,5^\circ$ та $39,1^\circ$, відповідають відбиванням від атомних площин (111) і (200) моноклінною фази CuO з переважальною текстурою [200]. Проте плівки, осаджені з розчину ацетату міді, були аморфними, оскільки на дифрактограмах не спостерігались піки, що відповідають атомним площинам оксиду.

Автори роботи [42] досліджували вплив концентрації вихідних реагентів в прекурсорі на структурні та оптичні характеристики плівок CuO . Осадження тонких шарів проводилось на скляні підкладки при сталій температурі $T = 648$ К. Концентрація реагентів в прекурсорі змінювалась в діапазоні від 0,035 до 0,1 М. Авторами встановлено, що піки на дифрактограмах від плівок співпадають з даними картки JCPDS оксиду міді (CuO № 94.00384821). Це вказує на те, що оксид кристалізується у моноклінну структуру. Крім того плівки, одержані з використанням різних концентрацій прекурсора, виявилися полікристалічними.

Піки від домішок при дослідженнях не спостерігалося, що свідчить про високу хімічну чистоту нанесених плівок. Автори [42] встановили, що кристалічна якість тонких шарів покращувалася зі збільшенням концентрації хімічної речовини в прекурсорі.

У роботі [41] на скляних підкладках з використанням методу розпилення прекурсора було отримано нелеговані та леговані літієм плівки NiO (NiO:Li). Розчин для розпилення готували шляхом змішування нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) і нітрату літію (2 ат.% LiNO_3) у воді. Підкладка і сопло були розміщені на відстані 20 см, а в якості газу-носія використовували стиснене повітря. Підкладка при цьому була нагріта до 140 °С, у подальшому зразки відпалювали при різній температурі (400–600 °С) та часі (1–3 год.). Нарешті, для виготовлення прозорих гетеропереходних діодів тонкі плівки NiO були нанесені на скляну підкладку з підшаром ІТО, а верхній і нижній алюмінієві (Al) електроди були осаджені електронно-променевим випаровуванням. Плівки досліджувалися з використанням рентгенівської дифрактометрії, сканувальної електронної мікроскопії, оптичної спектроскопії та методів вивчення електричних характеристик матеріалу.

Встановлено, що плівки оксиду нікелю мали кубічну структуру (типу NaCl), при цьому стала ґратки зменшувалась від 0,04178 нм до 0,04169 нм при збільшенні температури та часу відпалу зразків. Слід відзначити, що легування літієм також приводило до зменшення параметру кристалічної ґратки, у зв'язку з тим, що радіус літію (0,060 нм) менший за радіус нікелю (0,069 нм).

Ширина забороненої зони матеріалу збільшувалась від 2,89 еВ до 3,21 еВ зі збільшенням температури та часу відпалу, а також при збільшенні концентрації легуючої сполуки. При цьому питомий опір плівок зменшувався від 4,73 Ом·см до 1,08 Ом·см. Одночасно, плівки мали високі значення коефіцієнту пропускання світла, 80-90 %. Найкращі властивості для використання у приладах оптоелектроніки мали плівки відпалені при 600 °С протягом 3 годин.

Створений гетероперехід NiO:Li/ITO мав активаційну напругу, що дорівнювала 1,04 В, струм витікання складав 0,109 мА/см², коефіцієнт випрямлення дорівнював 17,3, а фактор ідеальності ВАХ становив 0,46. Результати досліджень наведені на рис.1.40-1.43.

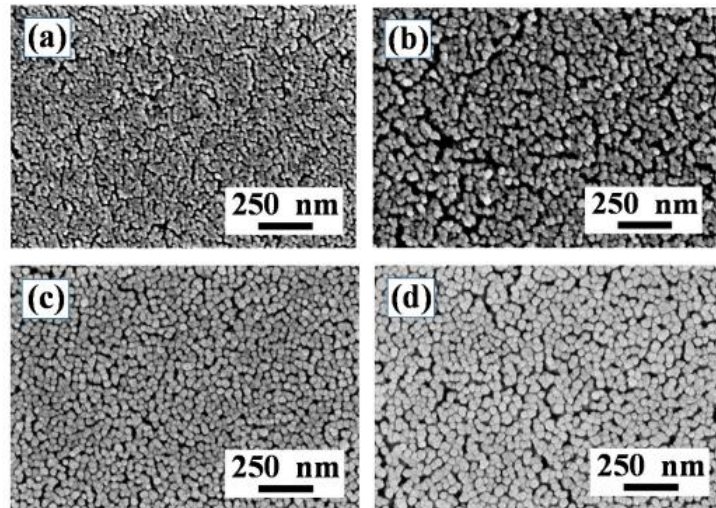


Рисунок 1.40 – СЕМ знімки поверхні зразків NiO, NiO:Li відпалених при різній температурі та часі: (400 °C – 1 год) (a), (400 °C – 3 год) (b), (500 °C – 3 год) (c), (600 °C – 3 год) (d).

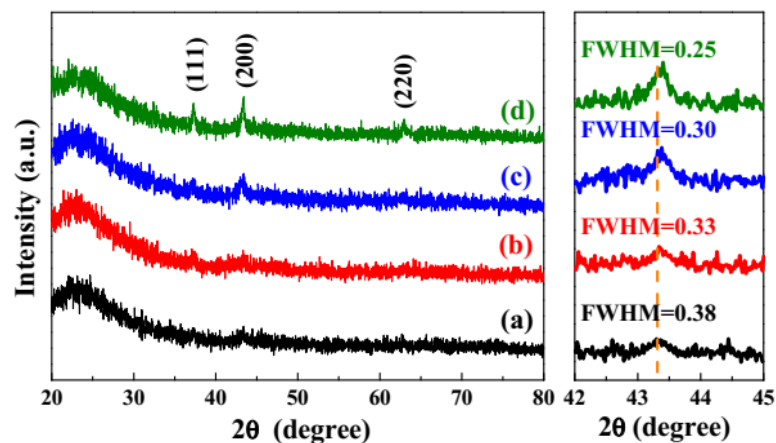


Рисунок 1.41 – Дифрактограми від зразків NiO, NiO:Li відпалених при різній температурі та часі: (400 °C – 1 год) (a), (400 °C – 3 год) (b), (500 °C – 3 год) (c), (600 °C – 3 год) (d).

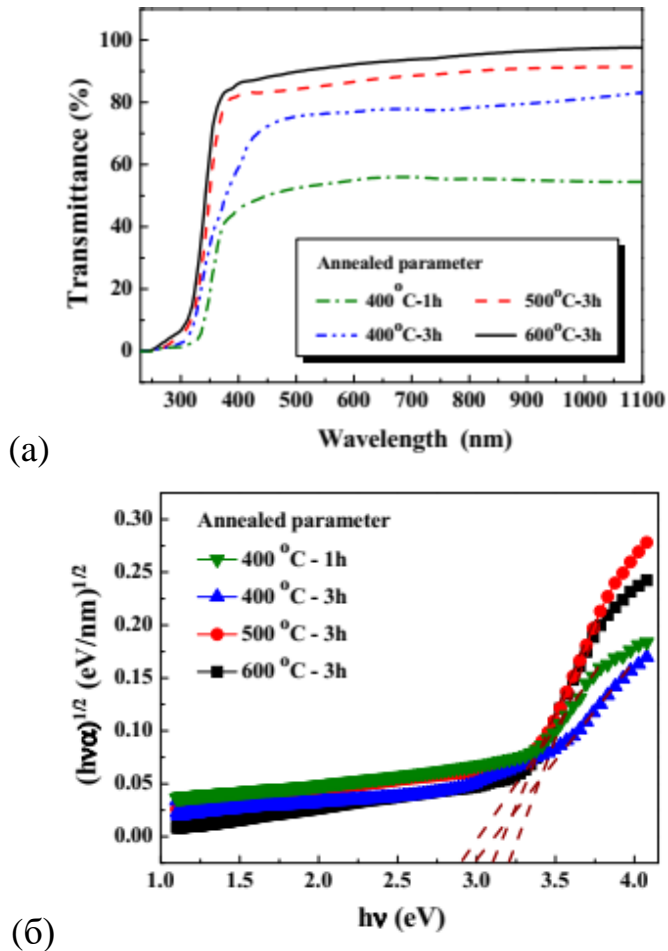


Рисунок 1.42 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання (а) та визначення ширини забороненої зони (б) плівок NiO, NiO:Li відпалених при різній температурі та часі.

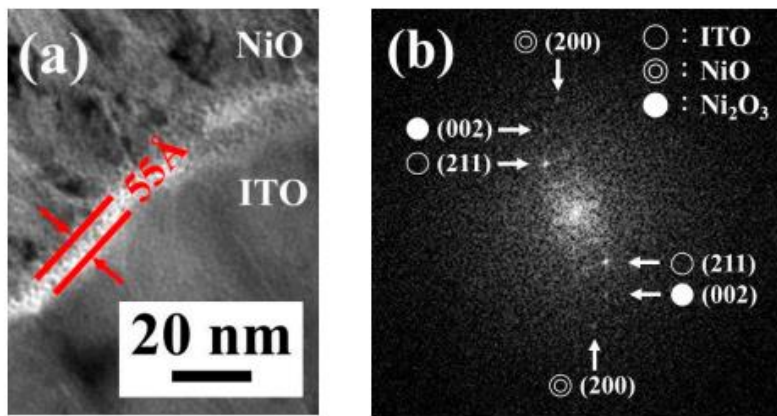


Рисунок 1.43 – ПЕМ зображення (а) та електронограми (б) від гетероструктур NiO:Li/ITO.

1.5 Вплив легування Mg, Ge на структурні, субструктурні, оптичні властивості та хімічний склад $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

Твердий розчин $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ перспективний напівпровідниковий матеріал для створення тонкоплівкових СЕ третього покоління, оскільки він містить тільки широко поширені в земній корі та екологічно безпечні хімічні елементи [48,49]. Для зниження вартості фотоперетворювачів потрібно наносити поглинальні шари дешевими енергоощадними методами. Одним із таких способів є нанесення плівок з використанням чорнил на основі нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на різноманітні підкладки, включаючи гнучкі, та їх подальший відпал при достатньо низьких температурах (до 350 °С) для покращення кристалічної якості та видалення домішок, що були внесені з прекурсорів. На цей час науковцями розроблено ряд дешевих та низькоенергетичних хімічних методів синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. При цьому слід зазначити, що найвищі значення ефективності СЕ на основі кестеритних сполук були отримані саме при використанні шарів нанесених хімічним шляхом [50].

Згідно з аналізом Шоклі-Квайссера, максимальна теоретична ефективність тонкоплівкових СЕ з поглинальним шаром на основі кестеритних сполук наближається до (30,4–33,8)% [51,52]. Однак підтверджена експериментальна ефективність таких приладів виміряна в умовах освітлення AM1,5 становить лише 11,3 % [50]. Однією з причин низького ККД СЕ на основі шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ є вузька область гомогенності сполук, що зумовлює появу великої кількості структурних дефектів і вторинних фаз під час росту плівок, та, як результат, їх низьку структурну якість.

Ще однією причиною є те, що ці СЕ успадкували свою конструкцію від приладів попереднього покоління на основі сполуки CIGS, тому вона повинна бути удосконалена з урахуванням положення енергетичних зон та ансамблю власних дефектів сімейства кестеритових матеріалів.

Однак, ключовим обмеженням ефективності приладів на основі кестеритних сполук залишається низька напруга холостого ходу (V_{oc}) порівняно з шириною забороненої зони матеріалу [53–55]. При цьому було встановлено, що ключовим фактором цього є дефекти, які створюють глибокі рівні та стани на хвостах дозволених зон матеріалу. Наприклад, в об'ємі сполуки Cu_2ZnSnS_4 може виникати багато видів точкових дефектів, таких як Cu_{Zn} , V_{Cu} , Cu_{Sn} і Sn_{Zn} . Щоб зменшити дефіцит напруги холостого ходу і, зрештою, збільшити ефективність СЕ на основі кестеритних матеріалів, необхідно виявити структурні дефекти у поглинальних шарах, що знижують ефективність і надалі знайти відповідний спосіб їх пасивування. В ранніх роботах [56–58] дефекти, пов'язані з безладдям Cu-Zn, розглядалися як основна причина великого дефіциту V_{oc} . Вважалося, що саме низька енергія утворення дефектів Cu_{Zn} та Zn_{Cu} , пов'язана з близькістю хімічних властивостей та радіусів атомів Zn і Cu, призводить до високої концентрації антиструктурних дефектів Cu/Zn у Cu_2ZnSnS_4 . У зв'язку з цим, було запропоновано низку стратегій для зменшення безладу у підгратках Cu-Zn, наприклад, часткове заміщення іонів Cu^+ на Ag^+ [57,59,60], Zn на Cd, Mn або Ba [61–64], Sn на Ge [65–67]. При цьому у ряді робіт був продемонстрований позитивний ефект катіонного заміщення для поліпшення фотоелектричних характеристик СЕ.

Нещодавно інші точкові дефекти Sn_{Zn} були визнані, як особливо шкідливі для зменшення V_{oc} СЕ на основі сполуки Cu_2ZnSnS_4 [68,69]. В подальшому було встановлено, що антиструктурні дефекти Sn_{Zn} не лише дають глибокі донорні стани у забороненій зоні матеріалу, але і утворюють дефектні комплекси з дефектами Cu_{Zn} , що мають високу концентрацію. Більш того, складний дефект $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$, що утворюється при цьому, вважається джерелом станів на хвостах дозволених зон, які скорочують заборонену зону Cu_2ZnSnS_4 . Таким чином, зменшення високої концентрації дефектів Sn_{Zn} є складним завданням та важливим кроком до створення високоефективних СЕ на основі кестеритних сполук. Виготовлення плівок кестеритів з низьким вмістом Sn є відомим

способом зменшення концентрації дефектів Sn_{Zn} [70,71], який, однак серйозно погіршує кристалічну якість поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Тому у [72,73] запропоновано придушувати антиструктурні дефекти Sn_{Zn} шляхом заміни Sn елементом тієї ж групи таблиці елементів – Ge. Більше того, попередні дослідження показали, що введення Ge у $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ дозволяє легше утворювати абсорбуючі шари SE з крупнозернистою структурою.

Зміна відношення концентрації S/Se [74], є поширеним методом налаштування ширини забороненої зони сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на максимум Шоклі-Квайзера. Однак це відношення складно точно контролювати під час процесу відпалу через різницю у властивостях S і Se [75–77]. Крім того, Se надзвичайно небезпечний для здоров'я людини та навколишнього середовища. Кілька досліджень продемонстрували, що ширину забороненої зони $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ можна регулювати за допомогою заміни іонів Zn^{2+} на екологічно небезпечний Cd^{2+} [78]. При цьому вдається ефективно покращити кристалічну якість плівок, що повинно привести до значного покращення V_{oc} SE [79,80]. Однак токсичність Cd при цьому є серйозною проблемою. Крім цього, кілька інших елементів були введені в $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, таких як Sb і лужні метали (Na, K), з тією ж метою [81–83]. Однак було з'ясовано, що ці легувальні елементи мало впливають на ширину забороненої зони матеріалу, оскільки їх іонні радіуси не відповідають розмірам атомів цинку, що призводить до їх включення лише на межах зерен або поверхні, а не в кристалічній ґратці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Тому розробка легкого та екологічно чистого методу зміни ширини забороненої зони $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є дуже важливою задачею.

Заміна цинку таким елементами як Fe, Mn і Cd з утворенням тонких плівок сполук $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, та $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ недавно була проведена експериментально [84–87]. Зважаючи на те, що ці елементи у більшості є токсичними або можуть викликати небажані явища магнетизму у фотоелектричних приладах, сполуки $\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$ (CCTS) та $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ (CMTS) запропоновані як перспективні кандидати для створення поглинальний

шарів тонкоплівкових гетероперехідних СЕ [84,86]. Проте всього в декількох роботах повідомляється про виготовлення і дослідження тонких плівок $\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$, в той час як сполука $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ майже не досліджувалася оскільки вважалася нестабільним матеріалом. Проте недавні теоретичні та експериментальні роботи [88,89] показали, що $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ може бути термодинамічно стабільним матеріалом придатним для фотоелектричного застосування.

Налаштування ширини забороненої зони $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ шляхом заміни Zn на Mg є більш вигідним порівняно з іншими елементами. По-перше, на відміну від іонів Na, K та Sb, іони Mg^{2+} займають саме місця Zn^{2+} у ґратці матеріалу, а не сегрегують на поверхнях і межах зерен, оскільки радіуси Mg^{2+} і Zn^{2+} дуже подібні. Крім того, введення Mg в шар поглинача $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ має унікальні переваги завдяки низькій ціні, високим запасам і екологічності цього елемента. Магній є більш поширеним, ніж Zn, менш дорогим, ніж Ge та екологічно чистим порівняно з Cd та Se [84]. Нарешті, утворення деяких можливих домішкових фаз під час процесу синтезу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ можна виключити або зменшити їх кількість. Наприклад, бінарна фаза ZnS стабільно утворюється при синтезі кестеритної сполуки, але бінарна фаза MgS при цьому є нестабільною [86]. Ці переваги роблять заміну Zn на Mg ефективним підходом до регулювання ширини забороненої зони $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Літературні джерела присвячені легуванню нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ атомами магнію (Mg) та германію (Ge), які були синтезовані хімічними методами майже відсутні, тому наша увага була зосереджена лише на декількох роботах [90,91].

У роботі [90] методом центригування (спін-коатінгу) на скляних підкладках було синтезовано плівки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0,6$). Прекурсор з різним вмістом магнію готували золь-гель методом. Для цього моногідрат ацетату міді (II) (0,8086 г), гідрат хлориду олова (II) (0,5077 г), ацетат цинку та гексагідрат хлориду магнію (0,4794 г) розчиняли в 2-

метоксиетанолі (10 мл) і перемішували протягом 10 хв, потім розчин поступово змішували з тіосечовиною (1,3702 г). Заради отримання прекурсорів з різним вмістом Mg, мольні відношення $Mg/(Mg + Zn)$ були встановлені в розчині такими: 0, 0,1, 0,2, 0,4 і 0,6. Після повного розчинення сполук металів, моноетаноламін додавали як стабілізатор, і процес перемішування продовжували до тих пір, поки розчин не ставав прозорим. Тонкі плівки $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$ наносили на підкладки шляхом центрифугування при швидкості обертання 3000 об/хв. протягом 30 с з наступним спіканням шарів протягом 5 хв на гарячій плиті при 300 °С на повітрі. Для отримання мікрометрової товщини плівки $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$ процеси нанесення покриття та спікання повторювали декілька разів. Далі вихідні плівки були відпалені в атмосфері сірки при різних температурах і часі відпалу.

В подальшому досліджено вплив концентрації магнію і відпалів на кристалічну якість, електричні та оптичні характеристики плівок. На рис. 1.44 наведено СЕМ-зображення поверхні плівок твердого розчину $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$ ($x = 0,2$), відпалених в різних умовах. Встановлено, що зразки відпалені при 580 °С протягом 60 хв містили великі зерна, малу кількість границь зерен та мали високу концентрацію носіїв заряду. Однак при подальшому збільшенні температури відпалу до 600 °С розмір зерна зменшувався до 500–900 нм, в шарах з'являлося більше пустот і наночастинок на поверхні. Аналогічно на їх якість впливало збільшення часу відпалу шарів.

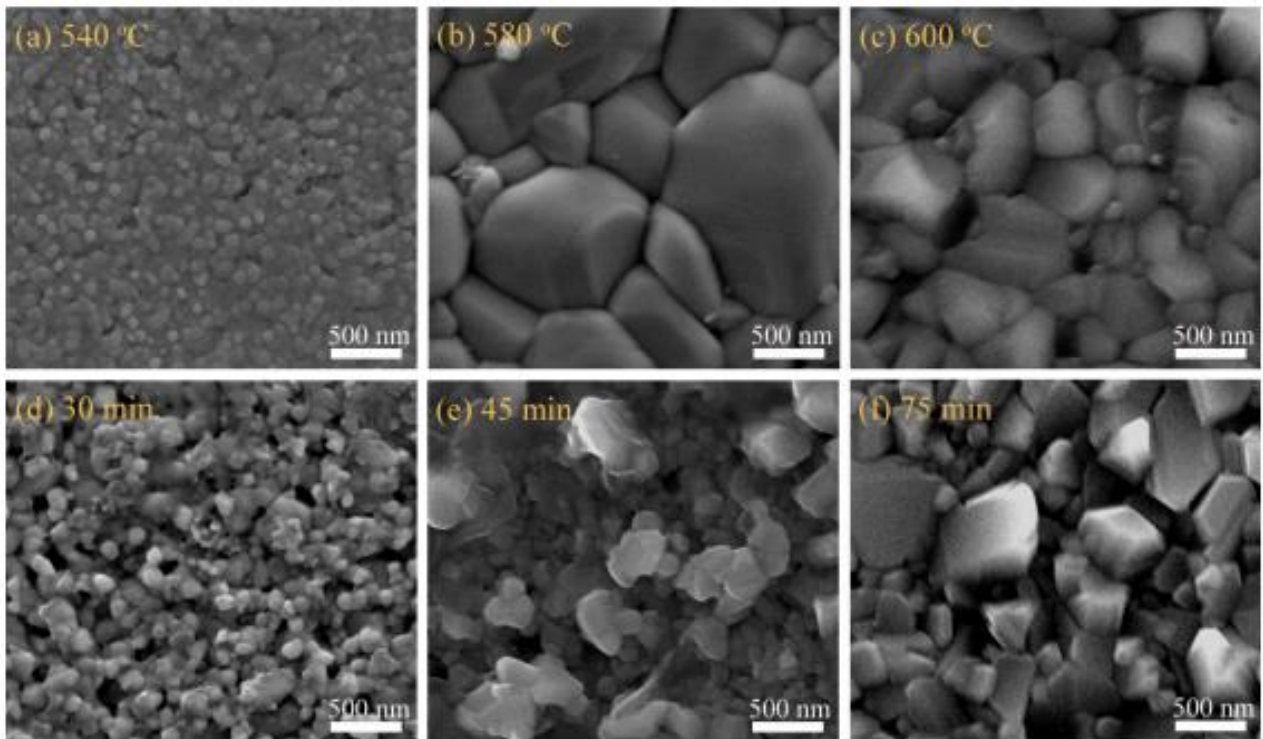


Рисунок 1.44 – СЕМ знімки поверхні зразків $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0,6$) відпалених при різній температурі та часі: (540 °C – 60 хв) (a), (580 °C – 60 хв) (b), (600 °C – 60 хв) (c), (580 °C – 30 хв) (d), (580 °C – 45 хв) (e), (580 °C – 75 хв) (f).

Для оцінки кристалічної якості та дослідження наявності домішкових фаз автори [90] використали рентгеноструктурний аналіз. Відповідні дифрактограми наведені на рис. 1.45. Встановлено, що всі піки на дифрактограмах відповідали кестеритній фазі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (картка JCPDS № 26-0575). Автори встановили, що найкращу якість мала плівка з $x = 0,2$. При зміні вмісту магнію пік (112) зміщувався у область менших кутів дифракції, що свідчить про збільшення сталої ґратки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$. Це пов'язано з більшим іонним розміром магнію (0,136 нм) порівняно з цинком (0,125 нм).

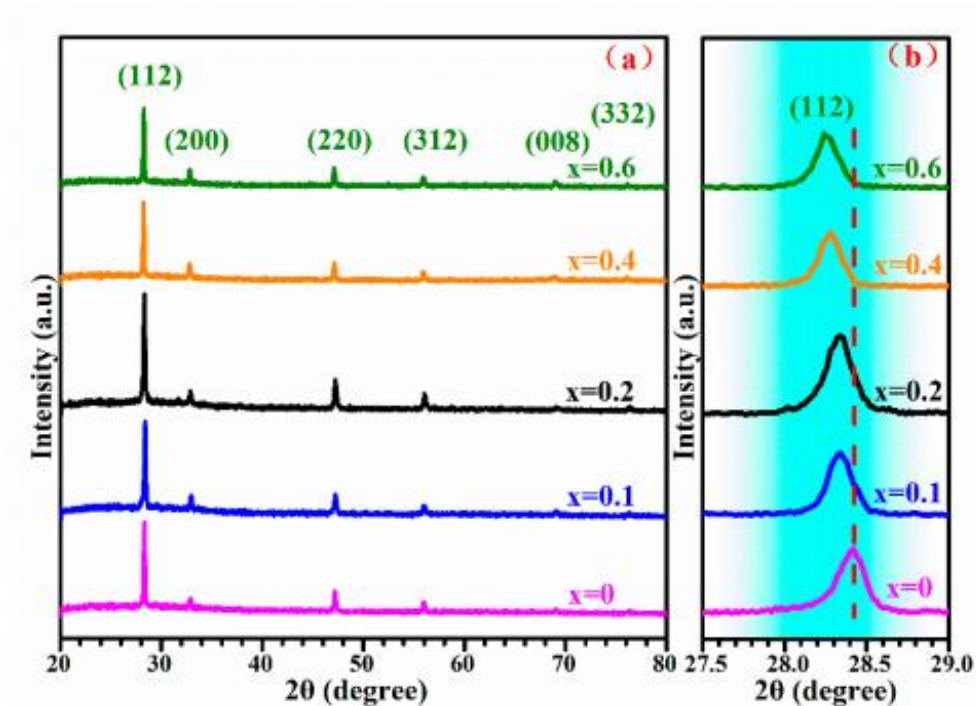


Рисунок 1.45 – Дифрактограми від зразків $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0,6$) відпалених при $580\text{ }^\circ\text{C} - 60$ хв.

Утворення кестеритної фази було підтверджено авторами шляхом зняття раманівських спектрів (рис. 1.46). Ці спектри містили домінуючий інтенсивний пік при частоті 333 cm^{-1} і два відносно слабкі піки при 288 cm^{-1} і 375 cm^{-1} . Ці раманівські піки були віднесені до мод коливань A1, A2 і E атома S в кестеритній фазі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ відповідно. Інших піків потрійних або бінарних фаз (Cu_2SnS_3 , SnS_2 , SnS , ZnS) у спектрах не спостерігалось.

Крім того, як показано на рис. 1.46, зі збільшенням x від 0 до 0,6 піки раманівського розсіювання, особливо для піку режиму вібрації A1, систематично зміщувалися у червону область. Видно, що цей пік змістився з частоти $336,79\text{ cm}^{-1}$ до $332,13\text{ cm}^{-1}$ при збільшенні вмісту Mg у шарах. Хімічний склад відповідних плівок представлено у таблиці 1.1.

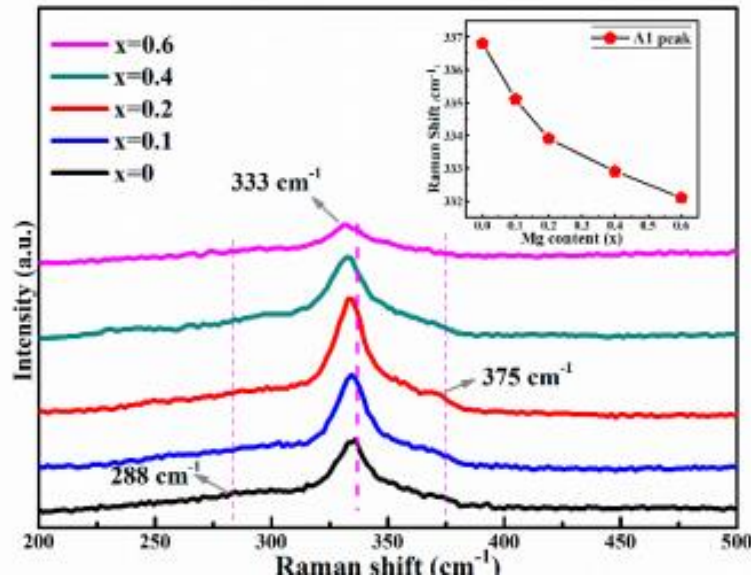


Рисунок 1.46 – Раманівські спектри від зразків $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0,6$) відпалених при $580\text{ }^\circ\text{C}$ – 60 хв. На вставці показано зміщення раманівського піку у залежності від концентрації Mg.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0,6$) відпалених при $580\text{ }^\circ\text{C}$ – 60 хв.

Зразок	Cu (ат.%)	Zn (ат.%)	Mg (ат.%)	Sn (ат.%)	S (ат.%)	Mg/(Mg + Zn) (ат.%)
$x = 0$	25,07	17,95	0	10,30	46,98	0
$x = 0,1$	25,34	15,51	1,31	10,03	47,81	7,79
$x = 0,2$	25,52	14,66	2,43	10,61	46,78	14,22
$x = 0,4$	25,31	11,32	6,02	10,32	47,03	34,72
$x = 0,6$	25,08	7,39	8,89	10,77	47,87	54,61

При збільшенні концентрації магнію у плівках від 0 до 0,6, ширина забороненої зони матеріалу E_g , зменшувалась від 1,43 еВ до 1,29 еВ (рис. 1.47). Оптимальною була концентрація $x = 0,2$, при цьому розмір зерен у шарах був найбільшим та становив 1,5 мкм, їх поверхня була малодефектною та гладкою. Електричні властивості плівок те ж були найкращими при концентрації Mg 0,2, при цьому концентрація основних носіїв заряду становила $n = 3,29 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

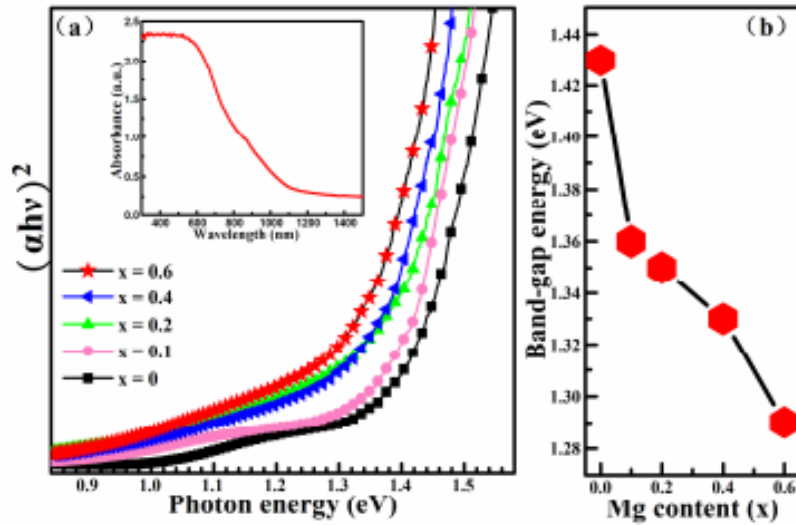


Рисунок 1.47 – Спектральні залежності коефіцієнта поглинання плівок (вставка) ($0 < x < 0,6$), відпалених при $580\text{ }^\circ\text{C} - 60\text{ хв}$ (а). Залежність ширини забороненої зони матеріалу від вмісту Mg (б).

У роботі [91] сольвотермальним методом було синтезовано нанокристали $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$. Використано прекурсори з різною мольною часткою метоксиду Ge та хлориду Sn: $x = [\text{Ge}]/[\text{Sn}+\text{Ge}] = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ та $1,0$. Спочатку солі металів розчиняли в 25 мл EDA під впливом магнітного перемішування та ультразвукової обробки протягом (20–25) хв для отримання однорідної суміші. Пізніше додавали стехіометричну кількість сірки. Отриманий гомогенізований розчин перенесли в автоклав, який герметично закривали і підтримували при $180\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин в електричній печі (швидкість нагрівання $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$). Після охолодження автоклава до кімнатної температури осад відокремлювали центрифугуванням, кілька разів промивали етанолом і сушили протягом ночі при кімнатній температурі, щоб одержати наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$. Їх далі відпалювали в атмосфері N_2S при $500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хвилин під тиском $79,59\text{ Па}$. Наночастинки використовували для одержання пасти для нанесення плівок на скло ракульним методом (рис. 1.48).

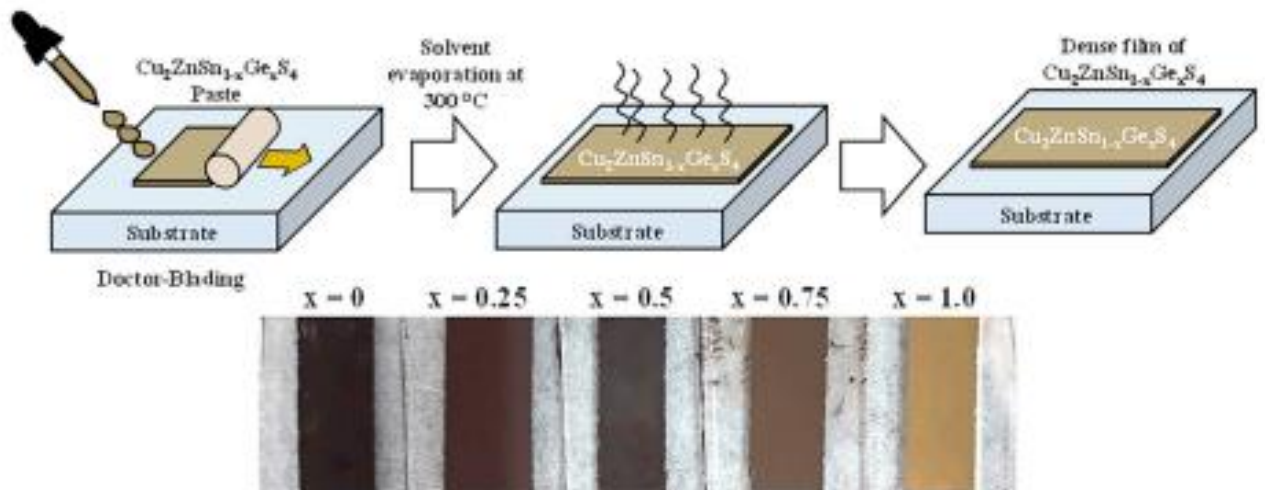


Рисунок 1.48 – Схематичне представлення процесу нанесення плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ракульним методом з використанням синтезованих наночастинок

Було вивчено вплив концентрації германію на структурні, морфологічні, хімічні, оптичні та електричні властивості наноматеріалу. Методом дифрактометрії (рис. 1.49) було встановлено, що наноматеріал змінював кристалічну структуру від тетрагональної ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) до орторомбічної ($\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$) зі збільшенням відношення Ge до Sn.

Зображення наноматеріалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ при різному вмісті Ge, одержані методом ПЕМ наведені на рис. 1.50. Морфологія наноматеріалу змінювалась від квазісферичних об'єктів до стрижнеподібних при збільшенні концентрації германію.

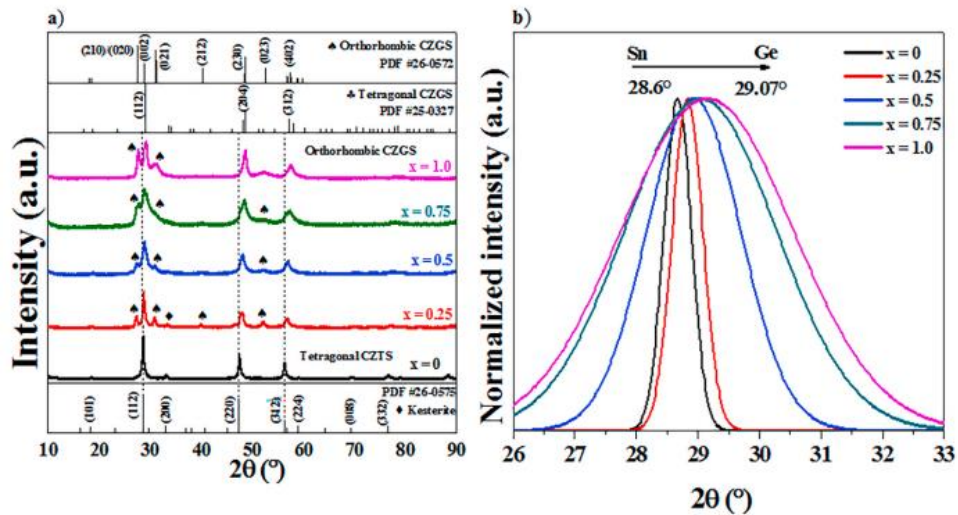


Рисунок 1.49 – Дифрактограми від нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ із різним вмістом германію (а), та зсув дифракційного піку від кристалографічної площини (112) при збільшенні вмісту германію.

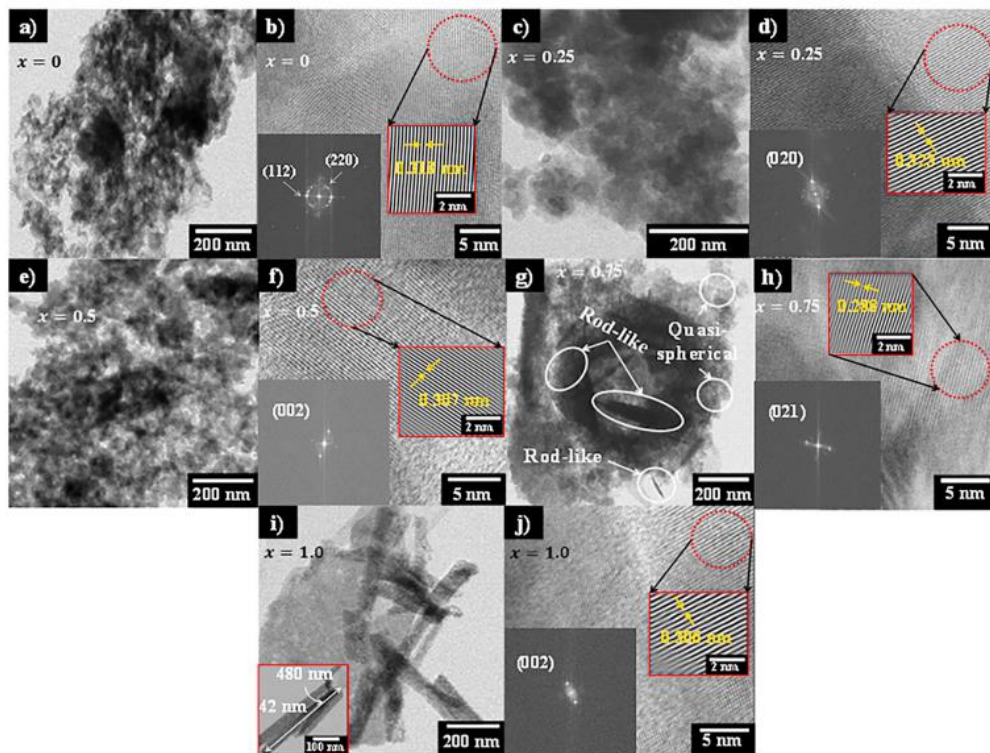


Рисунок 1.50 – ПЕМ зображення наноматеріалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ при різному вмісті Ge: 0 (а), 0,25 (с), 0,50 (е), 0,75 (г), 1,0 (і). Високороздільні зображення ПЕМ CZTGS при різному вмісті Ge: 0 (b), 0,25 (d), 0,50 (f), 0,75 (h), 1,0 (j). На вставках b, d, f, h, j показано результати перетворення Фур'є для відповідних кристалографічних площин.

Для ідентифікації складу плівок також використано метод раманівського розсіювання (рис. 1.51).

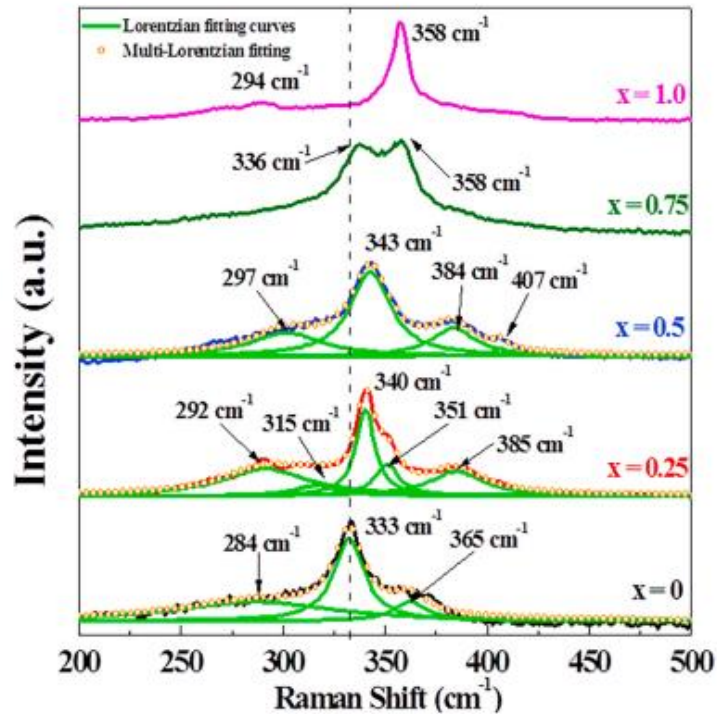


Рисунок 1.51 – Раманівські спектри від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ при різному вмісті Ge

Встановлено, що раманівський спектр нелегованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($x = 0$) характеризується наявністю доміантного піку при частоті 333 cm^{-1} і додаткового піку при 365 cm^{-1} , які ідентифікуються як моди симетрії A1 і E відповідно чистого кестериту [92]. У випадку наночастинок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ з $x = 0,25$ і $0,5$ основний пік кестериту (A1) зміщений до більш високої частоти від 333 cm^{-1} до 343 cm^{-1} , що пов'язано зі зміною характеру коливань кристалічної ґратки після включення Ge в структуру $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [93]. Крім того, виявлено, що на спектрах з'являються інші піки малої інтенсивності при частотах $292/297 \text{ cm}^{-1}$ (A2), 315 cm^{-1} (B1; $x = 0,25$), 385 cm^{-1} (B (TO)) і 407 cm^{-1} (E режим), які пов'язані з ромбичною фазою $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ [94]. У випадку наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ з $x = 0,25$ можна спостерігати невеликий за

інтенсивністю максимум при частоті 351 cm^{-1} , що пов'язаний з коливальним режимом сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [95]. Отже, спектри раманівського розсіювання наночастинок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ з $x = 0,25$ та $0,5$ демонструють комбінацію спектральних ознак, які відповідають як кестеритній фазі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, так і ромбічному $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$. Спектр сполуки з $x = 0,75$ має два добре розділених піки з центром при частотах 336 і 358 cm^{-1} , які приписуються моді симетрії A1 кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і ромбічної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ відповідно. Нарешті, для чистої сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ($x = 1,0$) основні піки розташовані при частотах 294 і 358 cm^{-1} , які відповідають ромбічній структурі $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ [96]. Крім того, спостерігається асиметрична форма та більша півширина (FWHM) раманівських піків для легованих Ge сполук у порівнянні з чистими $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, що пов'язано зі збільшенням катіонного безладу у зразках [97].

Авторами встановлено, що ширина забороненої зони наноматеріалу збільшувалась від $1,37 \text{ eV}$ до $1,96 \text{ eV}$ зі збільшенням вмісту германію (рис. 1.51). Плівки, нанесені із суміші $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ мали *p*-тип провідності, а збільшення рівня легування Ge приводило до збільшення концентрації носіїв заряду в них (таблиця 1.2). Електричні властивості свідчать про те, що відносно низький рівень включення Ge в сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ може бути корисним для застосування таких плівок як поглинальних шарів SE.

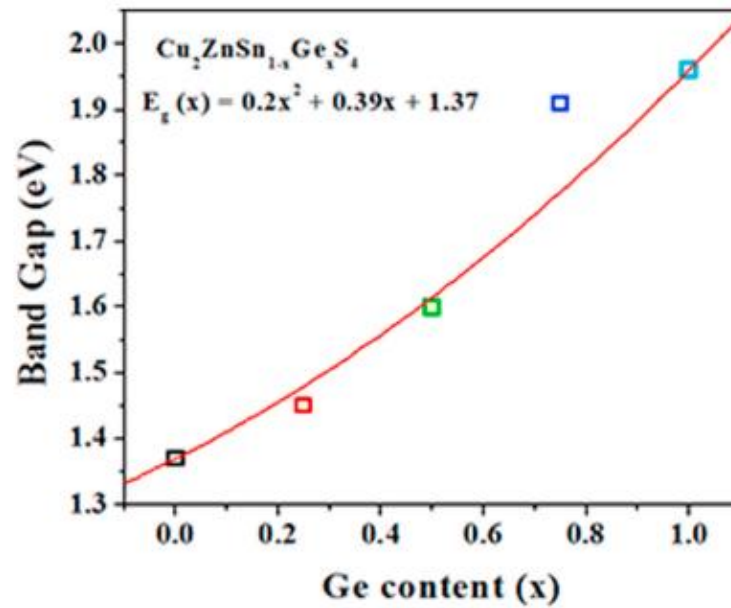


Рисунок 1.52 – Залежність ширини забороненої зони, E_g , нанокристалічного $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ від рівня легування германієм. Суцільна лінія представляє результат апроксимації експериментальних результатів при коефіцієнті $b = 0,2 \pm 0,01$ еВ.

Таблиця 1.2 – Електричні властивості плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$, визначені за допомогою метода Хола

Зразок	Концентрації носіїв заряду (см^{-3})	Питомий опір (Ом/см)	Провідність (См)	Рухливість носіїв заряду ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$)
$x = 0$	2,36	5,09	1,97	25,40
$x = 0,25$	2,23	2,89	3,46	20,70
$x = 0,50$	1,44	1,43	6,98	1,540
$x = 0,75$	1,80	4,48	2,23	10,20
$x = 1,0$	8,15	4,88	2,05	0,15

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу наночастинок ZnO:Al (In), Cu₂ZnSnS₄:Mg (Ge) та створення чорнил на їх основі

Синтез наночастинок неорганічних матеріалів з однаковими формою, розмірами та хімічним складом є складним технологічним завданням. Перспективним та достатньо дешевим способом синтезу наноматеріалів напівпровідникових сполук, для подальшого виготовлення на основі їх суспензії в різних розчинниках наночорнил, є поліольно-колоїдний метод. Цей метод дозволяє створювати наночастинки нелегованих і легованих домішками матеріалів із наперед заданими характеристиками. В процесі поліольного синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило, солей металів та сірки чи селену, в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах) в інертній атмосфері. При подальшому нагріванні такої реакційної суміші до більш високих температур, відбуваються процеси зародкоутворення і подальшого рісту наночастинок стабілізованих поверхнево-активними речовинами (ПАР). Для формування наночорнил на основі суспензій синтезованих колоїдальних частинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 150 °C), такі як дисцильована вода, гексан, ацетон тощо. Це дає можливість наносити чорнила на основі наноматеріалів на різні типи поверхонь, включаючи гнучкі, а сам процес одержання плівок зробити енергоощадним. При створенні наночорнил для контролю таких важливих їх реологічних характеристик як в'язкість, густина та поверхневий натяг, перспективним є введення у розчин високомолекулярних сполук (наприклад, ПВП).

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

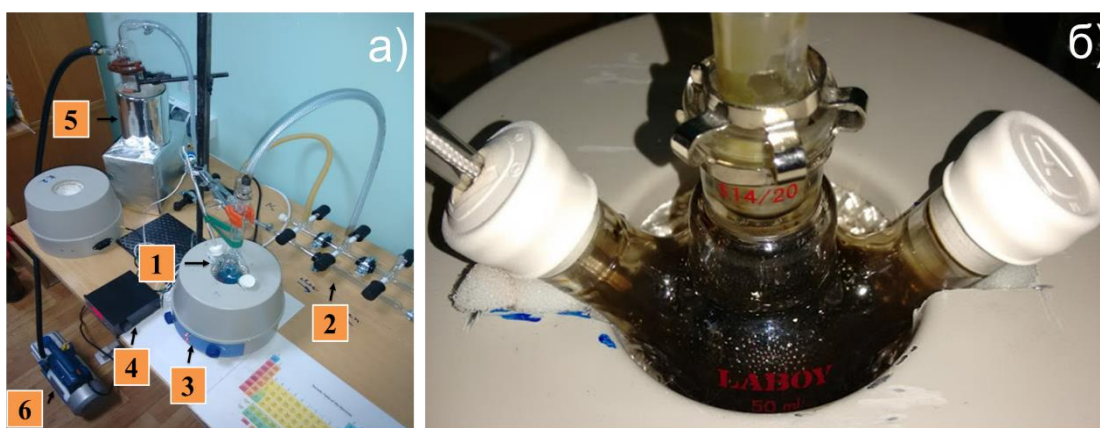


Рисунок 2.1 – Вигляд установки для поліольно-колоїдного синтезу наночастинок сполук $ZnO:Al(In)$, $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$, $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ (а). Вона складається з реакційної колби (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Д'юара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи (б) з синтезованими частинками

В свою чергу реакційна система, що використовується для синтезу наночастинок, складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників і ПАР. В залежності від типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, етанол, вода, ізопропанол тощо) та неполярних (толуол, гексан, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення наночастинок шляхом центрифугування від розчинників веде до утворення матеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Таким чином, цикл

поліольно-колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту наночастинок та процесу очищення їх суспензії від прекурсорів.

Даний етап проєкту передбачає синтез наночастинок оксидних і кестеритних матеріалів легованих домішками. Відомо, що легування ZnO такими домішками як Al, In чи Ga покращує його оптичні та електричні характеристики. Це, зокрема, приводить до збільшення ширини забороненої зони оксиду та збільшення його електропровідності в порівнянні із нелегованим матеріалом. Як показано в літогляді, найчастіше для легування оксиду цинку використовують такі елементи як Al, In. Тому саме вони були вибрані для легування наночастинок ZnO.

Наночастинки ZnO леговані Al (In) були одержані методом поліольного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь (EG). Наважки солей $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та $Al(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ загальною кількістю речовини 0,01 моль з мольною часткою солі алюмінію (індію) 1,2,3,5,7 та 10 % помішали у двогорлу колбу на 50 мл та заливали 10 мл EG. В центральний отвір помішали зворотний холодильник, а в боковий терморпару з'єднану з терморегулятором колбонагрівача.

Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 160 °C суміш витримували 60 хв. При синтезі в результаті реакції розкладу утворюється наноструктурний ZnO:Al(In).

У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (EG) за допомогою центрифугування. Залишки EG відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні та витримці в ультразвуковій бані з наступним центрифугуванням. Відмиті зразки ZnO:Al(In) сушили при температурі 60 °C упродовж 24 год.

Для одержання чорнила для друку плівок відмиті наночастинки розчиняли в етанолі, таким чином щоб концентрація синтезованого матеріалу в розчині була 0,15 М.

Наночастинки NiO були одержані методом золь-гель синтезу у водному розчині. Для цього наважку солі $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 2,85 г (0,015 моль) розчиняли в 120 мл дистильованої води. Окремо готували розчин NaOH (1,80 г) в 40 мл дистильованої води. Краплями при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці до розчину солі додавали розчин натрій гідроксиду перемішуючи 10 хв. Відмивання одержаного гелю проводили дистильованою водою методом декантації 3 рази, потім відділяли одержаний осад за допомогою центрифугування. Для одержання наночастинок NiO відмитий гель прожарювали в муфельній печі протягом 1 год. при температурах 300, 350, 400, 450, 500, 550 °C. Для одержання тонких плівок NiO диспергували одержаний гель в 10 мл етанолу (96 %) та наносили тонкий шар матеріалу на скляні підкладки методом 3D друку. Отримані таким чином плівки, сушили при температурі 60 °C 6 год. та відпалювали в муфельній печі при тих же температурах, що і наночастинки NiO.

Введення таких атомів як Cd, Mg, які заміщують Zn у вузлах кристалічної ґратки, або Ge, який заміщує Sn, дозволяє покращити електронні властивості кестеритів в порівнянні з нелегованими матеріалами. При концентраціях домішкових атомів більших 1% відбувається утворенні твердих розчинів сполук в результаті чого змінюється ширина забороненої зони матеріалу.

Нещодавно точкові дефекти Zn_{Sn} були визнані, як особливо шкідливі внаслідок суттєвого зменшення U_{OC} SE на основі кестеритів. Було встановлено, що ці антиструктурні дефекти не лише дають глибокі донорні стани у забороненій зоні матеріалу, але й утворюють дефектні комплекси з дефектами Cu_{Zn} , що мають високу концентрацію. Складний кастерний дефект, що утворюється $[\text{2Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}]$, вважається джерелом станів на хвостах дозволених зон, які скорочують заборонену зону матеріалу і, як наслідок, U_{OC} . Одним зі шляхів подолання цієї проблеми може бути часткова заміна атомів Sn на Ge у сполуці. Попередні дослідження показали, що введення Ge у кестеритні сполуки дозволяє легше утворювати крупнозернисті абсорбуючі шари та зменшує втрати

енергії на рекомбінацію зарядоносіїв у СЕ. Окрім цього такий підхід може допомогти уникнути утворення ряду згубних для ККД СЕ дефектів, наприклад, високої концентрації структурних дефектів Zn_{Sn} . Саме тому Ge був вибраний нами для легування наночастинок сполуки Cu_2ZnSnS_4 .

Наночастинки $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ були одержані методом поліольного синтезу в реакційному середовищі триетиленгліколю (TEG). Суміш солей 0,103 г (0,6 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,231 (1,05 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 0,047 г (0,45 ммоль) GeO_2 , 0,142 г (1,8 ммоль) Se та 18 мл TEG поміщали в тригорлу колбу на 50 мл та нагрівали за допомогою електричного колбонагрівача з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури $120\text{ }^\circ\text{C}$ з колби відкачували повітря та напускали інертний газ аргон. Суміш витримували 30 хв. При даній температурі для розчинення солей та швидко нагрівали до температури синтезу. У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (TEG) за допомогою центрифугування. Залишки TEG відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинки твердих розчинів $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ сушили при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 12 год.

Недавно було встановлено, що заміна Zn на Mg у кестеритних сполуках є більш вигідною порівняно з іншими елементами, які використовуються для легування цього матеріалу. По-перше, на відміну від іонів Na, K та Sb, іони Mg^{2+} займають саме місця Zn^{2+} у гратці матеріалу, оскільки їх радіуси дуже подібні. По-друге, таке заміщення компенсує антиструктурні дефекти Cu_{Zn} та/або Zn_{Cu} , які зменшують ефективність СЕ на основі кестеритів. По-третє, введення магнію дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу (за аналогією до зміни вмісту сірки S та селену Se) тонко підлаштовуючи її до максимуму Шоклі-Квайзера СЕ. Крім того, введення Mg в шар кестеритів має унікальні переваги завдяки низькій ціні, високим запасам і екологічності цього елемента. Магній є навіть більш поширеним, ніж Zn, менш дорогим, ніж Ge та екологічно чистим

порівняно з Cd та Se. Нарешті, можна виключити утворення деяких можливих домішкових фаз під час процесу синтезу матеріалу або зменшити їх кількість. Наприклад, бінарна фаза ZnS стабільно утворюється при синтезі кестеритної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, але бінарна фаза MgS при цьому є нестабільною. Окрім цього, часткове заміщення Mg на Zn, при невеликій концентрації, у сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ покращує розміри зерен та електричні властивості плівок. Ці переваги роблять заміну Zn на Mg ефективним підходом до покращення властивостей і регулювання ширини забороненої зони кестеритних матеріалів. Саме тому ми використали магній для легування наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ були синтезовані нами методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Як середовище для синтезу наночастинок використаний діетиленгліколь (DEG).

Суміш солей 0.128 г (1,0 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (1,0–0,4 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (0–0,3 ммоль) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,113 г (0,5 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,250 г PVP та 10 мл DEG поміщали в тригорлу колбу та нагрівали до температури 140 °C за допомогою колонагрівача з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення відповідної температури суміш витримували 60 хв. до повного розчинення солей. Потім додавали розчин 0.152 г (2 ммоль) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в 5 мл DEG. Після цього починали продувку Ar. Реакційну суміш нагрівали до температури 210 °C та витримували 15 хв. Утворену суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (DEG та PVP) за допомогою центрифугування (5000 об/хв.) Далі відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті зразки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ сушили при температурі 60 °C упродовж 12 год.

Для створення чорнил диспергування наночастинок твердих розчинів кестеритів проводиться в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон (ПВП). Відомо що гліколі (двоатомні спирти) це клас органічних сполук, що містять в молекулі дві гідроксильні групи. Вони мають

високу в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння, добре розчиняються у воді і органічних розчинниках (спиртах, кетонах, кислотах і амінах). Вони є низькотоксичними, якщо не потрапляють в організм. Полівінілпіролідон або повідон - водорозчинний полімер, складений з мономерних одиниць N-вінілпіролідону, здатний активно зв'язувати токсини, що утворюються в організмі, або надходять ззовні, тому використовується в фармакології для лікування отруєнь різного походження. Зміна концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що використовуються для одержання плівок.

Нанесення чорнил оксидних і кестеритних матеріалів на підкладки, включаючи гнучкі, проходиться методами 2 і 3D друку та спрею друку (розпиленням колоїдної суспензії наночастинок). Метод розпилення як і 2D, 3D друк це проста, економічна, безвакуумна технологія, яка використовується для одержання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції при відносно низьких температурах. Цей метод має беззаперечні переваги під час осадження плівок завдяки своїй дешевизні та простоті обладнання, великій швидкості нанесення шарів, можливості одержання шарів контрольованої товщини на підкладках великої площі.

2.2 Нанесення плівок кестеритів методом спрею-піролізу

У ряді випадків плівки оксидних і кестеритних матеріалів були отримані з початкових прекурсорів за допомогою лабораторної установки для нанесення плівок методом пульсуючого спрею-піролізу.

Зображення лабораторної установки, яка була використана, представлена на рис. 2.2. Вона складається з розпилювального пістолету з резервуаром для розміщення початкового прекурсорів (1), сопла (2) для його диспергування, мікроконтролерного блоку (3), який дає можливість контролювати процес розпилення, а саме задавати кількість циклів, час розпилення та пауз між цими

циклами. До пістолету підключено компресор з регулятором тиску (4), що створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсору до поверхні нагрітої підкладки. Як правило, для перенесення крапель прекурсору використовувався аргон.

Між пістолетом та компресором встановлений електромагнітний клапан (5), в якому режими відкриття/закриття контролюються за допомогою мікроконтролерного блоку (3). Нагрів підкладки до встановлених температур здійснювався за допомогою лабораторної плитки з керамічним покриттям, при цьому температура підкладки реєструвалася за допомогою вбудованої в плитку термопари.

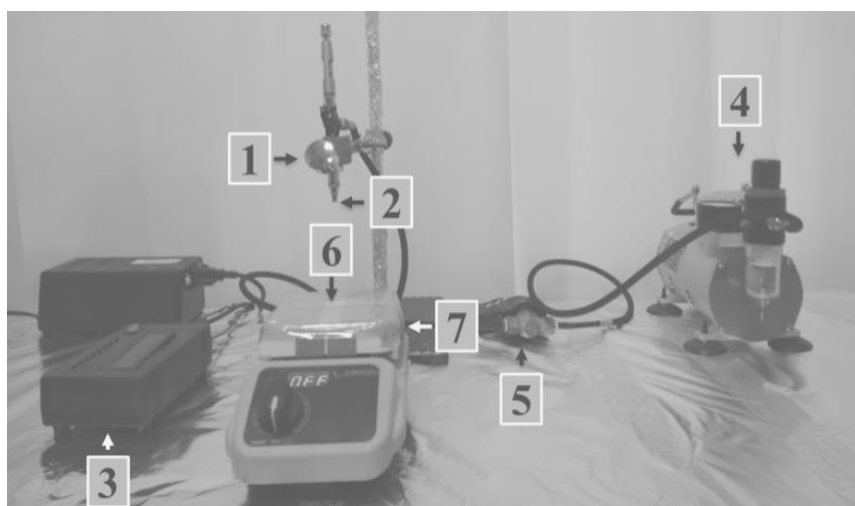


Рисунок 2.2 – Експериментальна установка для нанесення плівок методом пульсуючого спрею-піролізу: 1 – розпилювальний пістолет з резервуаром для початкового прекурсору, 2 – сопло, 3 – мікроконтролерний блок, 4 – компресор, 5 – електромагнітний клапан, 6 – підкладка, 7 – плитка для розігріву підкладки

Для нанесення плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ на першому етапі готували молекулярні розчини прекурсорів. Нами були виготовлені водні розчини наступних речовин: CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MgCl_2 , SnCl_2 та $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ з молярною концентрацією 0,5 моль/л. Для їх створення використані такі хімічні реактиви:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ чистоти х.ч та ч.д.а. У процесі приготування розчину SnCl_2 до нього додавали невелику кількість концентрованої хлороводневої кислоти для запобігання процесу гідролізу. На другому етапі проводили змішування виготовлених розчинів. Дану процедуру проводили з використанням магнітної мішалки в скляному стакані на 50 мл з перемішуванням тefлоновим стрижнем. До розчину тіосечовини обережно додавали розчини солей у стехіометричних кількостях $\text{Cu}:\text{Zn}(\text{Mg}):\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ використовуючи градуйовані піпетки. В результаті одержували прозорі молекулярні розчини з різним відношенням концентрацій $\text{Zn} : \text{Mg}$.

Розпилення розчинів прекурсорів проводилось на неорієнтованій скляній підкладці розміром $(25 \times 25 \times 1)$ мм³, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні за допомогою етилового та ізопропилового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв. Відстань між соплом розпилювача та поверхнею підкладки визначалася експериментально та становила 10 см. Для транспортування диспергованих частинок прекурсорів до підкладки нагрітої до 350 °С використовувався потік аргону з тиском 0,2 МПа. Слід відмітити, що для формування плівки без перенасичення прекурсорів біля поверхні нагрітої підкладки розпилення проводилося циклічно. Плівки наносилися при швидкості розпилення 3 мл/хв, часі розпилення – 3 с та паузах між циклами – 10 с. В результаті одержали однорідні плівки твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, де $1 \leq x \leq 0$, зі структурою кестериту.

2.3 Дослідження морфології, хімічного складу та стехіометрії наночастинок і плівок CuO , NiO , $\text{ZnO}:\text{Al}$ (In), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4:\text{Mg}$ (Ge)

Морфологічні властивості синтезованих наноматеріалів були досліджені за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125, сканувального електронного мікроскопу Tescan, модель Vega, атомно-силового мікроскопу Bruker, модель ICON у

напівконтактному режимі. Дослідження хімічного складу наночастинок проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B. Він оснащений енергодисперсійним рентгенівським спектрометром AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc). Визначення хімічної концентрації матеріалу при цьому проводилися не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної нами використовувалося наступне співвідношення [98]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалися відношення $C_{Cu/(Zn+Sn)}$, $C_{Zn/Sn}$, $C_{Sn/S}$.

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження наночастинок та плівок CuO, NiO, ZnO:Al (In), Cu₂ZnSnS₄:Mg (Ge) були проведені на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних режимах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання дифрактограм проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80°, де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського випромінювання за Брегом-Брентано. Одержані криві нормувалися у випадку дослідження наночастинок і плівок з кестеритною структурою – на інтенсивність піку (112), ZnO з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002), кубічної

фази NiO – на інтенсивність піку (200), CuO моноклінної фази - на інтенсивність піку (11-1). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносної інтенсивності від досліджуваних зразків та еталона (JCPDS, ZnO – № 01-089-1397, NiO – № 00-047-1049, CuO – №00-048-1548, Cu₂ZnSnS₄ – № 01-075-4122, за методикою описаною у [99].

Якість текстури зразків оцінювалась за методом Харріса [100,101]. Полюсна густина при цьому визначалась з використанням наступного співвідношення:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.2)$$

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

N – кількість ліній, присутніх на дифрактограмі.

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) - індекси Міллера. Ці кути розраховувався для тетрагональної та орторомбічної ґраток за виразами, наведеними у [101]. Вісь текстури має такі індекси Міллера, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор був визначений за допомогою наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.3)$$

Як еталон нетекстурованого зразка використовувалися довідникові данні.

Розрахунок сталих ґратки a , c тетрагональної та a , b , c орторомбічної фаз проводився за положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній сполук

на дифрактограмах. Для тетрагональної фази сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{:Mg(Ge)}$, він здійснювався з використанням наступних співвідношень [101]:

$$a_{\text{CZTS}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad c_{\text{CZTS}} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.4)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання; h, k, l – індекси Міллера; θ – кут дифракції.

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази ZnO та a кубічної фази NiO проводився за положенню $K_{\alpha 1}$ 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 вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$;

для моноклінної фази CuO

$$\frac{2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \quad (2.8)$$

де $\beta = 99^{\circ}506'$ (JCPDS 048-1548).

Для відбивання від кристалографічної площини (002) це співвідношення суттєво спрощується що дозволяє знайти сталу c ґратки оксиду міді.

$$c = \frac{l\lambda}{2 \sin \beta \sin \theta} \quad (2.9)$$

Аналогічно за відбиванням (020) знайдемо сталу b :

$$b = \frac{k\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.10)$$

Сталу ґратки a розрахуємо за відбиванням (200) з використанням співвідношення:

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin \beta \sin \theta} \quad (2.11)$$

Додатково у випадку дослідження сполуки CuO для визначення періодів ґратки використано програму UnitCell [102].

При дослідженні наночастинок та плівок напівпровідникових сполук значення сталих ґратки уточнювалося з використанням метода Нельсона – Рілі у відповідності з методикою викладеною у [101]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2\cos^2\theta(1/\sin(\theta)+1/\theta)$.

2.5 Методики вивчення субструктури наночастинок і плівок оксидних і кестеритних сполук

Рентгендифрактометричний метод був також використаний нами для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) L і рівня мікродеформацій 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 Гауса та Коші [103]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР і мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла-Вільямсона, оскільки ці параметри різним чином залежать від кута дифракції рентгенівських променів. 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 отриманих 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 дозволяє визначити рівень мікродеформацій у зразках [103].

Таким чином, задача дослідження субструктури наночастинок оксидів і кестеритів зводилася до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера.

У випадку дослідження наноматеріалів з ґраткою де відбивання від систем паралельних кристалографічних площин були відсутні середній розмір (L) ОКР та рівень мікродеформацій (ε) в одержаних зразках були розраховані за фізичним уширенням найбільш інтенсивних дифракційних піків за формулами [104]:

$$L = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}, \quad (2.12)$$

β – значення фізичного розширення відповідного дифракційного максимуму.

У цьому випадку вважається, що повне уширення дифракційного піку обумовлено або малістю розмірів ОКР або присутністю у зразках мікронапружень.

Згідно з [105], за величиною мікрореформації і середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у матеріалі.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена з використанням наступного виразу:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.13)$$

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

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

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.14)$$

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 (2.13), (2.14) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [106]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.15)$$

Таким чином, співвідношення (2.8) – (2.10) дозволяють зробити деяку 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 дифрактометру, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

2.6 Методики дослідження оптичних характеристик наночастинок і плівок

Оптичні дослідження наночастинок та плівок проводилися за допомогою спектрофотометру Lasany-722 у діапазоні довжини хвилі $\lambda = (300-1000)$ нм. Була використана двопробенева 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 [107].

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.16)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [108]

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

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.18)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [109]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2.19)$$

де A – деяка фізична константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі; $h\nu$ – енергія оптичних квантів; $n = 1/2$ для прямозонних матеріалів та $n = 2$ для непрямозонних матеріалів.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіків $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони прямозонного та непрямозонного матеріала.

2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів наночастинок та плівок

Дослідження раманівських спектрів зразків проводились з використанням мікроспектрометра RENISHAW inVia Reflex (рис. 2.3) при кімнатній температурі. Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося два твердотільних лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 532$ нм та $\lambda = 785$ нм і максимальною вихідною потужністю не менше 50 мВт. Спектрометр оснащений дифракційними решітками на 1200, 1800 та 2400 ліній. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий гелій. Спектр кожного зразка вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування

вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

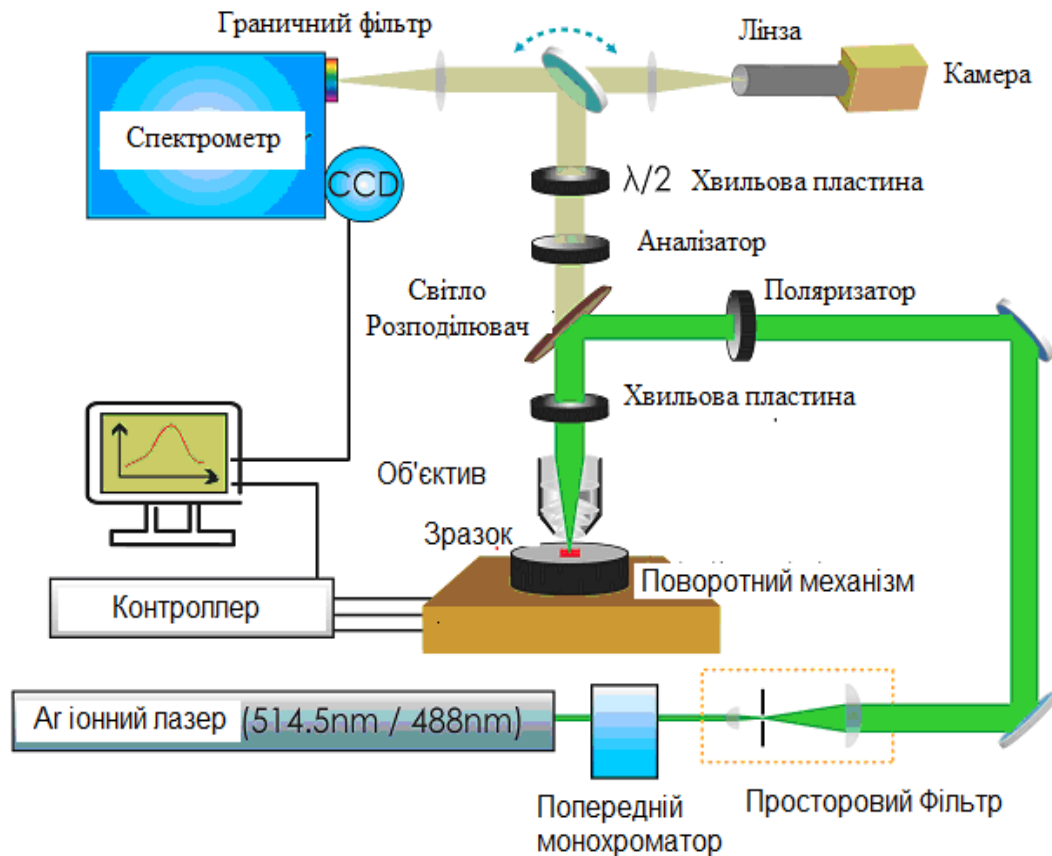


Рисунок 2.3 – Принципова схема мікроспектрометра RENISHAW inVia Reflex, що використовувався для вимірювання спектрів Раманівського розсіювання наночастинок та плівок

2.8 Методики дослідження спектрів поглинання та ФЛ наночастинок та плівок оксидів і кестеритів

Для дослідження спектрів поглинання і ФЛ наночастинок та плівок оксидних і кестеритних матеріалів використовувалась установка на базі світлосильного спектрофотометра з подвійним монохроматором СДЛ-1. Це дозволило забезпечити високу фоточутливість установки та проводити

вимірювання спектрів з високою роздільною здатністю. Блок-схема приладу приведена на рис. 2.6, де монохроматор СДЛ-1 позначений цифрою 9.

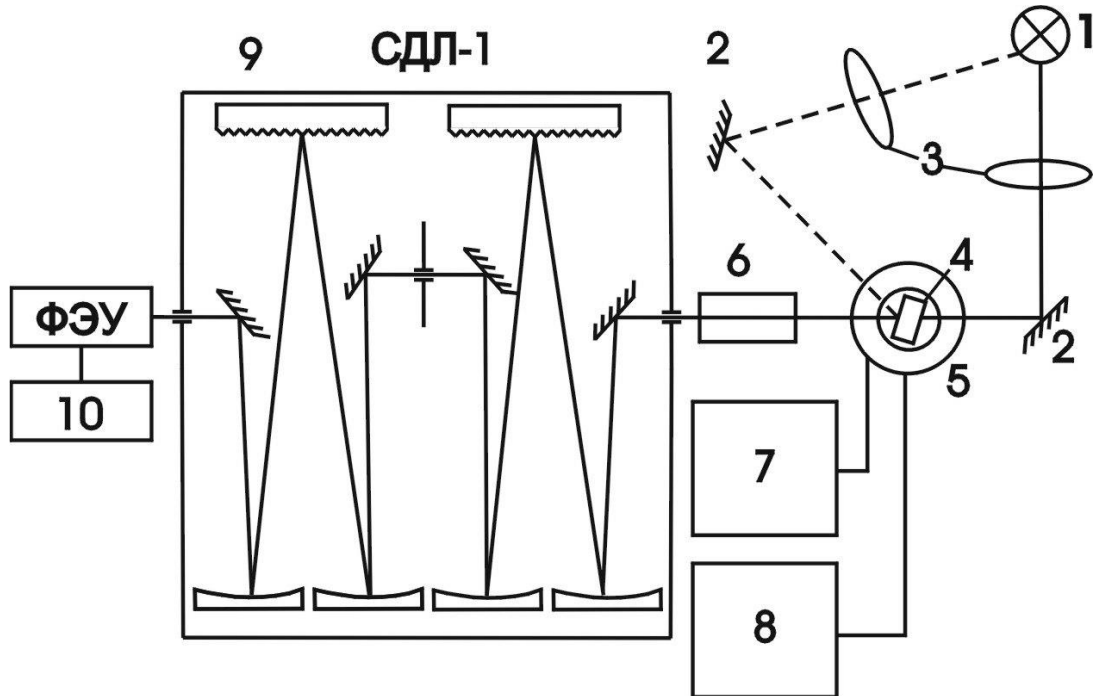


Рисунок 2.4 – Блок- схема установки для вимірювань спектрів ФЛ та поглинання на базі спектрофотометра СДЛ-1

Джерело світла 1 разом з конденсором 3 можуть займати різне положення: для вимірювання ФЛ показано пунктирною лінією, а для вимірювання спектрів пропускання чи поглинання – прямою лінією.

Для збудження ФЛ наночастинок та плівок оксидних і кестеритних матеріалів було використано ультрафіолетовий світлодіод CUD 7GF1B, максимум випромінювання якого становить 274 нм, світлодіоди з довжинами хвиль 395 нм, 620 нм, 850 нм, а також зелений лазер 532 нм. Світлова потужність випромінювання світлодіода 274 нм становить 16 мВт при $T = 25^{\circ}\text{C}$ та при розсіювальній потужності приблизно 950 мВт. Монтаж світлодіодів проводився на радіаторі для відводу тепла. Радіатор охолоджувався вентилятором. Такий монтаж з використанням радіатора і вентилятора забезпечував стабільну роботу світлодіодів.

Для вимірювання спектрів ФЛ при низьких температурах (4,5-70,0) К використовувався гелієвий кріостат 5, в шахту якого вставлявся зразок 4. Для встановлення і стабілізації температури використовувалась система стабілізації температури УТРЕКС 7, 8, яка давала змогу в області низьких температур (4,5-50,0) К стабілізувати температуру з точністю до 0,01 К.

Сигнал з фотоелектронного помножувача подавався на систему реєстрації 10, яка складається з підсилювача УПІ-1, АЦП. Сигнал з АЦП подавався на комп'ютер, де проводилась обробка інформації.

Вимірювання кінетики спектрів ФЛ при різних довжинах хвиль проводилось методом рахунку фотонів з використанням спектрометра LifeSpec2 from Edinburgh Instruments. В цьому випадку збудження проводилось імпульсним лазером із довжиною хвилі 405 нм, тривалість імпульсу була 60 пс. Слід відмітити, що вимірювання проводилось не при строго визначеній енергії, а з використання енергетичного вікна біля 5 меВ. Діаметр лазерного пучка становив близько 0,3 мм.

3 MORFOЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК ОКСИДНИХ ТА КЕСТЕРИТНИХ СПОЛУК ЛЕГОВАНИХ ДОМІШКАМИ

3.1 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок NiO

3.1.1 Хімічний склад наночастинок і плівок оксиду нікеля

Оксид нікелю NiO (бунзеніт) широкозонний напівпровідник *p*-типу провідності з шириною забороненої зони $E_g = (3,6-4,0)$ eВ, який у виді наночастинок і наноструктурованих плівок знаходить широке застосування в оптиці, оптоелектроніці, біомедицині, сенсоріці тощо [110–116]. Слід відзначити, що ця сполука має високу термодинамічну стабільність та унікальні оптичні, магнітні і хімічні властивості. NiO перспективний матеріал віконних шарів SE третього покоління, оскільки має *p*-тип провідності, в той час як більшість інших широкозонних напівпровідників мають *n*-тип провідності [111,112].

У цьому розділі наведені результати вивчення наночастинок NiO, одержаних золь-гель методом, та плівок надрукованих з використанням чорнил створених на основі суспензії таких наночастинок. Оскільки синтезовані наночастинок і плівки NiO містили залишкові органічні домішки досліджувався вплив відпалів на їх склад та структурні характеристики. Для цього проводився відпал зразків в атмосфері протягом години при температурі 300, 350, 400, 450, 500, 550 °C.

На рис. 3.1 наведені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок NiO, відпалених при різній температурі, та розподіл елементів за поверхнею відпаленого при 400 °C зразка. Як свідчать проведені дослідження, плівки були наноструктурованими, вони містили атоми нікелю та кисню, при цьому розподіл цих елементів за площею шарів був рівномірним (рис.3.1 (г)).

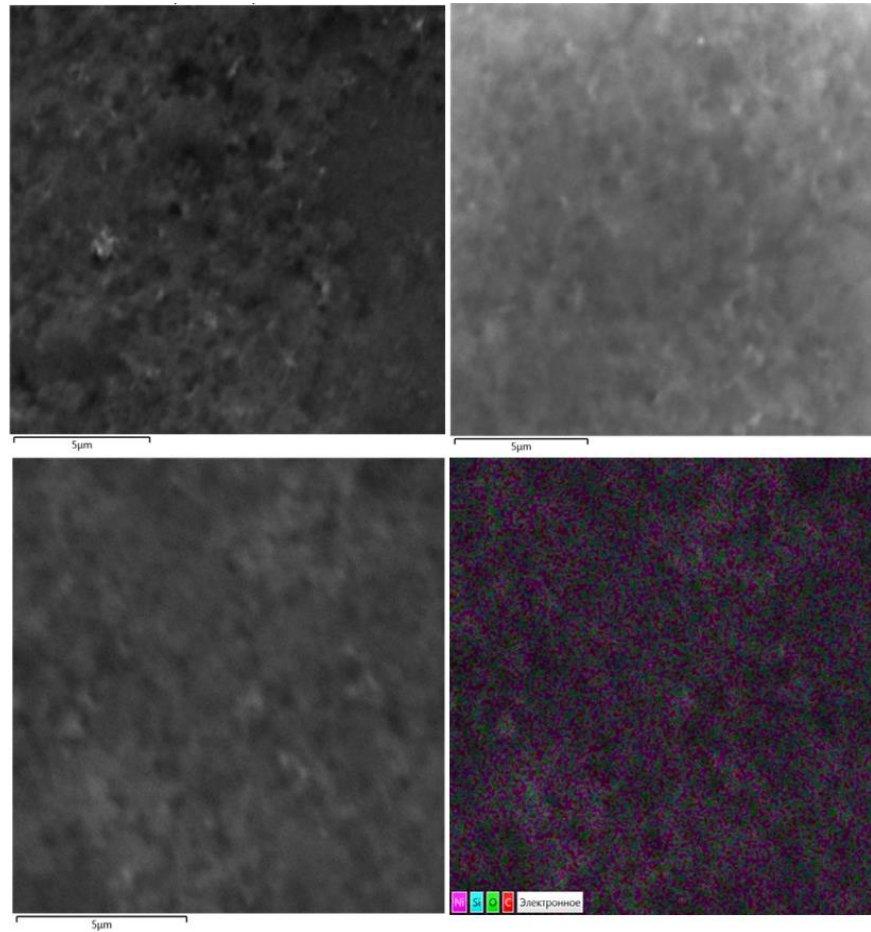


Рисунок 3.1 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок NiO відпалених при різній температурі T_a , °C: 300 (а), 350 (б), 400 (в) та розподіл елементів за поверхнею зразка відпаленого при 400 °C (г)

Крім основних складових матеріалу - нікелю і кисню, методом EDAX в плівках також фіксується вуглець (рис. 3.2). У ряді випадків оскільки нанесені шари були тонкими на спектрах спостерігаються піки від елементів Ca, Na, Si, що належать скляній підкладці (рис. 3.2). Для подальшого аналізу стехіометрії плівок NiO піки цих елементів не враховувалися. Окрім атомного вмісту складових елементів для шарів NiO розраховувалося відношення концентрацій нікелю і кисню $\gamma_1 = C_O/C_{Ni}$, $\gamma_2 = C_{Ni}/C_O$, які визначають відхилення складу матеріалу від стехіометричного.

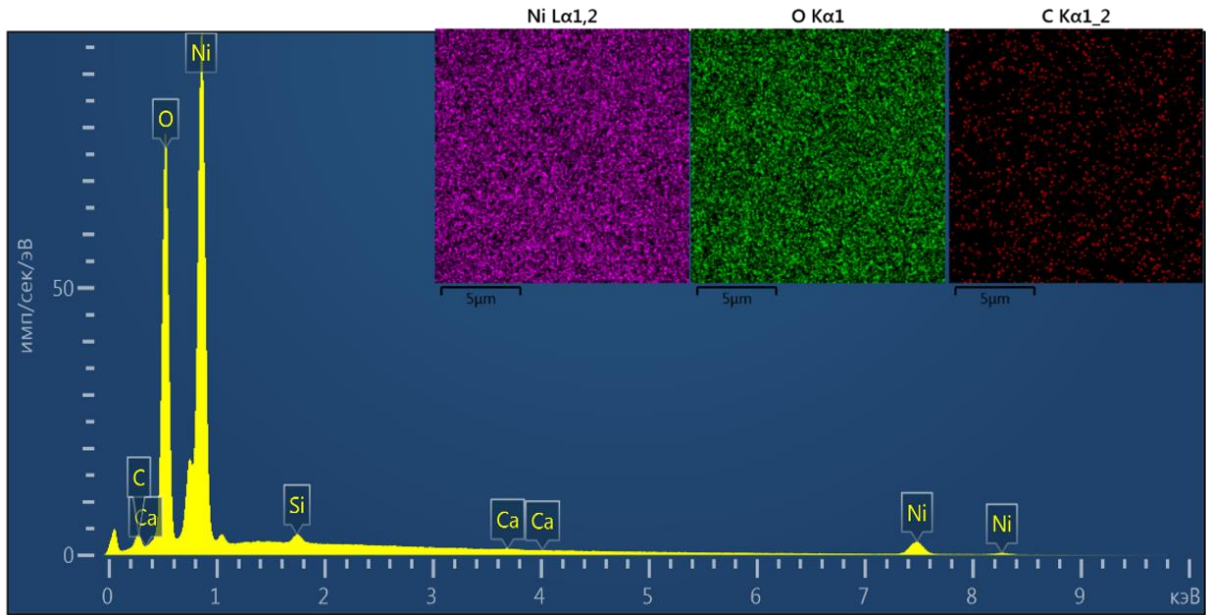


Рисунок 3.2 – Хімічний склад плівки NiO, відпаленої при температурі T_a , °C: 300 (а). На вставці карти розподілу елементів Ni (а), O (б), C (с) за поверхнею зразка

Результати визначення хімічного складу плівок наведені на рис. 3.3 Встановлено, що при збільшенні температури відпалу концентрація кисню в плівках стрімко зростає з $C_O = 52,28$ ат.% ($T_a = 300$ °C) до $C_O = 72,67$ ат.% ($T_a = 400$ °C), однак при $T_a = 450$ °C, вони вже містять деякий надлишок нікелю ($C_O = 49,33$). При подальшому збільшенні температури відпалу ($T_a > 450$ °C) стехіометрія матеріалу знову зміщується у сторону надлишку кисню і склад плівок практично стабілізується на рівні ($\gamma_1 = C_O/C_{Ni} = (1,32-1,29)$, $\gamma_2 = C_{Ni}/C_O = (0,76-0,78)$). Склад найближчий до стехіометрії має зразок відпалений при $T_a = 450$ °C ($\gamma = C_O/C_{Ni} = 0,97$). Таким чином, в плівках, за виключенням зразка відпаленого при 450 °C, спостерігався суттєвий надлишок кисню над нікелем. Згідно з літературними даними [117,118] це приводить до виникнення в матеріалі вакансій за підграткою Ni.

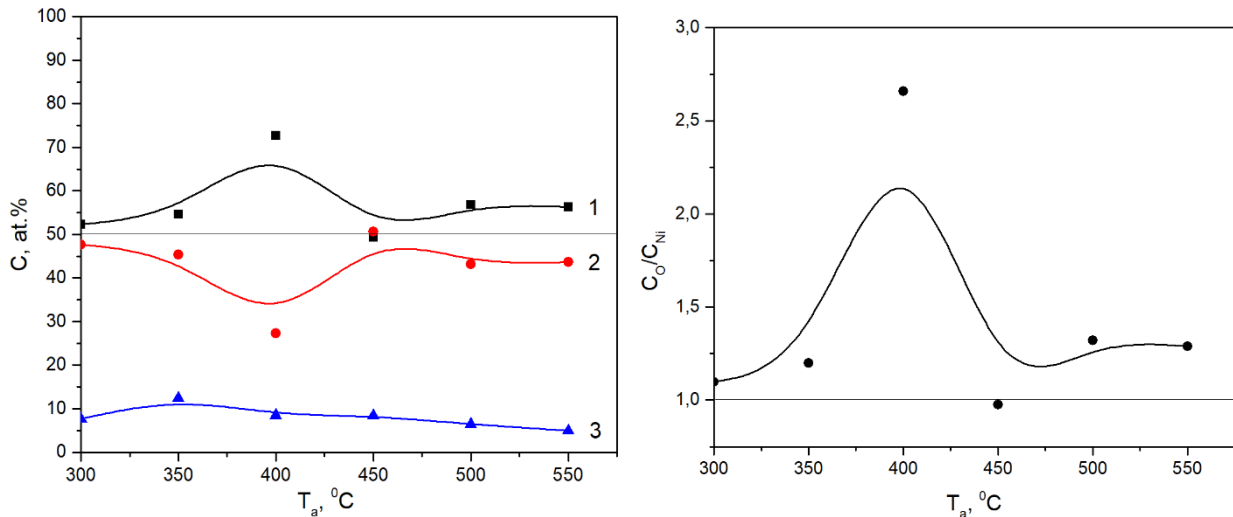


Рисунок 3.3 – Залежність хімічного складу плівок NiO від температури відпалу: атомні концентрації C_O (1), C_{Ni} (2), C_C (3) (а), відношення C_O/C_{Ni} (б)

Хімічний склад нанесених і відпалених за температури $T_a > 450$ °C плівок, добре корелює з даними роботи [119], автори якої відпалювали на повітрі наночастинки гідроксиду нікелю синтезовані як і нами золь-гель методом. Такі наночастинки при вказаних температурах відпалу мали наступний склад $\gamma_2 = C_{Ni}/C_O = (0,78 - 0,80)$. Низький вміст нікелю ($\gamma_2 = 0,20-0,65$) у частинках відпалених при менших температурах ($T_a < 450$ °C) автори пов'язують з тим, що при зародженні вони мають двофазну структуру і містять як оксид так і гідроксид нікелю (NiO, Ni(OH)₂), однак при відпалі β -фаза Ni(OH)₂ переходить у фазу NiO. Подібний перехід вивчено у роботі [120], де встановлено, що Ni(OH)₂ повністю перетворюється в NiO при нагріванні до 600 °C протягом 2 годин. Оскільки для виготовлення наших плівок використано гідроксид нікелю скоріше за все шари відпалені при низьких температурах також містили деяку кількість Ni(OH)₂, яка, однак, була меншою чутливості рентгенівського методу (<3-5% за масою [121]).

Слід відзначити, що всі вивчені плівки містили вуглець, який утворився в результаті розкладання органіки використаної при синтезі наночастинок та тієї, що входила у склад чорнил. При збільшенні температури відпалу концентрація

вуглецю у тонких шарах зменшувалася. Так якщо в плівках відпалених при 350 °С його вміст складав $C_C = 12,46$ ат.%, то після відпалу за температури 550 °С тільки 4,98 ат.%. Однак результати дослідження свідчать, що нам не вдалося повністю випалити весь вуглець, який попав у плівки з органіки, тому час їх відпалу в майбутніх роботах потрібно збільшувати.

Слід відзначити, що при відпалюванні адгезія плівок до скляної підкладки різко погіршувалася, що, очевидно, пов'язано з виникненням великих термічних деформацій у системі оскільки коефіцієнти лінійного розширення матеріалів суттєво різняться ($\alpha_{\text{скл}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{NiO}} = 13,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [122,123].

3.1.2 Дослідження складу зразків методом Рамана

Для підтвердження результатів вимірювання хімічного складу зразків, за допомогою мікроспектрометра RENISHAW inVia Reflex при кімнатній температурі були виміряні раманівські спектри від нанокристалів і плівок оксиду нікеля. Відповідні залежності наведені на рис. 3.4. Спектри від наночастинок містять один домінуючий пік на частоті 497 cm^{-1} , а також додатковий пік низької інтенсивності при 178 cm^{-1} (рис. 3.4 а). Як видно з рисунку, на низькочастотному крилі домінантного піку також спостерігається ще один компонент при частоті 449 cm^{-1} .

Спектри від плівок NiO (за винятком шарів, відпалених при 300 °С) були подібними до спостережуваних для нанокристалів. Проте положення максимуму домінантного піку на 500 cm^{-1} було дещо зміщено порівняно зі спектром, отриманим для нанокристалів (497 cm^{-1}). У той же час ми спостерігали слабкий пік при 178 cm^{-1} аналогічний тому, що виявлявся на спектрах від нанокристалів NiO. Слід зазначити, що низькочастотне крило домінантного піку також містило ще один пік при частоті 452 cm^{-1} .

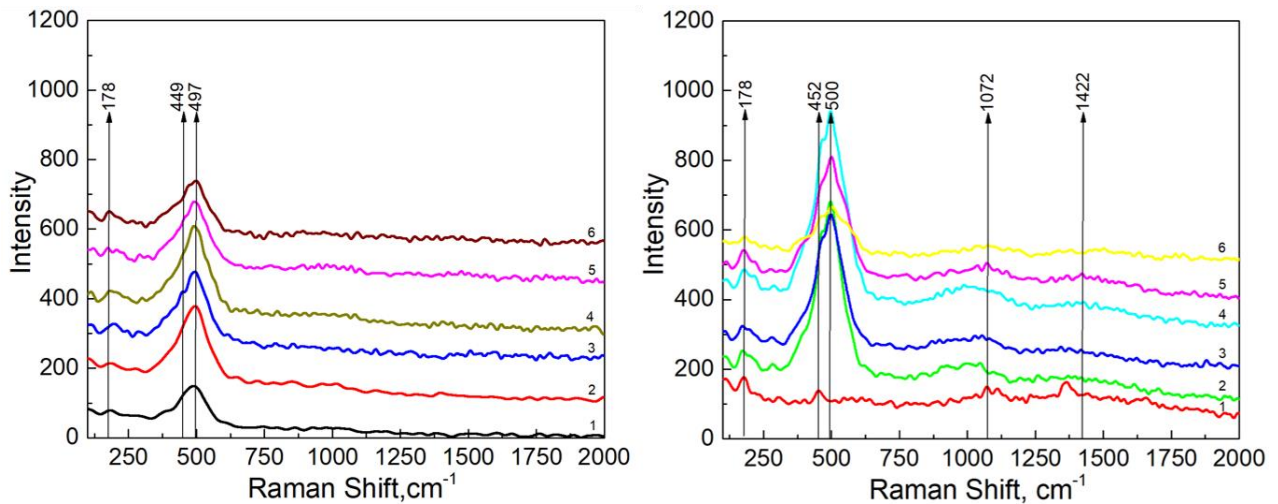


Рисунок 3.4 – Раманівські спектри від наночастинок (а) і плівок NiO (b) відпалених при різній температурі T_a , °C: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6)

Крім піків при 178 cm^{-1} і 500 cm^{-1} в спектрах відпалених плівок спостерігаються сильно розмиті смуги при 1072 cm^{-1} і 1422 cm^{-1} (останні тільки для плівок, відпалених при температурах (500-550 °C)).

Дослідження раманівських спектрів NiO було проведено рядом авторів [124-131]. Зокрема, цей метод використовувався для дослідження монокристалічних плівок NiO на підкладках MgO, нанесених за допомогою хімічних транспортних реакцій, та порошків нанокристалічних оксидів різного розміру, отриманих двома різними способами [124]. Було виявлено, що спектр об'ємного NiO зазвичай містить кілька піків. Деякі піки мають коливальне походження і відповідають однофононним модам TO ($\sim 410\text{ cm}^{-1}$) і LO ($\sim 570\text{ cm}^{-1}$), а також двофононним модам 2TO ($\sim 730\text{ cm}^{-1}$), TO + LO ($\sim 906\text{ cm}^{-1}$) і 2LO ($\sim 1090\text{ cm}^{-1}$). Найінтенсивніший пік при 1090 cm^{-1} був обумовлений бімагнонним розсіюванням, а пік при $\sim 2640\text{ cm}^{-1}$ — чотиримагнонним (4M) розсіюванням. Слід зазначити, що температура Ніеля для NiO складає $T_N = 250\text{ °C}$. Крім того, на спектрах всіх зразків була виявлена слабка смуга при $\sim 200\text{ cm}^{-1}$, яка була віднесена авторами до фононної моди межі зони. Автори спостерігали дві відмінності між спектрами від монокристалів і порошку NiO та спектрами,

виміряними в інших роботах: однофоновна смуга при $\sim (350-650) \text{ см}^{-1}$ розпадалася на дві частини, смуги TO і LO розташовані при $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ і $\sim 580 \text{ см}^{-1}$, крім цього з'явився новий пік на частоті $\sim 200 \text{ см}^{-1}$. Останній пік був пов'язаний з фононою модою межі зони. Спектри наночастинок NiO, відпалених при високих температурах ($T_a > 600 \text{ }^\circ\text{C}$), досліджувалися в [126]. Тут спостерігали п'ять піків при енергіях 51,0 меВ (411 см^{-1}), 66,7 меВ (538 см^{-1}), 91,0 меВ (734 см^{-1}), 112,0 меВ (903 см^{-1}), 137 меВ (1105 см^{-1}). Вони були пов'язані з поперечними оптичними (TO) фононами 1-го порядку, поздовжніми оптичними (LO) фононами 1-го порядку валентних зв'язків NiO, модами 2TO, TO + LO, 2LO та бімагнетонним збудженням (2M). Положення піків та їхня інтенсивність суттєво залежали від розміру нанокристалів та температури відпалу. На спектрах нанокристалів, відпалених при низьких температурах ($T_a = (400-500) \text{ }^\circ\text{C}$), спостерігався лише один пік LO при енергіях (61,1-62,8) меВ ($(493-507) \text{ см}^{-1}$). При більш низьких температурах відпалу ($T_a \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$) спектр відповідав гідроксиду нікелю Ni(OH)₂.

Автори [127] досліджували спектри плівок NiO, отриманих методом спреї піролізу на скляних підкладках при температурах 300 $^\circ\text{C}$, 350 $^\circ\text{C}$, 400 $^\circ\text{C}$ і 450 $^\circ\text{C}$, а потім відпалених при температурі 450 $^\circ\text{C}$ протягом 1 години. На спектрах спостерігалось чотири піки при частотах 474, 1069, 1573, 2430 см^{-1} , які автори пов'язали з фононими модами TO, 2LO валентних зв'язків NiO і двомагнетонним (2M) і чотиримагнетонним (2M) збудженням зв'язків $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{2+}$. Це, на думку авторів, свідчить про існування частинок NiO в антиферомагнетному стані при кімнатній температурі.

Піки, пов'язані з поздовжніми оптичними модами валентних зв'язків NiO при частотах 505 см^{-1} (LO) і 1058 см^{-1} (2LO), спостерігалися в порошках з лускатої структурою, синтезованих мікрохвильовим методом в [128].

За результатами викладеними в роботах [124–128], піки в раманівських спектрах досліджуваних зразків NiO можна ідентифікувати наступним чином. Усі піки в спектрах нанокристалів і плівок (крім відпалених при 300 $^\circ\text{C}$) належать

до кубічної фази NiO (бунсеніту). Домінувальний пік при (497–500) cm^{-1} обумовлений поздовжніми оптичними (LO) фононами 1-го порядку валентних зв'язків NiO, пік при 178 cm^{-1} заданими роботи [124] пов'язаний з фононою модою кордону зони. Зазвичай раманівське розсіювання першого порядку не спостерігається в парамагнітній фазі NiO зі структурою кам'яної солі. Проте, коли оксид антиферомагнітно впорядкований або багатий на дефекти, інтенсивність монофононного розсіювання значно зростає [129]. Таким чином, дані раманівських досліджень підтверджують результати хімічного аналізу досліджуваних плівок, які свідчать про наявність у матеріалі вакансій Ni.

Піки з малою інтенсивністю, що спостерігаються в спектрах плівок при частотах 1072 cm^{-1} і 1422 cm^{-1} , очевидно, зумовлені двофононою модою (2LO) і двомагнітною взаємодією (2M). Перегин що спостерігається на низькочастотному крилі домінантного піку (449 cm^{-1}) свідчить про наявність у матеріалі деякої кількості вихідної фази Ni(OH)₂, оскільки ця особливість присутня в спектрах відпаленої плівки при 300 °С.

3.1.3 Дифрактометричні дослідження наночастинок та плівок

На рис. 3.5 представлені дифрактограми від наночастинок і плівок NiO, відпалених при різних температурах. На дифрактограмах від досліджених зразків спостерігалися відбиття на кутах (37,05-37,35)°, (42,8-43,4)°, (62,45-63,1)°, (75,1-75,45)°, (78,9-79,55)°, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (111), (200), (220), (311) та (222) кубічної фази NiO. При цьому домінувальним для плівок за інтенсивністю був пік (111), а для наночастинок (200). Сторонні фази дифрактометрично в матеріалі не виявлялися, тобто їх концентрація не перевищувала виявної здатності методу.

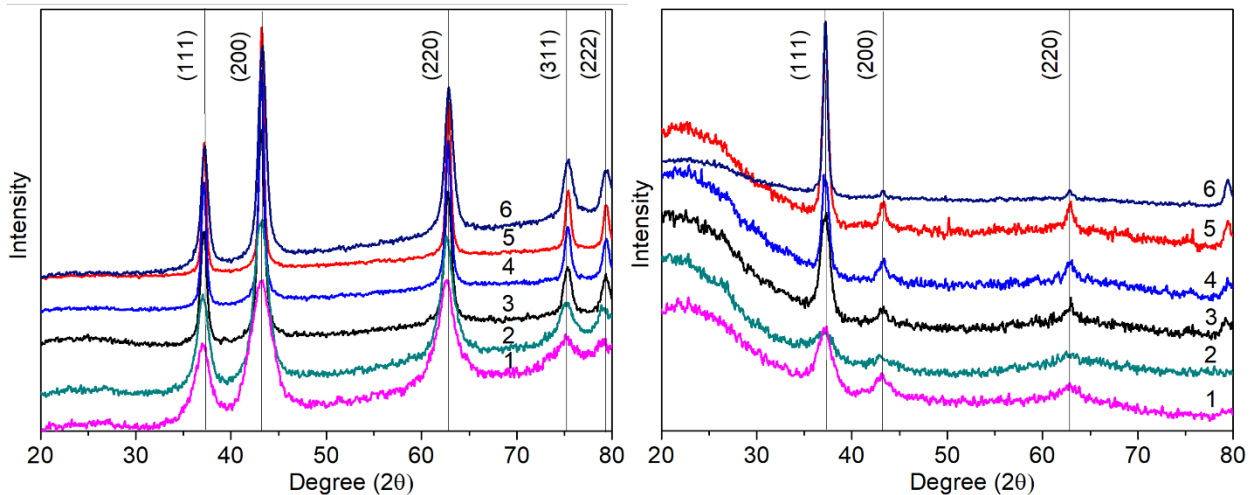


Рисунок 3.5 – Дифрактограми від наночастинок (а) та плівок (б) NiO відпалених при різній температурі T_a , °C: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6)

Розрахунки полюсної густини $P_{(hkl)}$ за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках NiO слабо виражену текстуру росту [111] (рис. 3.6 а). Подальший розрахунок орієнтаційного фактору дозволив встановити вплив відпалів на якість текстури. Відповідні залежності орієнтаційного фактору від температури відпалу зразків наведені на рис. 3.6 (б). Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є низькою та майже не покращується при збільшенні їх температури відпалу. Однак у плівці відпаленій при температурі $T_a = 550$ °C якість текстури суттєво покращується, хоча нічого подібного при відпалі наночастинок не спостерігається. На нашу думку, подібне явище обумовлено процесами рекристалізації у дослідженому шарі, що відбуваються при цих критичних температурах.

На рис. 3.7 та в таблиці 3.1 наведені результати визначення періоду ґратки наночастинок та плівок NiO методом Нельсона – Рілі. Відомо, що період кристалічної ґратки матеріалу є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни його стехіометрії, введення домішок, окислення та ін., саме тому прецизійне вимірювання цієї величини дає можливість вивчення цих процесів.

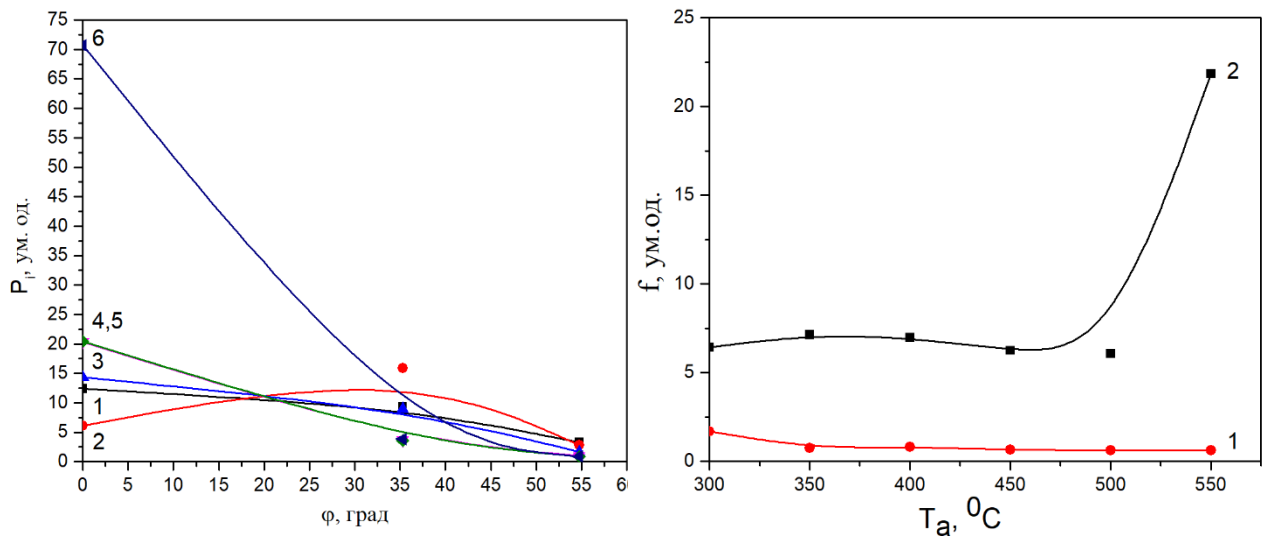


Рисунок 3.6 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини плівок NiO T_a , °C: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6) (а) та залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу НЧ (1) та плівок (2)

Як видно з таблиці, значення періоду ґратки оксиду нікелю змінювалося в інтервалі $a = (0,41717- 0,41954)$ нм для наночастинок та в інтервалі $a = (0,41717- 0,41954)$ для плівок. При цьому після стабілізації за температури $T_a = (400-450)$ °C період ґратки матеріалу для всіх зразків у подальшому монотонно зростав під час збільшення температури відпалу. Найбільш близький до стехіометричного період ґратки мали наночастинок відпалені при температурі $T_a = 500$ °C, та плівки відпалені при температурі $T_a = 550$ °C.

Нами також визначався об'єм елементарної комірки оксиду нікелю (таблиця 3.2). Виявилось, що для наночастинок він змінюється від $72,60 \cdot 10^{-3}$ до $73,84 \cdot 10^{-3}$ нм³ в той час як для плівок в більш широкому інтервалі $71,80 \cdot 10^{-3}$ - $75,19 \cdot 10^{-3}$ нм³. Тенденції зміни об'єму елементарної комірки зі зміною температури відпалу були аналогічними залежності $a - T_a$.

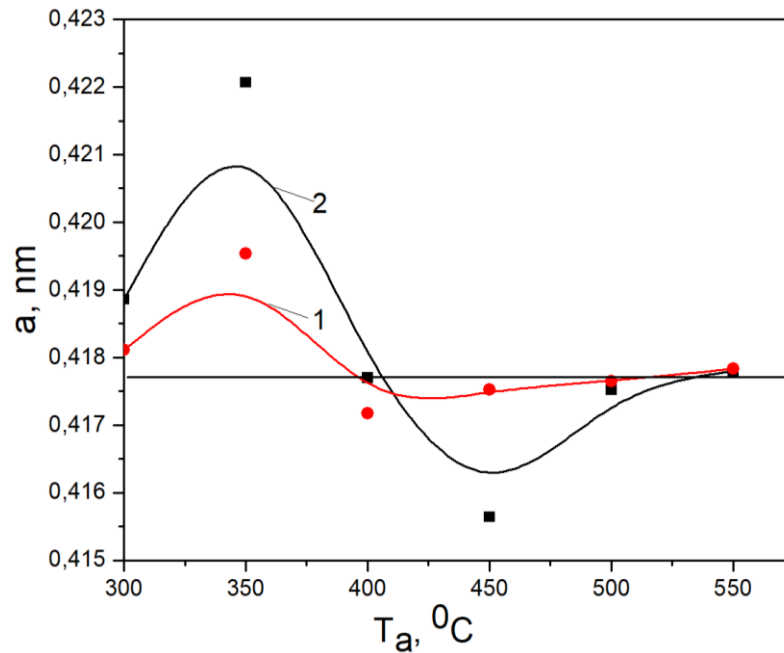


Рисунок 3.7 – Залежність сталої ґратки a НЧ (1) та плівок NiO (2), визначеної за методом Нельсона – Рілі, від температури відпалу. Горизонтальна лінія – довідникові дані [132].

Особливості субструктури наночастинок та плівок NiO на наш час досліджені слабо, однак вони можуть суттєво впливати на функціональні характеристики приладів створених на основі таких зразків. Відомо, що дислокації, які утворюють малокутові границі областей когерентного розсіювання (ОКР) та приводять до виникнення мікродеформації у наночастинках і плівках, можуть виступати як пастки чи глибокі рекомбінаційні центри для носіїв заряду, визначаючи електрофізичні характеристики матеріалу, зокрема час життя зарядоносіїв [130–131].

Це обумовлює актуальність дослідження субструктурних характеристик наночастинок та плівок NiO в залежності від умов їх синтезу, нанесення та відпалу. В результаті ці характеристики зразків будуть оптимізовані, внаслідок вибору технологічних параметрів при яких концентрація цих дефектів є мінімальною.

Таблиця 3.1 – Структурні і субструктурні характеристики наночастинок та плівок NiO визначені з використанням співвідношень (2,5, 2.12)

$T_a, ^\circ\text{C}$	$a, \text{нм}$	$V_{unit} \times 10^3, \text{нм}^3$	$L, \text{нм}$			$\varepsilon 10^3$		
			(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
Наночастинки								
300	0,41811	73,09	5,6	4,6	5,5	6,44	7,86	6,63
350	0,41954	73,84	7,2	5,4	6,9	5,04	6,67	5,23
400	0,41717	72,60	11,0	9,6	9,8	3,29	3,78	3,70
450	0,41752	72,78	11,7	11,2	11,2	3,11	3,24	3,24
500	0,41765	72,85	14,6	14,6	14,3	2,47	2,47	2,54
550	0,41783	72,95	18,2	18,1	17,3	1,98	2,00	2,09
Плівки NiO								
300	0,41886	73,49	6,6	7,8	6,0	5,49	4,66	6,01
350	0,42207	75,19	5,6	7,7	4,9	6,44	4,16	7,33
400	0,41770	72,88	8,2	10,6	12,0	4,41	3,42	3,01
450	0,41564	71,80	11,0	13,2	8,4	3,30	2,74	4,32
500	0,41752	72,78	11,6	12,7	13,6	3,12	2,45	2,66
550	0,41780	72,93	17,1	21,9	16,0	2,11	1,65	2,25
JCPDS	$a = 0,41771 \text{ нм}, V_{unit} = 72,88 \cdot 10^{-3}, \text{нм}^3$							

Для визначення розміру ОКР та рівня мікродеформацій в зразках нами вибрано рентгенівський метод. Відомо, що у фізичне уширення рентгенівських ліній, крім інструментальних ефектів, свій внесок вносять малі розміри ОКР (L), присутність мікродеформацій ($\varepsilon = \Delta d/d$) та такі структурні недосконалості кристалічної ґратки, як дефекти пакування. Звичайно у відомих дослідженнях вважається, що фізичне уширення дифракційних піків обумовлене або тільки дисперсністю ОКР або присутністю мікродеформацій, тоді для визначення L та ε використовується співвідношення Дебая-Шерера [101]. Для розділення цих

ефектів звичайно використовують класичний метод апроксимації Вілліамсона-Холла (рис.3/8) та ще більш точний метод, що базується на поданні рентгенівської лінії потрійною згорткою функцій [133,134]. Для визначення субструктурних характеристик наночастинок та плівок NiO нами були використані обидва ці методи. У цьому випадку для розрахунку L , ε були взяті відбиття від кристалографічних площин (111) та (222). Оскільки для плівок відпалених при низьких температурах відбиття від кристалографічних площин (222) не спостерігалися і метод Вілліамсона-Холла використати було неможливо, розрахунок характеристик субструктури зразків проведено також за допомогою співвідношень Дебая-Шерера. Для визначення форми ОКР розрахунок цих величин проведено за відбиваннями (111), (200) та (220).

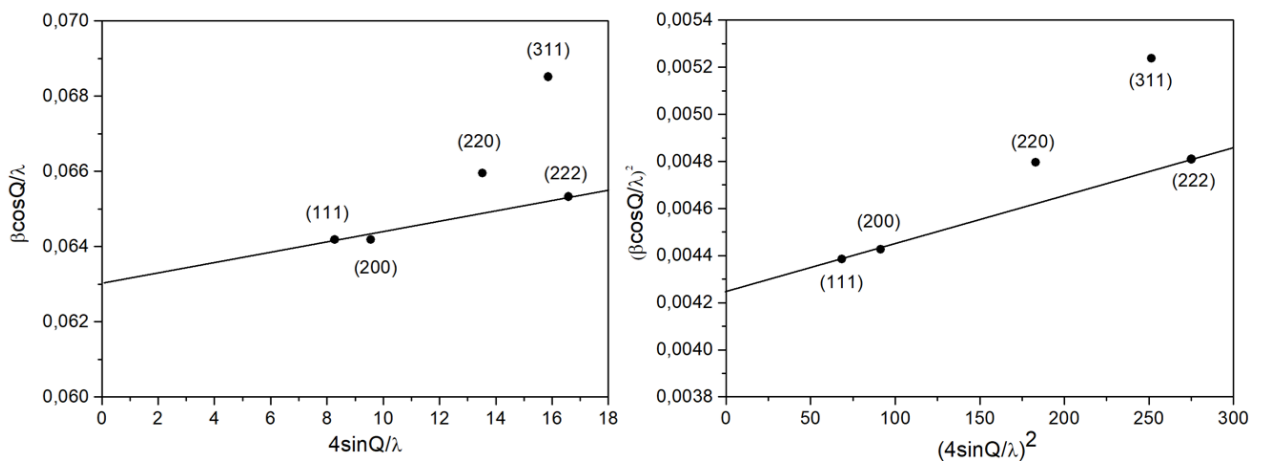


Рисунок 3.8 – Графіки Хола побудовані за дифрактограмою від наночастинок, відпалених при $T_a = 500$ °С. Апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б)

Результати розрахунків L і ε в наночастинках та плівках NiO з використанням різних методів систематизовані у таблиці 3.2, та на рис. 3.9.

Таблиця 3.2 – Субструктурні особливості плівок NiO, отримані з використанням різних апроксимацій форми рентгенівської лінії

T_s , °C	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
Наночастинки							
300	(111)-(222)	5,1	3,3	4,6	7,62	5,53	6,67
350	(111)-(222)	7,0	5,9	6,1	6,44	3,73	4,00
400	(111)-(222)	12,2	11,7	12,1	3,73	1,59	2,82
450	(111)-(222)	12,3	11,7	12,0	1,53	0,60	1,08
500	(111)-(222)	15,4	15,9	15,8	1,43	0,14	1,02
550	(111)-(222)	19,8	22,2	20,0	2,19	0,79	1,64
Плівки							
300	(111)-(222)	-	-	-	-	-	-
350	(111)-(222)	-	-	-	-	-	-
400	(111)-(222)	-	-	-	-	-	-
450	(111)-(222)	10,2	7,5	9,6	5,38	3,77	4,32
500	(111)-(222)	11,5	10,5	11,3	3,05	1,75	2,03
550	(111)-(222)	18,7	17,9	18,6	2,31	0,85	1,73

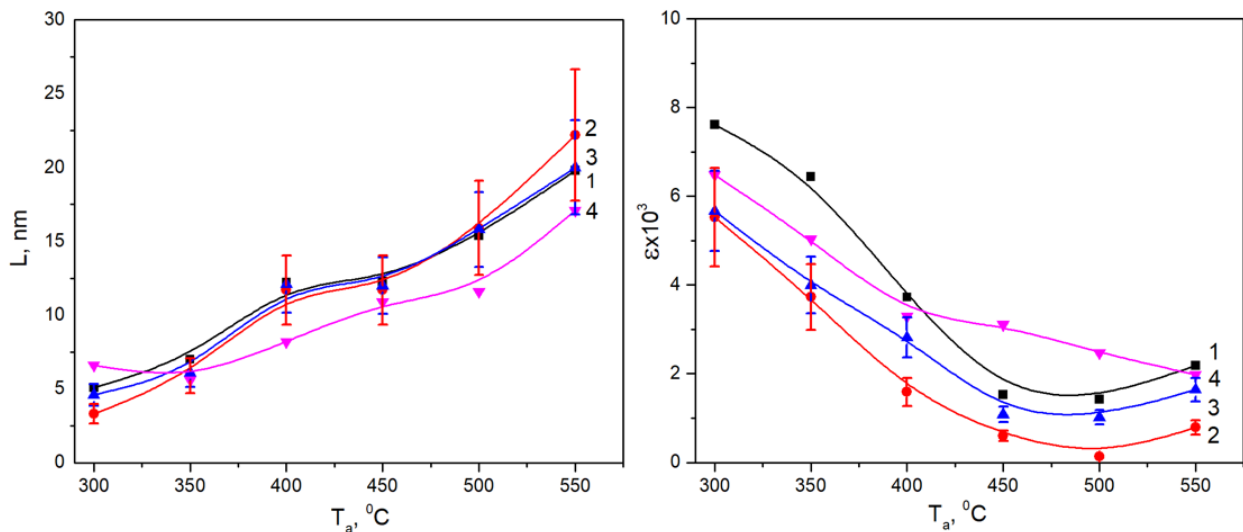


Рисунок 3.9 – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР L (а) і рівень мікродеформацій ε (б) наночастинок NiO відпалених при різній температурі T_a , °C: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6) (а)

Як видно з рисунку, значення цих величин, отримані з використанням різних методів, досить добре корелюють між собою. При цьому спостерігається загальна тенденція до збільшення розміру ОКР та зменшення рівня мікродеформацій з підвищенням температури відпалу як для плівок так і наночастинок. Як і повинно бути з теоретичних міркувань, значення L , ε розраховані з використанням методу потрійної згортки [135] лежать між значеннями знайденими методом Гауса та Коші.

Оскільки, згідно з [59], точність визначення розмірів ОКР та рівня мікродеформацій в матеріалі методом потрійної згортки є набагато кращою (не гіршою ніж (11-16)% в залежності від умов знімання рентгенограм) ніж методом Холла (20-25%) і тим паче знайдених з використанням співвідношень Дебая-Шерера, в подальшому будуть обговорюватися саме ці результати.

В результаті досліджень було встановлено (таблиця 3.2), що при збільшенні температури відпалу розмір ОКР у напрямі перпендикулярному площинам (111) в наночастинках NiO монотонно зростає від $L \sim 4,6$ нм до $L \sim 20,0$ нм. При цьому рівень мікродеформацій у напрямі [111] зменшується від $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (300 °C) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (500 °C). При подальшому збільшенні температури відпалу до 550 °C рівень мікродеформацій у нанокристалах дещо зростає до $1,64 \cdot 10^{-3}$ (500 °C). Подібна тенденція фіксується для параметрів субструктури визначених всіма трьома методами (Гауса, Коші та потрійної згортки).

У плівках NiO при збільшенні T_a розмір ОКР зростає від $L \sim 9,6$ нм (450 °C) до $L \sim 18,6$ нм (550 °C), а рівень мікродеформацій зменшується від $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (300 °C) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (500 °C). Однак, як вже відмічалось, подібна тенденція спостерігається і при більш низьких температурах. Розмір ОКР в наночастинках був дещо більшим ніж в плівках, що можливо обумовлено особливостями створенням чорнил для друку тонких шарів (їх центрифугуванням). Одночасно рівень мікродеформацій у плівках був у 2 (500 °C) – 4 (450 °C) рази більшим ніж у наночастинках, однак для зразків відпалених при температурі 550 °C ці значення майже не відрізнялися.

Знайдені нами значення розмірів ОКР у наночастинках і плівках оксиду добре корелюють зі значеннями розрахованими методом Вілліамсона-Холла авторами [136] у наноструктурованих зразках NiO, одержаних двухстадійним синтезом. Після відпалювання на повітрі протягом одного часу їх матеріал мав наступні розміри ОКР: $L = 9,2$ нм ($T_a = 350$ °C), $L = 14,5$ нм ($T_a = 450$ °C), $L = 17,1$ нм ($T_a = 500$ °C). В той же час рівень визначених мікродеформацій у цих зразках був на порядок нижчим ніж у нас: $\varepsilon = 7,0 \cdot 10^{-4}$ ($T_a = 350$ °C), $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ($T_a = 450$ °C), $\varepsilon = 3,1 \cdot 10^{-4}$ ($T_a = 500$ °C).

За визначеними значеннями мікродеформацій, з використанням добре відомого виразу $\sigma = E\varepsilon$, нами був розрахований рівень мікронапружень у досліджених зразках (таблиця 3.3). При цьому було взяті значення модуля Юнга ($E = 2,83 \cdot 10^8$ Па), отримані в результаті розрахунку через константи пружної жорсткості. Показано, що у наночастинках NiO значення мікронапружень змінювалися в інтервалі $\sigma = (0,29-1,89)$ МПа, в той час як у плівках в інтервалі $\sigma = (0,49-1,22)$ МПа.

Як вже вказувалося, малокутові границі ОКР утворюються дислокаціями, одночасно дислокації, розташовані в об'ємі блоку, приводять до виникнення мікродеформацій. Це дозволяє зробити оцінку середньої густини дислокацій у наночастинках та плівках NiO за величиною їх мікродеформацій ε та розміром ОКР L .

Результати розрахунків концентрації дислокацій на межах ОКР, в їх об'ємі та повної, проведені з використанням виразів наведених у методиці, представлені у таблиці 3.3. Для цього використані значення L та ε у напрямі [111] знайдені методом потріпної згортки, як найбільш точні. Встановлено, що досліджені зразки характеризуються досить високою концентрацією дислокацій, особливо відпалені при низьких температурах. Розрахунки свідчать, що вони в основному зосереджені на межах ОКР, об'єм частинок та плівок практично вільний від дислокацій. Зі зростанням температури відпалу концентрація дислокацій на межах ОКР ρ_L у наночастинках монотонно зменшується від $14,20 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (300 °С) до $0,75 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (550 °С), аналогічно веде себе концентрація дислокацій в середині ОКР ρ_ε зменшуючись від $1,22 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (300 °С) до $0,07 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (550 °С). Особливо швидке зменшення ρ_L відбувається при температурі відпалу вищій 400 °С. При одній і тій же температурі відпалу концентрація дислокацій обох видів була вища у плівках порівняно з наночастинками.

Таблиця 3.3 – Субструктурні характеристики та концентрація дислокацій в наночастинках та плівках NiO. Величини L і ε отримані з використанням методу потрійної згортки

T_a , °C	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	$\sigma \cdot 10^{-6}$, Па	$\rho_L \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻² співвідн. (2.13)	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻² співвідн. (2.14)	$(\rho_L + \rho_\varepsilon) \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻²	$\rho_{eL2} \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻² співвідн. (2.15)
Наночастинки							
300	4,6	6,27	1,89	14,20	1,22	15,41	5,21
350	6,1	4,00	1,13	8,06	0,44	8,50	2,35
400	12,1	2,82	0,80	2,05	0,22	2,27	0,84
450	12,0	1,08	0,31	2,08	0,03	2,12	0,32
500	15,8	1,02	0,29	1,20	0,03	1,23	0,23
550	20,0	1,64	0,46	0,75	0,07	0,82	0,29
Плівки							
300	-	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	-
450	9,6	4,32	1,22	3,26	0,51	3,77	1,62
500	11,3	2,03	0,57	2,35	0,11	2,46	6,45
550	18,6	1,73	0,49	0,87	0,08	0,95	3,34

Розрахунки повної концентрації дислокації в зразках за співвідношенням (2.15) дають результати проміжні між даними отриманими з використанням виразів (2.14) і (2.13), але загальна тенденція зменшення кількості ρ при збільшені T_a при цьому зберігається.

3.1.4 Дослідження складу зразків методом ФЛ

Слід відзначити, що на цей час питання щодо зонної структури сполуки NiO залишається дискусійним. Використовуючи різні методи теоретичних розрахунків одержані значення E_g оксиду, що змінюються від 3,2 еВ до 4,3 еВ [137–139]. Експериментальне визначення ширини забороненої зони на основі результатів вимірювання та аналізу краю оптичного поглинання у випадку NiO утруднене, оскільки для цієї сполуки проявляється додаткове поглинання, зумовлене внутрішньоцентровими оптичними переходами в результаті наявності незаповненої електронної 3d-оболонки для іонів Ni^{2+} . Таке поглинання, завдяки наявності розгалуженої системи збуджених електронних станів цього іона, проявляється як в області прозорості NiO, так і в області зона-зонних переходів. Окрім того, в широкій області спектру проявляється також поглинання зумовлене наявністю тих чи інших дефектів кристалічної ґратки оксиду. В результаті пропускання пліткових матеріалів в області прозорості є недостатньо великим і може сильно змінюватись в залежності від технологічних умов отримання матеріалів.

На рис. 3.10 а представлено спектри ФЛ плівок NiO відпалених при температурі 300, 350 та 400 °С. Як видно з рисунку, в області прозорості шару відпаленого при 300 °С спостерігається широка смуга ФЛ, яка проявляє складну структуру (крива 1). Найбільш інтенсивною в ній є лінія при довжині хвилі $\lambda = 365,0$ нм ($E = 3,397$ еВ). Поряд з нею спостерігається вузька лінія при 367,4 нм (3,375 еВ). Раніше подібна лінія ФЛ із близькою енергією (3,376 еВ), спостерігалась для наноструктурованих плівок NiO [140], вона приписувалась авторами випромінювальній рекомбінації вільних екситонів. Окрім екситонної лінії, нами спостерігалися також слабкі лінії в більш довгохвильовій області спектру, які пов'язані з рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП).

На цьому спектрі спостерігається також ще одна лінія при 376,8 нм, яка близька до енергетичного положення безфононної лінії ФЛ випромінювання

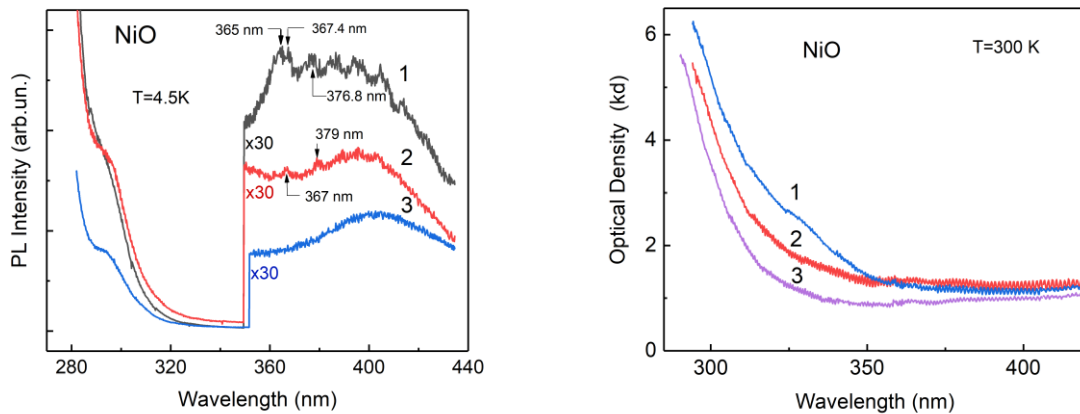


Рисунок 3.10 – Спектри ФЛ (а) та оптичної густини (б) плівок NiO, відпалених при температурах T_a , °C: 300 (1), 350 (2) та 400 (3). Вимірювання проведені при $T = 4,5$ К

ДАП при 374,3 нм (3,313 еВ). Деяка відмінність в положенні безфононної ФЛ може бути зумовлена різницею у середній відстані між донорами і акцепторами в оксиді, що приймають участь в рекомбінаційних процесах. Інші лінії в довгохвильовій області спектру можуть бути частково зумовлені випромінюванням пов'язаним з ДАП із участю повздовжніх оптичних (LO) фононів з енергією 72.5 меВ [141]. Таким чином, слід вважати, що особливості спектрів ФЛ, що спостерігаються для досліджених плівок можуть бути зумовлені як екситонним випромінюванням, так і випромінюванням ДАП із участю LO-фононів. Слід відмітити, що раніше для плівок NiO товщиною 150 нм на їх спектрах також спостерігались дві лінії при 365 та 377 нм [141].

Як видно з рис. 3.10 а (крива 1), на довгохвильовому краю випромінювання, що дає світлодіод, максимум якого відповідає 274,0 нм, спостерігається смуга у виді перегину при $\lambda = 295,0$ нм (4,20 еВ). Поява такої смуги може бути пов'язана із особливостями зонної структури NiO. Можна припустити, що смуга ФЛ, яка проявляється при 4,20 еВ може бути зумовлена випромінювальною рекомбінацією електронів цієї зони провідності із дірками валентної зони.

Таким чином, виявлені особливості структури спектрів ФЛ досліджених наноструктурованих плівок NiO, (рис. 3.10, а) можуть бути обумовлені наступними електронними процесами: 1) випромінювальною рекомбінацією екситонів та ДАП; 2) випромінювальною рекомбінацією із збуджених електронних станів на основний стан іонів Ni^{2+} із можливим проявом динамічного ефекту Яна-Теллера для основного стану; 3) випромінювальною рекомбінацією електронів основної зони провідності та дірок валентної зони.

У випадку відпалу при температурі 350 °С (рис.3.10 а, крива 2) спектр ФЛ плівок NiO також проявляє структуру, але дещо менш чітко виражену і меншої інтенсивності в порівнянні із плівками, відпаленими при 300 °С. Зокрема, спостерігаються слабкі лінії при довжині хвилі 367,0 та 379,0 нм, а також дуже слабкі лінії при 389,0, 395,0 та 403,0 нм. Як було показано вище, перші дві лінії можуть бути обумовлені випромінюванням вільних екситонів та ДАП. Практично відсутня лінія при 365,0 нм, яка, скоріш за все відповідає випромінюванню, зумовленому внутрішньоцентровими переходами іонів Ni^{2+} . Для плівок, відпалених при температурі 400 °С (рис.3.10 а, крива 3) будь-яка структура в спектрі ФЛ відсутня, що, можливо, зумовлено різким порушенням стехіометрії плівок NiO та сильним збільшенням концентрації кисню в них. Як показали результати аналізу елементного складу таких плівок, концентрація кисню в них досягає 72 %. Низький вміст нікелю у плівках, відпалених при температурах близько 400 °С пов'язується з тим, що при зародженні наночастинок вони, можливо, мають двофазну структуру і містять як оксид (NiO) так і невелику кількість гідроксиду нікелю ($Ni(OH)_2$). Очевидно, що в гідроксиді нікелю іони нікелю також знаходяться в двохзарядовому стані. Однак, кристалічна структура (щільно упакована гексагональна ґратка) та оточення лігандів (ОН) в останньому випадку значно відрізняється порівняно зі сполукою NiO. Тому, іони Ni^{2+} в сполуках NiO та $Ni(OH)_2$ будуть знаходитись в різному кристалічному оточенні. Це означає, що спектри їх внутрішньоцентрового поглинання будуть знаходитись в різних спектральних

областях. Тому, значне зменшення концентрації атомів нікелю в NiO повинно сильно зменшити інтенсивність внутрішньоцентрового переходу, в результаті чого для плівок, відпалених при $T_a = 350$ °C спостерігається сильне ослаблення ліній ФЛ, як зумовлених екситонним випромінюванням, так і рекомбінацією ДАП, а також пов'язаних із внутрішньоцентровими переходами. У випадку плівок, відпалених при температурі 400 °C спектр ФЛ стає безструктурним, де проявляється лише широка смуга ФЛ при 403,0 нм. Як показали наші дослідження ця полоса є фоновою, тобто зумовлена свіченням скляної підкладки.

На рис. 3.10 б представлено результати вимірювань оптичної густини плівок NiO, відпалених у повітрі при температурах 300, 350 та 400 °C (криві 1-3, відповідно). Видно, що край фундаментального поглинання починається при $\lambda = (350-360)$ нм, аналогічно як це спостерігалось для об'ємних монокристалів NiO, де насичення поглинання було виявлено при енергіях більших 4.0 eV ($\lambda < 310$ нм). Поглинання при таких енергіях стає практично сталим, а його величина складає $5 \cdot 10^6$ см⁻¹.

Слід також відмітити, що з підвищенням температури відпалу плівок крутизна краю поглинання збільшується, а фон поглинання в області прозорості зменшується. Такі зміни в спектрах поглинання можуть бути пов'язані із зменшенням кількості власних структурних дефектів та мікронапружень в нанокристалітах NiO. Це припущення добре узгоджується з результатами структурних досліджень плівок оксида, відпалених при різних температурах. Як було вище показано, підвищення температури відпалу від 300 до 400 °C приводить до збільшення вдвічі розміру областей когерентного розсіювання (від 9,6 до 18,6 нм) та відповідного зменшення рівня мікрореформацій (від $4.32 \cdot 10^3$ до $1,73 \cdot 10^3$). Таким чином, підвищення температури плівок NiO приводить до значного покращення їх оптичної та кристалічної якості.

3.2 Дослідження хімічного складу, структурних та оптичних характеристик плівок CuO

3.2.1 Дослідження структурних особливостей плівок CuO

В наш час нанотехнологій напівпровідникові наноматеріали оксидів металів є багатообіцяючими об'єктами для застосувань в електроніці, оптоелектронці, для створення різноманітних сенсорів, покриттів та при каталізі. Такі технології вимагають використання новітніх матеріалів, що стимулює розробку нових методів нанесення плівок з контрольованими характеристиками. Слід відмітити, що властивості наноматеріалів оксидів металів сильно відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів. Ця різниця, перш за все, зумовлена відносно великою площею поверхні наноматеріалів, завдяки великій кількості поверхневих атомів в порівнянні із їх кількістю в об'ємі. Низьковимірні наноструктури оксидів металів та їх композити відзначаються визначними фізичними та хімічними властивостями. Фундаментальне розуміння цих унікальних властивостей є вирішальним для різноманітних потенціальних застосувань.

Одним із найбільш розповсюджених оксидів металів є оксид міді, який має дві кристалічні модифікації (Cu_2O та CuO). Оксиди міді мають цікаві фізичні властивості, а тому вони придатні для багатьох електричних, оптичних, каталітичних застосувань, а також при розробці сенсорів та СЕ. Cu_2O це матеріал *p*-типу провідності із величиною E_g рівною 2,17 eV та енергією зв'язку екситону 140 meV. CuO також напівпровідник *p*-типу із шириною забороненої зони $E_g=1,4$ eV. Для Cu_2O мають місце прямі оптичні переходи, а для CuO – як прямі так і непрямі. CuO є потенціальним кандидатом для застосувань в сонячній енергетиці завдяки високій електронній рухливості та поглинанню видимого світла. Висока провідність матеріалу пов'язується з наявністю від'ємно заряджених вакансій міді. CuO є більш стабільною сполукою ніж Cu_2O .

В подальшому наведені результати дослідження плівок CuO нанесених методами друку і спреї-піролізу та підданих післяростовим відпалам при різних температурах 300, 350, 400, 450, 500, 550 °C для видалення забруднюючих домішок.

Для визначення структурних особливостей шарів CuO, отриманих методом спреї-піролізу при різних температурах підкладки, був використаний метод рентгеноструктурного аналізу. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення кутів дифракції і відносних інтенсивностей ліній від досліджуваних зразків та еталону. Дифрактограми отримані від шарів CuO, нанесених при температурі підкладки від $T_s = 600$ К до $T_s = 725$ К, наведені на рисунку 3.11. На цьому ж рисунку наведений еталонний спектр від чистої моноклінної фази CuO (чорні вертикальні лінії відповідають картці JCPDS № 00-048-1548).

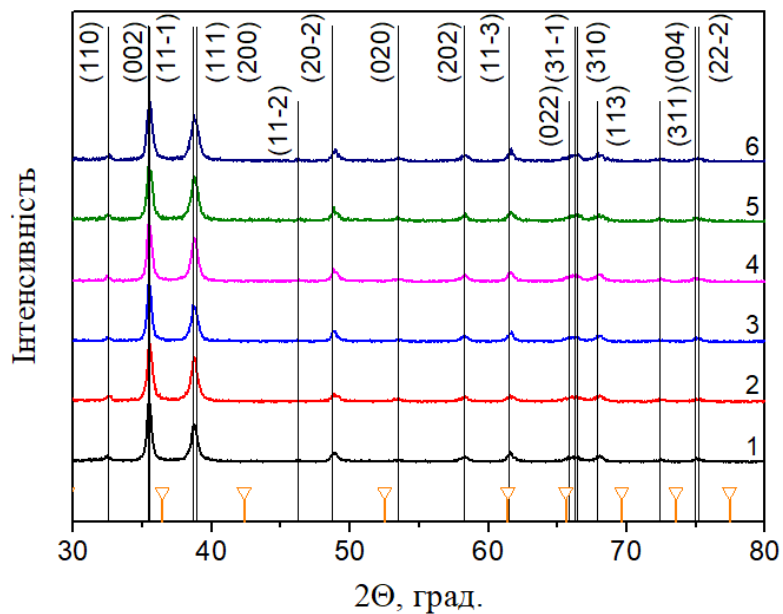


Рисунок 3.11 – Дифрактограми від плівок CuO, нанесених при різних температурах підкладки, T_s , К: 600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6).

Трикутниками показано місцезнаходження піків кубічного Cu_2O [JCPDS № 01-078-2076].

З рисунку видно, що на кожній дифрактограмі спостерігається ряд дифракційних піків, розташованих на кутах $32,5^\circ$, $35,5^\circ$, $38,7^\circ$, $48,7^\circ$, $53,4^\circ$, $58,2^\circ$, $61,5^\circ$, $66,2^\circ$, $68,0^\circ$, $72,2^\circ$ та $75,0^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (110), (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (113), (311) та (004) відповідно, моноклінної фази CuO (просторова група C_2/c , картка JCPDS № 00-048-1548) [142]. Додаткових піків від вторинних фаз та неконтрольованих домішок на дифрактограмах не було виявлено. Це вказує на те, що отримані шари є однофазними і містять лише фазу CuO, що свідчить про їх досить високу чистоту. Аналіз рентгенівських спектрів свідчить, що домінуючими на дифрактограмах є відбиття від кристалографічних площин (11-1) та (111) моноклінної фази CuO. Це свідчить про наявність в плівках текстури росту.

Результати визначення сталих ґратки CuO за допомогою програмного забезпечення UnitCell і розрахунків з використанням виразів наведених в методиці подані в таблиці 3.4. Останні розрахунки проведені при постійному значенні кута $\beta = 99^\circ 50' 6''$, взятому з літературних джерел [142].

Як видно з таблиці, сталі ґратки a , b і c шарів CuO, отримані в результаті розрахунку за виразами (2.9)-(2.11) є досить близькими до довідникових значень. В той же час значення сталих, одержані з використанням програми UnitCell, мають значно більші розбіжності з довідниковими і для всіх досліджених температур нанесення плівок за величиною перевершують розраховані за виразами (2.9)-(2.11). Однак використання цієї програми дозволило визначити значення кута β елементарної комірки матеріалу, що наведені в таблиці 3.4. У зв'язку з вищевикладеним в подальшому обговорюються лише результати розраховані за співвідношеннями (2.9)-(2.11).

Таблиця 3.4 – Результати розрахунку сталих ґратки шарів CuO

Зразок, T_s , К	Результати розрахунку				Результати отримані з програми UnitCell				
	a , нм	b , нм	c , нм	$V_{ком}$, $\cdot 10^3$ нм ³	a , нм	b , нм	c , нм	$V_{ком}$, $\cdot 10^3$ нм ³	β , °
600	0,47178	0,34277	0,51273	81,78	0,47607	0,35480	0,52707	86,50	103,703
625	0,47047	0,34180	0,51257	81,29	0,47617	0,35495	0,52725	86,56	103,751
650	0,47138	0,34212	0,51237	81,50	0,47612	0,35484	0,52712	86,52	103,703
675	0,47109	0,34142	0,51295	81,37	0,47633	0,35481	0,52700	86,53	103,702
700	0,47139	0,34142	0,51295	81,37	0,47373	0,35473	0,52870	86,26	103,852
725	0,47125	0,34301	0,51171	81,58	0,47980	0,36761	0,52256	91,21	98,281
JCPDS 48-1548									
$a = 0,46883$ нм, $b = 0,34229$ нм, $c = 0,51319$ нм, $\beta = 99,506$, $V_{ком} = 81,22$									

Встановлено, що при збільшенні температури підкладки T_s вище 625 К стала ґратки a досліджених плівок зростає. В той же час стала b спочатку зменшується, однак для шару нанесеного при $T_s = 725$ К суттєво зростає. Стала c навпаки зростає зі збільшення температури підкладки але для зразка отриманого $T_s = 725$ К суттєво зменшується за величиною. При цьому значення a виявилися більшими, а c меншими ніж наведені у картці JCPDS 48-1548.

За результатами вимірювання сталих кристалічної ґратки матеріалу, нами був проведений розрахунок об'єму елементарної комірки отриманих зразків. Результати одержані за допомогою різних методів, та їх порівняння з табличними значеннями наведено в таблиці 3.4.

Розрахунки параметрів субструктури плівок CuO проводилися в напрямі [11-1] кристалічної ґратки моноклінної фази (за відбиванням від площини (11-1) та (22-2)). Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікрореформацій розраховані трьома різними методами узагальнені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Субструктурні властивості осаджених шарів CuO. Для розрахунків був обраний найбільш інтенсивний пік (11-1) фази CuO.

Зразок T_s , К	$2\theta_{(11-1)}$, град	Напівшир., град	$L_{(11-1)}$, нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
			Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
			Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
600	35,50	0,458	22,6	27,6	23,1	2,79	1,42	2,18
625	35,50	0,502	22,7	31,9	24,1	3,99	2,64	3,64
650	35,50	0,456	23,4	29,9	24,1	3,08	1,74	2,46
675	35,50	0,482	22,8	30,5	23,8	3,54	2,17	2,87
700	35,50	0,502	21,7	28,4	22,5	3,57	2,14	2,88
725	35,50	0,509	20,5	25,3	21,0	3,19	1,69	2,50

Як видно з таблиці, значення параметрів субструктури плівок, одержані з використанням різних апроксимацій, добре корелюють між собою. Це свідчить про їх достовірність. Однак, найбільш точними з них є значення отримані методом потрібної згортки функцій. Саме тому вони і обговорюються.

Як видно з таблиці розміри ОКР досліджених шарів при підвищенні температури нанесення зростають від 23,1 нм ($T_s = 600$ К) до 24,1 нм при 650 К, а потім починають зменшуватися до 21 нм ($T_s = 725$ К). Подібне явище ми спостерігали у плівках халькогенідів нанесених вакуумними методами [143].

Рівень мірдеформацій в плівках оксиду міді при збільшенні температури осадження спочатку зростає, а після цього зменшується.

3.2.2 Морфологія поверхні плівок CuO

SEM зображення поверхні синтезованих шарів CuO представлені на рисунку 3.12. З них видно, що наноструктуровані шари оксиду є досить однорідними, мають полікристалічну структуру і відносно високу шореткість

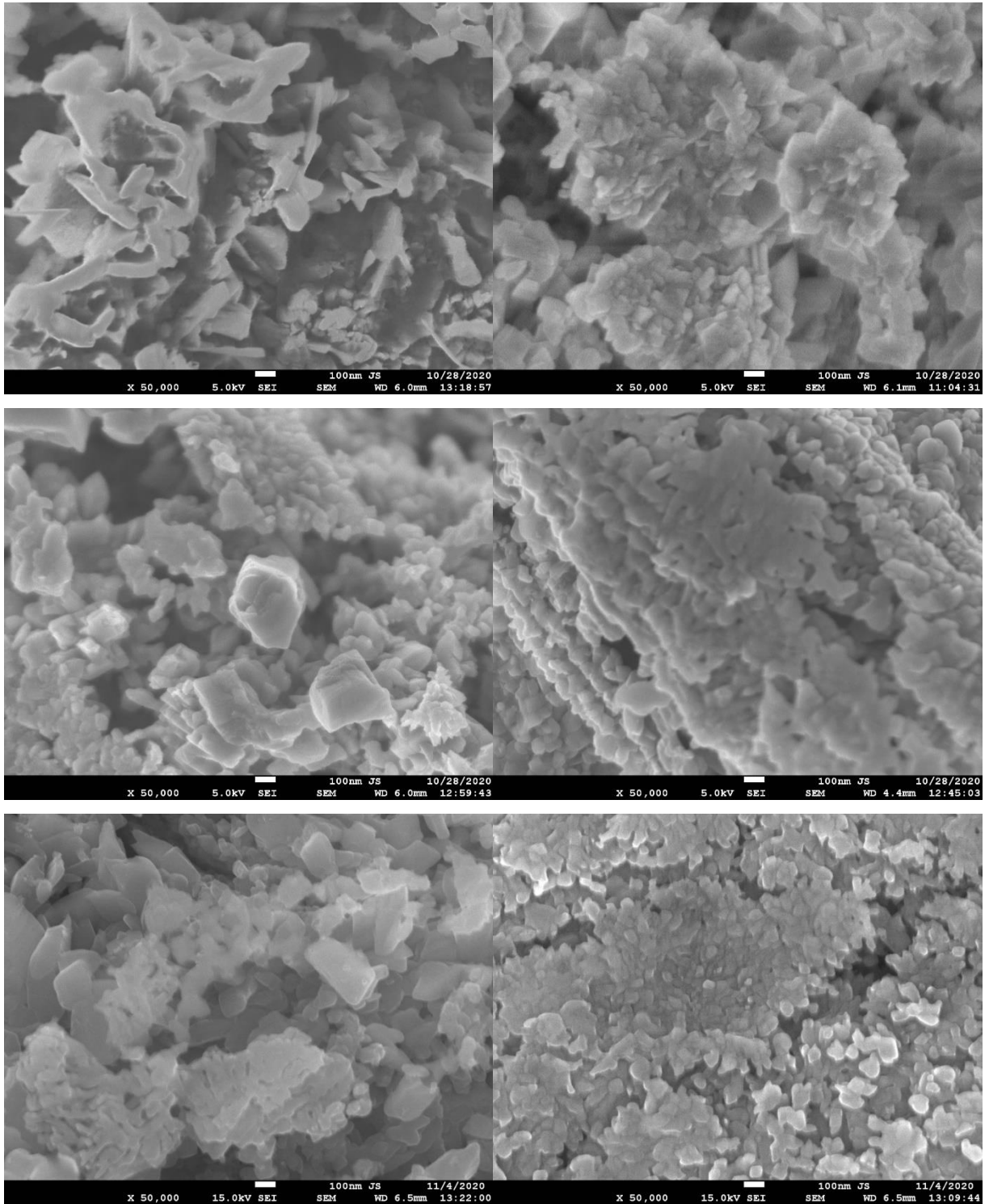


Рисунок 3.12 – СЕМ зображення шарів CuO , нанесених при різних температурах підкладки (збільшення 50к), T_s , К:
600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6).

поверхні але містять невеликі пори. Макроскопічних дефектів, таких як отвори, пустоти або відшарування, не виявлено. Наведені зображення свідчать, що зерна плівок є неоднорідними за формою та розміром, вони набувають пластинчастої, кубічної, кулястої та інших форм. У той же час кристаліти зразків синтезованих при вищих температурах в основному мали кубічну огранку. Встановлено, що зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів у зразках дещо збільшується, при цьому середній діаметр зерна становить близько 90 нм.

АСМ зображення поверхні шарів CuO та їх 3D топології, наведено на рисунку 3.13. Отримані плівки мають однорідну поверхню з щільно упакованими зернами. З рисунку видно, що збільшення температури підкладки під час осадження веде до збільшення розміру зерен. Для кількісної оцінки шорсткості поверхні плівок проводився розрахунок середньоарифметичного R_a та середнєквадратичного R_q відхилення їх профілю від середньої лінії. Відповідні результати представлені в таблиці 3.6. З таблиці видно, що шорсткість плівок змінюється зі збільшенням температури їх осадження. Було виявлено, що збільшення температури підкладки від $T_s = 643$ К до $T_s = 663$ К призводить до збільшення шорсткості поверхні зразків, при подальшому підвищенні T_s відбулося зменшення R_a та R_q .

Таблиця 3.6 – Результати розрахунку шорсткості поверхні шарів CuO.

T_s , К	R_a , нм	R_q , нм
600	15,51	18,69
625	32,71	40,19
650	46,08	58,12
675	17,02	21,48
700	20,47	24,74
725	19,30	25,36

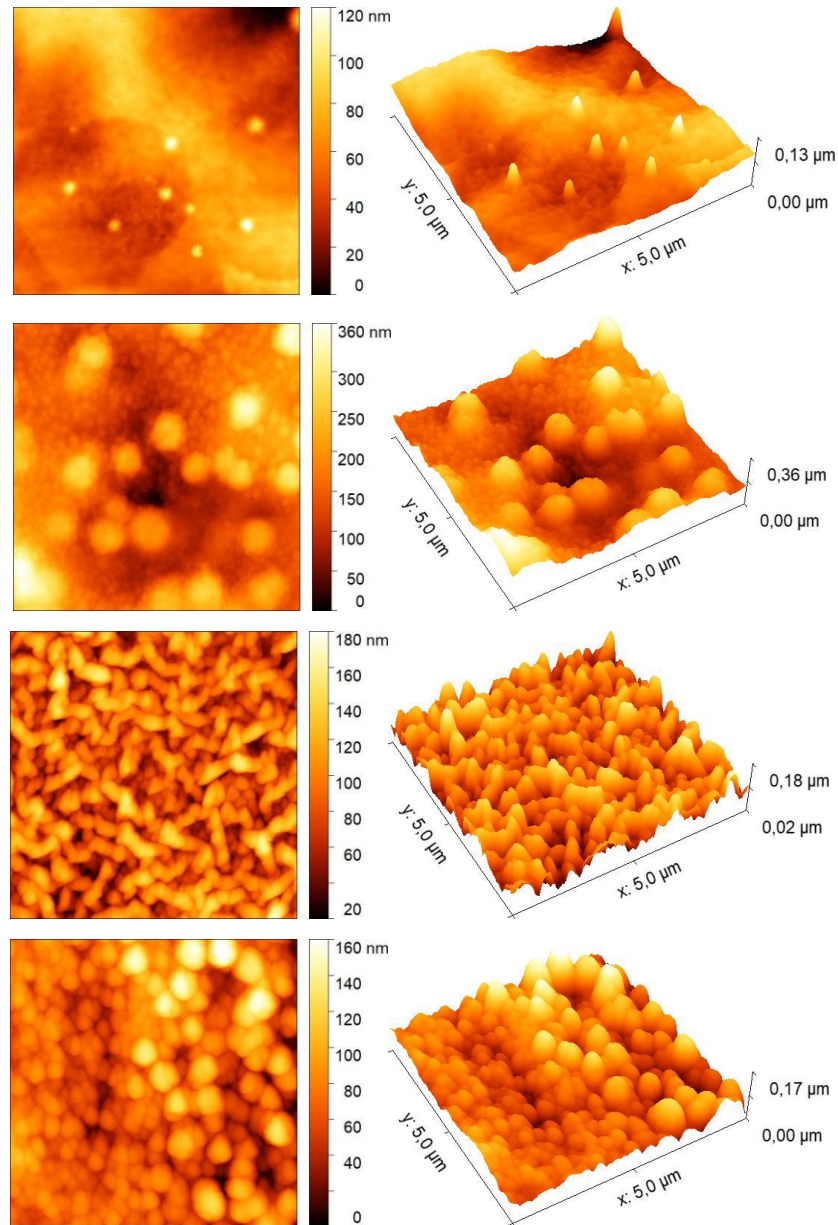


Рисунок 3.13 – АСМ зображення та 3D топологія шарів CuO нанесених при різних температурах підкладки, T_s , К: 600 (1), 650 (3), 700 (5), 725 (6).

3.2.3 Дослідження плівок методом рамана

Оксид міді – сполука, що кристалізується в моноклінну кристалічну структуру. Вона описується просторовою групою C_{2h} ($C 2/c$), де іони Cu^{2+} мають чотири зв'язки з киснем [144]. Сполука має чотириатомну кристалографічну комірку але містить лише два атома в примітивній комірці. Таким чином, у сполуці можливо існування 12 коливальних мод. Два атоми міді в примітивній

комірці знаходяться в станах з симетрією, що описується як $C_1(2)$ та атом кисню в - $C_2(2)$ [144].

Оптичні фононні моди сполуки відносно центру зони Брілюена задаються виразом $\Gamma_{RA} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, де Γ ступінь свободи коливань, A_u та B_u відповідають інфрачервоним модам; A_g та B_g відповідають раманівським модам. Таким чином, маємо шість інфрачервоних активних мод ($3A_u + 3B_u$), три з яких відносяться до акустичних (моди $A_u + 2B_u$), а три до комбінаційного розсіювання (моди $A_g + 2B_g$) [145–147].

На рисунку 3.14 наведені спектри раманівського випромінювання шарів CuO , нанесених при різних температурах підкладки, у діапазоні частот від 180 см^{-1} до 800 см^{-1} . Ідентифікація мод та структурні параметри, витягнуті з раманівських спектрів осаджених шарів, представлені в таблиці 3.7.

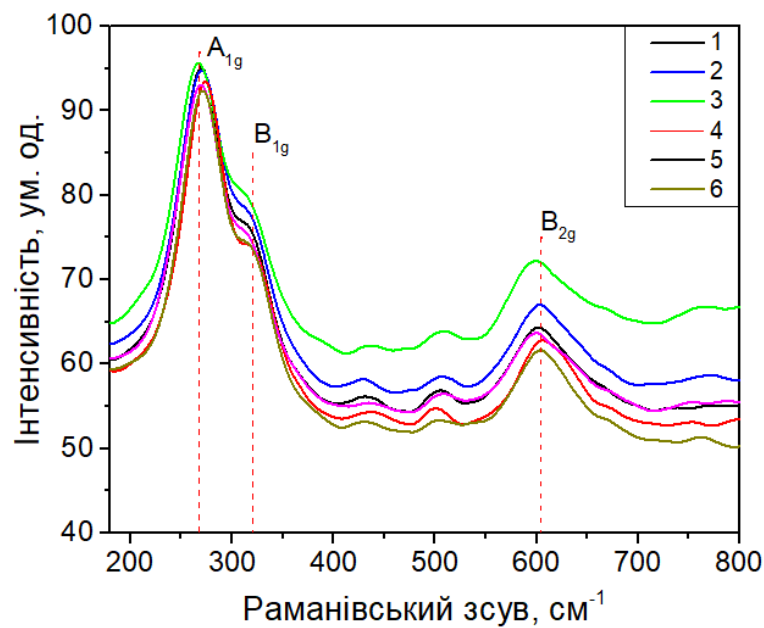


Рисунок 3.14 – Раманівські спектри шарів CuO нанесених при різних температурах підкладки, T_s , К: 600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6).

Таблиця 3.7 – Ідентифікація раманівських мод та півширини (FWHM) основної моди A_{1g} одержаних шарів CuO .

Температура підкладки, T_s , К	Раманівський зсув, cm^{-1}	FWHM (A_{1g}), cm^{-1}	Мода
600	270	59,6	A_{1g}
	328 (315)		B_{1g}
	602 (605)		B_{2g}
625	273	48,0	A_{1g}
	332		B_{1g}
	606		B_{2g}
650	267	51,7	A_{1g}
	324		B_{1g}
	600		B_{2g}
675	271	54,2	A_{1g}
	329		B_{1g}
	603		B_{2g}
700	269	53,2	A_{1g}
	328		B_{1g}
	600		B_{2g}
725	272	51,5	A_{1g}
	333		B_{1g}
	604		B_{2g}

Для синтезованих шарів раманівські піки при частотах 268, 320 і 604 cm^{-1} відповідають модам A_{1g} , B_{1g} і B_{2g} кристалічної структури моноклінного CuO , відповідно. Отримані частоти дуже добре корелюють з наведеними в літературі [148,149]. Піки на частотах близько 430 cm^{-1} і 505 cm^{-1} відповідають пікам на

спектрах від підкладки, на яку осаджувались шари. Відомо, що інтенсивність раманівських піків залежить від розміру зерна. Найбільш інтенсивна мода A_{1g} (268 cm^{-1}), що характеризує моноклінну структуру CuO , присутня у спектрах від усіх осаджених шарів. Зсув положення піків у різних зразків (рис.3.14) вказує на наявність у шарах мікронапружень, що можуть бути обумовлені присутністю одновимірних дефектів, пов'язаних з присутністю вакансій кисню та двовимірних дефектів (дислокацій), які деформують ґратку [150].

3.2.4 Вимірювання спектрів пропускання та поглинання та визначення ширини забороненої зони матеріалу

На рисунку 3.15 представлені спектри пропускання та поглинання плівок, зняті в УФ і видимому діапазоні довжин хвиль $\lambda = (300-900) \text{ nm}$. Встановлено, що шари CuO мають високий коефіцієнт поглинання у видимому діапазоні ($\alpha=(85-90)\%$), який зменшується зі збільшенням довжини хвиль. Найвищі значення коефіцієнту поглинання спостерігаються для плівок осаджених при більшій температурі підкладки.

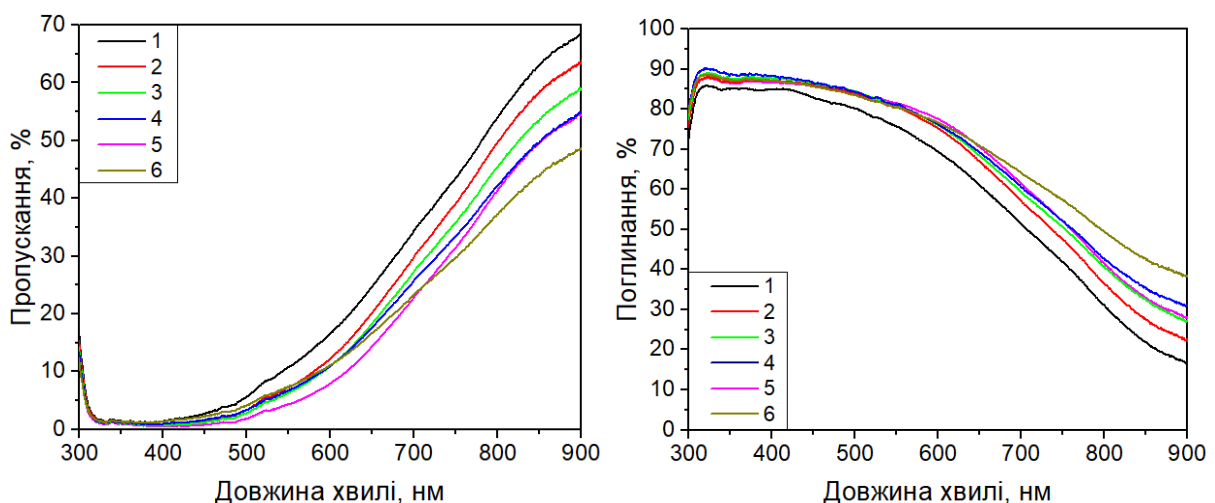


Рисунок 3.15 – Спектри (а) пропускання та поглинання (б) шарів CuO нанесених при різних температурах підкладки, T_s , К:
600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6).

На рисунку 3.16 наведені залежності $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ використані для визначення оптичної ширини забороненої зони синтезованих шарів CuO. Ці значення узагальнені в таблиці 3.8. Розрахована енергія E_g CuO у випадку прямих переходів знаходиться в межах (1,45 - 1,60) еВ. Ці значення є суттєво більшими ніж наведені у довіднику для масивного оксиду міді [151,152].

Відомо, що зміна E_g плівкового матеріалу може бути зумовлена наявністю протяжних дефектів, малим розміром зерен, виродженням напівпровідника, тощо [153,154]. Таким чином, зміна ширини забороненої зони матеріалу свідчить про змінну якість шарів нанесених при різних температурах осадження. Отримані значення забороненої зони подібні до значень, визначених для шарів CuO, представленими у роботах інших дослідників. Звичайно, енергія ширини забороненої зони наноструктурованих шарів CuO більша, ніж енергія масивного матеріалу [155].

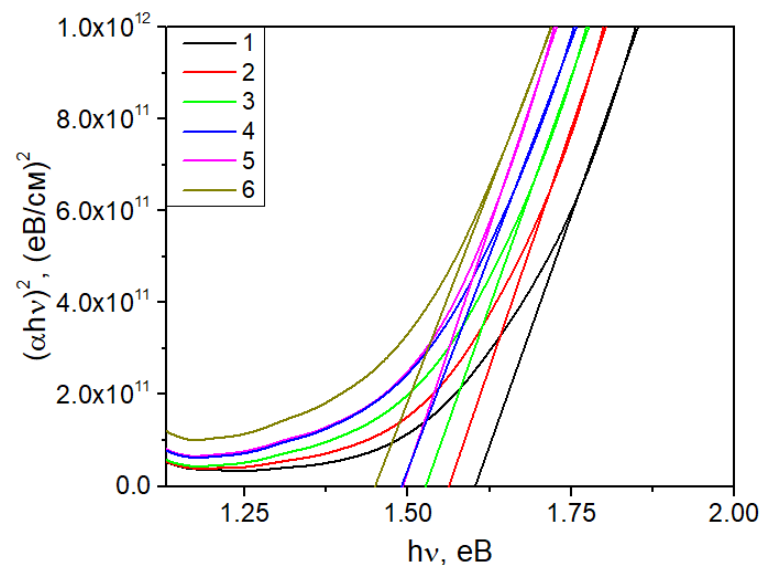


Рисунок 3.16 – Залежності $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ побудовані для шарів CuO, нанесених при різних температурах підкладки, T_s , К:
600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6).

Таблиця 3.8 – Оптична ширина забороненої зони шарів CuO нанесених при різних температурах підкладки.

Температура підкладки T_s, K	Ширина забороненої зони E_g, eV
600	1,60
625	1,56
650	1,53
675	1,49
700	1,49
725	1,45
Масивний матеріал CuO	1,40

3.3 Дослідження оптичної густини та спектрів ФЛ наноструктурованих плівок оксидів міді

Оптична спектроскопія, що включає вимірювання спектрів ФЛ та поглинання, є одним із найбільш потужних методів дослідження процесів генерації та рекомбінації електронів та дірок на поверхні та в об'ємі плівок та наноструктур оксидів металів. Це дозволяє оцінити ширину забороненої зони, виявити поверхневі та внутрішні дефекти, виміряти глибину залягання домішкових атомів, оптичну якість та поглинальні властивості досліджуваних наноматеріалів. Саме такі вимірювання були проведені нами для невідпалених та відпалених плівок оксиду міді.

Для того, щоб отримати напівпровідникові матеріали, особливо, наноматеріали високої оптичної якості проводять їх високотемпературний відпал в різних атмосферах. Такий відпал буде певним чином впливати на природу та концентрацію різних дефектів в них. А тому, в даному випадку відкривається можливість провести оптимізацію хіміко-технологічних умов отримання наноматеріалів із заданими фізичними властивостями.

Враховуючи вищезазначене, з метою встановлення особливостей енергетичної структури наноструктурованих плівок оксиду міді та його адсорбуючих властивостей як перспективного матеріалу для розробки ефективних СЕ, в роботі проведено дослідження краю поглинання таких плівок. Шари були отримані на різних підкладках, включаючи гнучкі, та відпалені при різних температурах та часі відпалу.

На рис. 3.17 представлено спектральну залежність оптичної густини наноструктурованих плівок оксиду міді, отриманих при кімнатній температурі на скляній підкладці.

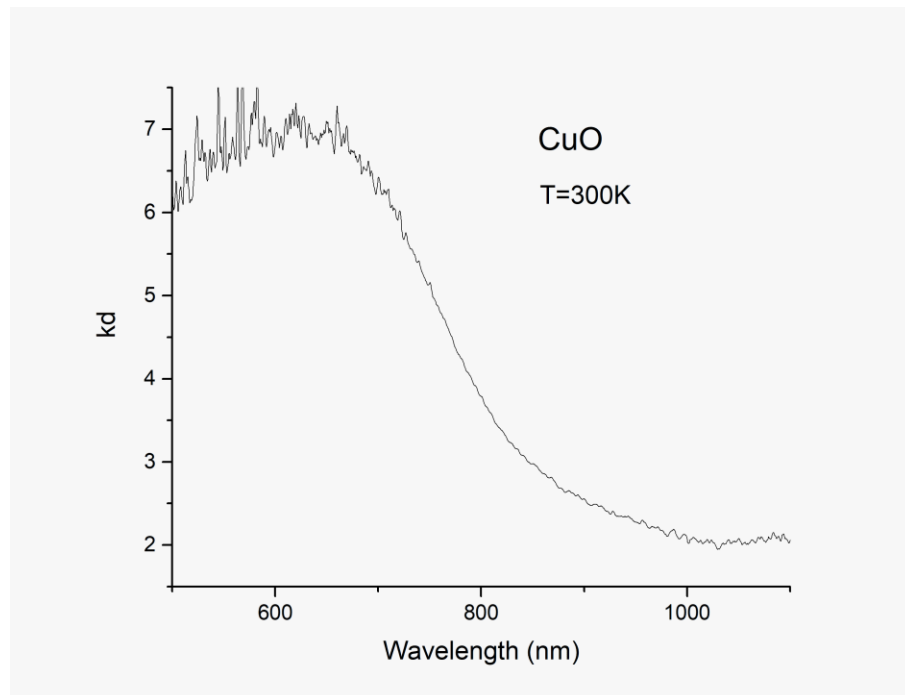


Рисунок 3.17 – Спектр оптичної густини свіжовиготовлених плівок CuO

Аналіз цього спектру свідчить про те, що край поглинання наноструктурованих плівок оксиду міді починається приблизно при 1000 нм. Враховуючи особливості зонної структури даних матеріалів, слід вважати, що поглинання в довгохвильовій області спектру, очевидно, зумовлене оптичними непрямыми переходами, оскільки величина E_g у випадку таких переходів складає близько 1,4 еВ (886 нм), тобто форма краю поглинання в спектральній області

(850 – 1000) нм скоріш за все визначається непрямими оптичними переходами. У цьому випадку коефіцієнт поглинання матеріалу є помітно меншим ніж у випадку прямих оптичних переходів. В області менш коротких довжин хвилі (менше 850 нм), крутизна краю поглинання значно зростає, що свідчить про наявність поглинання, зумовленого іншими, в даному випадку, прямими оптичними переходами. Вони можуть бути пов'язані із участю прямих енергетичних переходів між зонами. Як відомо, величина E_g для прямих оптичних переходів для CuO складає 1,9 eV (652 нм). На жаль, товщина досліджуваних плівок була відносно великою, а тому це не дало можливості провести вимірювання краю поглинання в спектральній області менш коротких довжин хвиль. Тому, на даний момент залишається відкритим питання щодо прояву оптичного поглинання, зумовленого прямими оптичними переходами із участю іншої кристалічної фази оксиду міді, а саме Cu₂O. Поглинання, пов'язане із можливою присутністю такої фази може проявитись при використанні більш тонкої плівки, а також, можливо, в результаті вимірювання фотоелектричних спектрів, зокрема спектрів фотопровідності.

Подібні дослідження краю поглинання було проведено також для плівок оксиду міді, отриманих на скляних підкладках, але відпалених при 250 °C і 500 °C протягом 30 хвилин. Отримані результати свідчать про те, що плівки, відпалені при 250 °C мають край поглинання, який повністю співпадає із отриманим для свіжовиготовлених плівок. При підвищенні температури відпалу спостерігається зміщення краю поглинання в довгохвильову область спектру. Вимірювання величини оптичної густини (kd) для різних довжин хвилі дозволяє отримати інформацію щодо зміни крутизни краю поглинання, що може бути зумовлено або зміною кристалічної якості плівок або може відображати різний внесок двох кристалічних фаз (CuO та Cu₂O) в форму краю поглинання. Тому, величини kd вимірювались для різних довжин хвилі, що відповідали різним коефіцієнтам поглинання. На рис. 3.18 представлені спектри поглинання для плівок оксиду міді, відпалених при різних температурах.

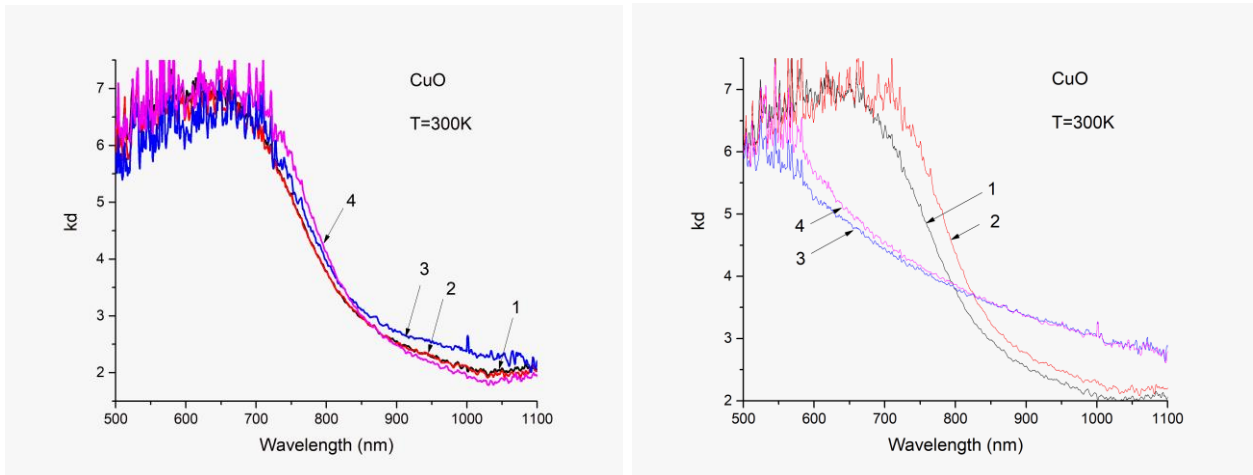


Рисунок 3.18 – Спектри оптичної густини плівок CuO, отриманих при кімнатній температурі (а): свіжовиготовлені - 1, відпалені при температурах 250, 300, 350, відповідно криві 1-4; свіжовиготовлені - 1, відпалені при 400, 450 та 500 °C, відповідно криві 1-4) (б)

Величини оптичної густини плівок оксиду міді, розраховані для різних значень довжини хвилі приведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Значення оптичної густини для різних довжин хвилі, отримані для плівок оксиду міді, відпалених при різних температурах.

№	1	2	3	4	5	6	7
λ , нм	T_a , °C						
	0	250	300	350	400	450	500
1000	2,34	2,34	2,37	1,90	2,25	3,02	2,98
850	2,98	2,98	3,10	3,00	3,24	3,55	3,58
800	3,79	3,79	3,97	4,12	4,37	3,80	3,87
750	5,16	5,16	5,46	5,89	6,16	4,13	4,18
725	5,67	5,67	5,60	6,10	6,61	4,24	4,31

Як видно з результатів представлених на рис. 3.18 та в таблиці 3.9, край поглинання плівок оксиду міді, по відношенню до відповідних результатів, отриманих для свіжовиготовленого зразка, із ростом температури відпалу зміщується в довгохвильову сторону. Це спостерігається для зразків 3, 4 та 5. При цьому зростання величини оптичної густини плівок є більш сильним для коротших довжин хвилі. Так, для зразка 4 ця величина зростає на 0,32 та 0,94 для довжин хвиль 800 та 725 нм. Це свідчить про те, що при збільшенні температури відпалу, окрім довгохвильового зміщення, має також місце і зростання крутизни краю поглинання.

Природа довгохвильового зміщення краю поглинання може бути зумовлена збільшенням розміру кристалічних зерен. Тут слід очікувати, що розміри нанокристалітів мають певну дисперсію їх розмірів, що включає також наявність таких розмірів, для яких може проявлятися квантово-розмірний ефект. Тому поглинання таких наночастинок має бути зумовлено оптичними переходами із участю наночастинок, що мають дещо більшу ширину забороненої зони ніж об'ємний матеріал. Отже, наявність наночастинок малого розміру має забезпечувати внесок їх більш короткохвильового поглинання в форму краю поглинання всіх наночастинок, який реально відображає суперпозицію внесків наночастинок різного розміру. Величина внеску в край поглинання наночастинок різного розміру буде визначатись їх кількістю в загальній кількості наночастинок. Тому, при зменшенні внеску наночастинок малого розміру, що може мати місце при збільшенні середнього розміру наночастинок в процесі високотемпературного відпалу плівок край поглинання плівок буде зміщуватись в довгохвильову сторону спектру.

Оскільки крутизна краю поглинання плівок зростає з ростом температури відпалу від 250 до 400 °С, то це також свідчить про покращення кристалічної та оптичної якості досліджуваних плівок. Співставлення результатів представлених в таблиці 3.9, отриманих для зразків 4 та 5 свідчить про те, що температури (350 – 400) °С є найбільш оптимальними для отримання плівок з найбільшим середнім

значенням кристалічних нанозерен. В той же час плівки, отримані при 350 °С відзначаються кращою оптичною якістю, оскільки фон поглинання при 1000 нм є найменшим (1,90) в порівнянні з аналогічним фоном для зразків 1-3 та 5, де середня величина складає 2,32.

Результати дослідження краю поглинання для зразків 6 та 7 досить сильно відрізняються від результатів, отриманих для інших зразків плівок оксиду міді. Для таких зразків край поглинання сильно зміщується в короткохвильову сторону. При цьому значно зменшується величина поглинання в спектральній області менше 800 нм. В той же час, спостерігається помітне збільшення оптичної густини в більш довгохвильовій області спектру. В даному випадку таке зростання, в основному, зумовлено значним збільшенням величини оптичної густини в області прозорості плівок (1000 нм), яке складає близько 0,70. Це, скоріш за все, зумовлено погіршенням кристалічної та оптичної якості плівок, відпалених при температурах 450 та 500 °С.

Однією з причин, що може зумовити таке погіршення кристалічної структури плівок оксидів міді може бути утворення суміші двох фаз, а саме CuO та Cu₂O. Наявність такої суміші може привести до збільшення величини розсіяного світла, що, відповідно, підвищить фон поглинання в області прозорості плівок. З іншої сторони, наночастинки Cu₂O мають більше значення ширини забороненої зони (близько 2,4 еВ) ніж це характерно для прямих оптичних переходів у випадку сполуки CuO (1,9 еВ), наявність якої повинна приводити до появи краю поглинання в спектральній області менше 650 нм. В той же час, як видно з рис. 3.18, край поглинання плівок протягується до довжин хвиль менших 600 нм. При цьому, для плівок, отриманих при 500 °С в порівнянні із зразком 7 ($T_a = 450$ °С) спостерігається помітне зростання поглинання при довжинах хвиль менше 650 нм, де крутизна краю починає різко зростати. Це може свідчити про визначальний внесок в поглинання оптичних процесів, зумовлених зона-зонними чи екситонними переходами характерними для наночастинок Cu₂O. Також слід відзначити, що поглинання в спектральній

області менше 650 нм є дещо меншим ніж у випадку зразків 1-5, що може свідчити про зменшення внеску сполуки CuO в край поглинання плівок оксидів міді.

Оскільки досліджувані матеріали розробляються з метою їх використання, зокрема в гнучкій електроніці, то важливим питанням є отримання наноструктурованих плівок на гнучких підкладках. Такими підкладками, зокрема, можуть виступати поліаміди. Тому дослідження таких плівок представляє значний інтерес. В зв'язку з цим в даній роботі були виготовлені плівки, осаджені на гнучкій поліамідній підкладці. В даному випадку також проводився відносно високотемпературний відпал таких плівок. Однак, діапазон температур був обмежений температурою 300 °С, а час відпалу змінювались від 10 хвилин до 1 години. В таблиці 3.10 наведені розраховані значення оптичної густини для різних зразків та довжини хвилі.

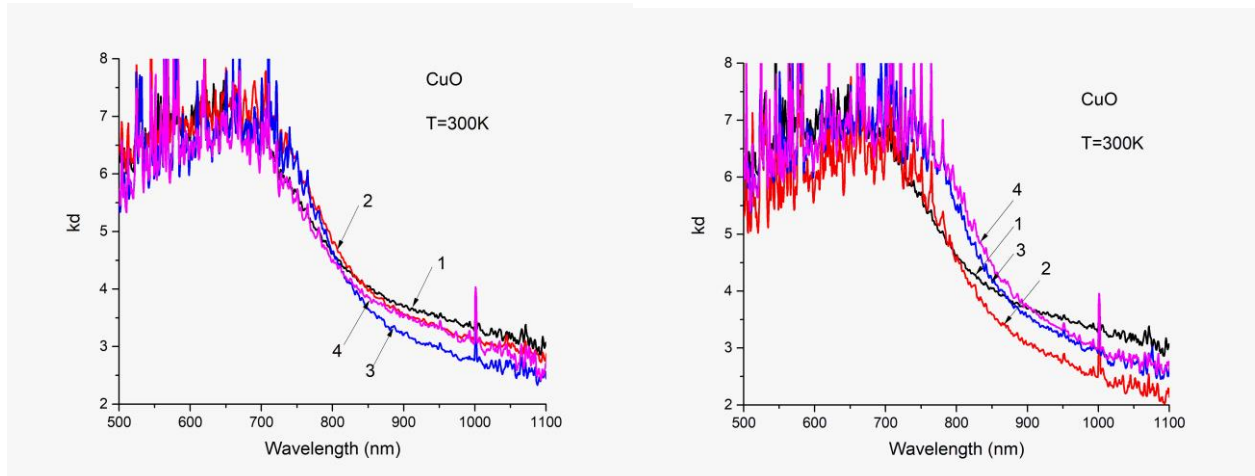


Рисунок 3.19 – Спектри оптичної густини плівок CuO, отриманих при кімнатній температурі на поліамідній підкладці: свіжовиготовлені - 1, відпалені при різних температурах та часах відпалу: 60 °С-10 хв, 160 °С -30 хв, 160 °С – 60 хв, відповідно криві 1-4, (а); свіжовиготовлені - 1, відпалені при різних температурах та часах відпалу: 300 °С - 10 хв, 300 °С - 30 хв та 300 °С - 60 хв, відповідно криві 1-4 (б).

Таблиця 3.10 – Величини оптичних густин для плівок оксиду міді, отриманих для плівок, осаджених на поліамідній підкладці при різних температурах та часах відпалу

№	8	9	10	11	12	13	14
$T_a, ^\circ\text{C}; t, \text{хв}$							
$\lambda,$ нм	(без відпалу)	160, 10	160, 60	300, 10	300, 10	300, 30	300, 60
1100	2,97	2,80	2,50	2,73	2,20	2,59	2,66
1000	3,35	3,10	2,75	3,05	2,50	2,91	2,98
900	3,69	3,56	3,20	3,51	3,06	3,54	3,75
850	4,04	3,97	3,66	3,87	3,59	4,18	4,47
800	4,63	4,79	4,63	4,49	4,57	5,43	5,84
750	5,73	6,21	6,10	5,61	5,69	7,10	-
700	6,70	-	-	-	-	-	-

Аналіз результатів, представлених на рис. 3.19 свідчить про те, що свіжовиготовлені плівки оксиду міді, отримані на поліамідній підкладці відзначаються відносно крутим краєм поглинання, який починається від 1000 нм, що свідчить про присутність фази CuO . Відпал таких плівок при $T_a = 160 ^\circ\text{C}$ та часі 10 хвилин приводить до деякого покращення їх оптичної та кристалічної якості, оскільки фон поглинання трохи зменшується, а крутизна краю поглинання в області коротших довжин хвилі стає дещо крутішою. Збільшення часу відпалу до 30 хвилин при даній температурі викликає подальше зменшення фонового поглинання, а тому оптична якість таких плівок ще покращується. Довгохвильового зміщення краю поглинання при відпалі при $T_a = 160 ^\circ\text{C}$ не спостерігається. Тому в даному випадку не слід очікувати збільшення розмірів нанокристалітів в результаті відпалу плівок при такій низькій температурі незалежно від часу відпалу. При подальшому рості часу відпалу до 60 хвилин фон поглинання збільшується, а крутизна краю поглинання в спектральній

області менше 800 нм зменшується. Це вказує на те, що оптична та кристалічна якість таких плівок при даних умовах осадження погіршуються. Це може бути зумовлено як зростанням кількості дефектів в наночастинках CuO, перш за все поверхневих дефектів, так і можливим внеском в поглинання іншої кристалічної фази, а саме Cu₂O, що призводить до погіршення кристалічної та оптичної якості плівок.

Підвищення температури відпалу до 300 °C при часі відпалу 10 хв. викликає значне пониження фоновому поглинання та зростання крутизни краю поглинання, тобто кристалічна та оптична якість таких плівок помітно покращується. Однак, при збільшенні часу відпалу до 30 хвилин фон поглинання зростає, а край поглинання зміщується в довгохвильову сторону спектру, що може свідчити про збільшення розміру нанокристалітів. Проте кристалічна якість таких наноструктурованих плівок дещо погіршується. Подальше зростання часу відпалу викликає невелике зміщення краю поглинання в довгохвильову сторону, а фон поглинання залишається практично незмінним.

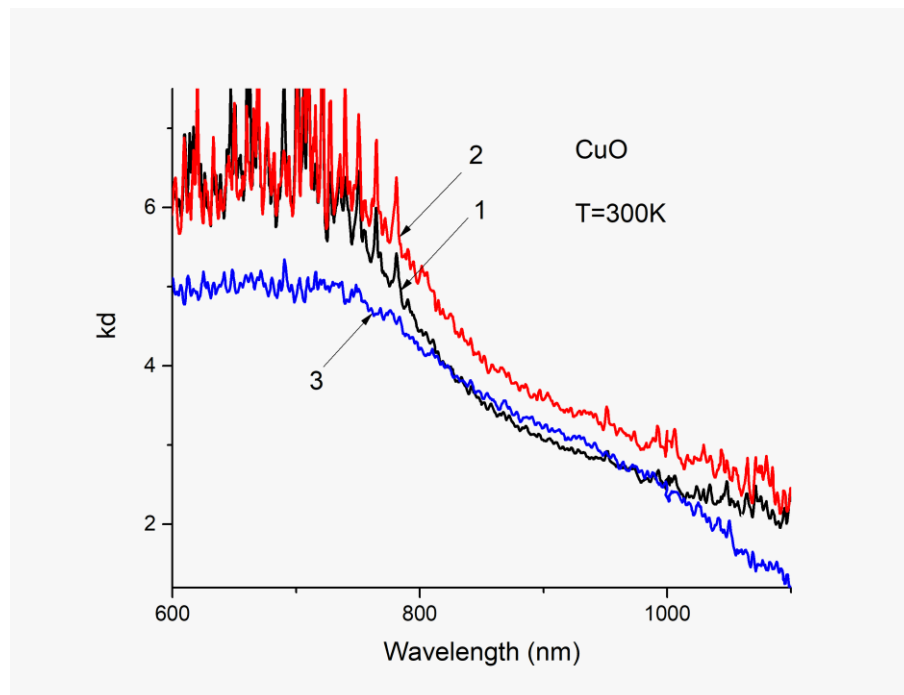


Рисунок 3.20 – Спектри поглинання плівок оксиду міді, отриманих на підкладці поліестеру. Криві 1 - 3 відповідають свіжовиготовленій плівці, а також плівкам, відпаленим при $T_a = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t = 10\text{ хв.}$) та $T_a = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t = 60\text{ хв.}$).

Свіжовиготовлені плівки оксиду міді, осаджені на поліестері також проявляють відносно крутий край поглинання, що свідчить про достатньо хорошу їх кристалічну якість. Відпал таких плівок при 110 °С та часі 10 хвилин викликає довгохвильове зміщення краю поглинання, що може свідчити про деяке збільшення розмірів нанокристалітів. Проте фон поглинання таких плівок зростає, тобто кристалічна якість наночастинок дещо погіршується. Збільшення температури відпалу до 160 °С та часу відпалу до 60 хвилин викликає суттєву зміну форми краю поглинання. Так, в області прозорості спостерігається ріст поглинання вже при 1100 нм, що може бути пов'язано із наявністю для кристалічної фази CuO власних дефектів, участь яких приводить до додаткового поглинання в області прозорості плівок оксиду міді. Таке поглинання частково перекривається із поглинанням зумовленим непрямыми оптичними переходами. З іншої сторони, поглинання в області (900 – 1100) нм може бути пов'язано із довгохвильовим краєм поглинання CuO, зумовленим непрямыми оптичними переходами.

Для інших зразків плівок оксиду міді ріст поглинання в області (1000 - 11000 нм майже не спостерігався, що може бути зумовлено тим, що фонове поглинання в цій спектральній області могло бути більшим ніж поглинання, пов'язане із краєм поглинання у випадку непрямих оптичних переходів. Слід відмітити, що форма краю поглинання для зразка 17 відзначається проявом крутого росту в двох спектральних областях, а саме (1100 – 900) нм та (900 – 750) нм. Це очевидно свідчить про накладання двох країв поглинання, пов'язаних із прямими та непрямыми оптичними переходами для CuO. Помітне зменшення поглинання в області 750 нм в порівнянні із іншими зразками плівок можливо зумовлене зменшенням внеску в поглинання в цій спектральній області прямих оптичних переходів, пов'язаних із присутністю іншої фази оксиду міді, а саме Cu₂O. Таким чином, можна вважати, що зразок 17 є більш однофазним (CuO) ніж інші зразки, що досліджувались. А тому в даному випадку слід очікувати кращу кристалічну та оптичну якість плівок, в результаті чого фон поглинання в

довгохвильовій області спектру зменшився і це дало можливість більш чітко проявитися краю аоглинання як у випадку прямих, так і непрямих оптичних переходів.

Представляє інтерес порівняння спектрів поглинання свіжовиготовлених плівок оксиду міді на різних підкладках. Такі спектри представлено на рис. 3.21.

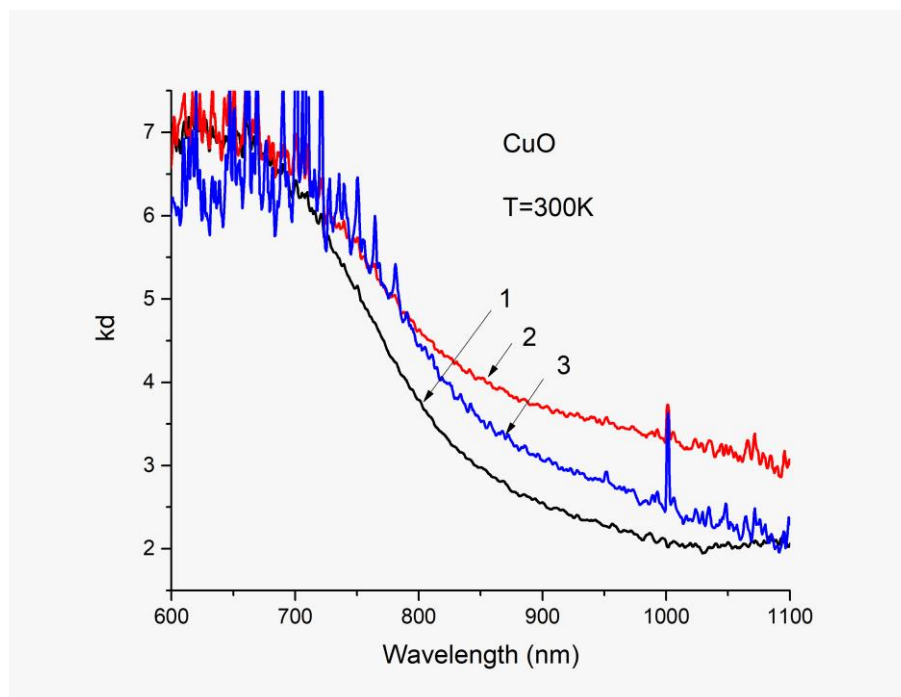


Рисунок 3.21 – Спектр поглинання свіжовиготовлених плівок, отриманих на різних підкладках. Криві 1 – 3 відповідають скляній, поліамідній та поліестерній підкладках.

Результати, представлені на рис. 3.21 свідчать про те, що найкраща оптична якість плівок відповідає тим, що отримані на скляній підкладці, оскільки вони відрізняються найменшим фоном поглинання в довгохвильовій області спектру. Близькою до них за оптичною якістю є також плівка, отримана на поліестері. Для таких плівок характерним є довгохвильове зміщення краю поглинання, що, очевидно, свідчить про наявність в них нанокристалічних зерен більшого розміру в порівнянні з тими, що характерні для плівок, отриманих на скляній підкладці.

З метою отримання додаткової інформації щодо енергетичної структури плівок оксиду міді були проведені дослідження їх фотоелектричних властивостей, зокрема, вимірювання спектрів фотопровідності при кімнатній температурі. Слід відмітити, що дані плівки були досить низькоомними, що в значній мірі перешкоджало вимірюванню фотоструму, оскільки темновий струм плівок був значним. На рис. 3.22 приведено спектр фотопровідності та поглинання при $T = 300$ К для плівки, відпаленої при $T_a = 300$ °С та часі 30 хв.

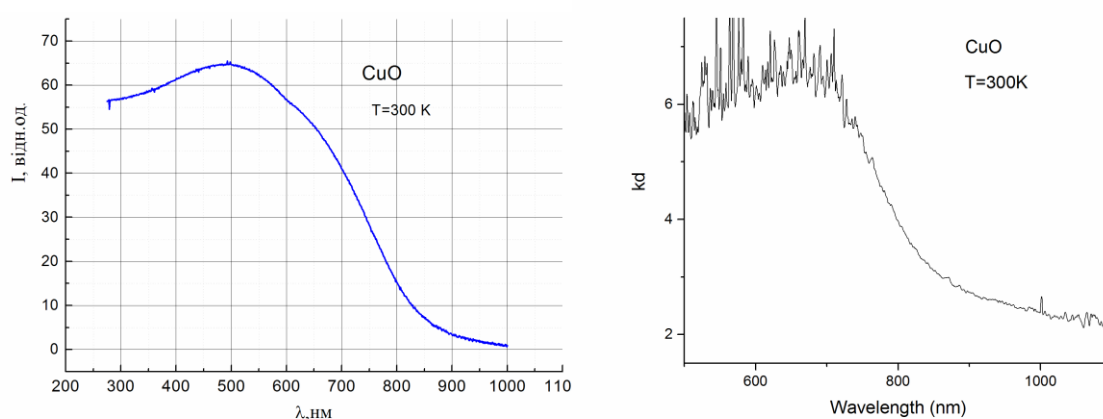


Рисунок 3.22 – Спектри фотопровідності (а) та поглинання (б), отримані при кімнатній температурі для плівки, осадженої на скляній підкладці та відпаленій при 300 °С та часі 30 хв. (зразок 3).

Як видно з рис. 3.22, спектр фотопровідності охоплює широку спектральну область від 1000 до 300 нм, що свідчить про високу фоточутливість досліджуваних плівок. Слід відмітити, що спектр фотопровідності проявляє широкий максимум при 500 нм (2,48 еВ). Ця енергія досить близька до величини ширини забороненої зони для сполуки Cu_2O ($E_g = (2,1 - 2,6)$ еВ). Тому можна вважати, що максимум фотопровідності відповідає зона-зонним переходам для кристалічної фази Cu_2O . Прояв достатньо широкого максимуму фотопровідності та не досить крутий його довгохвильовий край є свідченням того, що в даній спектральній області спектру скоріш за все має місце поглинання з участю прямих оптичних переходів для різних кристалічних фаз оксиду міді, а саме CuO

та Cu_2O , які мають різні, але близькі значення ширини забороненої зони. Як вже відмічалось максимум фотопровідності, очевидно, пов'язаний із наявністю фази Cu_2O , а міжзонні переходи для CuO приводять до появи фотоструму в більш довгохвильовій області спектру. Слід вважати, що для даної плівки (зразок 3) присутність двох кристалічних фаз є співмірною, що і зумовлює значне уширення максимуму фотопровідності. Слід відмітити, що спектр поглинання за своєю формою є типовим для багатьох зразків плівок.

На рис. 3.23 показано спектр фотопровідності, отриманий для зразка 7 ($T_a = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30$ хв.), який за своєю формою суттєво відрізняється від спектра фотопровідності, отриманого для зразка 3. Слід також відмітити, що спектри поглинання двох зразків плівок також суттєво відрізняються. Так, характерною особливістю зразка 7 є суттєвий короткохвильовий зсув краю поглинання, а також зменшення інтенсивності поглинання в області спектру, що відповідає прямим та непрямым оптичним переходам CuO . Це може бути зумовлено зменшенням вмісту даної кристалічної фази в суміші двох фаз оксидів міді, тобто для даної плівки визначальним є присутність кристалічної фази Cu_2O .

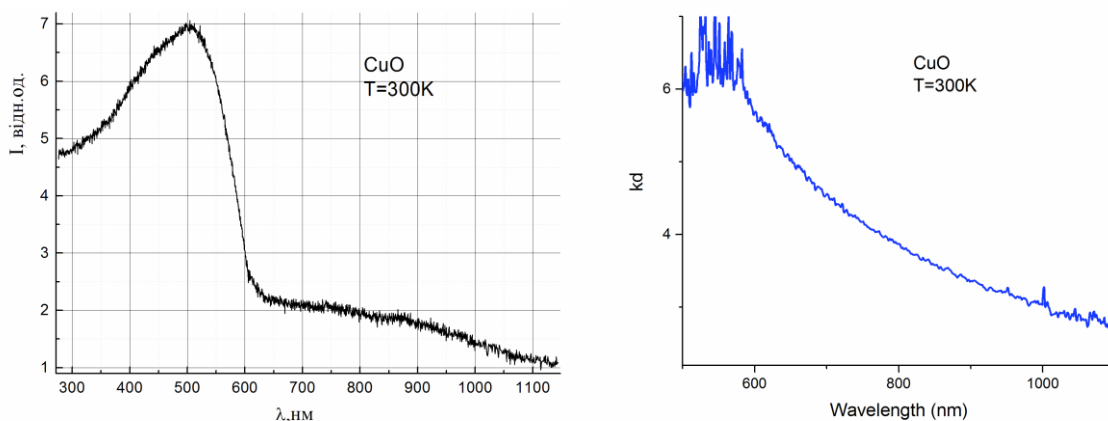


Рисунок 3.23 – Спектри фотопровідності (а) та поглинання (б) плівки оксиду міді (зразок 7), отриманої на скляній підкладці при температурі відпалу $300\text{ }^\circ\text{C}$ та часі 30 хвилин.

Цей висновок цілком підтверджується результатами фотоелектричних вимірювань. Як видно з рис. 3.23, максимум фотопровідності для плівки (зразок 3) також відповідає 500 нм, тобто співпадає з тим, що отримано для зразка 7. Однак, ширина такої смуги фотопровідності, особливо зі сторони її довгохвильового краю є значно вужчою, а край фотопровідності набагато крутішим. Він стрімко зростає при довжині хвилі менше 650 нм (1,90 еВ), що за величиною співпадає із значенням ширини забороненої зони для прямих оптичних переходів. Отримані результати свідчать про те, що величина фотопровідності в більш довгохвильовій області спектру (менше 650 нм) є набагато меншою відносно її максимального значення для зразка 7 ніж для зразка 3. Це може також свідчити про відносно малий внесок кристалічної фази CuO в порівнянні із внеском фази Cu_2O для досліджуваної плівки оксиду міді. Слід відмітити, що спектральна залежність фотопровідності в спектральній області (650 – 1100) нм є немонотонною і проявляє перегин при 870 нм (1,42 еВ). Наявність такої особливості в спектрі фотопровідності може свідчити про те, що в даному випадку існують дві спектральні області: від 650 до 870 нм та від 870 до 1100 нм, поява яких може бути зумовлена різними електронними процесами. На наш погляд перша область спектра зумовлена прямими оптичними переходами, а друга – непрямыми переходами для кристалічної фази CuO .

Оскільки спектр фотопровідності для зразка 7, в основному, визначається внеском кристалічної фази Cu_2O , а у випадку зразка 3 в спектр фотопровідності дві кристалічні фази дають майже однаковий внесок, то слід очікувати, що різниця між двома спектрами фотопровідності дасть можливість якісно виділити спектр фотопровідності, який мав би визначатись внеском фази CuO , перш за все, фотопровідність, яка пов'язана із генерацією носіїв заряду, зумовлених прямими оптичними переходами. На рис. 3.24 приведено спектри фотопровідності при кімнатній температурі для зразків 3 та 7, а також різниця між цими спектрами.

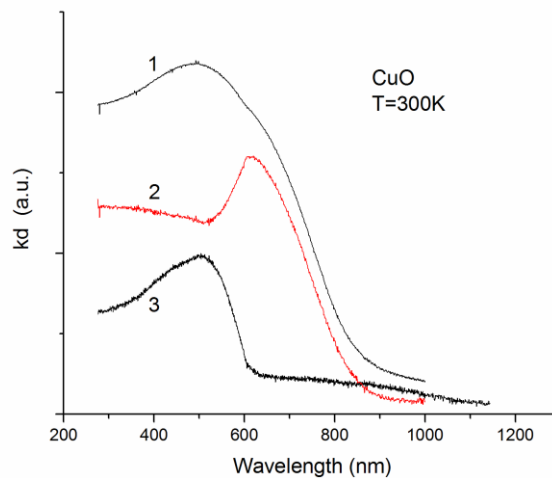


Рисунок 3.24 – Спектри фотопровідності плівок оксиду міді отримані при $T = 300$ К для зразків 3 та 7. Криві 1- 3 відповідають зразкам 3 та 7, а також різниці між двома спектрами фотопровідності.

Результати представлені на рис. 3.24 показують, що при знаходженні різниці двох спектрів фотопровідності проявляється смуга з максимумом при 625 нм (1,98 еВ), яка може відповідати зона-зонним переходам із участю прямих оптичних переходів фази CuO. Така енергія також практично співпадає із значенням енергії, при якій починається довгохвильовий край фотопровідності для зразка 7. Слід також відмітити, що в спектрі поглинання даного зразку в області згаданої смуги фотопровідності також проявляється особливість у вигляді перегину при 617 нм, яка може бути результатом накладання двох спектрів фотопровідності, зумовлених прямими оптичними переходами двох різних кристалічних фаз. В результаті віднімання двох спектрів фотопровідності спектральна залежність фотоструму в спектральній області більше 870 нм, тобто в області спектру, що відповідає непрямим оптичним переходам для CuO залишається практично незмінною. Це свідчить про те, що ця частина спектру зумовлена лише непрямими переходами і в ній практично відсутній будь-який внесок, зумовлений іншими електронними переходами, зокрема, пов'язаними із наявністю будь-яких дефектів в наночастинках або на їх поверхні.

3.4 Дослідження впливу легування алюмінієм і індієм на характеристики нанокристалів ZnO

3.4.1 Структурні характеристики нанокристалів ZnO легованих алюмінієм і індієм

Найбільш дослідженим матеріалом серед оксидів металів є ZnO, який знайшов широке застосування в опто- та мікроелектроніці. Він має ряд унікальних властивостей, оскільки відзначається радіаційною, хімічною і термічною стійкістю та відноситься до широкозонних напівпровідників з шириною забороненої зони більше 3,0 eV. Такі матеріали знайшли застосування як при розробці ультрафіолетових світлодіодів, так і прозорих провідних шарів, які, зокрема, використовуються при розробці віконних шарів SE, а також багатьох інших приладів та елементів електроніки.

Нелегований ZnO має *n*-тип провідності завдяки таким своїм власним дефектам як міжвузельний цинк та вакансії кисню [101]. Ці дефекти обумовлюють низький опір оксиду але роблять його властивості нестабільними. Разом з тим застосування в електроніці вимагає використання стабільних матеріалів з низьким опором та високою прозорістю. Це можна досягнути шляхом легування оксиду цинку, зокрема елементами третьої групи [101]. Легування ZnO Al, In чи Ga покращує його оптичні та електричні властивості. Це, зокрема, приводить до збільшення ширини забороненої зони та збільшення електропровідності в порівнянні із нелегованим матеріалом. На цей час для легування ZnO найкращими визнані такі домішки як Al та In. Тому представляє інтерес дослідження впливу легування цими домішками на структурні, оптичні та фотоелектричні властивості наночастинок ZnO в залежності від хіміко-технологічних умов їх отримання та вмісту домішкових атомів.

На рисунку 3.25 наведені результати дослідження рентгендифрактометричним методом нанокристалів ZnO синтезованих з

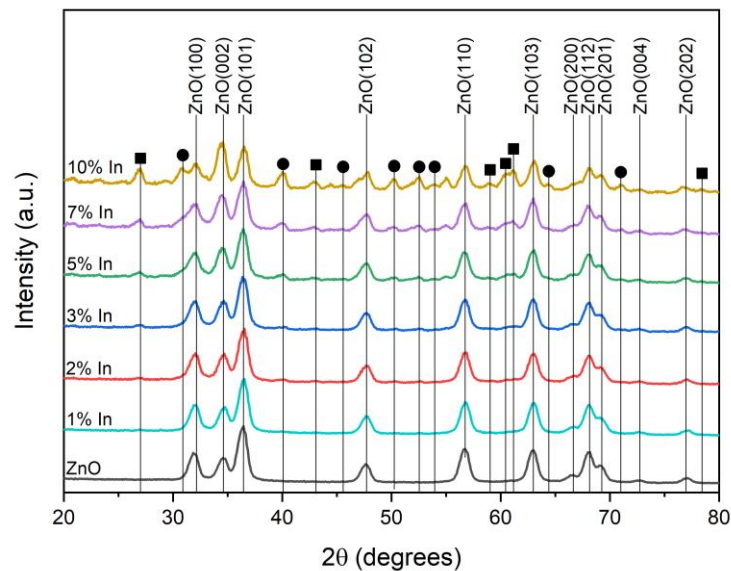
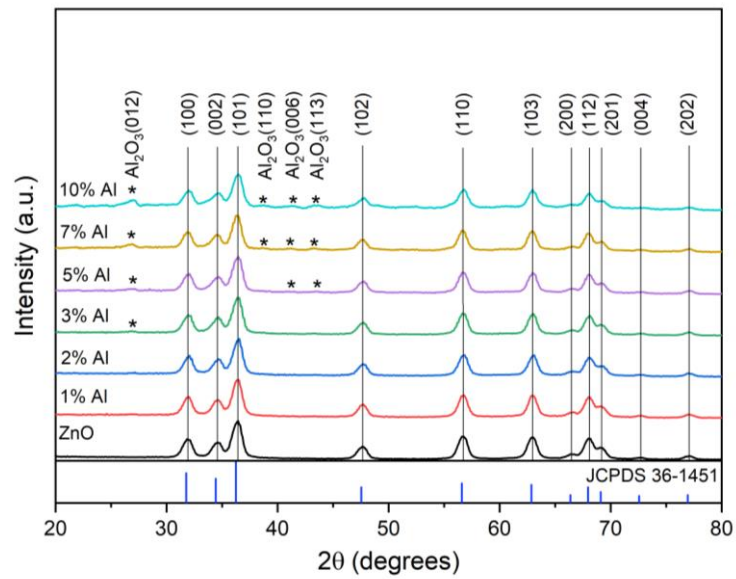


Рисунок 3.25 – Дифрактограми від наночастинок ZnO, легованих Al (а) та In (б) в залежності від кількості домішки у прекурсорі. Вертикальні лінії відповідають довідниковим даним (картка JCPDS № 36-145). Зірочками позначені відбивання від вторинної фази Al_2O_3 (а), вертикальні лінії з квадратом позначають відбивання від вторинної фази InOOH, з колом - In_2O_3 .

прекурсору, що мав різний вміст алюмінію та індію. На цьому графіку нанесені також положення ліній оксиду взяті з довідника (JCPDS 36-145) [142].

Як видно з рисунку, на дифрактограмах спостерігаються піки на кутах $(31,85-32,10)^{\circ}$, $(34,50-34,75)^{\circ}$, $(36,45-36,55)^{\circ}$, $(47,65-47,80)^{\circ}$, $(56,75-56,85)^{\circ}$, $(62,95-63,10)^{\circ}$, $(66,40-66,70)^{\circ}$, $(68,00-68,15)^{\circ}$, $(69,05-69,20)^{\circ}$, $(72,35-72,75)^{\circ}$, $(77,05-77,25)^{\circ}$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази ZnO. На всіх залежностях при цьому за інтенсивністю домінує дифракційна лінія, яка відповідає відбиванню від площини (101).

Аналіз дифрактограм від наночастинок свідчить, що зразки одержані з прекурсору з вмістом Al менше 3% є однофазними. Рентгендифрактометрично вторинних фаз в них виявлено не було. З подальшим збільшенням вмісту Al в зразках на дифрактограмах починають з'являтися нові піки на кутах $(26,75-27,00)^{\circ}$, $(38,50-38,70)^{\circ}$, $(41,15-41,45)^{\circ}$, $(43,35-43,70)^{\circ}$, $(52,10-52,35)^{\circ}$. Вони відповідають відбиванням від кристалографічних площин (012), (110), (006), (113) та (024) ромбоєдричного Al_2O_3 (JCPDS 00-046-1212). Інтенсивність цих піків зростає зі збільшенням вмісту алюмінію в зразках. Одночасно збільшення вмісту Al супроводжується зменшенням інтенсивності піків основної фази ZnO.

Аналіз дифрактограм від ZnO легованого In свідчить, що зразки одержані з прекурсору з вмістом індію менше 2% були однофазними та не містили вторинних фаз. На дифрактограмах частинок з більшим вмістом індію, на дифрактограмах почали виникати нові піки на кутах $(26,95-27,00)^{\circ}$, $(42,75-42,95)^{\circ}$, $(58,80-58,85)^{\circ}$, $(60,65-60,75)^{\circ}$, $(61,15-61,20)^{\circ}$, $(78,3-78,45)^{\circ}$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (110), (120), (301), (221), (030), (231) ромбоєдричного InOОН (JCPDS 01-071-2283), а також на кутах $(30,90)^{\circ}$, $(40,00-40,35)^{\circ}$, $(50,15-50,50)^{\circ}$, $(52,45-52,70)^{\circ}$, $(53,90-54,15)^{\circ}$, $(64,10-64,30)^{\circ}$, $(70,85-71,15)^{\circ}$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (104), (202), (116), (122), (118), (208), (306) ромбоєдричного In_2O_3 (JCPDS 00-022-0336). Також були присутні лінії, які не вдалося ідентифікувати, на кутах $(20,30-20,95)^{\circ}$, $(23,25-$

23,35)°, (25,30)°, (29,25-29,55)°, (44,40-44,45)°, (54,95-55,00). Для зразків ZnO легованих індієм ситуація була аналогічна зразкам легованим алюмінієм, а саме збільшення концентрації легуючої домішки приводило до збільшення значення інтенсивностей піків від вторинних фаз та зменшення інтенсивності піків основної фази ZnO.

За дифрактометричними даними ми розраховували структурні та субструктурні характеристики синтезованих нанокристалів ZnO:Al, а саме сталі ґратки матеріалу (a , c , c/a), об'єм елементарної комірки (V_{unit}), розміри області когерентного розсіювання (ОКР) (L), рівень мікродеформацій (ϵ) та повну густину дислокацій в зразках. Результати проведених розрахунків наведені в таблиці 3.11. Показано, що при збільшені концентрації алюмінію у зразках період ґратки a збільшувався від значень $a = 0,3245$ нм до $a = 0,3257$ нм, в той же час стала c змінювалася слабко ($c = 0,5214 - 0,5211$ нм) і була дещо більшою ніж довідникові значення.

Результати розрахунків субструктурних характеристик свідчать про збільшення розміру ОКР в напрямі [100] в легованих зразках до вмісту алюмінію 7% (від $L = 8,5$ до $9,3$ нм), після цього цей розмір починає зменшуватися (до $L = 8,4$ нм). Зворотна тенденція характерна для мікродеформацій. При збільшені концентрації Al рівень мікродеформацій в зразках спочатку зменшується від $\epsilon = 1.40 \cdot 10^{-3}$ до $0.97 \cdot 10^{-3}$ (до вмісту Al 2%), а потім починає зростати до $1.57 \cdot 10^{-3}$. Аналогічним чином ведуть себе субструктурні характеристики наночастинок у кристалографічному напрямі [101] (див. таблицю 3.11).

З використанням значень L та ϵ нами була визначена густина дислокацій в наноматеріалі. Ці данні також наведені у таблиці 3/4. Відомо, що дислокації, будучи зарядженими, є ефективними рекомбінаційними центрами в напівпровідникових матеріалах, які у значній мірі визначають час життя носіїв заряду в них. Тому їх концентрація повинна бути мінімізована.

Встановлено, що наночастинки містять високу концентрації дислокацій ($\rho = 10^{15}$ см⁻²). Ця концентрація при збільшені вмісту алюмінію

спочатку зменшується, а потім починає рости. Подібні тенденції спостерігаються як для кристалографічного напрямку $[100]$ так і для напрямку $[101]$.

На рис. 3.26 наведено електронограми від наночастинок ZnO синтезованих при різній концентрації Al: (a) 1,0 %, (b) 2,0 %, (c) 3,0 %, (d) 5,0 %, (e) 7,0 %, (d) 10,0 %. На них спостерігалися відбивання від тих же кристалографічних площин ZnO (окрім (004), (202)) та Al_2O_3 , що і при рентгенівських дослідженнях. Таким чином, результати отримані при обробці електронограм збігається з результатами отриманими під час дифрактометричного аналізу. Вони додатково підтверджують присутність в наночастинок легованого ZnO оксиду алюмінію.

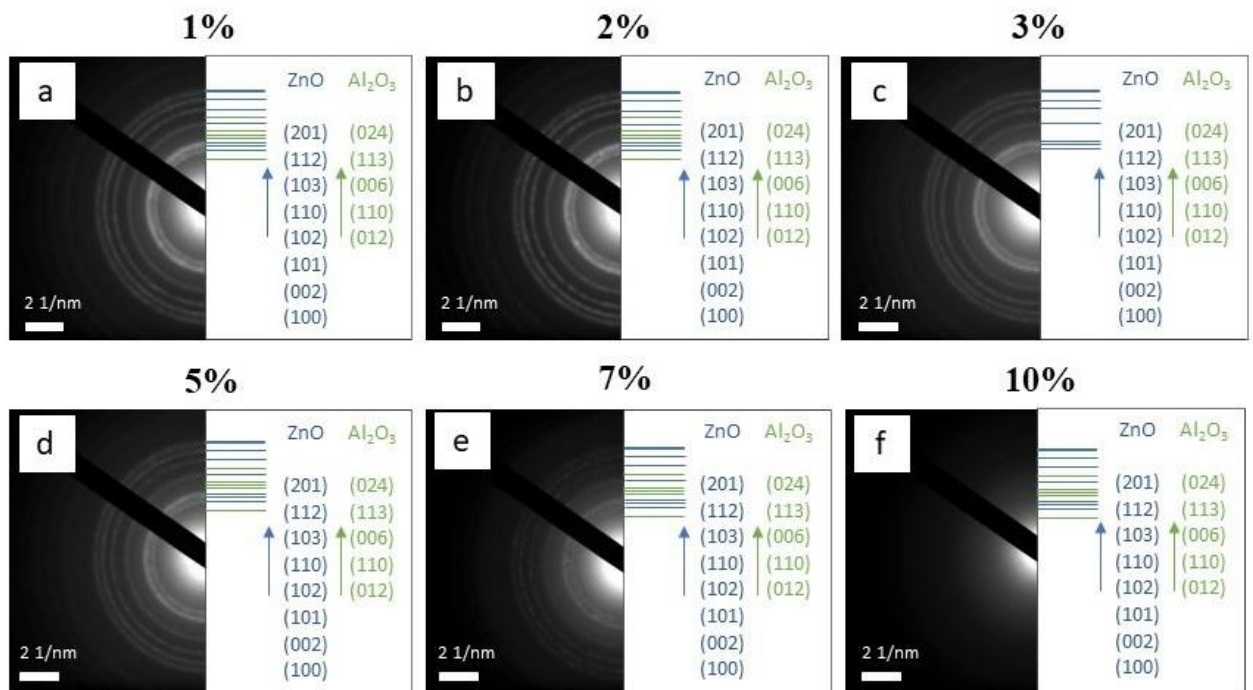


Рисунок 3.26 – Електронограми від наночастинок ZnO з різною концентрацією Al у прекурсорі: 1,0 % (a), 2,0 % (b), 3,0 % (c), 5,0 % (d), 7,0 % (e), 10,0 % (f).

Таблиця 3.11 – Структурні та субструктурні характеристики наночастинок ZnO:Al

Конц. у прекурс., ат. %	a , нм	c , нм	c/a	V_{unit} , нм ³	(hkl)	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	ρ , $10^{15} \cdot \text{лйн}/\text{м}^2$
0	0,3245	0,5214	1,606	0,0475	(100)-(200)	8,5	1,40	8,78
					(101)-(202)	8,5	1,75	12,47
1	0,3247	0,5214	1,605	0,0476	(100)-(200)	8,9	1,15	6,89
					(101)-(202)	9,1	1,52	10,12
2	0,3250	0,5216	1,604	0,0477	(100)-(200)	9,1	0,97	5,68
					(101)-(202)	9,5	1,67	10,65
3	0,3250	0,5215	1,604	0,0477	(100)-(200)	9,1	1,03	6,03
					(101)-(202)	9,0	1,81	12,18
5	0,3252	0,5224	1,606	0,0478	(100)-(200)	9,2	1,33	7,71
					(101)-(202)	9,1	1,88	12,52
7	0,3250	0,5221	1,607	0,0478	(100)-(200)	9,3	1,32	7,56
					(101)-(202)	9,2	1,87	12,31
10	0,3257	0,5211	1,599	0,0478	(100)-(200)	8,4	1,57	9,96
					(101)-(202)	7,8	2,25	17,48
Довідник	$a = 0,3253$ нм, $c = 0,5213$ нм, $c/a = 1,603$, $V_{unit} = 0,0478$ нм ³ [JCPDS № 01-089-1397]							

На рис. 3.27 представлено зображення синтезованих наночастинок ZnO з різним вмістом Al зроблене з використанням просвічувального електронного мікроскопу. За результатами цих досліджень встановлено, що зі збільшенням вмісту Al відбувається збільшення розміру наночастинок від $D = (16 \pm 3)$ нм для зразка з вмістом Al - 1,0% до $D = (27 \pm 3)$ нм для зразка з вмістом Al - 10,0%.

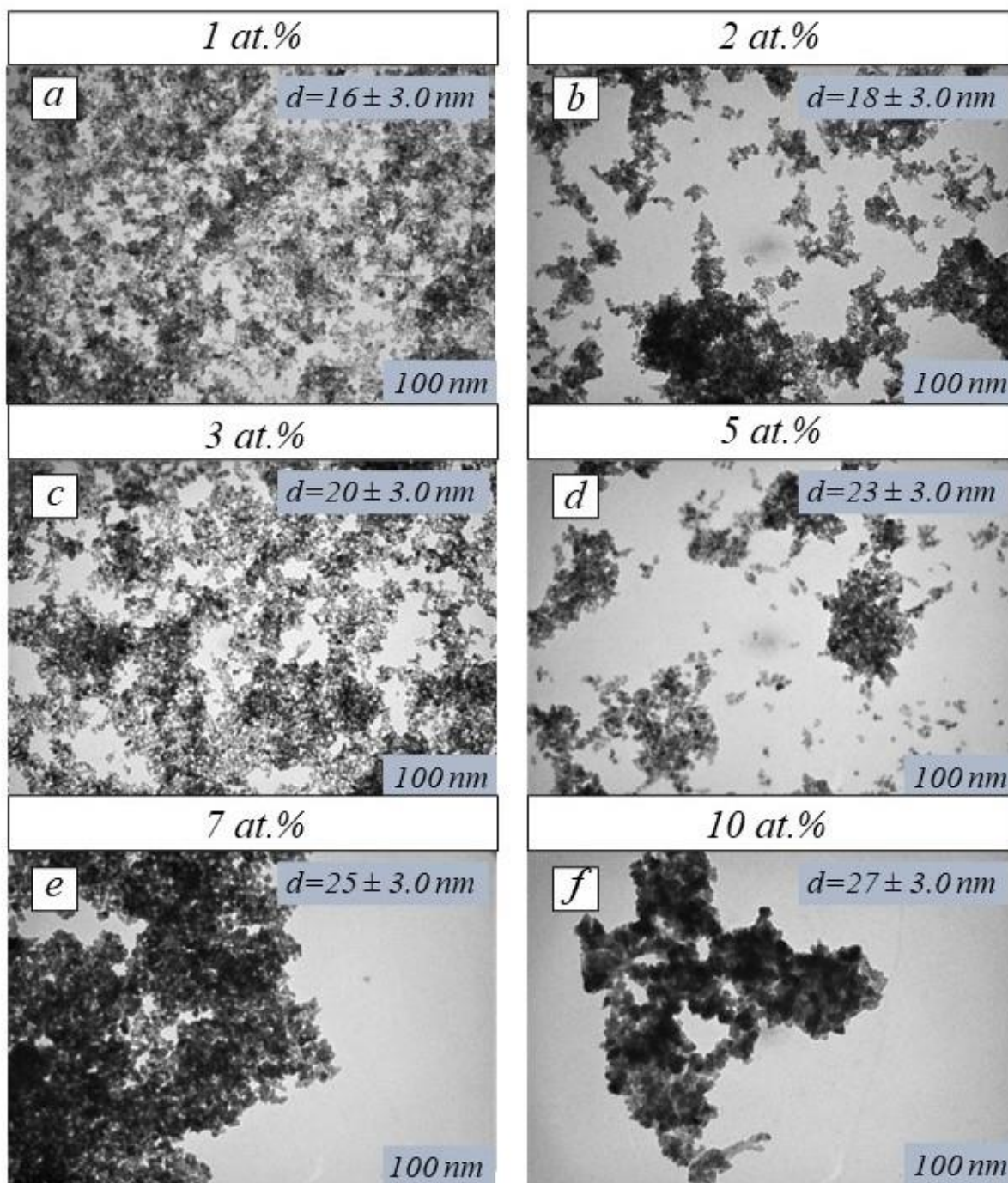


Рисунок 3.27 – Електронно-мікроскопічні знімки (метод ПЕМ) від ZnO наночастинок синтезованих з прекурсорів з різним вмістом Al: 1,0 % (a), 2,0 % (b), 3,0 % (c), 5,0 % (d), 7,0 % (e), 10,0 % (f).

Визначення хімічного складу синтезованих наночастинок було проведено методом EDX. Отримані результати систематизовано у таблиці 3.12. Встановлено, що при збільшенні концентрації алюмінію у прекурсорі його кількість у матеріалі зростає майже лінійним чином (крива 1, рис. 3.28). При цьому зразок отриманий з розчину, що містить 10% Al, у своєму складі має 8,04% алюмінію.

Таблиця 3.12 – Аналіз хімічного складу нанокристалів ZnO, легованих Al.

Конц. у прекурс., ат. %	C_{Zn} , ат. %	C_{O} , ат. %	C_{Al} , ат. %	γ
0	59,47	40,53	0	1,46
1	65,22	33,79	0,99	1,93
2	47,70	50,05	2,25	0,95
3	50,98	46,26	2,76	1,10
5	45,25	50,08	4,67	0,90
7	37,23	56,74	5,26	0,63
10	35,66	56,30	8,04	0,63

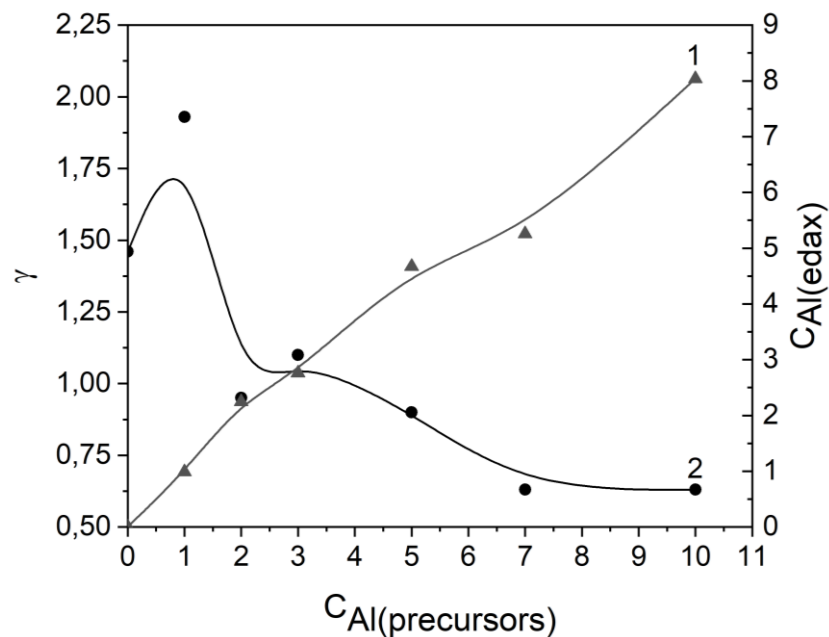


Рисунок 3.28 – Залежність складу матеріалу від вмісту алюмінію у прекурсорі: вміст Al у наночастинках (1), стехіометрія зразків (2)

Як видно з рисунку при зміні концентрації легуючої домішки у матеріалі змінюється його стехіометрія (крива 2, рис. 3.28). Відповідно до отриманих результатів нелегований зразок (0 % Al) має високе значення відхилення від стехіометрії ($\gamma = C_{Zn}/C_O = 1,47$) та містить високу концентрацію атомів металу (вакансій кисню). При підвищенні рівня легування атоми алюмінію заміщують атоми цинку в кристалічній ґратці, що приводить до погіршення стехіометрії синтезованих наночастинок до 1,930 (для зразка з вмістом Al 1,0%). При подальшому збільшенні концентрації легуючої домішки у прекурсорі стехіометрія зразків покращується стаючи близькою до одиниці ($\gamma = 0,95-1,10$, для зразків з вмістом Al (2-3)%). Однак збільшення кількості алюмінію у прекурсорі до 5% і більше зміщує стехіометрію у сторону надлишку у матеріалі атомів кисню. Це співпадає з утворенням у сполучі ZnO вторинної фази Al₂O₃.

Результати картування вмісту елементів у плівках ZnO:Al методом EDS-аналізу наведені на рис. 3.29. За допомогою нього можна побачити розподіл елементів Zn, Al, O у плівках нанесених шляхом капання чорнил створених на основі суспензії синтезованих нанокристалів. Ці результати свідчать про успішне включення іонів Al у ґратку ZnO. Аналогічні результати отримані для плівок легуваних In. Присутність у плівках такого елемента як Na пояснюється тим, що в якості підкладки при дослідженні тонких шарів використовувалося скло, яке його і містить.

3.4.2 Вплив легування Al на оптичні та фотоелектричні властивості оксиду цинку

На рис. 3.30 представлено спектр ФЛ від нелегованих наночастинок ZnO отриманий при $T = 77$ К.

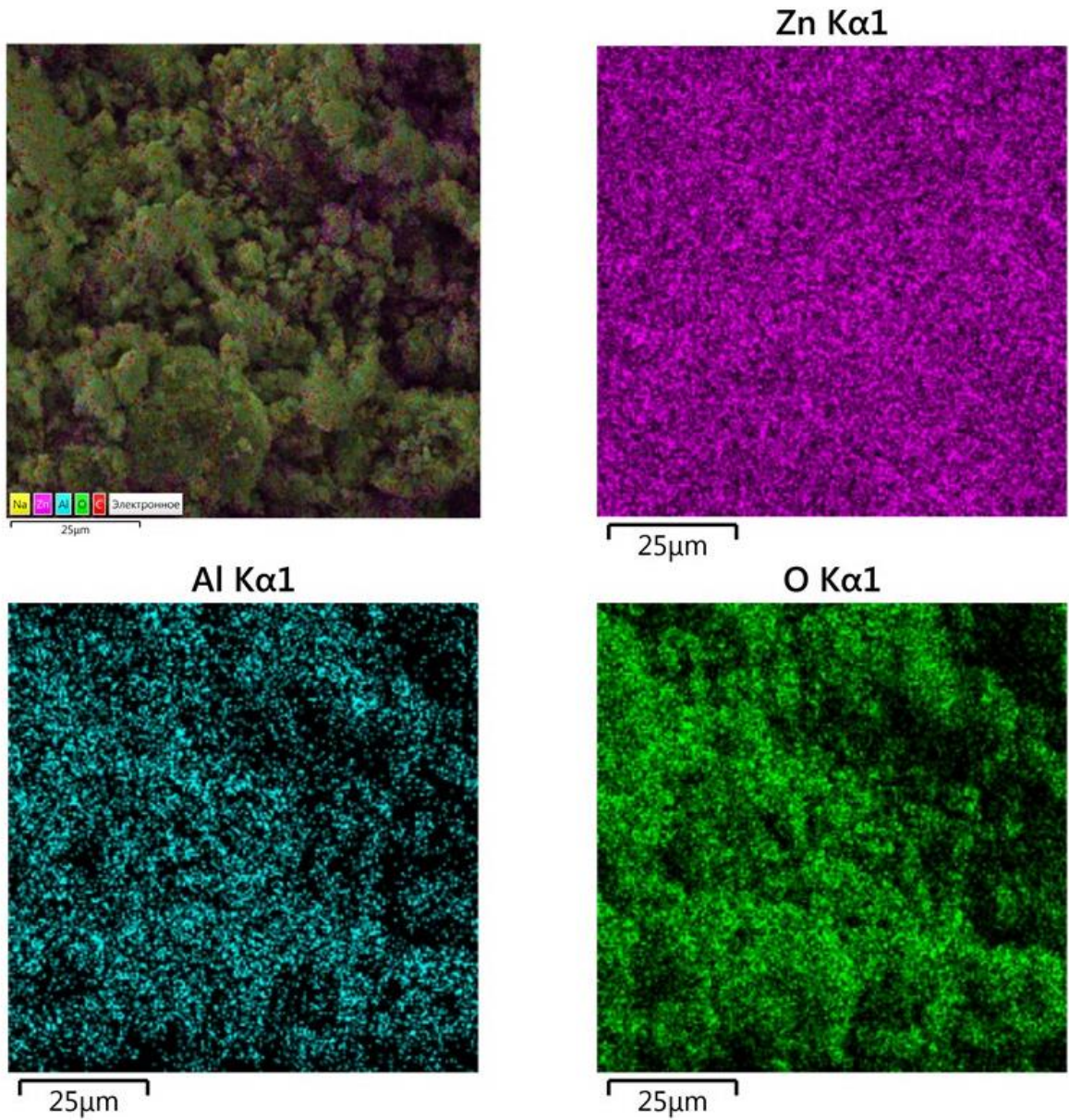


Рисунок 3.29 – Карты розподілу елементів за поверхнею плівки, отриманої капанням чорнил на основі синтезованих наночастинок. Зразок отриманий з прекурсору що містить 5 мас.% Al.

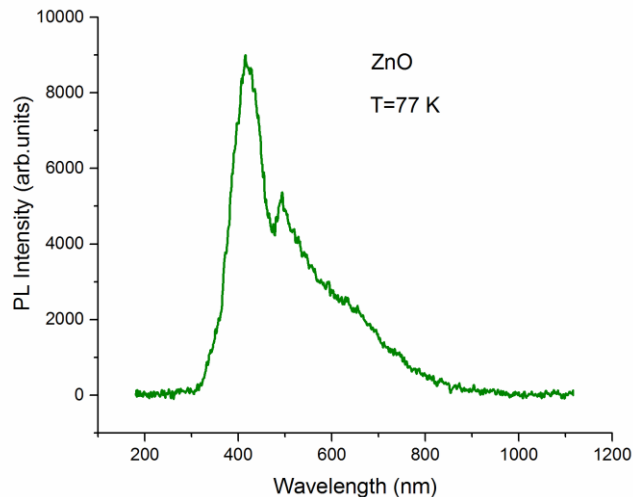


Рисунок 3.30 – Спектр ФЛ від нелегованих наночастинок ZnO знятий при $T = 77$ К

Як видно з цього рисунку, в спектрі ФЛ спостерігається інтенсивна смуга при 416 нм, короткохвильове крило якої проявляє особливості при 372,0 та 362,5 нм. Поява таких особливостей, очевидно, зумовлена рекомбінаційними процесами з участю нижньої та верхньої поляритонних гілок, оскільки вони є енергетично близькі до випромінювання вільного А-екситону в ZnO (367,2 нм). З іншої сторони, ФЛ, що спостерігається в спектральній області з довжиною хвилі меншою 362 нм може бути зумовлена рекомбінаційними процесами із участю електронів низу зони провідності та дірок верху валентної зони.

Інтенсивна смуга ФЛ при 416 нм може бути пов'язана із рекомбінаційними процесами з участю дефектних станів наночастинок ZnO, які, можливо, відповідають поверхневим станам. Інша смуга при 494,5 нм (2.51 eV) є близькою за енергією до смуги ФЛ, що відповідає випромінюванню з участю дефектів типу вакансій Zn. Окрім того, в спектрі ФЛ також видно широку розмиту смугу в області поблизу 620 нм (2,0 eV). Поява такої смуги ФЛ може бути зумовлена рекомбінаційними процесами з участю рівня дефектів типу вакансій кисню.

На рис. 3.31 наведено спектри ФЛ від наночастинок ZnO легованих алюмінієм з різною концентрацією (1%, 2%, 3%, 5%).

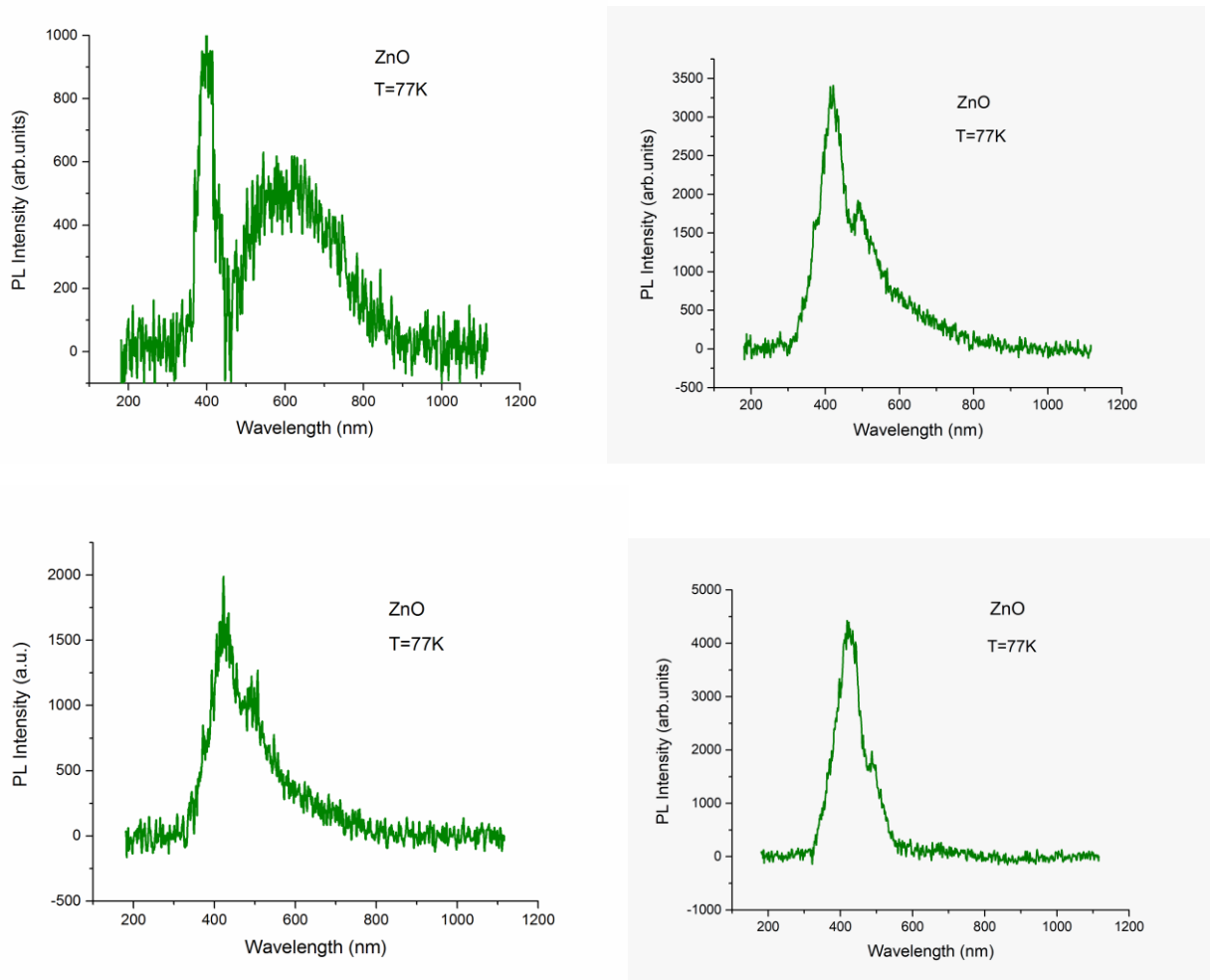


Рисунок 3.31 – Спектри ФЛ від наночастинок ZnO одержаних з прекурсору, що містив концентрацією Al - 1% (а), 2% (б), 3%(в), 5 % (г)

Найбільш інтенсивною в спектрі ФЛ від зразка одержаного з прекурсору з 1% Al є лінія при довжині хвилі 397,5 нм (рис. 3.31 а). Слід відмітити, що така лінія при 395 нм спостерігалась для наночастинок, легованих Al у. Вона приписувалась рекомбінації електронів із локалізованих рівнів, що лежать нижче зони провідності, та дірок валентної зони. Окрім цього, в спектрі ФЛ спостерігається широка смуга при 620 нм, яка, як вже відмічалось раніше, відповідає рекомбінаційним процесам із участю вакансії кисню. Не виключена присутність в даній області також іншої смуги при 550 нм, яка пов'язана із іншим структурним дефектом, а саме міжвузельним атомом кисню.

Спектр ФЛ від наночастинок, легованих Al з більшою концентрацією (2%) наведений на рис. 3.31 б, тут найбільш інтенсивна лінія знаходиться при

довжині хвилі 419,5 нм. Слід відмітити, що така лінія ФЛ також проявлялась для нелегованих наночастинок ZnO (при 416 нм). Різниця в енергетичному положенні даної лінії для різних наночастинок може свідчити про те, що таке свічення визначається участю в рекомбінаційних процесах поверхневих станів, енергія яких залежить від деформації наночастинок. При легуванні алюмінієм домішкові атоми розташовуються не лише в об'ємі наночастинок, оскільки розчинність елементів III групи в напівпровідниках групи A^2B^6 складає менше 1 %. Тому, при більш високих рівнях легування значна кількість домішкових атомів розташовується на поверхні наночастинок або на границях кристалічних зерен. Це, безумовно, повинно приводити до деформації ґратки наночастинок, величина якої буде визначатися концентрацією домішкових атомів алюмінію, що, в свою чергу повинно впливати на енергію поверхневих станів. Спостереження смуги при 495 нм зумовлене рекомбінаційними процесами з участю акцепторного рівня, а саме вакансії цинку. Смуга ФЛ в області 600 нм в явному виді не спостерігається, що може свідчити про меншу концентрацію вакансій кисню в досліджуваному зразку в порівнянні із наночастинками, легуваними 1% алюмінію.

На рис. 3.31 в представлено спектр ФЛ від наночастинок ZnO легуваних Al (3%), де найбільш інтенсивною є смуга ФЛ при 423,5 нм. Це свідчить про те, що для всіх досліджуваних зразків, як нелегованих, так і легуваних алюмінієм, поверхневі стани є визначальними в прояві рекомбінаційних процесів. Смуга ФЛ при 492,5 нм має незначну інтенсивність, що свідчить про наявність в даних зразках відносно невеликої кількості дефектів типу вакансій цинку. Також в спектрі проявляється вузька смуга при 373,5 нм (3,33 eV). Як було відмічено в роботі [156], природа такої лінії випромінювання залишається все ще не до кінця з'ясованою. Вона може відповідати зв'язаним на донорі екситонам, переходам із участю власних точкових дефектів та екситонам зв'язаним на протяжних дефектах типу дислокацій. В результаті всесторонніх досліджень було встановлено, що інтенсивність даної лінії сильно залежить від наявності бар'єрів між інтерфейсами. Тому, враховуючи це автори [156] пояснили дану

лінію як таку, що зумовлена випромінюванням екситонів за'язаних поблизу поверхні та границь розділу кристалічних зерен.

На рис. 3.31 г показано спектр ФЛ від наночастинок, легованих 5% Al. У даному випадку спектр визначається практично однією смугою при 422,5 нм. Інша більш слабка за інтенсивністю смуга спостерігається при 486,5 нм (2,549 eV). Слід вважати, що поява цієї смуги зумовлена присутністю вакансій цинку. Також слід вказати на можливу присутність лінії ФЛ при 372 нм.

Спектр ФЛ для наночастинок ZnO, легованих 7 % Al наведений на рис. 3.32 а, тут проявляється лінія при довжині хвилі 371,5 нм та смуга при 420,5 нм. На рис. 3.32 б представлено спектр ФЛ від наночастинок ZnO, одержаних з прекурсору що містив 10 % Al.

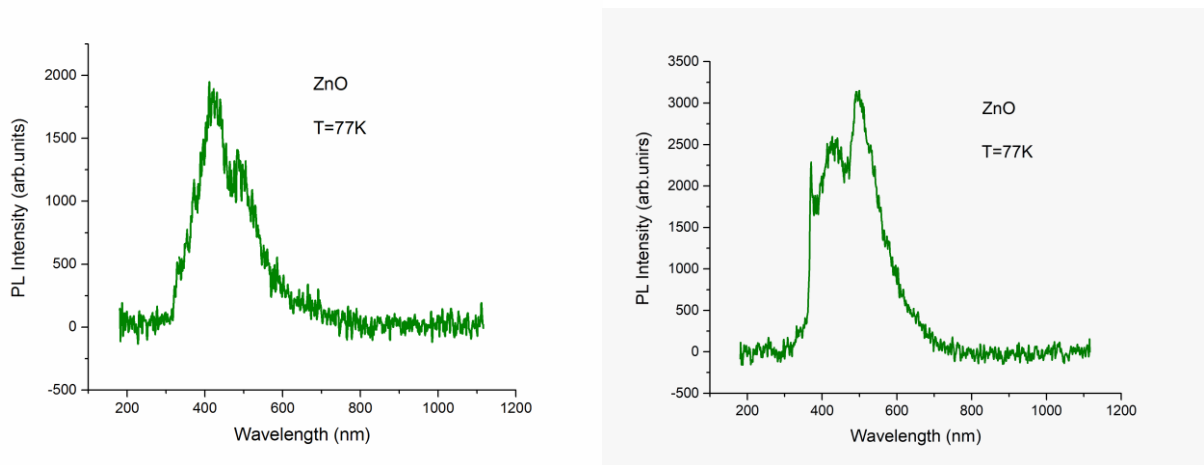


Рисунок 3.32 - Спектри ФЛ від наночастинок ZnO одержаних з прекурсору, що містив концентрацією Al - 7% (а), 10% (б)

На спектрі проявляється відносно вузька найбільш короткохвильова лінія випромінювання при 370,5 нм, яка, аналогічно деяким попереднім зразкам, може бути пов'язана із випромінюванням екситонів локалізованих на поверхні наночастинок або на границі кристалічних зерен. Деяка відмінність в енергетичному положенні даної лінії, можливо, свідчить про зміну енергії зв'язку таких екситонів або енергії їх формування в результаті сильного легування атомами алюмінію, оскільки останні, в основному, розташовуються саме в цих кристалічних областях.

3.4.3 Вплив легування In на оптичні та фотоелектричні властивості оксиду цинку

В роботі також проводилось дослідження оптичних властивостей наночастинок ZnO, легованих In. На відміну від наночастинок легованих алюмінієм в даному випадку ФЛ від зразків не була виявлена. Тому, було проведено дослідження спектрів поглинання та фотопровідності досліджуваних зразків. На рис. 3.33 а наведено спектр поглинання знятий при кімнатній температурі від наночастинок ZnO, нанесених з прекурсору з 1% In. Видно, що край поглинання починається в області 400 нм і є доволі крутим, що свідчить про достатньо хорошу кристалічну якість наноструктурованих шарів ZnO.

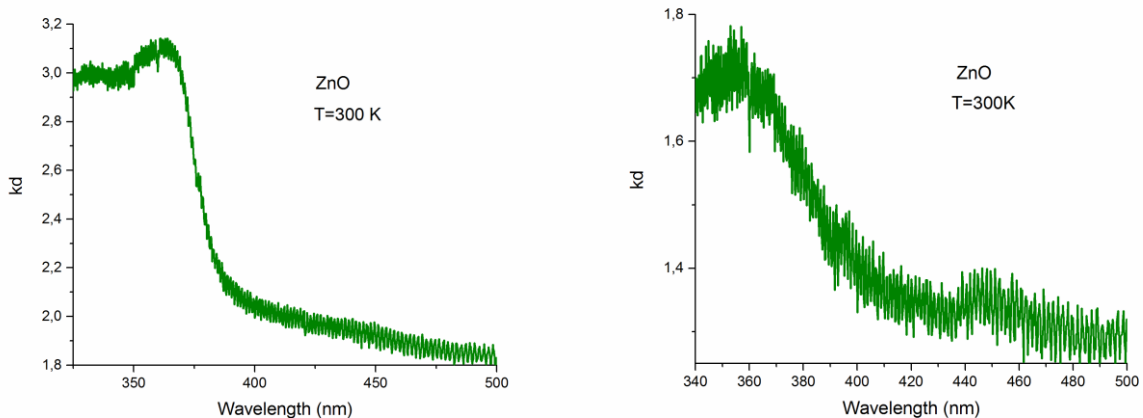


Рисунок 3.33 – Спектр поглинання, отриманий для наночастинок ZnO, синтезованих з прекурсору з 1% (а), 3 % In (б).

В короткохвильовій частині спектру спостерігається смуга при довжині хвилі 361 нм, яка може бути зумовлена оптичними переходами з верхньої валентної зони в нижню зону провідності, тобто міжзонним поглинанням при якому формуються А-екситони. З іншої сторони, енергетичне положення даної смуги практично співпадає із відповідним положенням с-екситону. В такому випадку с-вісь плівки ZnO мала б знаходитись в площині плівки, тобто бути паралельною скляній підкладці.

На рис. 3.33 б представлено спектр поглинання, отриманий для наночастинок ZnO, синтезованих з прекурсору з 3 % In. Характерною особливістю спектру поглинання, представленого на цьому рисунку є присутність смуги в області прозорості кристалу ZnO при 447 нм, яка може бути зумовлена оптичними переходами електронів із валентної зони на донорний рівень, що зумовлений присутністю міжвузельних атомів цинку (Zn_i). Поява таких центрів може бути зумовлена тим, що при значному легуванні наночастинок ZnO частина атомів цинку зміщується в міжвузля, оскільки домішкові атоми In заміщують цинк у катіонних вузлах. Також, в порівнянні з меншим рівнем легування (1%) край поглинання зміщується в довгохвильову сторону спектру, що може бути пов'язано із деформацією енергетичних зон в результаті легування ZnO донорними домішками. При цьому утворюються так звані хвости станів енергетичних зон, що протягуються в глибину забороненої зони. Таким чином, виникають енергетичні стани з величиною енергії меншою ширини забороненої зони, оптичні переходи з участю яких приводять до появи поглинання, що відповідає області прозорості нелегованого матеріалу. Не зважаючи на довгохвильове зміщення краю поглинання, максимум поглинання спостерігається в більш короткохвильовій області спектру при 355 нм (3,493 eV) в порівнянні з нелегованими чи легуваними в меншій мірі наночастинками ZnO. Слід відмітити, що для нелегованих наночастинок ZnO ширина забороненої зони складає 3,437 eV. Таким чином, у випадку легування In (3%) маємо збільшення ширини забороненої зони на 56 meV. Це може бути зумовлено проявом ефекта Бурштейна-Мосса при легуванні наночастинок ZnO великою концентрацією донорної домішки. Збільшення ширини забороненої зони в результаті прояву ефекту Бурштейна-Мосса визначається наступним співвідношенням:

$$\Delta E_g = (h^2/2m^*)(3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (3.1)$$

де n_e – концентрація носіїв заряду; m^* - приведена ефективна маса.

Короткохвильовий зсув максимуму поглинання зумовлений тим, що при великій концентрації вільних носіїв в зоні провідності нижні стани даної енергетичної зони заповнені електронами, а тому оптичні переходи з валентної зони можуть відбуватися лише на більш високі енергетичні стани зони провідності.

Спектр поглинання для наноструктурованої плівки при легуванні наночастинок ZnO індієм з концентрацією 5 % наведено на рис. 3.34. Видно, що край поглинання є достатньо затягнутим в довгохвильову сторону, де проявляється смуга при 430 нм, яка, як було відмічено вище, очевидно, зумовлена оптичними переходами між валентною зоною та донорним рівнем, пов'язаним із присутністю міжвузельних атомів цинку. Поряд з цим, можна виділити слабку смугу при 365 нм, що зумовлена міжзонними переходами. В цілому, аналіз форми краю поглинання для даної плівки свідчить про те, що оптична та кристалічна якість такої плівки є недостатньою.

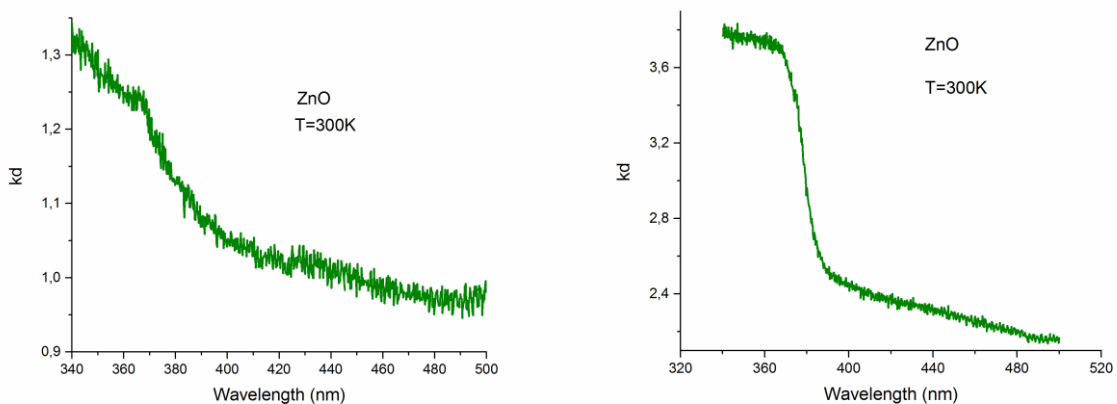


Рисунок 3.34 – Спектр поглинання, отриманий для наночастинок ZnO, синтезованих з прекурсору з 5 % (а). 10% In (б)

На рис. 3.34 показано спектр поглинання нанокристалічної плівки ZnO легованої індієм з концентрацією 10 %. Не зважаючи на досить велику концентрацію домішкових атомів індію, край поглинання для цієї наноструктурованої плівки є досить крутим, що свідчить про її достатньо хорошу кристалічну якість. Слід відмітити, що в короткохвильовій частині

спектру смуга поглинання, зумовлена міжзонними оптичними переходами, є достатньо чітко виділена. Тому, в даному випадку важко оцінити ширину забороненої зони матеріалу даного зразку. Достатньо ймовірно, що очікувана смуга поглинання розташована при 362 нм аналогічно як у випадку наноструктурованої плівки з концентрацією індію 1 %, тобто в даному випадку не слід очікувати прояву ефекту Бурштена-Мосса.

На рис. 3.35 а представлено спектр поверхневої фотопровідності для наноструктурованої плівки, отриманої на основі наночорнил, виготовлених із наночастинок ZnO легованих In (1%).

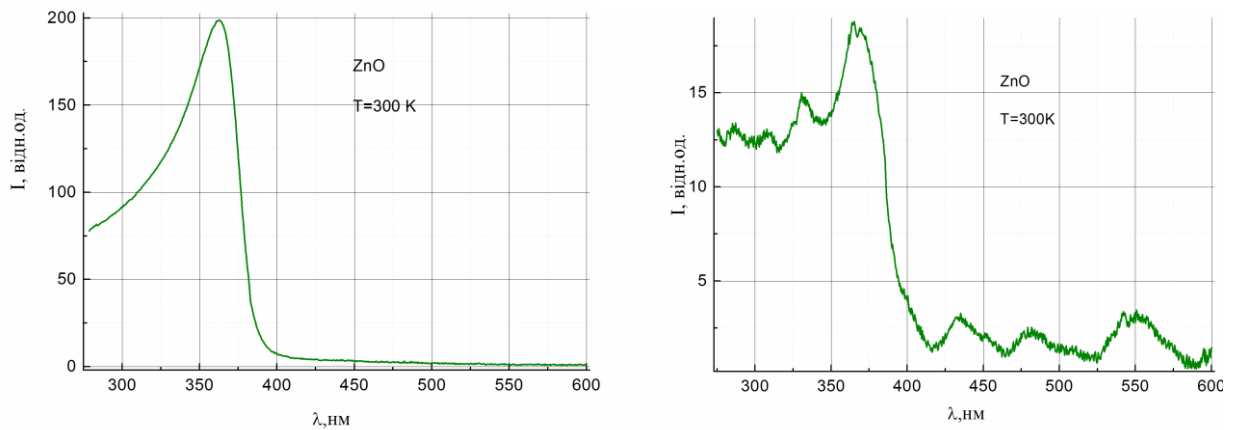


Рисунок 3.35 – Спектр поверхневої фотопровідності наночастинок ZnO, синтезованих з прекурсору з 1% (а), 3% (б) In

В наведеному спектрі спостерігається одинична смуга при 362 нм, що співпадає із значенням короткохвильової смуги, що спостерігалася в спектрі поглинання для даного зразку. Спостереження такої смуги в спектрі фотопровідності свідчить про те, що вона зумовлена міжзонними оптичними переходами, тобто визначає величину ширини забороненої зони. Слід відмітити, що довгохвильовий край фотопровідності повністю співпадає із довгохвильовим краєм поглинання даної плівки. В області прозорості, як для спектрів поглинання, так і фотопровідності будь-яка структура не спостерігається. Це свідчить про високу оптичну та кристалічну якість досліджуваних плівок.

На рис. 3.35 б показано спектр поверхневої фотопровідності наночастинок ZnO легованих 3% In. Слід відмітити, що такі плівки мають дуже низький питомий опір, що зумовлено наявністю великої кількості носіїв струму в результаті достатньо сильного легування донорними домішковими атомами. Таким чином, для такої плівки сильно зменшується відношення фотоструму до темного струму, що значно затруднює проведення вимірювань поверхневої фотопровідності. Не зважаючи на такі проблеми все-ж вдалось провести вимірювання спектру поверхневої фотопровідності. На залежності проявляється смуга в короткохвильовій області спектру, яка скоріш за все зумовлена зона-зонними переходами. Смуга проявляє дублетну структуру з піками при 364 та 370 нм. Поява такої структури може бути пов'язана як із зона-зонними переходами (364 нм), так і переходами із валентної зони на мілкий донорний рівень з енергією іонізації близько 70 меВ. Поява такого рівня може бути зумовлена легуванням наночастинок донорною домішкою індію. Природа структури, що проявляється в області прозорості плівки залишається невідомою.

На рис. 3.36 представлено спектр поверхневої фотопровідності для нелегованих наночастинок ZnO. Цей спектр є дуже подібний до спектру, отриманого для плівки, легованої найменшою концентрацією індію (1%). Проте у випадку нелегованої плівки максимум фотопровідності є дещо зміщений в довгохвильову сторону в порівнянні із легованою плівкою і знаходиться при довжині хвилі 370 нм (3,351 еВ). Така енергія відповідає випромінюванню зв'язаному на донорі D⁰X-екситону для ZnO. Тому слід вважати, що в даному випадку відбувається безвипромінева дисоціація зв'язаних екситонів, в результаті чого утворюються вільні носії, що приймають участь в фотопровідності. З іншої сторони, таке енергетичне положення максимуму фотопровідності може бути зумовлено міжзонними переходами із поглинанням LO-фонона, енергія якого складає 75 меВ. В такому випадку ширина забороненої зони матеріалу буде 3,426 еВ, що практично співпадає із

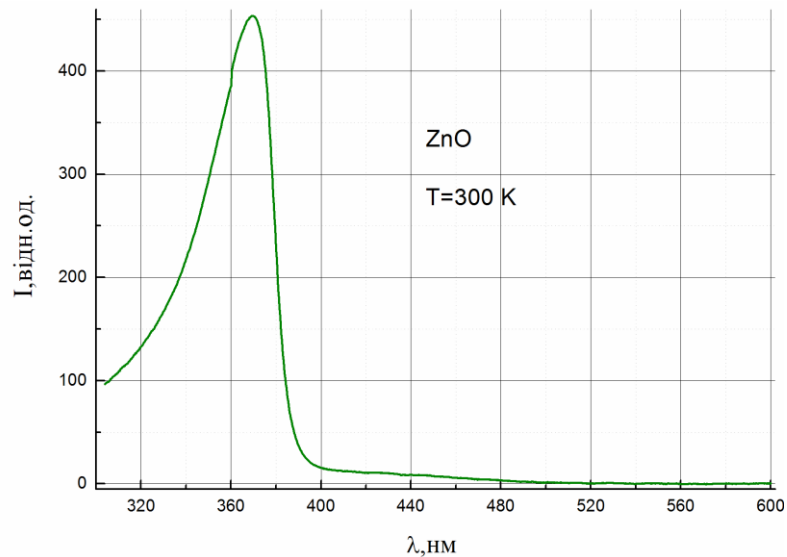


Рисунок 3.36 – Спектр поверхневої фотопровідності від нелегованих наночастинок ZnO

максимумом смуги фотопровідності (3,425 eV) для легованих 1% індію наночастинок ZnO.

Слід відмітити, що в області прозорості будь-яка структура в спектрі фотопровідності не спостерігається, що свідчить про відсутність будь-яких власних структурних дефектів в досліджуваному зразку. Спостереження поряд з цим доволі крутого довгохвильового краю фотопровідності свідчить про високу оптичну та кристалічну якість нелегованих наноструктурованих плівок ZnO.

3.5 Вплив легування Ge та Mg на характеристики сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

Як поглинальні шари плівкових СЕ третього покоління у наш час запропоновані такі кестеритні сполуки як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Важливою перевагою цих сполук перед іншими є відсутність у складі екологічно небезпечних і рідкісних компонентів, навпаки, 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

твердому розчині $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ можна змінювати ширину забороненої зони E_g цього матеріалу точно підлаштовуючи його до максимуму теоретичної ефективності СЕ.

Слід відмітити, що дослідження структурних та оптичних властивостей сполук кестеритів є значно складнішим завданням ніж одинарних чи бінарних. При синтезі таких сполук із певним складом необхідно намагатись уникнути утворення домішкових фаз подвійних та потрійних сполук. Так, наявність 4 елементів для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ сприяє тому, що можуть утворюватись такі домішкові фази як CuS , Cu_2S , ZnS , SnS , SnS_2 та Cu_2SnS_3 . Вони формуються в процесі росту кристалів або плівок, коли має місце відхилення від стехіометрії. Тому дуже важко синтезувати однофазну сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ чи $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Слід відмітити, що навіть при відсутності вторинних фаз в кестеритах наявні наступні власні структурні дефекти: вакансії Cu , Zn , Sn or $\text{S}(\text{Se})$ (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} та V_{Se}), міжвузлові атоми (Cu_i , Zn_i , Sn_i та $\text{S}(\text{Se})_i$), а також антиструктурні дефекти (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Zn}). Окрім того, донорні та акцепторні рівні також можуть компенсувати один одного, утворюючи складні дефектні комплекси ($V_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$, $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$, $\text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}$). При цьому р-тип провідності матеріалу визначається наявністю акцепторних центрів типу (V_{Cu}) and Cu_{Zn} .

Як вже вказувалося, дефекти пов'язані з безладом у вузлах Cu-Zn , розглядаються у наш час як основна причина великого дефіциту V_{oc} у СЕ на основі кестеритних сполук. Іншим видом антиструктурних дефектів, що погіршують характеристики матеріалу при його приладовому використанні є дефекти Sn_{Zn} , які не лише дають глибокі донорні стани у забороненій зоні матеріалу, але і утворюють дефектні комплекси з дефектами Cu_{Zn} , що мають високу концентрацію. Таким чином, зменшення високої концентрації дефектів Sn_{Zn} є важливим кроком до створення високоефективних СЕ на основі кестеритних сполук. Нами, з цією метою проводилася заміна атомів Zn у кристалітній ґратці матеріалу на атоми Mg і Sn на Ge . При цьому зменшення кількості власних дефектів кестеритних сполук шляхом заміни Zn на Mg в наш час вважається більш вигідним порівняно з веденням інших елементів.

Оскільки магній зменшує ширину забороненої зони кестеритів, а оптимальною для використання у СЕ є $E_g = 1,34$ еВ дослідження проводилися на сполучі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, яка має $E_g = 1,50$ еВ. Тобто дія магнію на енергетичні параметри кестеритних сполук аналогічна дії селену, який він спроможній замінити, будучи значно дешевшим і екологічно безпечнішим.

Для оцінки кристалічної якості та дослідження наявності домішкових фаз, одержані нами плівки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ досліджувалися методом рентгеноструктурного аналізу. Дифрактограми від шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ нанесених з прекурсорів з різним вмістом магнію наведені на рис. 3.37. На них в основному спостерігаються інтенсивні відбивання від кристалографічних площин (112), (220) (116) кестеритної фази (картка JCPDS № 26-0575). Крім дифракційних піків від $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, піків вторинних фаз не виявлено, що вказує на те, що легування Mg не впливав на кристалічну структуру плівки сполуки. Таким чином, нам вдалося отримати плівки твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ у широкому інтервалі зміни складу.

На рисунку 3.38 наведено збільшений вигляд дифракційних піків (112). Виявлено, що із збільшенням вмісту Mg цей пік дещо зміщується у область менших кутів дифракції, що свідчить про збільшення сталої ґратки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$. Добре відомо, що введення домішок різного радіуса в сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ зазвичай веде до зміни параметрів ґратки матеріалу [157–160].

Заміна іонами Mg^{2+} іонів Zn^{2+} у вузлах кристалічної ґратки сполуки приводить до збільшення параметрів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, оскільки ковалентний радіус Mg^{2+} (0,136 нм) більший, ніж у Zn^{2+} (0,125 нм). Таким чином, результати рентгеноструктурного дослідження свідчать, що в результаті легування Mg, фазова структура сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ не змінилася, а позиції іонів Zn^{2+} в ґратці були зайняті Mg^{2+} .

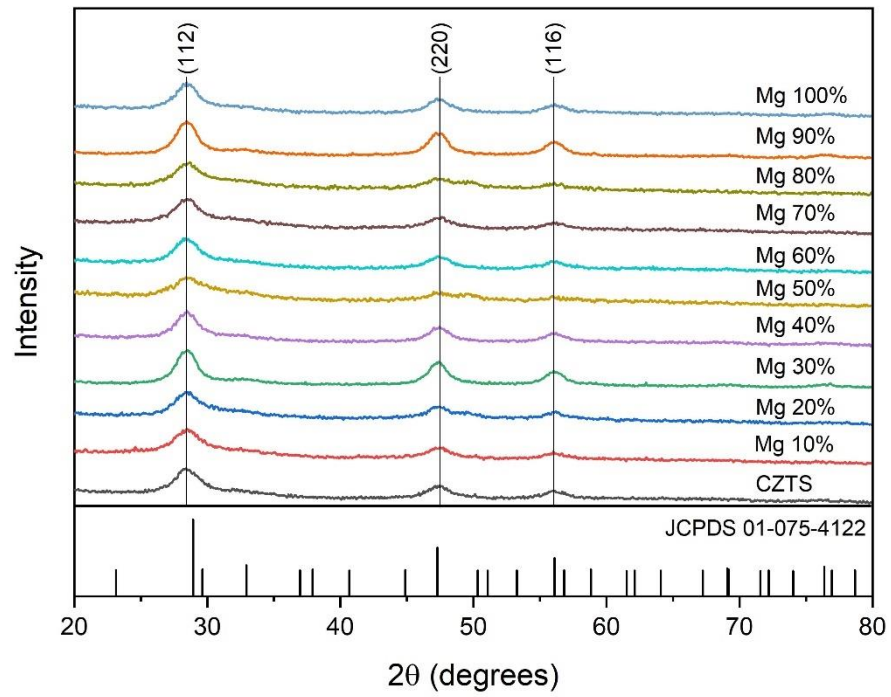


Рисунок 3.37 – Дифрактограми від плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ з різним вмістом магнію

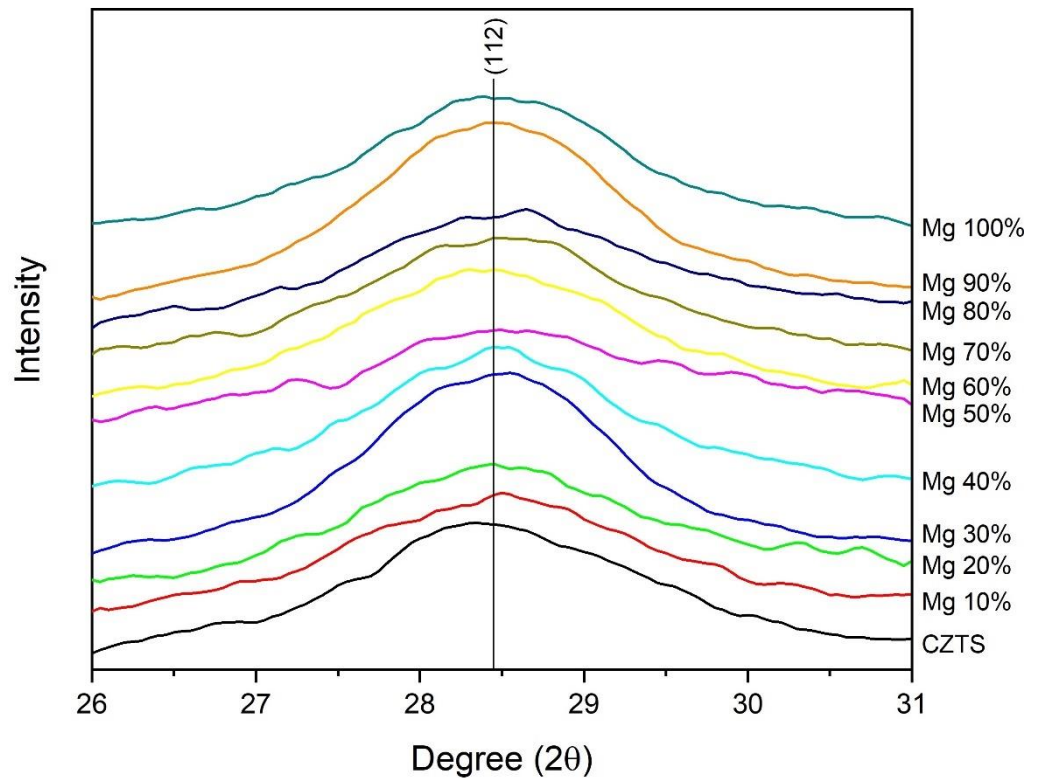


Рисунок 3.38 – Зміна положення кута дифракції від кристалографічної площини (112) твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ з різним вмістом магнію

Про входження у кристалічну ґратку магнію свідчать данні визначення хімічного складу плівок одержані методом EDX. Енергодисперсійні спектри від шарів твердих розчинів нанесених з розчинів різного хімічного складу (0, 30%, 70%, 100% магнію у прекурсорі) для прикладу наведено на рис. 3.39., а результати обробки цих даних в таблиці 3.13.

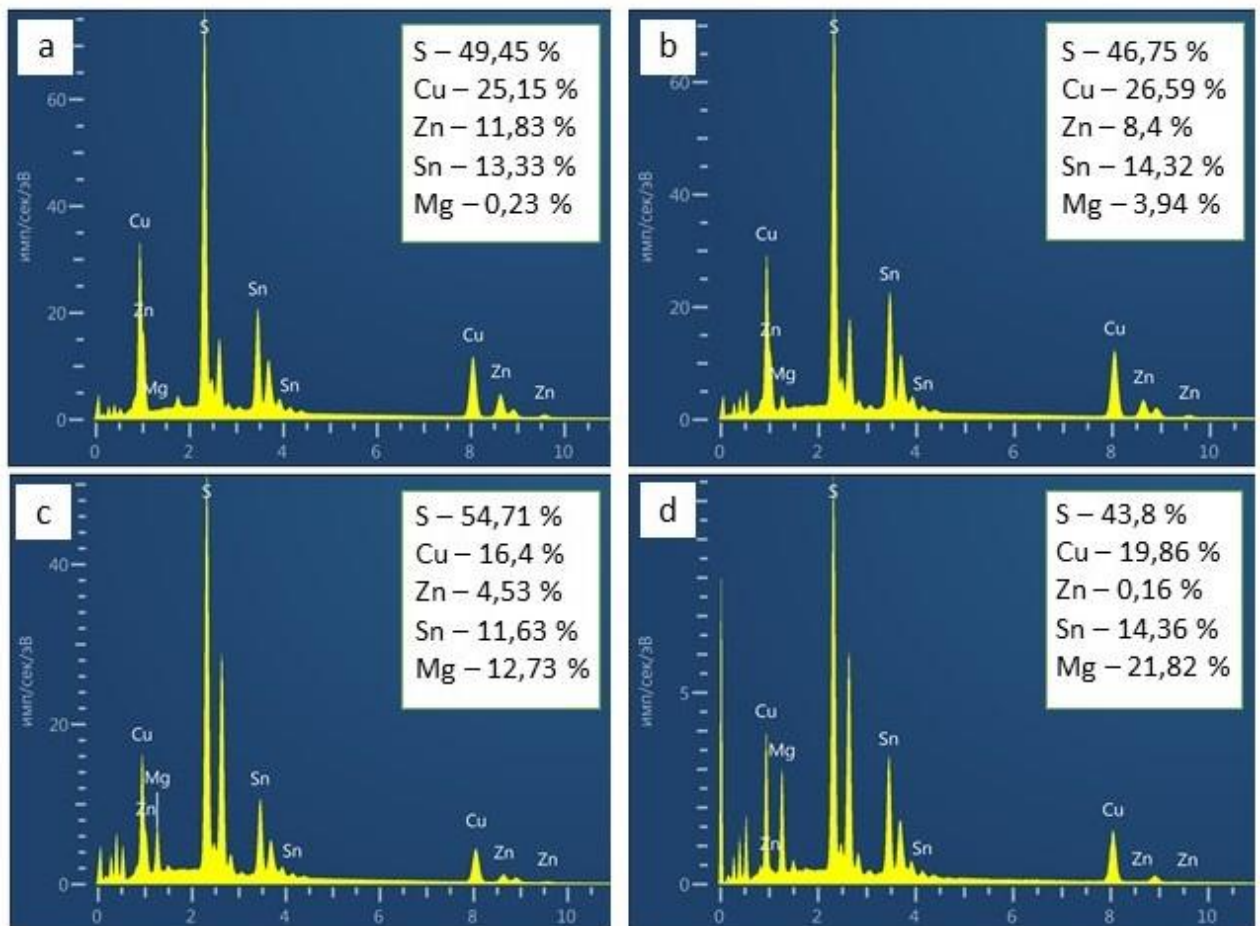
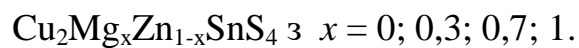


Рисунок 3.39 – Енергодисперсійний спектр від плівок твердих розчинів



Таблиця 3.13 – Концентрації складових елементів у плівках твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ в залежності від складу магнію у прекурсорі

Вміст Mg у прекурсорі	x, EDAX						Стехіометрія		
	C_{Cu}	C_{Zn}	C_{Sn}	C_{Mg}	C_{S}	$C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Mg}}$
0	25,15	11,83	13,33	0	49,45	25,16	1,00	0,89	51,4
0,10	25,43	11,6	13,73	3,91	45,32	25,33	1,00	0,84	2,97
0,20	23,88	12,04	12,11	5,77	46,18	24,15	0,99	0,99	2,09
0,30	26,59	8,40	14,32	3,94	46,75	22,72	1,17	0,59	2,13
0,40	23,99	9,45	13,64	7,96	44,96	23,09	1,04	0,69	1,19
0,50	24,93	6,32	14,54	5,78	48,43	20,86	1,20	0,43	1,09
0,60	15,96	0,17	16,34	27,92	39,61	16,51	0,97	0,01	0,01
0,70	16,40	4,53	11,63	12,73	54,71	16,16	1,01	0,39	0,36
0,80	16,73	2,51	13,42	16,94	50,40	15,93	1,05	0,19	0,15
0,90	18,57	0,93	13,34	15,12	52,03	14,27	1,30	0,07	0,06
1	20,52	0	15,73	14,91	48,63	15,93	1,29	0,01	0,01

Як видно з таблиці, вміст магнію у плівках $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ змінюється майже лінійно при збільшенні концентрації цього елементу у прекурсорі. Він досягає 15-16% у шарах одержаних з прекурсорів, що містять високу концентрацію магнію (виключення зразок 7). При цьому концентрація цинку монотонно зменшується. Як видно з таблиці, ефективність вбудовування таких елементів як Cu, Sn, S у ґратку плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ залежить від вмісту магнію та цинку. Для таких елементів як Cu, Sn вона суттєво погіршується при вмісті магнію в прекурсорі більше 50%. Це потрібно враховувати при подальших нанесеннях плівок. Однак в цілому нам вдалося отримати матеріал близький за складом до стехіометричного. Особливо важливо, що розроблений метод дозволив отримати шари кестеритів з високим вмістом цинку. Як відомо з літературних джерел [160], це звичайно є проблематичним.

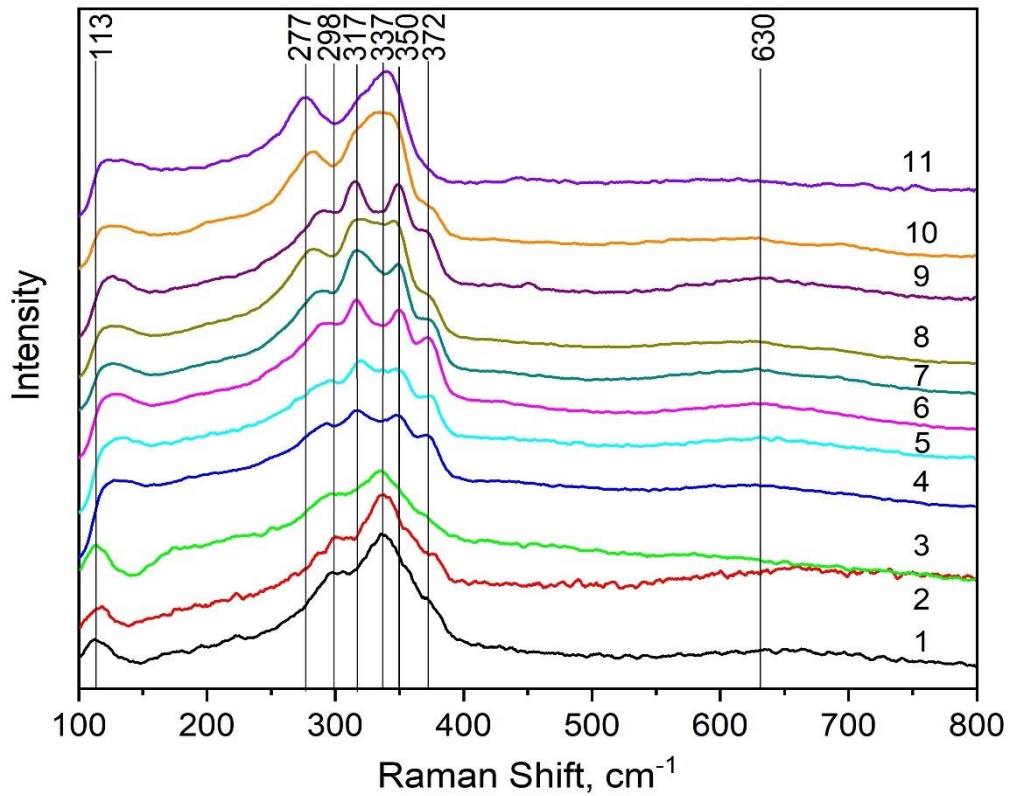


Рисунок 3.40 – Раманівські спектри від плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$: $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (1); $x = 0,10$ (2); $x = 0,20$ (3); $x = 0,30$ (4); $x = 0,40$ (5); $x = 0,50$ (6); $x = 0,60$ (7); $x = 0,70$ (8); $x = 0,80$ (9); $x = 0,90$ (10); $x = 1,0$ ($\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$) (11)

Утворення чистої кестеритної фази не може бути належним чином встановлене лише методом XRD, оскільки параметри ґратки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і деяких можливих домішкових фаз, таких як тетрагональний Cu_2SnS_3 , кубічний ZnS і Cu_xS подібні [161]. Тому для підтвердження утворення саме чистої кестеритної фази $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, зразки вивчали методом раманівської спектроскопії. На рис. 3.40 наведені спектри раманівського розсіювання від плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ різного хімічного складу.

Як видно з рисунку, для зразка зі складом $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (крива 1) форма спектру повністю відповідає довідниковій. На спектрі від цієї сполуки присутні піки при частотах зміщення $116, 299, 339$ та 375 cm^{-1} (таблиця 3.14).

Таблиця 3.14 – Положення піків у раманівських спектрах від плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ в залежності від вмісту магнію у прекурсорі

Експериментальні дані раманівського зміщення, cm^{-1}											Літературні дані	
0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	Раманівське зміщення, cm^{-1}	Мода
116	117	115	136	133	117	112	111	115	113	113		
299	301	296	294	296	291	288	282	291	282	279	297	A2
			317	320	317	317	317	316	316	317		
339	339	335	349	348	350	350	348	350	349	343	332	A1
375	376	369	372	374	372	374	372	372	373		369	E
			625	633	628	630	631	631				

Відомо [162], що для об'ємної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на раманівських спектрах в інтервалі частот (150 - 450) cm^{-1} спостерігається три піки: найбільш інтенсивний при частотах зміщення 338 cm^{-1} і два менш інтенсивних при частотах 287 cm^{-1} та 368 cm^{-1} . Подібні за частотою зміщення піки при 299, 339 та 375 cm^{-1} присутні на спектрі від дослідженого зразка $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Ці раманівські піки звичайно відносять до мод коливань A1, A2 і E, відповідно, атома S в кестеритній сполуці [162]. Одержані результати добре узгоджуються з тими, про які повідомлялося раніше в роботах [158,160]. Інших піків потрійних чи бінарних фаз (Cu_2SnS_3 , SnS_2 , SnS , ZnS) у спектрах раманівського розсіювання не спостерігалось.

Крім того, як видно з рис. 3.40, зі збільшенням x піки на спектрах раманівського розсіювання, зазнають зміщення. Так пік, що відповідає режиму A1, при зміні вмісту Mg зміщується від частоти 339 cm^{-1} до 350 cm^{-1} (50-60 ат % Mg), а потім повертається до значення 343 cm^{-1} (100 ат % Mg). Пік пов'язаний з фонною модою A2 зміщується у свою чергу зі значень 299 cm^{-1} до 279 cm^{-1} . Одночасно пік що відповідає моді E зміщувався слабо від значень 375 cm^{-1} до значень 373. У поєднанні з результатами рентгенографічних досліджень зміну положення піків можна пояснити розширенням ґратки матеріалу через заміщення менших іонів Zn^{2+} більшими іонами Mg^{2+} в твердому розчині $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$. Червоне зміщення в коливаннях ґратки звичайно пояснюють нижчою силою зв'язків Mg-S, ніж у Zn-S, внаслідок більшого ковалентного

радіусу Mg ніж у Zn. Про подібний зсув раманівського піку, викликаного заміною іонів, повідомлялося раніше у дослідженні [162].

У поєднанні з результатами дифрактометричних досліджень аналіз спектрів раманівського розсіювання дозволяє стверджувати, що вторинні фази в плівках сполуки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ не виявляються. Це свідчить про однофазність такого матеріалу. Успішне отримання плівок чистої кестеритної фази без домішок можна пояснити надмірним легуванням $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Mg.

Таким чином, використаний нами метод нанесення плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ різного складу дає можливість одержати однофазний напівпровідниковий матеріал з контрольованим вмістом цинку та магнію, що дозволяє покращити його електрофізичні та оптичні характеристики.

3.6 Дослідження впливу легування Mg на оптичні властивості кестеритових наноматеріалів.

На рис. 3.41 наведено спектр поглинання наноструктурованих нелегованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманий при $T = 300$ К. Видно, що поглинання зразка починає зростати при довжинах хвиль менше 1000 нм. Край поглинання є досить крутим, що свідчить про достатню добру кристалічну та оптичну якість досліджуваних плівок. Оптична густина плівка в короткохвильовій частині спектру змінюється практично лінійно із зменшенням довжини хвилі. При певному значенні енергії оптична густина виходить практично на насичення в результаті того, що має місце слабке пропускання, яке не може бути зареєстровано. В даному випадку це відповідає довжині хвилі 722 нм (1,72 eV). Отже, величина зона-зонного поглинання, очевидно, не є меншою ніж отримана енергія.

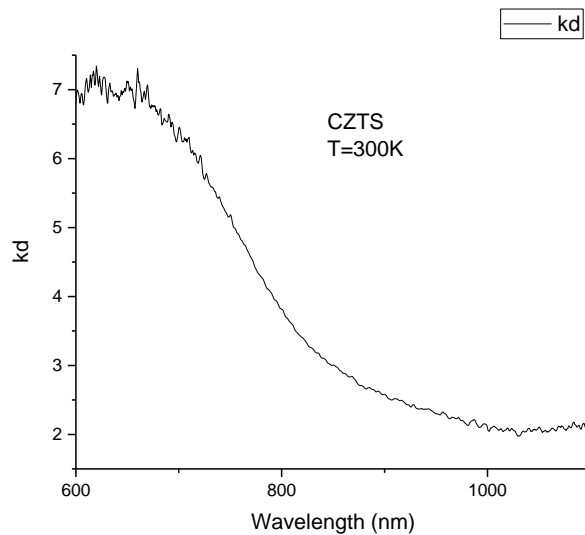


Рисунок 3.41 – Спектр поглинання наноструктурованих нелегованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ знятий при $T = 300$ К.

Слід відмітити, що в літературі наведені різні значення ширини забороненої зони цього матеріалу. Визначення E_g звичайно проводиться шляхом апроксимації довгохвильового краю поглинання сполуки методом Тауца, тобто визначається перетином апроксимації краю поглинання з віссю енергій. Ця величина названа оптичною шириною забороненої зони, однак як було показано нами в роботі [163], такий підхід не є коректним і дає явно занижене значення ширини забороненої зони, яке пов'язане із поглинанням в результаті прояву електрон (екситон)-фононної взаємодії або оптичних переходів з участю енергетичних рівнів різних дефектів.

Теоретичні розрахунки показують, що величина ширини забороненої зони для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ залежить від типу кристалічної ґратки. Так, у випадку кестеритів ця величина в різних роботах складає 1,64 еВ [164] та 1,56 еВ [165], в той час як для станітів вона відповідає 1,33 та 1,42 еВ. Також було встановлено теоретично, що ширина забороненої зони кестеритів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ сильно залежить від величини хімічного зв'язку Sn-S [166]. У випадку зменшення цієї величини на 5% значення ширини забороненої зони зростає до 1,80 еВ. В той же час, розтягування такого хімічного зв'язку на 4% приводить до зменшення величини E_g до значення 1,15 еВ. В реальних нанокристалах та

плівках завжди присутня певна деформація кристалічної ґратки, що може приводити до зміни довжини хімічного зв'язку Sn-S. Тому, в реальних нанокристалах значення E_g може залежати від технологічних умов отримання кестеритового матеріалу. Саме це може бути причиною наявності різноманіття значень величини E_g наведених в літературі для кестеритних напівпровідників.

Оскільки в літературі широко використовується метод визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів шляхом апроксимації довгохвильового краю фундаментального поглинання, то аналогічна апроксимація також була проведена нами для досліджуваних плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, що показано на рис. 3.42. В даному випадку використовувалась залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів для прямих оптичних переходів, тобто співвідношення (2.19).

Результати проведеної апроксимації свідчать про те, що величина E_g для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ складає 1,47 еВ, що добре узгоджується як з теоретичними, так експериментальними значеннями наявними в літературі. Це свідчить про те, що сполука має кестеритову структуру.

На рис. 3.43 представлено спектр поглинання, отриманий для плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 10% магнію та його апроксимація, подібна до тої, що була проведена для нелегованих плівок.

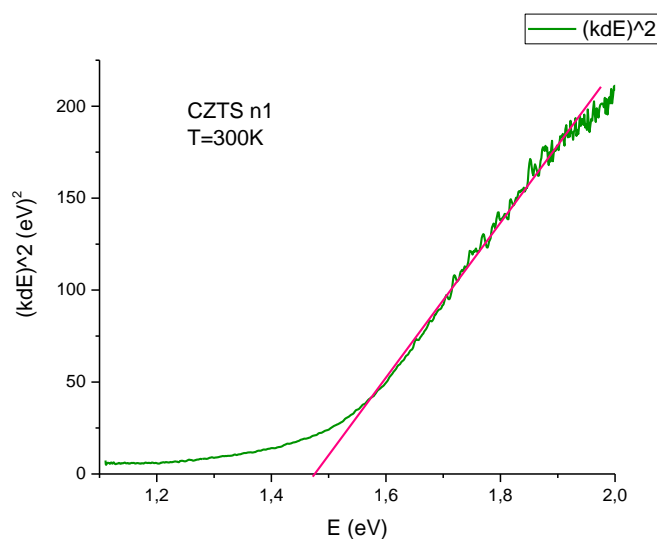


Рисунок 3.42 – Апроксимація краю поглинання спектру нелегованої плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при $T = 300 \text{ K}$.

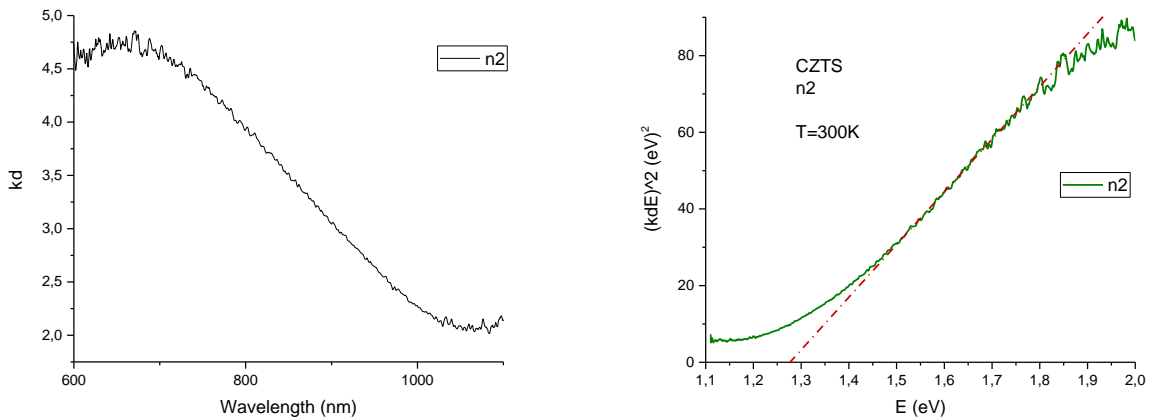


Рисунок 3.43 – Спектр поглинання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 10% Mg (а) та визначення ширини забороненої зони матеріалу апроксимацією краю поглинання (б)

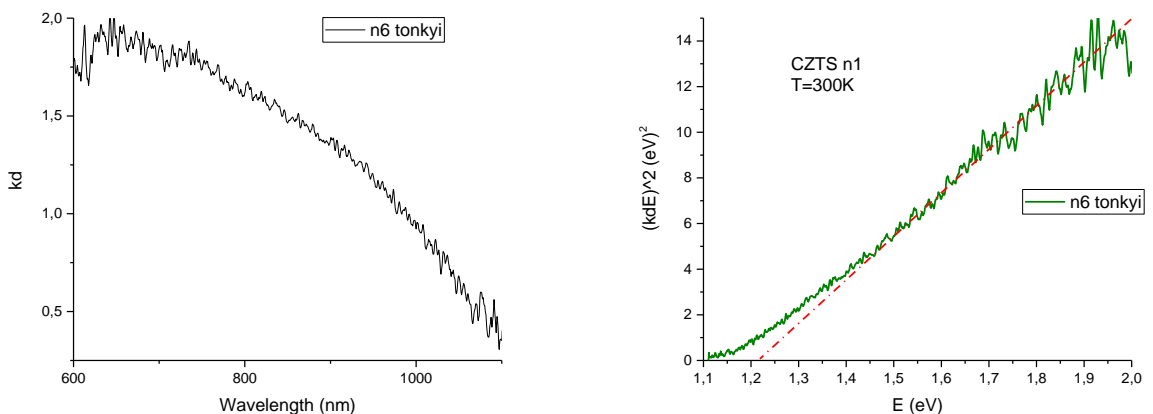


Рисунок 3.44 – Спектр поглинання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 60% Mg (а) та визначення ширини забороненої зони матеріалу апроксимацією краю поглинання (б)

Отримані результати показують, що величина E_g для плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 10% Mg дещо зменшується і становить згідно проведеної апроксимації 1,28 еВ. Таке зменшення ширини забороненої зони може бути зумовлено як утворенням твердих розчинів, так і можливою деформацією наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в результаті їх легування Mg, що може привести до зміни хімічних зв'язків Sn-S. Збільшення концентрації магнію до 60 %, як

показують результати, представлені на рис. 3.44, приводить до подальшого зменшення величини E_g .

В роботі також проводились дослідження низькотемпературних спектрів ФЛ наноструктурованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, які для нелегованих матеріалів показано на рис. 3.45.

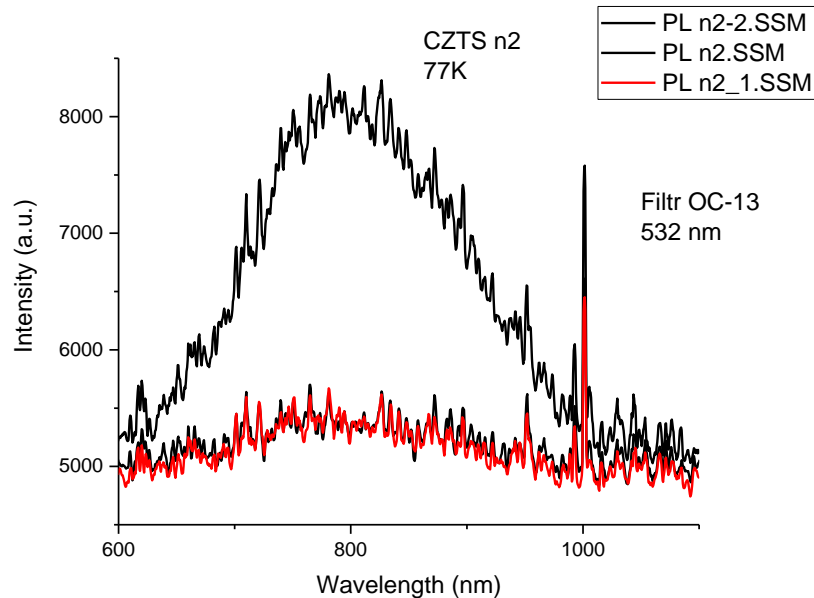


Рисунок 3.45 – Спектр ФЛ від нелегованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ знятий при $T = 77$ К.

Як видно з рис. 3.45 спектр ФЛ нелегованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при $T = 77$ К проявляє широку смугу з максимумом при 795 нм (1,56 еВ), що дуже близько до значення E_g , отриманого шляхом апроксимації краю поглинання. Якщо враховувати те, що ширина забороненої зони прямозонного напівпровідника відповідає енергії між дном зони провідності та вершиною валентної зони, то в спектрі ФЛ ця величина повинна визначатись енергією короткохвильового краю смуги фотолюмінесценції, тобто бути дещо більшою ніж положення максимуму цієї кривої. Таким чином, для випадку плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ця величина буде складати (1,75 – 1,80) еВ, тобто дуже близька до енергії фотона, при якій експериментально була можливість виміру максимального значення коефіцієнта поглинання для досліджуваних плівок.

ВИСНОВКИ

1. Визначено вплив післяростових відпалів при температурі $T_a = 300, 350, 400, 450, 500, 550$ °С протягом години в атмосфері на хімічний склад і структурні характеристики наночастинок та плівок NiO, нанесених на скляні підкладки з використанням друку чорнилами створеними на основі суспензії синтезованих частинок. Встановлено, що в наноструктурованих плівках, за виключенням зразка відпаленого при 450 °С, спостерігається суттєвий надлишок кисню над нікелем. Текстурованість досліджених шарів виявилася низькою та майже не покращувалася при збільшенні температури відпалу за виключенням плівки відпаленої при $T_a = 550$ °С де, очевидно, відбулися процеси рекристалізації. Показано, що значення періоду ґратки NiO змінювалося в інтервалі $a = (0,41717- 0,41954)$ нм для наночастинок та $a = (0,41717- 0,41954)$ для плівок. Після стабілізації при температурі $T_a = (400-450)$ °С період ґратки матеріалу для всіх зразків у подальшому монотонно зростає під час збільшення температури відпалу. Встановлено, що найбільш близький до стехіометричного період ґратки мали наночастинки відпалені при температурі $T_a = 500$ °С та плівки при $T_a = 550$ °С.

2. З використанням декількох методів визначено розмір ОКР та рівень мікродеформацій ε у досліджених зразках. При цьому спостерігається загальна тенденція до збільшення L та зменшення ε з підвищенням температури відпалу, як для плівок так і наночастинок. За рівнем мікродеформацій визначено значення мікронапружень σ у зразках. Показано, що у наночастинках NiO значення мікронапружень змінювалися в інтервалі $\sigma = (0,29-1,89)$ МПа, в той час як у плівках в інтервалі $\sigma = (0,49-1,22)$ МПа. Встановлено, що плівки оксиду характеризуються досить високою концентрацією дислокацій, особливо відпалені при низьких температурах. Зі зростанням температури відпалу концентрація дислокацій на межах ОКР L у наночастинках монотонно

зменшується від $14,20 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (300 °С) до $0,75 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (550 °С), аналогічно веде себе концентрація дислокацій в середині ОКР зменшуючись від $1,22 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (300 °С) до $0,07 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (550 °С). Особливо швидко зменшення ρ відбувається при температурі відпалу вищій 400 °С. При одній і тій же температурі відпалу концентрація дислокацій обох видів була вища у плівках порівняно з наночастинками.

3. Для наноструктурованих плівок NiO виявлено структуру в спектрах ФЛ, яка зумовлена як оптичними переходами із участю локалізованих екситонних станів та донорно-акцепторних пар (ДАП), так і збуджених електронних локалізованих станів іонів Ni²⁺. Показано, що довгохвильовий край поглинання плівок NiO пов'язаний із переходами електронів із основного локалізованого рівня іонів Ni²⁺ в основну зону провідності, що формується 4s-станами іонів нікелю. Знайдено, що енергія такого фотоіонізаційного переходу складає близько 4,25 еВ. Встановлено, що підвищення температури відпалу плівок NiO особливо при температурах вищих 450 °С приводить до значного покращення їх структурних і оптичних характеристик, що необхідно для приладового використання тонких шарів.

4. Методом спреї-піролізу одержані наноструктуровані плівки CuO на скляних та гнучких підкладках. Визначено вплив температури підкладки T_s та відпалу T_a на їх морфологічні, структурні та оптичні властивості. З використанням рентгено-фазового аналізу було встановлено, що плівки CuO є однофазними та мають моноклінну структуру. Це підтверджено методом раманівської спектроскопії, яка дозволила виявити три фононні моди A1g, B1g і B2g моноклінного CuO. Зсув піків у спектрах різних зразків свідчить про наявність в них мікронапружень і дефектів, які порушують кристалічну ґратку CuO. Вимірювання методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) показали, що отримані шари мають досить високу шорсткість поверхні. З'ясовано, що підвищення

температури T_s під час нанесення плівок приводить до збільшення розміру зерен в них.

5. Оптичні дослідження дозволили встановити, що отримані плівки CuO мають високі значення коефіцієнта поглинання, що підтверджує можливість їх використання як поглинальних шарів СЕ. При цьому оптична ширина забороненої зони матеріалу зразків змінюється в діапазоні від $E_g = 1,45$ еВ до 1,60 еВ. Деяка розбіжність одержаних значень ширини забороненої зони зі значеннями характерними для об'ємного матеріалу може бути пов'язана з наявністю в зразках дефектів.

6. Встановлено природу поглинання світла наноструктурованими плівками оксиду міді. Показано, що таке поглинання зумовлене як прямими так і непрямими оптичними переходами кристалічної фази CuO охоплює широкий спектральний діапазон від 500 до 1000 нм, що підтверджує можливість використання такого матеріалу як поглинальних шарів нового покоління СЕ. Показано, що високотемпературний відпал сприяє покращенню кристалічної структури плівок, що, очевидно, зумовлено збільшенням середнього розміру нанокристалітів. Виявлено, що шари оксиду міді після відпалів представляють собою суміш двох кристалічних фаз (CuO та Cu_2O), а при температурах відпалу $T_a = (450-500)$ °С відбувається перерозподіл вмісту цих фаз. При цьому визначальним стає внесок двоокису міді, що погіршує оптичну та кристалічну якість плівок. Встановлено достатньо добру оптичну та кристалічну якість плівок оксиду міді, отриманих на гнучких підкладках (поліамід та поліестер) та визначено шляхи подальшого її покращення шляхом відпалу.

7. На основі результатів оптичних та фотоелектричних досліджень проведена оцінка величини забороненої зони матеріалу наночастинок CuO та Cu_2O . Встановлено, що для CuO значення величин E_g складають 1,42 та 2,00 еВ для непрямих та прямих оптичних переходів, відповідно. В той же час, величина E_g прямих переходів фази Cu_2O складає 2,48 еВ. Встановлено, що в

залежності від технологічних умов отримання наноструктурованих плівок, зокрема температури відпалу, відношення вмісту двох кристалічних фаз оксидів міді є різним. Це дає можливість управляти складом плівок, змінюючи умови їх відпалу.

8. Методом поліольно-колоїдного синтезу одержані наночастинки ZnO, леговані Al та In. Вивчено вплив кількості домішки у прекурсорі на структурні, субструктурні, морфологічні властивості та хімічний склад отриманих наноматеріалів у межах вмісту Al (In) 0-10%. Встановлено, що наночастинки ZnO, леговані до 3% Al (2% In), містять лише одну фазу гексагонального ZnO. Подальше збільшення концентрації Al (In) викликає утворення вторинних фаз Al₂O₃ (In₂O₃, In(OH)₃). При збільшенні вмісту Al (In) у прекурсорі також збільшуються середні розміри наночастинок. Встановлено, що збільшення концентрації Al (In) у прекурсорі веде до зростає його кількість у наночастинках майже лінійним чином. Успішне впровадження домішок до наночастинок підтверджується методами рентгенівської дифрактометрії та EDX. При цьому змінюється стехіометрія матеріалу. Якщо при низькій концентрації Al (In) наночастинки містять високу концентрацію атомів металу (вакансій кисню), то при високій - стехіометрія зміщується у сторону надлишку кисню.

9. Показано, що при збільшенні концентрації алюмінію у зразках їх період ґратки a збільшується від значень $a = 0,3245$ нм до $a = 0,3257$ нм, в той же час стала c змінюється слабо ($c = (0,5214 - 0,5211)$ нм) і є дещо більшою ніж довідникові значення. З'ясовано, що в легованих зразках до вмісту алюмінію 7% відбувається збільшення розміру ОКР після цього цей розмір починає зменшуватися. Одночасно при цьому рівень мікродеформацій в зразках спочатку зменшується, а потім починає зростати до значень $\epsilon = 1,57 \cdot 10^{-3}$. З використанням субструктурних характеристик наноматеріалу розрахована концентрація дислокацій в ньому. Встановлено, що наночастинки містять високу концентрації дислокацій $\rho = 10^{15}$ см⁻², при цьому їх концентрація при збільшенні вмісту алюмінію спочатку зменшується, а потім починає рости.

Синтезовані нанокристали ZnO з контрольованим вмістом Al (In) можуть бути використані для створення наночорнил для друку активних елементів гнучкої електроніки, оптоелектроніки, сенсорної техніки, провідних струмознімальних шарів SE третього покоління тощо.

10. Проведено дослідження оптичних та фотоелектричних властивостей наночастинок ZnO, як нелегованих, так і легованих Al (In). Показано, що спектри ФЛ нелегованих наночастинок ZnO проявляють смуги, що пов'язані із наявністю поверхневих станів та внутрішніх дефектів типу вакансій кадмію. Поряд з цим, спостерігаються особливості на короткохвильовому краю ФЛ, які зумовлені проявом повздовжньо-поперечного розщеплення екситонних станів або випроміненням, зумовленим міжзонними переходами, що свідчить про достатньо хорошу кристалічну якість наночастинок. Проявляється також смуга ФЛ при 620 нм, пов'язана із рекомбінаційними процесами з участю рівня дефектів типу вакансій кисню. Тобто для чистих наночастинок ZnO ФЛ визначається рекомбінаційними процесами із участю вакансій кадмію та поверхневих станів. Для наночастинок ZnO, легованих 1% Al в спектрі ФЛ проявляється вузька інтенсивна лінія при 397,5 нм, яка асоціюється із рекомбінацією електронів із локалізованих рівнів нижче зони провідності та дірок валентної зони, а також широка смуга при 620 нм, яка відповідає рекомбінаційним процесам із участю вакансії кисню. При збільшенні концентрації домішки до 3% визначальною в спектрі ФЛ є смуга, зумовлена поверхневими станами, енергетичне положення яких залежить від величини деформації наночастинок. Таким чином, встановлено, що в процесі легування наночастинок ZnO визначальним є участь поверхневих станів та екситонів локалізованих на них, оскільки при великих концентраціях домішкови атоми, в основному, розміщуються на поверхні наночастинок та межах їх розділу.

11. Для зменшення високої концентрації антиструктурних дефектів у кестеритних матеріалах, які суттєво погіршують їх властивості, проведена заміна атомів Zn у кристалітній ґратці сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на атоми Mg (Sn на

Ge). В результаті методом спреї-піролізу в широкому інтервалі зміни складу ($0 < x < 0,2$), отримані плівки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$). Методами рентгенівської дифракції та EDX встановлено, що в результаті легування Mg (Ge), фазова структура сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ не змінюється, а Mg успішно займає позиції Zn (Sn - Ge) у кристалічній ґратці матеріалу. При цьому вміст магнію у плівках $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ змінюється майже лінійним чином при низькій концентрації (<50%) цього елемента у прекурсорі, стабілізуючись на рівні (15-16)% при подальшому збільшенні цієї концентрації у розчині. Одночасно ефективність вбудовування таких елементів як Cu, Sn, S у ґратку плівок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ залежить від вмісту в них магнію та цинку. Утворення чистої кестеритної фази у плівках, підтверджено методом раманівської спектроскопії, яка свідчить, що форма спектру сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ з малим вмістом магнію повністю відповідає довідниковій. На спектрі присутні піки при частотах зміщення 116, 299, 339 та 375 cm^{-1} , які відповідають модам фононних коливань A1, A2 і E, відповідно, атома S в кестеритній сполуці. У поєднанні з результатами дифрактометричних досліджень аналіз спектрів раманівського розсіювання дозволяє стверджувати, що вторинні фази в плівках сполуки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ не виявляються. Це свідчить про однофазність такого матеріалу.

12. Дослідження оптичних властивостей плівок дозволило встановити, що поглинання наноструктурованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ охоплює широку спектральну область від 700 до 1000 нм і зумовлене міжзонними оптичними переходами. Показано, що ширина забороненої зони для нелегованих плівок, отримана шляхом апроксимації краю поглинання, складає $E_g = 1,47$ eV при $T = 300$ K. Отже, досліджувані плівки мають кестеритову кристалічну структуру. Однак, слід очікувати, що реальне значення величини E_g є дещо більшим, оскільки ця величина визначається максимальним значенням коефіцієнта поглинання. Це також підтверджується результатами вимірювання спектрів ФЛ тонких шарів, де спостерігається широка смуга з максимумом при енергії 1,56

еВ, що пов'язана із рекомбінацією носіїв з участю енергетичних зон наночастинок. Встановлено, що легування атомами магнію приводить до деякого зменшення величини E_g до значень (1,12 – 1,27) еВ, що може бути зумовлено утворенням твердих розчинів або деформацією наночастинок та зміною енергії хімічних зв'язків Sn-S.

Таким чином, використаний нами метод нанесення плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ різного складу дає можливість одержати однофазний напівпровідниковий матеріал з контрольованим вмістом цинку та магнію, що дозволяє покращити його електрофізичні та оптичні характеристики.

ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗА ТЕМОЮ НДР

1. Пшеничний Р.М., Опанасюк А. С., Доброжан О.А., Кахерський С.І., Ворожцов Д.О., Курбатов Д.І. Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // Патент на корисну модель № 147623, Заявка у 2020 08217 від 27.05.2021

2. Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A., Vaziev Ja.G., Gnatenko Yu.P., Bukivskii A.P., Bukivskii P.M. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing // Applied Physics A. Materials Science & Processing. - 2021.

DOI: 10.1007/s00339-021-04847-5

Scopus, WoS, IF=2.584, Q2.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-021-04847-5>

3. Кахерський С., Доброжан О., Пшеничний Р., Воробйов С., Гаврилюк Є., Команіцький В., Плотніков С., Опанасюк А. The effect of low temperature annealing on structure and chemical composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited onto flexible polyimide substrates // Фізико-хімічна механіка матеріалів (Materials Science) - 2021. – Т.57, № 4. - С. 125.

Scopus, WoS, IF 0.748, Q3.

<http://pcmm.ipm.lviv.ua>, <https://www.springer.com/journal/11003>

4. Diachenko O., Kováč J., Dobrozhan O., Novák P., Kováč Jar., Skriniarova J. Opanasyuk A. / Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method // Coatings. – 2021. - V.11(11). - P.1392

<https://doi.org/10.3390/coatings11111392>

Scopus, WoS, IF: 2.881, Q2.

<https://www.mdpi.com/2079-6412/11/11/1392>

5. Yevdokymenko V., Kakherskyi S., Dobrozhan O., Opanasyuk A.S., Pshenychnyi R., Gnatenko Yu.P. The annealing effect on the structure and microstructure of 3D printed zinc oxide films // 2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings, 2021, P. 454–458

Scopus

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9575986>

6. Yermakov M., Dobrozhan O., Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. Influence of temperature annealing on structural and substructural properties of heterojunction ZnO/Cu₂ZnSnS₄ obtained by spraying nanoinks // 2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021). - Odesa, Ukraine, September 5 – September 11, 2021 DOI: 10.1109/NAP51885.2021.9568597

Scopus

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9568597>

7. Diachenko O., Opanasyuk A., Protasova T., Kováč J., Novák P., Kováč J. Fabrication and characterization of heterojunction based on a copper oxide layer // 2021 IEEE KhPI Week on Advanced Technologies will be held on September 13 – 17, 2021. Kharkiv, Ukraine. DOI: 10.1109/KhPIWeek53812.2021.9569979

Scopus

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9569979>

8. Kakherskyi S., Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Gnatenko Yu.P. Opanasyuk A.S. Optimization of synthesis conditions of Cu₂ZnSn(Se_xS_{1-x})₄ nanocrystals for use in flexible electronic devices // UkrMiCo'2021 (2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo)), Ukraine, 29.11–03.12.2021 p. - P. 283-288.

Scopus

<http://ukrmico.ieee.org.ua>

9. Yermakov M., Dobrozhan O., Ponomarova L., Yevdokymenko V., Opanasyuk A. Morphological, structural, substructural characteristics and chemical composition of ZnO nanocrystals doped with aluminum // UkrMiCo'2021 (2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo)), Ukraine, 29.11–03.12.2021 p. - P. 289-294.

Scopus

<http://ukrmico.ieee.org.ua>

10. Yevdokymenko V., Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Gnatenko Yu.P., Opanasyuk N. SnS and SnS₂ nanoparticles for printing third generation solar cells // UkrMiCo'2021 (2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo)), Ukraine, 29.11–03.12.2021 p.- P. 299-303.

Scopus

<http://ukrmico.ieee.org.ua>

11. Kakherskyi S.I., Diachenko O.V., Opanasyuk N.M., Opanasyuk A.S. Optical losses in solar cells glass/ITO(ZnO)/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ with different kesterite composition // Transactions on Electrical and Electronic Materials.

Scopus, IF1.563, Q3

У друці

Тези за проектом			
№ п/п	Назва	Видавництво, журнал (назва, номер, рік) чи номер авторського свідоцтва	Прізвища співавторів
1	Режими нанесення напівпровідникових структур на основі ZnO, Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ , CdS методом друку	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.104	Гузенко О.І. Опанасюк А.С.
2	Вплив відпалів у різних середовищах на структурні характеристики надрукованих плівок оксиду цинку	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С. 106	Євдокименко В.Ю. Кравченко П.Е. Доброжан О.А. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
3	Оптичні властивості наночастинок сполуки Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ з різним хімічним складом	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.107-108	Кахерський С.І. Шкиря Ю.О. Рогоз В.М. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
4	Створення прототипу сонячного елемента з конструкцією ZnO/n-CdS/p-Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ /Mo методом друку	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С. 111.	Гузенко О.І. Опанасюк А.С.
5	Оптичні властивості плівок NiO, виготовлених на основі відпалених при різних температурах наночастинок	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.110	Кахерський С.І. Шкиря Ю.О. Зайцев Р.В. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
6	Вплив відпалів на елементарний склад плівок CZTSe, отриманих друком	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.122	Кахерський С.І. Шаповалов О.І. Пшеничний Р.М. Опанасюк Н.М. Доброжан О.А.
7	Effect of annealing temperature on the Elementary composition of CZTSe thin films obtained by 3D printing	II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021", 6-12 June, Kharkiv, Ukraine, P19	Kakherskyi S. Pshenychnyi R. Dobrozhan O. Opanasyuk A.

8	Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером	Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів	Євдокименко В. Кахерський С. Доброжан О. Пшеничний Р. Опанасюк А.
9	Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ nanocrystals with different chemical composition	«Nanotechnologies and Nanomaterials, NANO-2021», Львівський національний університет, м. Львів, Україна, 25 - 27 серпня 2021 р. 79-80 с.	Kakherskyi S. Pshenychnyi R. Dobrozhan O. Ermakov M. Oranasyuk A.
10	Оптимізація конструкції сонячних елементів $\text{ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним складом поглинального шару	9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р. С.114	Кахерський С. І. Доброжан О. А. Курбатов Д.І. Опанасюк А.С.
11	Наночастинки SnS для створення чорнил для друку приладів електроніки	9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р. С. 141.	Євдокименко В.Ю. Муквич В.Ю. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
12	Властивості гетеропереходу на основі плівок оксиду міді для створення приладів електроніки	9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р. С. 76.	Євдокименко В. Ю. Д’яченко О. В. Опанасюк А. С.
13	Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS nanocrystals for printed solar cells	XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVIII), October 11-16, 2021. С.158.	Yevdokymenko V. Kakherskyi S. Pshenychnyi R. Dobrozhan O. Oranasyuk A.
14	Структурні, субструктурні характеристики та хімічний склад наночастинок ZnO легованого алюмінієм та індієм	VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем», 24-26 листопада 2021 року	Єрмаков М. Пшеничний Р. Євдокименко В. Опанасюк А.
15	Вплив вакуумного відпалу на склад плівок CuO , отриманих методом друку (тези)	VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем», 24-26 листопада 2021 року	Євдокименко В. Пшеничний Р. Д’яченко О. Опанасюк А.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Merac M.R. Transparent Ceramics Materials, Processing, Properties and Applications // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasse. Elsevier. – 2020. – V. 1. – P. 399–423.
2. Procter R.P.M. Outline of structural metallurgy relevant to corrosion // Shreir's Corrosion. Elsevier. – 2010. – P. 52–76.
3. Averill B., Eldredge P. General chemistry: principles, patterns, and applications // Page Count: 1766. - 2011. ISBN (Digital): 978-1-4533-3122-4.
4. Buga C.S., Viana J.C. A Review on Materials and Technologies for Organic Large-Area Electronics // Advanced Materials Technologies. John Wiley & Sons, Ltd. – 2021. – V. 6, № 6. – P. 2001016.
5. Datta R.S. et al. Flexible two-dimensional indium tin oxide fabricated using a liquid metal printing technique // Nature Electronics 2020 3:1. Nature Publishing Group. – 2020. – V. 3, № 1. – P. 51–58.
6. Dalapati G.K. et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review // Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry. – 2021. – V. 9, № 31. – P. 16621–16684.
7. Crossay A. et al. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. North-Holland. – 2012. – V. 101. – P. 283–288.
8. Djurić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // Progress in Quantum Electronics. Pergamon. – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191–259.
9. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications // Chinese Science Bulletin 2009 54:22. Springer. – 2009. – V. 54, № 22. – P. 4021–4034.
10. Wei A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors // Materials Science and Engineering: B. Elsevier – 2011. – V. – 176, № 18. – P. 1409–1421.

11. Gautam K. et al. Role of Cl doping on the growth and relaxation dynamics of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method // *Chemical Physics Letters*. North-Holland. – 2016. – V. 662. – P. 196–200.
12. Zhang Y. et al. Lattice Strain Induced Remarkable Enhancement in Piezoelectric Performance of ZnO-Based Flexible Nanogenerators // *ACS Applied Materials and Interfaces*. American Chemical Society. – 2016. – V. 8, № 2. – P. 1381–1387.
13. Look D.C. Progress in ZnO materials and devices // *Journal of Electronic Materials* 2006 35:6. Springer. – 2006. – V. 35, № 6. – P. 1299–1305.
14. Meyer B.K. et al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO // *physica status solidi (b)*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2004. V. 241, № 2. – P. 231–260.
15. Huang G.Y., Wang C.Y., Wang J.T. First-principles study of extensive dopants in wurtzite ZnO // *Physica B: Condensed Matter*. North-Holland. – 2010. – V. 405, № 1. – P. 158–160.
16. Sarkar A. et al. Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films // *Thin Solid Films*. Elsevier. – 1991. – V. 204, № 2. – P. 255–264.
17. Jie J. et al. Indium-doped zinc oxide nanobelts // *Chemical Physics Letters*. North-Holland. – 2004. – V. 387, № 4–6. – P. 466–470.
18. Chen K.J. et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles // *Applied Surface Science*. North-Holland. – 2008. – V. 254, № 18. – P. 5791–5795.
19. Kaid M.A., Ashour A. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique // *Applied Surface Science*. North-Holland. – 2007. V. 253, № 6. – P. 3029–3033.
20. Yogamalar R. et al. An investigation on co-precipitation derived ZnO nanospheres // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. V. 9, № 10. – P. 5966–5972.

21. Hosni M. et al. Effects of oxide nanoparticle size and shape on electronic structure, charge transport, and recombination in dye-sensitized solar cell photoelectrodes // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society. – 2014. – V. 118, № 30. – P. 16791–16798.
22. Liu B. et al. High-performance photodetectors, photocatalysts, and gas sensors based on polyol reflux synthesized porous ZnO nanosheets // *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry. – 2012. – V. 14, № 14. – P. 4582–4588.
23. Zheng Y. et al. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property // *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society. – 2007. – V. 46, № 16. – P. 6675–6682.
24. Sridevi D., Rajendran K. v. Synthesis and optical characteristics of ZnO nanocrystals // *Bull. Mater. Sci.* – 2009. – V. 32, № 2. – P. 165–168.
25. Andelman T. et al. Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society. – 2005. – V. 109, № 30. – P. 14314–14318.
26. Hodges J.M. et al. Colloidal ZnO and $Zn_{1-x}Co_xO$ tetrapod nanocrystals with tunable arm lengths // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V. 7, № 40. – P. 16671–16676.
27. Inamdar D.Y., Vaidya S.R., Mahamuni S. On the photoluminescence emission of ZnO nanocrystals // <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2012.676678>. Taylor & Francis Group. – 2014. – V. 9, № 5. – P. 533–540.
28. Rani S. et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. North-Holland. – 2008. – V. 92, № 12. – P. 1639–1645.
29. Hou Y., Soleimanpour A.M., Jayatissa A.H. Low resistive aluminum doped nanocrystalline zinc oxide for reducing gas sensor application via sol–gel process // *Sensors and Actuators B: Chemical*. Elsevier. – 2013. – V. 177. – P. 761–769.

30. Nasr B. et al. Electrical resistivity of nanocrystalline Al-doped zinc oxide films as a function of Al content and the degree of its segregation at the grain boundaries // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics AIP. – 2010. – V. 108, № 10. – P. 103721.
31. Hartner S. et al. Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis // *Nanotechnology*. IOP Publishing. – 2009. – V. 20, № 44. – P. 445701.
32. Mohammad J.F., Abed S.M. Preparation and characterization of aluminum doped nanocrystalline Zinc Oxide for solar cells applications // *Journal of Ovonic Research*. – 2019. – V. 15, № 1. – P. 61–67.
33. Yacine A., Boubaker B., Said B. A study the aluminum doped zinc oxide thin films // *Журнал нано- та електронної фізики*. Сумський державний університет. – 2015. – V. 7, № 3. – P. 3001–3006.
34. Bojorge C.D. et al. Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO:Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Springer. – 2007. – V. 18, № 11. – P. 1119–1125.
35. Jun M.C., Koh J.H. Optical and structural properties of Al-doped ZnO thin films by sol gel process // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. J Nanosci Nanotechnol. – 2013. – V. 13, № 5. – P. 3403–3407.
36. Ratana T. et al. The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 470, № 1–2. – P. 408–412.
37. Pál E., Dékány I. Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier. – 2008. – V. 318, № 1–3. – P. 141–150.
38. Ilican S. et al. Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method // *Physica*

E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. North-Holland. – 2006. – V. 35, № 1. – P. 131–138.

39. Shinde S.S. et al. Optoelectronic properties of sprayed transparent and conducting indium doped zinc oxide thin films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing. – 2008. – V. 41, № 10. – P. 105109.

40. Chen K.J., Hung F.Y., Chang S.J. Structural characteristic, raman analysis and optical properties of indium-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. – V. 9, № 5. – P. 3325–3329.

41. Diao C.C. et al. Morphological, Optical, and Electrical Properties of p-Type Nickel Oxide Thin Films by Nonvacuum Deposition // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10, № 4. – P. 636.

42. Moumen A. et al. Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis // *Opt Quant Electron*. – 2017. – V. 49. – P. 70.

43. Lamri Zeggar M. CuO Thin Films Deposition by Spray Pyrolysis: Influence of Precursor Solution Properties // *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering*. – 2016. – V. 9, № 10. – P. 489–492.

44. Morales J. et al. Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells // *Thin Solid Films*. Elsevier. – 2005. – V. 474, № 1–2. – P. 133–140.

45. Manjunath A. et al. Synthesis and Characterization of CuO Nanoparticles and CuO Doped PVA Nanocomposites // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. Scientific Research Publishing. – 2016. – V. 6, № 10. – P. 263–273.

46. Al-Jumaili B.E., Rzajj J.M., Ibraheam A.S. Nanoparticles of CuO thin films for room temperature NO₂ gas detection: Annealing time effect // *Materials Today: Proceedings*. Elsevier. – 2021. – V. 42. – P. 2603–2608.

47. Shariffudin S.S. et al. Preparation and Characterization of Nanostructured CuO Thin Films using Sol-gel Dip Coating // *IOP Conference Series*:

Materials Science and Engineering. IOP Publishing. – 2015. – V. 99, № 1. – P. 012007.

48. Liu F. et al. Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by a facile DMF-based solution coating process // *Journal of Materials Chemistry C*. The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V. 3, № 41. – P. 10783–10792.

49. Cho J.W. et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by a precursor solution paste for thin film solar cell applications // *ACS applied materials & interfaces*. ACS Appl Mater Interfaces. – 2013. – V. 5, № 10. – P. 4162–4165.

50. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables (Version 58) // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2021. – V. 29, № 7. – P. 657–667.

51. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells // *Solar Energy*. Pergamon. – 2016. – V. 130. – P. 139–147.

52. Shockley W., Queisser H.J., ell R. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells // *Citation: J. Appl. Phys.* – 1961. – V. 32. – P. 510.

53. Wang D. et al. Path towards high-efficient kesterite solar cells // *Journal of Energy Chemistry*. Elsevier. – 2018. – V. 27, № 4. – P. 1040–1053.

54. Guillemoles J.F. et al. Guide for the perplexed to the Shockley–Queisser model for solar cells // *Nature Photonics* 2019 13:8. Nature Publishing Group. – 2019. – V. 13, № 8. – P. 501–505.

55. Bourdais S. et al. Is the Cu/Zn Disorder the Main Culprit for the Voltage Deficit in Kesterite Solar Cells? // *Advanced Energy Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2016. – V. 6, № 12. – P. 1502276.

56. Yuan Z.K. et al. Engineering Solar Cell Absorbers by Exploring the Band Alignment and Defect Disparity: The Case of Cu- and Ag-Based Kesterite Compounds // *Advanced Functional Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2015. – V. 25, № 43. – P. 6733–6743.

57. Gershon T. et al. Photovoltaic Materials and Devices Based on the Alloyed Kesterite Absorber $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnSe}_4$ // *Advanced Energy Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2016. – V. 6, № 10. – P. 1502468.

58. Guchhait A. et al. Enhancement of Open-Circuit Voltage of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells with 7.2% Efficiency by Incorporation of Silver // ACS Energy Letters. American Chemical Society. – 2016. – V. 1, № 6. – P. 1256–1261.
59. Qi Y.F. et al. Engineering of interface band bending and defects elimination via a Ag-graded active layer for efficient $(\text{Cu,Ag})_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells // Energy & Environmental Science. The Royal Society of Chemistry. – 2017. – V. 10, № 11. – P. 2401–2410.
60. Qi Y. et al. Elemental Precursor Solution Processed $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Photovoltaic Devices with over 10% Efficiency // ACS Applied Materials and Interfaces. American Chemical Society. – 2017. – V. 9, № 25. – P. 21243–21250.
61. Su Z. et al. Cation Substitution of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency // Advanced Energy Materials. John Wiley & Sons, Ltd. – 2015. – V. 5, № 19. – P. 1500682.
62. Sen S. et al. Growth of Large-Diameter CdZnTe and CdTeSe Boules for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Epitaxy: Status and Prospects // MRS Online Proceedings Library (OPL). Cambridge University Press. – 1989. – V. 161.
63. Shin D. et al. Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Devices with over 5% Efficiency Based on a $\text{Cu}_2\text{BaSn}(\text{S,Se})_4$ Absorber // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd. – 2017. – V. 29, № 24. – P. 1606945.
64. Ge J. et al. Oxygenated CdS Buffer Layers Enabling High Open-Circuit Voltages in Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ Thin-Film Solar Cells // Advanced Energy Materials. John Wiley & Sons, Ltd. – 2017. – V. 7, № 6. – P. 1601803.
65. Kim S. et al. Improvement of voltage deficit of Ge-incorporated kesterite solar cell with 12.3% conversion efficiency // Applied Physics Express. Japan Society of Applied Physics. – 2016. – V. 9, № 10. – P. 102301.
66. Hages C.J. et al. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses // Progress in Photovoltaics:

Research and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. – 2015. – . 23, № 3. – P. 376–384.

67. Bag S. et al. Hydrazine-processed Ge-substituted CZTSe solar cells // Chemistry of Materials. American Chemical Society. – 2012. – V. 24, № 23. – P. 4588–4593.

68. Ma S. et al. Origin of Band-Tail and Deep-Donor States in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells and Their Suppression through Sn-Poor Composition // The Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society. – 2019. – V. 10, № 24. – P. 7929–7936.

69. Li J. et al. Defect Control for 12.5% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Kesterite Thin-Film Solar Cells by Engineering of Local Chemical Environment // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd. – 2020. – V. 32, № 52. – P. 2005268.

70. Li J. et al. Effective and Noneffective Recombination Center Defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Significant Difference in Carrier Capture Cross Sections // Chemistry of Materials. American Chemical Society. – 2019. – V. 31, № 3. – P. 826–833.

71. Biswas K., Lany S., Zunger A. The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Applied Physics Letters. American Institute of Physics AIP. – 2010. – V. 96, № 20. – P. 201902.

72. Giraldo S. et al. How small amounts of Ge modify the formation pathways and crystallization of kesterites // Energy & Environmental Science. Royal Society of Chemistry. – 2018. – V. 11, № 3. – P. 582–593.

73. Giraldo S. et al. Large Efficiency Improvement in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells by Introducing a Superficial Ge Nanolayer // Advanced Energy Materials. John Wiley & Sons, Ltd. – 2015. – V. 5, № 21. – P. 1501070.

74. Woo K. et al. Band-gap-graded $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Solar Cells Fabricated by an Ethanol-based, Particulate Precursor Ink Route // Scientific Reports 2013 3:1. Nature Publishing Group. – 2013. – V. 3, № 1. – P. 1–7.

75. Xin H. et al. 8% Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells from Redox Equilibrated Simple Precursors in DMSO // *Advanced Energy Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2014. – V. 4, № 11. – P. 1301823.
76. Duan H.S. et al. The Role of Sulfur in Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and its Effect on Defect Properties // *Advanced Functional Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2013. – V. 23, № 11. – P. 1466–1471.
77. Todorov T.K., Reuter K.B., Mitzi D.B. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber // *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2010. – V. 22, № 20. – P. 156–159.
78. Yan C. et al. Beyond 11% Efficient Sulfide Kesterite $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$ Solar Cell: Effects of Cadmium Alloying // *ACS Energy Letters*. American Chemical Society. – 2017. – V. 2, № 4. – P. 930–936.
79. Fu J. et al. Improving the Performance of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Photovoltaic Materials by Cd^{2+} Substitution // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society. – 2016. – V. 28, № 16. – P. 5821–5828.
80. Xiao Z.Y. et al. Bandgap engineering of $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ alloy for photovoltaic applications: A complementary experimental and first-principles study // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics AIP. – 2013. – V. 114, № 18. – P. 183506.
81. Yuan M. et al. Optimization of CIGS-Based PV Device through Antimony Doping // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society. – 2009. – V. 22, № 2. – P. 285–287.
82. Sutter-Fella C.M. et al. Sodium assisted sintering of chalcogenides and its application to solution processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film solar cells // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society. 2014. – V. 26, № 3. – P. 1420–1425.
83. Hsieh Y.-T. et al. Efficiency Enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells via Alkali Metals Doping // *Advanced Energy Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2016. – V. 6, № 7. – P. 1502386.

84. L.Ali M., Q.Karem M. Estimation of structure, characterization and studying properties of novel CuNiSnSe_x nanocomposites // Eurasian Journal of Physics, Chemistry and Mathematics. – 2021. – V. 1. – P. 1–9.
85. Luo H. et al. Recent Progress on $\text{Cu}_2\text{BaSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: From Material to Solar Cell Applications // *physica status solidi (a)*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2020. – V. 217, № 18. – P. 2000060.
86. Radaf I.M. et al. Junction Parameters and Electrical Characterization of the Al/n-Si/ $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ /Au Heterojunction // *Journal of Electronic Materials*. Springer. – 2019. – V. 48, № 10. – P. 6480–6486.
87. Ding S. et al. First-principles Study on Mg Doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Journal of Inorganic Materials*. – 2020. – V. 35, № 11. – P. 1290–1294.
88. Sui Y. et al. Investigation of Optimum Mg Doping Content and Annealing Parameters of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Thin Films for Solar Cells // *Nanomaterials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2019. – V. 9, № 7. – P. 955.
89. Zhang Y. et al. Synthesis and investigation of environmental protection and earth-abundant kesterite $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films for solar cells // *Ceramics International*. Elsevier. – 2018. – V. 44, № 13. – P. 15249–15255.
90. Sui Y. et al. Investigation of Optimum Mg Doping Content and Annealing Parameters of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Thin Films for Solar Cells // *Nanomaterials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2019. – V. 9, № 7. – P. 955.
91. Mora-Herrera D., Pal M., Paraguay-Delgado F. Facile solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ nanocrystals: Effect of Ge content on optical and electrical properties // *Materials Chemistry and Physics*. Elsevier. – 2021. – V. 257. – P. 123764.
92. Mora-Herrera D. et al. Development of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from a non-toxic molecular precursor ink and theoretical investigation of device performance using experimental outcomes // *Solar Energy*. Pergamon. – 2020. – V. 199. – P. 246–255.

93. Tong H. et al. Self-Assembled ZnS Nanostructured Spheres: Controllable Crystal Phase and Morphology // *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society (ACS). – 2007. – V. 111, № 10. – P. 3893–3900.
94. Guc M. et al. Optical phonons in the wurtzstannite $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ semiconductor: Polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. American Physical Society. – 2014. – V. 89, № 20. – P. 205205.
95. Fontañ X. et al. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications // *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics AIP. – 2011. – V. 98, № 18. – P. 181905.
96. Ayala A.M. et al. Facile synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin films from binary metal sulfides and study of their physical properties // *Thin Solid Films*. Elsevier. – 2019. – V. 676. – P. 68–74.
97. Khadka D.B., Kim J. Study of structural and optical properties of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnGeX}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) thin films synthesized by chemical spray pyrolysis // *Cryst. Eng. Comm.* The Royal Society of Chemistry. – 2013. – V. 15, № 48. – P. 10500–10509.
98. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов // Москва: Мир. – 1969. – 620 с.
99. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards) // Published by the International Centre for diffraction data. USA. – 1988. – P. 432.
100. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство // Москва: Наука. – 1976. – P. 326 с.
101. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия // Москва: Металлургия. – 1982. – P. 632.
102. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics // *Journal of Applied Crystallography*. – 1997. – V. 30, №. 1. – P. 84–84.

103. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум // Київ: Вища школа. – 1983. –Р. 264.
104. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий // Заводская лаборатория. – 1980. – V.46, №10. – Р. 903–906.
105. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения. – 1974. – V. 113 (1). – Р. 129 – 155.
106. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 // М: Наука. – 1986. – Р. 320.
107. Venkatachalam S. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
108. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium // Warsaw. – 2010. – P. 96.
109. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors// Warsaw, Springer Series in materials science. – 2010. – 469 p.
110. Mokoena T.P., Swart H.C., Motaung D.E. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier. – 2019. – V. 805. – P. 267–294.
111. Ma F. et al. Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells // Journal of Energy Chemistry. Elsevier. – 2021. – V. 52. – P. 393–411.
112. Liu Z. et al. Nickel oxide nanoparticles for efficient hole transport in p-i-n and n-i-p perovskite solar cells // Journal of Materials Chemistry A. The Royal Society of Chemistry. – 2017. – V. 5, № 14. – P. 6597–6605.
113. Qu H.Y. et al. Electrochemical Rejuvenation of Anodically Coloring Electrochromic Nickel Oxide Thin Films // ACS Applied Materials and Interfaces. American Chemical Society. – 2017. – V. 9, № 49. – P. 42420–42424.
114. Pinarbasi M. et al. Antiparallel pinned NiO spin valve sensor for GMR head application (invited) // Journal of Applied Physics. American Institute of PhysicsAIP. – 2000. – V. 87, № 9. – P. 5714.

115. Khalil A., Lalia B.S., Hashaikeh R. Nickel oxide nanocrystals as a lithium-ion battery anode: structure-performance relationship // *Journal of Materials Science*. Springer New York LLC. – 2016. – V. 51, № 14. – P. 6624–6638.

116. Bonomo M., Dini D., Decker F. Electrochemical and photoelectrochemical properties of nickel oxide (NiO) with nanostructured morphology for photoconversion applications // *Frontiers in Chemistry*. Frontiers Media S.A. – 2018. – V. 6, № DEC. – P. 601.

117. Chang H.L. et al. Effect of oxygen on characteristics of nickel oxide/indium tin oxide heterojunction diodes // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics AIP. – 2006. – V. 100, № 12. – P. 124503.

118. Dubey P. et al. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry. – 2018. – V. 8, № 11. – P. 5882–5890.

118. Zorkipli N.N.M., Kaus N.H.M., Mohamad A.A. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method // *Procedia Chemistry*. Elsevier. – 2016. – V. 19. – P. 626–631.

120. Harris A.W., Atkinson A. Oxygen transport in growing nickel oxide scales at 600–800°C // *Oxidation of Metals* 1990 34:3. Springer. – 1990. – V. 34, № 3. – P. 229–258.

121. Ramachandran V. S., Beaudoin J. J. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications. Elsevier. – 2000.

122. Wolfi J.S., Cavin O.B. The Effective Thermal Expansion Of Nickel and Nickel Oxide During High-Temperature Oxidation // *Advances in X-Ray Analysis*. Cambridge University Press. – 1993. – V. 37. – P. 449–456.

123. Makishima A., Mackenzie J.D. Calculation of thermal expansion coefficient of glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. North-Holland. – 1976. – V. 22, № 2. – P. 305–313.

124. Mironova-Ulmane N. et al. Magnon and phonon excitations in nanosized NiO // *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*. – 2019. – V. 56, №. 2. – P. 61-72.
125. Gandhi A.C. et al. Short-Range Magnon Excitation in NiO Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society*. – 2013. V. 117, № 36. – P. 18666–18674.
126. Visweswaran S. et al. Structural, morphological, optical and magnetic properties of sprayed NiO thin films by perfume atomizer // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. Springer. – 2020. – V. 126, № 7. – P. 1–12.
127. Paquin F. et al. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors // *arXiv preprint arXiv: 1310.8002*. – 2013.
128. Thema F.T. et al. Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier. – 2016. V. 657. – P. 655–661.
129. Petritz R.L. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films // *Physical Review*. American Physical Society. – 1956. – V. 104, № 6. – P. 1508.
130. Yacobi B. G. Semiconductor materials: an introduction to basic principles. – Springer Science & Business Media. – 2003.
131. Colinge J. P., Colinge C. A. Physics of semiconductor devices. – Springer Science & Business Media. – 2005.
132. Messerschmidt A. X-ray crystallography of biomacromolecules: a practical guide. – John Wiley & Sons. – 2007.
133. Harris P. V. Structural and other aspects of meat tenderness // *Journal of Texture Studies*. John Wiley & Sons, Ltd. – 1976. – V. 7, № 1. – P. 49–63.
134. L. S. Palatnik, M. L. Fuks, and V. M. Kosevich, Mechanism of the Formation and Substructure of Condensed Films [in Russian] // Nauka, Moscow. – 1972.
135. Maniammal K., Madhu G., Biju V. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and

microstrain contributions // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. North-Holland. – 2017. – V. 85. – P. 214–222.

136. Saghatforoush L.A. et al. Ni(OH)₂ and NiO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. Korean Chemical Society. – 2012. – V. 33, № 8. – P. 2613–2618.

137. Engel E., Schmid R.N. Insulating ground states of transition-metal monoxides from exact exchange // *Physical Review Letters*. American Physical Society. – 2009. – V. 103, № 3. – P. 036404.

138. Sabatino S. et al. Photoemission spectra from reduced density matrices: The band gap in strongly correlated systems // *Physical Review B*. American Physical Society. – 2016. – V. 94, № 15. – P. 155141.

139. Ho C.H. et al. Optical Characterization of Strong UV Luminescence Emitted from the Excitonic Edge of Nickel Oxide Nanotowers // *Scientific Reports* 2015 5:1. Nature Publishing Group. – 2015. – V. 5, № 1. – P. 1–7.

140. Hammad A.H. et al. Growth and Correlation of the Physical and Structural Properties of Hexagonal Nanocrystalline Nickel Oxide Thin Films with Film Thickness // *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. – 2019. – V. 9, № 10. – P. 615.

141. Saju J., Balasundaram O.N. Optimization and characterization of NiO thin films prepared via NSP technique and its P-N junction diode application // *Materials Science- Poland*. Sciendo. – 2019.

142. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. – 1988. – P.432.

143. Opanasyuk A.S. et al. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates // *Crystallography Reports*. Springer. – 2012. – V. 57, № 7. – P. 927–933.

144. Åsbrink S., Norrby L.-J., IUCr. A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s // *International Union of Crystallography*. – 1970. – V. 26, № 1. – P. 8–15.

145. Mageshwari K., Sathyamoorthy R. Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity // *Journal of Materials Science & Technology*. Elsevier. – 2013. – V. 29, № 10. – P. 909–914.
146. Maji S.K. et al. Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: Structural, optical and electrical properties // *Journal of Solid State Chemistry*. Academic Press. – 2010. – V. 183, № 8. – P. 1900–1904.
147. Wang X. et al. Solution-phase synthesis of single-crystal CuO nanoribbons and nanorings // *Crystal Growth and Design*. American Chemical Society. – 2007. – V. 7, № 5. – P. 930–934.
148. Murthy P. S. et al. Antibiofilm activity of nano sized CuO // *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)*. – IEEE. – 2011. – P. 580-583.
149. Hinna M. et al. Elaboration and Characterization of CuO Thin Films by Spray Pyrolysis Method for Gas Sensors Applications // *Proceedings Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. – 2019. – V. 14, № 1. – P. 55.
150. Arguello C.A., Rousseau D.L., Porto S.P.S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals // *Physical Review*. American Physical Society. – 1969. – V. 181, № 3. – P. 1351.
151. Diachenko O. v. et al. The influence of optical and recombination losses on the efficiency of thin-film solar cells with a copper oxide absorber layer // *Superlattices and Microstructures*. Academic Press. – 2018. – V. 122. – P. 476–485.
152. Murali D.S. et al. Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties // *AIP Advances*. AIP Publishing LLC/AIP Publishing. – 2015. – V. 5, № 4. – P. 047143.
153. Sengupta J. et al. Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films // *Materials Letters*. North-Holland. – 2011. – V. 65, № 17–18. – P. 2572–2574.
154. Hong R. et al. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films // *Applied Surface Science*. North-Holland, 2005. - Vol. 242, № 3–4. - P. 346–352.

155. Koffyberg F.P., Benko F.A. A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of *p*-type CuO // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics AIP. – 1998. – V. 53, № 2. – P. 1173.
156. Kose S. et al. Some physical properties of copper oxide films: the effect of substrate temperature //Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 111. – №. 2-3. – C. 351-358.
157. Kuo D. H., Wubet W. Mg dopant in Cu₂ZnSnSe₄: an n-type former and a promoter of electrical mobility up to 120 cm² V⁻¹ s⁻¹ // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 215. – P. 122-127.
158. Ibraheam A. S. et al. Cadmium effect on optical properties of Cu₂Zn_{1-x}Cd_xSnS₄ quaternary alloys nanostructures //Solar Energy. – 2015. – V. 114. – P. 39-50.
159. Kevin P. et al. Synthesis of Nanoparticulate Alloys of the Composition Cu₂Zn_{1-x}Fe_xSnS₄: Structural, Optical, and Magnetic Properties // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – V. 137, №. 48. – P. 15086-15089.
160. Walsh A. et al. Kesterite thin-film solar cells: advances in materials modelling of Cu₂ZnSnS₄ //Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2 №. 4. – P. 400-409.
161. Jiang Y. et al. Effect of Cd content and sulfurization on structures and properties of Cd doped Cu₂SnS₃ thin films //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 721. – P. 92-99.
162. Tong Z. et al. Effects of potassium doping on solution processed kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105, №. 22. – P. 223903.
163. Gnatenko Y. P. et al. Temperature dependence of the band gap of high optical quality CdS: Dy thin films based on exciton spectra //Materials Research Express. – 2018. – V. 5, №. 12. – P. 125902.
164. Djemour R. et al. Multiple phases of Cu₂ZnSnSe₄ detected by room temperature photoluminescence // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116, №. 7. – P. 073509.

165. Redinger A. et al. Different bandgaps in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: A high temperature coevaporation study //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2014. – V. 5, №. 2. – P. 641-648.

166. Tong C. J. et al. Density Functional Theory and Experimental Determination of Band Gaps and Lattice Parameters in Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – V. 11, №. 24. – P. 10463-10468.