

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ЕЛЕКТРОНІКИ І КОМП'ЮТЕРНОЇ ТЕХНІКИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Кахерський Станіслав Ігорович

УДК 523.72:620.91; 537.323; 537.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**Структурні, субструктурні та оптичні характеристики
наночастинок і плівок сполук NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, отриманих
методом 3D друку**

105 - Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С. І. Кахерський

Науковий керівник:

Опанасюк Анатолій Сергійович,
завідувач кафедри ЕКТ,
д.ф.-м.н., професор

Суми – 2023

АНОТАЦІЯ

Кахерський С.І. «Структурні, субструктурні та оптичні характеристики наночастинок і плівок сполук NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, отриманих методом 3D друку».

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 - Прикладна фізика та наноматеріали. – Сумський державний університет, Суми, 2023.

Дисертаційна робота присвячена створенню матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками наночастинок та плівок NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, одержаних за допомогою 3D друку при різних фізико-технологічних умовах, та їх оптимізації. У результаті одержані модельні зразки, придатні у подальшому для виготовлення приладів електроніки, в першу чергу сонячних елементах (СЕ) третього покоління.

СЕ на основі поглинальних шарів Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ на цей час залишаються малоефективними, що пов'язано з утворенням великої кількості вторинних фаз і власних структурних дефектів в матеріалі та неоптимізованою конструкцією приладів. Підвищення ККД фотоперетворювачів (ФЕП), можливе шляхом оптимізації їх конструкції та використання однофазних структурнодосконалих плівок з контрольованим ансамблем власних точкових дефектів. Методи одержання робочих шарів СЕ повинні легко масштабуватися, бути низько енергетичними, безвакуумними та екологічно безпечними.

Для досягнення мети роботи було проведено моделювання фізичних процесів у ФЕП на основі гетеропереходів *n*-CdS / *p*-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ із фронтальними струмознімальними шарами на основі прозорих провідних оксидів *n*-ІТО (ZnO). Було визначено оптимальний склад твердого розчину кестеритної сполуки та конструктивні особливості тонкоплівкових СЕ, які забезпечують їх максимальну ефективність. Також було розраховано максимальну теоретичну ефективність таких приладів.

Для одержання однофазних плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ та оксидів металів з заданих складом і характеристиками в роботі запропонована процедура, що включала синтез наночастинок цих сполук контрольованого хімічного складу та формування чорнил, які в подальшому використані для нанесення плівок низькотемпературним методом друку на принтері. Для видалення органічних домішок, які використовувалися при синтезі наночастинок і створенні чорнил та поліпшення структурної якості плівок, на останньому етапі вони відпалюються.

З врахуванням вищезазначеного, було визначено умови синтезу наночастинок оксидних і кестеритних матеріалів необхідних розмірів та форми поліольно-колоїдним (ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та золь-гель (NiO) методами. Після одержання були досліджені їх морфологічні, структурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад в залежності від фізико-хімічних умов синтезу (складу прекурсорів, часу росту та температури). Це дозволило оптимізувати структурнозалежні характеристики наночастинок.

В подальшому були створені чорнила з контрольованими властивостями (в'язкістю, текучістю, швидкістю висихання, адгезією до поверхні нанесення) на основі суспензії наночастинок NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ шляхом їх диспергування в екологічно безпечних розчинниках з низькими температурами випаровування.

З використанням 3D принтера, чорнилами на основі синтезованих наночастинок, шляхом заміни традиційної голівки на таку, яка дозволяє це робити, надруковано плівки оксидних та кестеритних сполук з відтворюваними характеристиками. Досліджені їх морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад в залежності від умов друку та післяростових відпалів. Це дозволило встановити зв'язок між ними, визначити оптимальні умови нанесення і відпалу плівок з характеристиками, що необхідні для їх використання як базових шарів ФЕП та активних елементів приладів гнучкої електроніки.

Таким чином, в роботі на основі апробованого програмного забезпечення вперше проведено визначення оптичних втрат енергії у СЕ з конструкцією скло/*n*-ІТО(ZnO)/*n*-CdS/*p*-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/тильний контакт. Вивчений вплив цих втрат на фотоелектричні характеристики приладів в результаті чого вибрані оптимальний склад твердого розчину (Cu₂ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})₄ за даними роботи [1] і Cu₂ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})₄ за даними роботи [2]) і конструкція ФЕП та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу ($d_{\text{ZnO}} = 100$ нм, $d_{\text{CdS}} = 25$ нм).

Вперше запропоновано новий спосіб поліольного синтезу наночастинок сполуки Cu₂ZnSnSe₄ (Cu₂ZnSnS₄), де як джерело Se (S) використано аморфний селен (сірку) замість традиційної селеномочевини (тіомочевини). Підібрано оптимальні умови синтезу: температуру ($T = 553$ К), час ($\tau = 120$ хв) та молярне співвідношення компонентів у прекурсорі (2:1,5:1:4), при яких нанокристали мали однофазну структуру кестеритного типу та склад ($C_{\text{Cu}} = 29,0$ ат.%, $C_{\text{Zn}} = 12,1$ ат.%, $C_{\text{Sn}} = 12,7$ ат.%, $C_{\text{Se(S)}} = 46,2$ ат.%), близький до стехіометричного. Використання для синтезу елементарного селену дозволило значно здешевити процедуру одержання цих сполук.

Вперше з використанням безпечних для здоров'я людини та екології прекурсорів розроблено метод синтезу наночастинок твердого розчину Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ з однофазною структурою та керованим складом. З використанням суспензій цих частинок низькотемпературним методом 3D друку одержані плівки з контрольованими характеристиками. В результаті вдалося спростити процес нанесення плівок твердих розчинів за рахунок відмови від відпалу зразків Cu₂ZnSnS₄, при температурах (773–823) К в середовищі селену, зменшити собівартість синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні сірку і селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників. Установлено фізико-технологічні умови отримання методом 3D друку однофазних високотекстурованих та суцільних плівок ZnO, NiO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ з великими розмірами ОКР (L), низьким рівнем мікрдеформацій (ε) та мікронапружень, густиною дислокацій і

керованою стехіометрією, придатних для приладового використання. Виявлені умови їх післяростового відпалу (T_a), що забезпечують покращення якості структури плівок та видалення сторонніх органічних домішок.

Ключові слова

Фотоперетворювач, оптичні втрати, напівпровідники, плівки, наночастинки, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, NiO, 3D друк, структура, оптичні властивості, елементний склад.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Optical Losses in Glass/ITO(ZnO)/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solar Cells with Different Kesterite Composition / **Kakherskyi S.I.**, Diachenko O.V., Opanasyuk N.M., Opanasyuk A.S. // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2022. – V. 23. – P. 552 – 562, IF 2.810, Q3.

2. Effect of Different Selenium Precursors on Structural Characteristics and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev J., Opanasyuk A., Gnatenko Yu. // *Acta Physica Polonica A*. – 2022. – V. 141, № 5. – P. 487 – 499, IF 0.735, Q4.

3. Influence of Low-Temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / **Kakherskyi S.I.**, Dobrozhan O.A., Pshenychnyi R.M., Vorobiov S.I., Havryliuk, Ye. O., Komanicky V., Plotnikov S.V., Opanasyuk A.S. // *Materials Science*. – 2022. – V. 4. – P. 572 – 581, IF 0.508, Q3.

4. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev, Ja. G., Bukivskii A.P., Bukivskij P.M., Gnatenko, Yu. P., Opanasyuk A. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2021. – V. 127, № 715, IF 2.412, Q2.

5. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / Yevdokymenko V., Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; **Kakherskyi S.**, Opanasyuk A., Gnatenko Y. // *2021 IEEE 3rd*

Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings. – 2021. – P. 454-458.

6. Optimization of Synthesis Conditions of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Nanocrystals for Use in Flexible Electronic Devices / **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Opanasyuk A., Pshenychnyi R., Gnatenko Y. // *UkrMiCo 2021 - 2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings* – 2021. – 177645 (8pp).

7. Influence of Temperature Annealing on Structural and Substructural Properties of Heterojunction $\text{ZnO} / \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Obtained by Spraying Nanoinks / Yermakov M., Dobrozhan O., **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi, Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2021.* – 2021 – 176891 (4pp).

8. The Effect of Low-temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / Pshenychnyi R., **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk A. // *Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020.* – 2020. – 166392 (5pp).

9. Synthesis and Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals for Nanoinks to Print Flexible Electronic Devices / Pshenychnyi R., **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Vorozhtsov D., Opanasyuk A. // *2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology, KhPI Week 2020 - Conference Proceedings* – 2020. – 164975 (5pp).

10. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals As Absorbers in 3rd Generation Solar Cells / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk N. // *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2020 - Proceedings*– 2020. – 159726 (5pp).

11. Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: пат. 147623 / **Кахерський С.І.**, Пшеничний Р. М., Опанасюк А.С., Доброжан О.А., Курбатов Д.І., Ворожцов Д.О. Сумський державний університет. – № u2020 08217; заявл. 22.12.2020; опубл. 27.05.2021, Бюл. № 21. – 6 с.

12. Спосіб синтезу наночастинок твердих розчинів складу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: пат. 152230 / Пшеничний Р.М., Пономарьова Л.М., Опанасюк А.С., Доброжан О.А., **Кахерський С.І.** Сумський державний університет. – №u2021 05482; заявл. 28.09.2021; опубл. 12.01.2023, Бюл. № 2. – 6 с.

2. Наукові праці апробаційного характеру

13. Вплив складу сполуки CZTSSe на величину оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-CZTSSe}$ / Волобуєв В.В., **Кахерський С.І.**, Доброжан О.А., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.133.

14. Синтез наночастинок сполук CZTS, CZTSe для створення чорнил для друку гнучкої електроніки / Шаповалов О.І., **Кахерський С.І.**, Пшеничний Р.М., Опанасюк Н.М. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.134.

15. Раманівська спектроскопія наночастинок CZTS, одержаних методом поліольного синтезу / Гаврилюк Є.О., **Кахерський С.І.**, Доброжан О.А. Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.135.

16. Газочутливий елемент детектора, створений методом друку з використанням наночорнил Ag та ZnO / Гузенко О.І., **Кахерський С.І.**, Доброжан О.А., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.131.

17. The effect of low-temperature annealing treatments on the structure and chemical composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited onto flexible polyimide substrates / Dobrozhan O., **Kakherskyi S.**, Opanasyuk A. // 1-st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020) 20–23 September 2020, Lviv, Ukraine. P.48.

18. Оптичні властивості наночастинок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним хімічним складом / **Кахерський С.І.**, Шкиря Ю.О., Рогоз В.М., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.107-108.

19. Оптичні властивості плівок NiO , виготовлених на основі відпалених при різних температурах наночастинок / **Кахерський С.І.**, Шкиря Ю.О., Зайцев Р.В., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // 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.

20. Вплив відпалів на елементарний склад плівок CZTSe , отриманих друком / **Кахерський С.І.**, Шаповалов О.І., Пшеничний Р.М., Опанасюк Н.М., Доброжан О.А. // 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.

21. Effect of annealing temperature on the Elementary composition of CZTSe thin films obtained by 3D printing / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A. // II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021", 6-12 June, Kharkiv, Ukraine, P19.

22. Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером / Євдокименко В., **Кахерський С.**, Доброжан О., Пшеничний Р., Опанасюк А. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів.

23. Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ nanocrystals with different chemical composition / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Ermakov M., Oranasyuk A. // «Nanotechnologies and Nanomaterials, NANO-2021», Львівський національний університет, м. Львів, Україна, 25 - 27 серпня 2021 р. 79-80 с.

SUMMARY

Kakher'skyi S. I. «Structural, substructural and optical characteristics of nanoparticles and films of NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ compounds obtained by 3D printing»

Ph.D. thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (Doctor of Philosophy), specialty 105 - Applied physics and nanomaterials. – Sumy State University, Sumy, 2023.

The Ph.D. thesis is devoted to creating of materials science bases for controlling the structure-sensitive characteristics of nanoparticles and films NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, obtained with the help of 3D printing under different physical and technological conditions, and their optimization. As a result, model samples of multilayer structures were obtained, suitable in the future for the creation of electronic devices, primarily solar cells (SC) of the third generation. SC based on absorption layers $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ at this time, they remain inefficient, due to the formation of a large number of secondary phases and inherent structural defects in the material and the non-optimized design of the devices. Increasing the efficiency of photoconverters is possible by optimizing their design and using single-phase structurally perfect films with a controlled ensemble of intrinsic point defects. The methods of obtaining SC working layers should be easily scalable, low-energy, vacuum-free and environmentally safe.

To achieve the set goal, in the joint working of physical processes in SE based on heterojunctions (HJs) was carried out $n\text{-CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ with current absorbing layers $n\text{-ITO}(\text{ZnO})$ and the optimal composition of the solid solution of the kesterite compound and the design characteristics of thin-film FEPs, which ensure their maximum efficiency, were determined. The maximum theoretical efficiency of such CEs was calculated.

For obtaining single-phase films of solid solutions $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ and metal oxides with the specified composition and characteristics, a procedure was proposed in work, which included the synthesis of nanoparticles of these compounds

of controlled chemical composition and the creation of inks, which were subsequently used for applying films by a low-temperature method of printing on a printer. In order to overcome organic impurities that were used in the synthesis of nanoparticles and the creation of inks and to improve the structural quality of the films, they are annealed at the last stage.

Taking into account the above, the conditions for the synthesis of nanoparticles of oxide and kesterite materials of the required size and shape by polyol-colloid were determined (ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) and sol-gel (NiO) methods. After receiving, their morphological, structural, optical, and electrophysical properties and elemental composition were investigated depending on the physicochemical conditions of synthesis (composition of precursors, growth time and temperature). This made it possible to optimize the structure-dependent characteristics of nanoparticles.

Subsequently, nanoinks with controlled properties (viscosity, fluidity, drying speed, adhesion to the application surface) were created based on a suspension of nanoparticles NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ by dispersing them in environmentally safe solvents with low evaporation temperatures.

Using a 3D printer with inks based on synthesized nanoparticles, films of oxide and kesterite compounds with reproducible characteristics were printed by replacing the traditional head with one that allows this. Their morphological, structural, substructural, optical, electrophysical properties and elemental composition were studied depending on the printing and post-growth annealing conditions. This made it possible to establish a connection between them, to determine the optimal conditions for applying and annealing films with the characteristics necessary for their use as base layers of FEP and active elements of flexible electronic.

Thus, in work based on the tested software, the determination of optical energy losses in SC with a glass construction was carried out for the first time $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{back contact}$. The influence of these losses on the photoelectric characteristics of the devices was studied, as a result of which

the optimal composition of the solid solution was selected ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,30}\text{Se}_{0,70})_4$ according to [1] i $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,48}\text{Se}_{0,52})_4$ according to [2]) and FEP design and defined physically appropriate thicknesses of functional layers of the device ($d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ nm}$, $d_{\text{CdS}} = 25 \text{ nm}$).

For the first time, a new method of polyol synthesis of nanoparticles of the compound was proposed $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), whereas the source Se (S) amorphous selenium (sulfur) was used instead of traditional selenourea (thiourea). Optimum synthesis conditions were selected: temperature ($T = 553 \text{ K}$), time ($\tau = 120 \text{ min}$), and the molar ratio of the components in the precursor (2:1,5:1:4), in which the nanocrystals had a single-phase kesterite-type structure and composition ($C_{\text{Cu}} = 29,0 \text{ at.}\%$, $C_{\text{Zn}} = 12,1 \text{ at.}\%$, $C_{\text{Sn}} = 12,7 \text{ at.}\%$, $C_{\text{Se(S)}} = 46,2 \text{ at.}\%$), close to stoichiometric. The use of elemental selenium for the synthesis made it possible to significantly reduce the cost of the procedure for obtaining these compounds.

For the first time, a synthesis method of solid solution nanoparticles was developed using precursors that are safe for human health and ecology $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ with a single-phase structure and controlled composition. With the use of suspensions of these particles, films with controlled characteristics were obtained by the low-temperature method of 3D printing. As a result, it was possible to simplify the process of applying films of solid solutions due to the refusal of annealing the samples $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, at temperatures (773 - 923) K in the environment of selenium, to reduce the cost of synthesis by using elemental sulfur and selenium as sources of chalcogen instead of high-cost organoselenides and organic solvents. The physical and technological conditions for obtaining single-phase highly textured and continuous films by 3D printing have been established ZnO , NiO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ with large CSR sizes (L), low level of microdeformations (ε) and microstress micro stresses on density and controlled stoichiometry, suitable for instrument use. The conditions of their post-growth annealing have been revealed (T_a), which ensure the ensuring of the quality of the film structure and the removal of extraneous organic impurities.

Keywords

Photoconverters, optical losses, semiconductors, films, nanocrystals, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, NiO, 3D printing, structure, optical properties, elemental composition.

The publication list of the applicant of Ph.D. thesis

1. The scientific works containing the main published scientific results

1. Optical Losses in Glass/ITO(ZnO)/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solar Cells with Different Kesterite Composition / **Kakherskyi S.I.**, Diachenko O.V., Opanasyuk N.M, Opanasyuk A.S. // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2022. – V. 23. – P. 552 – 562, IF 2.810, Q3.

2. Effect of Different Selenium Precursors on Structural Characteristics and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev J., Opanasyuk A, Gnatenko Yu. // *Acta Physica Polonica A*. – 2022. – V. 141, № 5. – P. 487 – 499, IF 0.735, Q4.

3. Influence of Low-Temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / **Kakherskyi S.I.**, Dobrozhan O.A., Pshenychnyi R.M., Vorobiov S.I., Havryliuk, Ye. O., Komanicky V., Plotnikov S.V., Opanasyuk A.S. // *Materials Science*. – 2022. – V. 4. – P. 572 – 581, IF 0.508, Q3.

4. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev, Ja. G., Bukivskii A.P., Bukivskij P.M., Gnatenko, Yu. P., Opanasyuk A. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2021. – V. 127, № 715, IF 2.412, Q2.

5. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / Yevdokymenko V., Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; **Kakherskyi S.**, Opanasyuk A., Gnatenko Y. // *2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings*. – 2021. – P. 454-458.

6. Optimization of Synthesis Conditions of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Nanocrystals for Use in Flexible Electronic Devices / **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Opanasyuk A., Pshenychnyi R., Gnatenko Y. // *UkrMiCo 2021 - 2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings – 2021.* – 177645 (8pp).

7. Influence of Temperature Annealing on Structural and Substructural Properties of Heterojunction $\text{ZnO} / \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Obtained by Spraying Nanoinks / Yermakov M., Dobrozhan O., **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi, Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2021.* – 2021 – 176891 (4pp).

8. The Effect of Low-temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / Pshenychnyi R., **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk A. // *Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020.* – 2020. – 166392 (5pp).

9. Synthesis and Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals for Nanoinks to Print Flexible Electronic Devices / Pshenychnyi R., **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Vorozhtsov D., Opanasyuk A. // *2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology, KhPI Week 2020 - Conference Proceedings – 2020.* – 164975 (5pp).

10. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals As Absorbers in 3rd Generation Solar Cells / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk N. // *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2020 - Proceedings– 2020.* – 159726 (5pp).

11. The method of creating nanocrystals of the semiconductor compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: pat. 147623 / Kaherskyi C.I., Pshenichnyi R.M., Opanasyuk A.S., Dobrozhan O.A., Kurbatov D.I., Vorozhtsov D.O. Sumy State University. – No. u202008217; statement 22.12.2020; published 05/27/2021, Bul. No. 21. – 6 p.

12. The method of synthesis of nanoparticles of solid solutions of the composition $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: pat. 152230 / Pshenichnyi R.M., Ponomaryova L.M., Opanasyuk A.S., Dobrozhan O.A., Kaherskyi S.I.; Sumy State University. – No. u202105482; statement 09/28/2021; published 12.01.2023, Bul. No. 2. - 6 p.

2. The scientific works of an approbatory character

13. The influence of the composition of the CZTSSe compound on the amount of optical losses in solar cells based on $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-CZTSSe}$ heterojunctions / Volobuev V.V., **Kaherskyi S.I.**, Dobrozhan O.A., Opanasyuk A.S. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2020). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 20–24, 2020), Sumy, Sumy State University 2020, p.133.

14. Synthesis of nanoparticles of compounds CZTS, CZTSe for creating inks for printing flexible electronics / Shapovalov O.I., **Kaherskyi S.I.**, Pshenichnyi R.M., Opanasyuk N.M. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2020). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 20–24, 2020), Sumy, Sumy State University 2020, p.134.

15. Raman spectroscopy of CZTS nanoparticles obtained by the method of polyol synthesis / Havrilyuk E.O., **Kaherskyi S.I.**, Dobrozhan O.A. Pshenichnyi R.M., Opanasyuk A.S. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2020). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 20–24, 2020), Sumy, Sumy State University 2020, p.135.

16. A gas-sensitive element of the detector created by printing using Ag and ZnO nanoinks / O.I. Guzenko, **S.I. Kaherskyi**, O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk// *Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2020). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 20–24, 2020), Sumy, Sumy State University, 2020, P.131.

17. The effect of low-temperature annealing treatments on the structure and chemical composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited onto flexible polyimide substrates / Dobrozhan O., **Kakherskyi S.**, Opanasyuk A. // *1-st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020)* 20–23 September 2020, Lviv, Ukraine, P.48.

18. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$ compound nanoparticles with different chemical composition / **S.I. Kaherskyi**, Yu.O. Shkyrya, V.M. Rogoz, R.M. Pshenichnyi, A.S. Opanasyuk. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE:2021) Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 19–23, 2021) Sumy, Sumy State University 2021, P.107-108.

19. Optical properties of NiO films made on the basis of nanoparticles annealed at different temperatures / **Kaherskyi S.I.**, Shkyrya Yu.O., Zaitsev R.V., Pshenichnyi R.M., Opanasyuk A.S. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE:2021) Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 19–23, 2021) Sumy, Sumy State University 2021, P.110.

20. Effect of annealing on the elemental composition of CZTSe films obtained by printing / **Kaherskyi S.I.**, Shapovalov O.I., Pshenichnyi R.M., Opanasyuk N.M., Dobrozhan O.A. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE:2021) Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 19–23, 2021) Sumy Sumy State University 2021, P.122.

21. Effect of annealing temperature on the Elementary composition of CZTSe thin films obtained by 3D printing / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A. // *II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021"*, 6-12 June, Kharkiv, Ukraine, P.19.

22. The influence of annealing temperature on the morphology, structure and chemical composition of zinc oxide films printed by a 3D printer / Evdokymenko V., **Kaherskyi S.**, Dobrozhan O., Pshenichnyi R., Opanasyuk A. // *International conference of students and young scientists on theoretical and of Experimental Physics EUREKA-2021*, May 18-20, 2021, Lviv.

23. Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$ nanocrystals with different chemical composition / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Ermakov M., Opanasyuk A. // «*Nanotechnologies and Nanomaterials, NANO-2021*», Lviv National University, Lviv, Ukraine, August 25 - 27, 2021. 79-80 p.

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ ТА ПЛІВОК НА ЇХ ОСНОВІ ДЛЯ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	31
1.1 Основні фізичні характеристики сполук NiO, ZnO, Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ та їх області застосування	31
1.2 Структурні, оптичні та електрофізичні характеристики наночастинок NiO, ZnO, Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄	34
1.2.1 Методи синтезу наночастинок та їх структурні і субструктурні характеристики	34
1.3 Структурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок NiO, ZnO, Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄	44
1.3.1 Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок NiO, ZnO, Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄	44
1.3.2 Методи принтіngu плівок напівпровідникових сполук з використанням наночорнил та явища, що відбуваються при цьому	45
1.3.3 Структурні, субструктурні, оптичні властивості та стехіометрія плівок NiO, ZnO, Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ , отриманих методом 3D друку	52
Висновки до розділу 1	56
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	57
2.1 Методика моделювання оптичних втрат у СЕ з конструкцією скло/ITO(ZnO)/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄	58

2.2	Методика синтезу наночастинок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, та створення чорнил на їх основі	65
2.3	Експериментальне обладнання і методика друку плівок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$,	71
2.4	Методики вивчення структурних властивостей наночастинок та плівок	73
2.4.1	Дослідження морфології поверхні зразків та визначення їх елементного складу	73
2.4.2	Методика рентгеноструктурних досліджень	74
2.4.3	Методика вивчення субструктури наночастинок та плівок	77
2.5	Методика дослідження Раманівських спектрів	79
2.6	Методики дослідження спектрів поглинання та ФЛ наночастинок та плівок оксидів і кестеритів	80
	Висновки до розділу 2	83
РОЗДІЛ 3 ОПТИМІЗАЦІЯ КОНСТРУКЦІЇ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ШАРАМИ ІТО, ZnO, <i>p</i>-$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$		84
3.1	Розрахунок оптичних втрат в сонячних елементах з конструкцією скло/ <i>n</i> -ІТО(<i>n</i> -ZnO:Al)/ <i>n</i> -ZnO/ <i>n</i> -CdS/ <i>p</i> - $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ /тильний контакт	84
3.2	Розрахунок ефективності сонячних елементах з поглинальним шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	96
	Висновки до розділу 3	98
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$		99
4.1	Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок NiO	99
4.2	Морфологія, структура, субструктура наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням тіосечовини і селеносечовини як джерела S і Se	113

4.3 Порівняння характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням різних джерел S і Se	121
4.4 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	132
4.5 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок ZnO	136
Висновки до розділу 4	144
РОЗДІЛ 5 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТА НАНОЧАСТИНОК ZnO, NiO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	146
5.1 Оптичні властивості плівок та наночастинок NiO	146
5.1.1 Спектри раманівського розсіювання наночастинок і плівок NiO	146
5.1.2 Спектри ІЧ Фур'є розсіювання наночастинок і плівок NiO	149
5.1.3 Дослідження плівок NiO методом ФЛ	151
5.2 Оптичні властивості плівок та наночастинок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	155
5.2.1 Спектри раманівського розсіювання від наночастинок та плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	155
5.2.2 Спектри раманівського розсіювання від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	158
5.2.3 Дослідження плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ методом ФЛ	159
5.3 Оптичні властивості наночастинок та плівок ZnO	165
5.3.1 Дослідження спектрів поглинання та оптичної густини плівок ZnO	165
5.3.2 Дослідження плівок ZnO методом ФЛ	175
Висновки до розділу 5	182
ВИСНОВКИ	184
ПРИМІТКИ	188
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	189
ДОДАТОК А	209

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФЕП – фотоелектричні перетворювачі	матеріалів
ЗЗ – заборонена зона	R – коефіцієнт відбиття світла
СЕ – сонячний елемент	α – коефіцієнти поглинання матеріалів провідного та віконного шарів
ІТО – оксид індію олова	d – товщини провідного та віконного шарів
ГП – гетеропереход	S – площа ділянки на мікроснімку
ОКР – область когерентного розсіювання	M – збільшення
ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія	n – число зерен на вибраній ділянці
СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія	A_i – атомна вага i -го елемента
ТСО – прозорі провідні оксиди	C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента
FTO – оксид олова, легований фтором	I_i – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону
ДЕГ – діетиленгліколь	θ – кут Вульфа-Брегга
ККД – коефіцієнт корисної дії	λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання
ОЛА – олеїламін	(hkl) – індекси Міллера
ТСЕ – тетрачлоретилен	B, b, β – виміряне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній
FWHM – півширина максимуму	F – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями
EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія	d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі
SAED – електронні методи структурного аналізу	
ПАР – поверхнево-активна речовина	
FTIR – Фур'є-спектроскопія	
ФЛ – фотолюмінесценція	
ЕНД – електрогідродинамічний метод	
УФО – УФ-озон	
ТАН – тетрагідрат ацетату нікелю	
АСМ – атомно силовий мікроскоп	
c – параметр вигину прямої у законі Вегарда	
n – показники заломлення двох контактуючих матеріалів	
k – коефіцієнти ослаблення (екстинкції)	

ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки для створення тонкоплівкових фотоперетворювачів (ФЕП) як перспективна заміна традиційним поглинальним шарам Si, CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)₂, розглядається твердий розчин Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ [3]. Великою перевагою цього матеріалу 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 [4]. Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену у твердому розчині можна змінювати ширину забороненої зони (ЗЗ) E_g цього матеріалу точно підлаштовуючи його до максимуму ККД ФЕП [5].

Згідно з аналізом Шоклі-Квайссера, максимальна теоретична ефективність тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) з поглинальним шаром Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ наближається до (30,4–33,8)% [6]. Однак підтверджена експериментальна ефективність таких приладів становить лише 11,3 % [7]. Різниця між теоретичними та експериментальними значеннями ефективності обумовлена оптичними, електричними та рекомбінаційними втратами, які мають місце під час перетворення сонячної енергії в електричну [8]. Це пов'язано з утворенням великої кількості вторинних фаз і власних структурних дефектів в матеріалі та неоптимізованою конструкцією приладів. Підвищення ККД ФЕП, можливе шляхом оптимізації їх конструкції та використання однофазних структурнодосконалих плівок з контрольованим ансамблем власних точкових дефектів. Методи одержання робочих шарів СЕ повинні легко масштабуватися, бути низько енергетичними та екологічно безпечними.

Широке застосування у приладах мікро- та нанoeлектроніки в останній час знаходять оксиди металів, оскільки вони є стійкими в атмосфері та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих методів [9]. Найбільше використання з них здобув ZnO [10]. Це зумовлено його унікальними електричними, хімічними, фізичними та оптичними властивостями, а також завдяки хімічній, радіаційній і термічній стабільності

в атмосфері та не токсичності. Оксид цинку з електронною провідністю виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО для застосування у багатьох приладах [11]. Окрім того, ZnO *n*-типу може використовуватись в СЕ як антивідбивне покриття або віконний шар, тобто є мультифункціональним матеріалом [12]. Фактично він є одним з матеріалів, який вивчається в науковому світі найбільш інтенсивно.

В останній час, як перспективний матеріал для розробки електронних приладів на основі гетеропереходів (ГП) [13], розглядається оксид нікелю (NiO) оскільки це один з небагатьох хімічно стабільних широкозонних матеріалів ($E_g = (3,6-4,0)$ eV), що має *p*-тип провідності. Було показано, що плівкові ГП *p*-NiO/*n*-ZnO можуть бути використані, зокрема, для розробки портативних ультрафіолетових та газових детекторів, прозорих у видимому світлі СЕ, тощо [14,15]. Окрім виготовлення прозорих високопровідних шарів *p*-типу, NiO є перспективним матеріалом для розробки датчиків газів, електрохімічних пристроїв та сонячних теплових поглиначів [16].

При дослідженні плівок оксидів металів значна увага приділяється їх структурним та субструктурним властивостям, оскільки вони суттєво впливають на оптичні і електрофізичні характеристики матеріалів і, як результат, функціональні характеристики приладів на їх основі [17].

Для забезпечення високих експлуатаційних характеристик електронних приладів плівки NiO, ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, повинні мати однофазну кристалічну структуру з великими розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) (L), низьким рівнем мікрдеформацій (ε), мікронапружень (σ), концентрації дислокацій (ρ) та контрольованим елементним складом [18]. Однак установлено, що реально ці плівки, звичайно, є високодефектними та містять вторинні фази з різною шириною ЗЗ. Це призводить до погіршення характеристик електронних приладів, створених на їх основі. Покращення структурних і оптичних характеристик функціональних шарів ФЕП, зниження вартості приладів досягаються у наш час за рахунок оптимізації фізико-технологічних умов нанесення плівок дешевими невакуумними методами [19].

Серед різних методів нанесення плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, NiO, ZnO приладового призначення особливу увагу останнім часом привертає 3D друк, оскільки він є досить простим, ефективним, відносно дешевим, безвакуумним способом отримання тонких плівок великої площі із контрольованими властивостями [20]. Однак для цього потрібно розробити методи формування чорнил на основі суспензій наночастинок відповідних матеріалів. В той же час наночастинок та плівки оксидних і кестеритних сполук, отримані зазначеним методом, на цей час вивчені недостатньо.

Таким чином, проблематика, пов'язана з оптимізацією конструкції ФЕП на основі ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ та визначенням оптимальних фізико-технологічних умов нанесення робочих шарів електронних приладів з використанням плівок NiO, ZnO і $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ із контрольованими структурними, оптичними властивостями, фазовим та хімічним складом за допомогою 3D друку є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії оптоелектроніки та геліоенергетики кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати роботи одержані під час виконання держбюджетних тем № 0116U002619 (2018-2020 рр.) «Отримання та оптимізація властивостей плівок напівпровідників (ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ і металів (Ag, Cu), надрукованих на 3D-принтері, для пристроїв електроніки» (виконавець); № 0119U100398 (2019-2021 рр.) «Синтез та оптимізація властивостей СЕ на основі ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, отриманих методом друку з використанням наночорнил» (відповідальний виконавець); № 0119U100398 (2021-2023 рр.) «Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами, для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики» (виконавець); грант НАТО SPS Project 5916 (2021-2022 р.) «3D printed functional elements for flexible electronic devices» (відповідальний виконавець).

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи полягала у створенні матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками наночастинок та плівок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, одержаних за допомогою 3D друку при різних фізико-технологічних умовах, та їх оптимізація для розробки електронних приладів, в першу чергу СЕ третього покоління та гнучкої електроніки.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі науково-прикладні **задачі**:

- провести моделювання фізичних процесів у СЕ на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ із струмознімальними шарами $n\text{-ITO}(\text{ZnO})$ та визначити оптимальний склад твердого розчину кестеритної сполуки та конструктивні характеристики тонкопліткових ФЕП, що забезпечують їх максимальну ефективність;

- розробити низькотемпературний, низьковартістний, безвакуумний, безпечний для здоров'я людини та екології метод одержання однофазних плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) та оксидів металів NiO, ZnO з контрольованими характеристиками;

- з врахуванням проведених теоретичних розрахунків, визначити умови синтезу напівпровідникових наночастинок необхідного хімічного складу, розмірів та форми хімічними поліольно-колоїдним (ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та золь-гель (NiO) методами;

- дослідити їх морфологічні, структурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад в залежності від фізико-хімічних умов синтезу (складу прекурсорів, часу та температури) з метою оптимізації;

- дослідити процеси формування чорнил з контрольованими властивостями (в'язкістю, текучістю, швидкістю висихання, адгезією до поверхні нанесення) шляхом диспергування синтезованих наночастинок в розчинниках з низькими температурами випаровування;

- модифікувати розроблений раніше науковою групою 3D принтер, що друкує полімерними матеріалами, для друку чорнилами на основі

синтезованих наночастинок шляхом заміни традиційного екструдера на такий, який дозволить це робити;

- розробити методику друку плівок оксидних та кестеритних сполук з відтворюваними характеристиками;

- дослідити морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад отриманих плівок в залежності від умов їх друку та відпалів, встановити зв'язок між ними;

- визначити оптимальні умови нанесення і відпалу плівок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$), які відповідають вимогам до базових шарів ФЕП та активних елементів приладів гнучкої електроніки.

Об'єкт дослідження – об'єктом дослідження є процеси фазо- і структуроутворення у наночастинках та плівках на основі оксидних і кестеритних сполук, нанесених при різних фізико-хімічних умовах, та їх вплив на оптичні і фотолюмінісцентні (ФЛ) характеристики зразків.

Предмет досліджень – структурні, оптичні та ФЛ характеристики оксидних (NiO, ZnO) і кестеритних ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) наноструктурованих матеріалів та плівок, нанесених друком на 3D-принтері з метою їх отримання із заданими фізичними характеристиками; основні фотоелектричні характеристики ФЕП з конструкцією скло/n-ITO(ZnO)/n-CdS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ /тильний контакт.

Відповідно до поставлених задач використовували такі **методи отримання та дослідження** зразків: синтез наночастинок хімічними методами, нанесення плівок методом 3D друку з подальшим їх відпалом, просвічувальну (ПЕМ) і сканувальну (СЕМ) електронну мікроскопію, рентгенівський мікроаналіз, дослідження раманівського розсіювання світла в зразках, інфрачервону (ІЧ) та оптичну спектроскопію, ФЛ, моделювання оптичних втрат у плівкових ФЕП.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше визначено оптичні втрати енергії у СЕ з конструкцією скло/n-ITO(ZnO)/n-CdS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ /тильний контакт та вивчено їх

вплив на фотоелектричні характеристики приладів, в результаті чого вибрані оптимальний склад твердого розчину і конструкція ФЕП та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу ($d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм).

2. Вперше запропоновано новий спосіб поліольного синтезу наночастинок сполуки $Cu_2ZnSnSe_4$, де як джерело Se використано аморфний селен замість традиційної селеномочевини. Підібрано оптимальні умови синтезу, при яких такі нанокристали мали однофазну структуру кестеритного типу та склад близький до стехіометричного.

3. Вперше, з використанням безпечних для здоров'я людини та екології прекурсорів, розроблено метод синтезу наночастинок $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ з однофазною структурою та керованим складом. З використанням суспензій цих частинок низькотемпературним методом 3D друку одержані плівки з контрольованими характеристиками, що дозволило спростити процес нанесення плівок твердих розчинів за рахунок відмови від відпалу зразків Cu_2ZnSnS_4 , при температурах (773–923) К в середовищі селену, зменшити собівартість синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні сірку і селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників.

4. Установлено фізико-технологічні умови отримання методом 3D друку однофазових високотекстурованих та суцільних плівок ZnO , NiO , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ з оптимальними розмірами ОКР, низьким рівнем мікрореформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та керованою стехіометрією, придатних для приладового використання. Виявлені умови їх післяростового відпалу ($T_a = 573$ К), що забезпечують покращення якості структури плівок та видалення сторонніх органічних домішок.

Практичне значення одержаних результатів. Розрахунки оптичних втрат світла, в приладах на основі ГП $n-ZnO/p-Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ із контактами $n-ITO(ZnO)$ дозволяють оптимізувати конструкцію СЕ 3-го покоління.

Створений лабораторний принтер та екструдер для нього можуть стати прототипом для розробки промислового технологічного процесу нанесення плівок сполук оксидів металів та твердих розчинів кестеритних сполук різного

хімічного складу з контрольованими властивостями для приладового використання в мікроелектроніці та фотоперетворювальній техніці.

Установлені взаємозв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами синтезу наночастинок і нанесення плівок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, та їх структурними, субструктурними, оптичними характеристиками, елементним складом будуть використані для створення в подальшому приладів геліоенергетики та гнучкої електроніки із покращеними характеристиками.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні самостійного пошуку та аналізу літературних джерел за темою дисертації. Постановка мети і завдань дослідження, вибір експериментальних і теоретичних методик, обговорення одержаних результатів проводилися разом із науковим керівником доктором фіз.-мат. наук А. С. Опанасюком. Дисертант провів моделювання основних робочих характеристик ФЕП на основі ГП $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, визначив оптичні втрати у приладах і встановив їх ККД та оптимальні конструкційні параметри. Автор особисто отримував плівки ZnO, NiO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) та проводив дослідження їх структурних, субструктурних, оптичних і електричних характеристик, здійснював обробку одержаних результатів. Синтез наночастинок сполук оксидів і кестеритів проводився спільно з кандидатом хімічних наук Р. М. Пшеничним (Сумський державний університет, Україна). Вимірювання спектрів ФЛ від зразків виконані спільно з доктором фіз.-мат. наук Ю. П. Гнатенко (Інституту фізики НАН України, м. Київ, Україна). Вимірювання та дослідження ІЧ спектрів плівок проведені спільно з фахівцем Я. Г. Вазієвим (Шосткинський інститут СумДУ, м. Шостка, Україна). Вимірювання і дослідження раманівських спектрів від зразків проведені спільно з канд. фіз.-мат. наук А. В. Шамардіном (Сумський державний університет, Україна). Особисто автором підготовлено статті [21-30] та тези доповідей [31-43]. Статті [21-30] написані у співавторстві. Основна частина наукових результатів була представлена на конференціях та семінарах автором особисто. Всі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях та семінарах: «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2020, 2021, 2022 р.), «V Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2020» (Дніпро, 2020 р.), «Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2021» (Львів, 2021 р.), «9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9)» (Одеса, 2021 р.), «IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties» (Суми, 2020, 2021 р.), «II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021» (Харків, 2021 р.), «1-st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020)» (Львів, 2020 р.), «XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVIII)» (Львів, 2021 р.), «IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)» (Київ, 2020 р.), «IEEE Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON» (Львів, 2021 р.), «IEEE KhPI Week on Advanced Technology, KhPI Week», «Nanotechnologies and Nanomaterials - NANO» (Львів, 2020 р.), «Physics, Electronics, Electrical Engineering FEE» (Харків, 2020 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 23 працях, з яких 4 статі у журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 6 статей у матеріалах Міжнародної наукової конференції, що індексуються наукометричними базами Scopus, 12 тез доповідей та 2 патенти на корисну модель.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку використаних джерел. Дисертація викладена на 213 сторінках друкованого тексту, з яких 156 сторінки основного тексту, та містить 43 рисунки і 16 таблиць. Список використаних джерел складається із 175 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ ТА ПЛІВОК НА ЇХ ОСНОВІ ДЛЯ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Основні фізичні характеристики сполук NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ (0 ≤ x ≤ 1) та їх області застосування

Прозорі провідні оксиди (TCO), такі як NiO та ZnO у наш час знайшли широке промислове і технічне застосування. Наприклад, вони широко використовуються у сонячній енергетиці, виробництві плоскопанельних дисплеїв, світлодіодів, газових та УФ детекторів, транзисторів тощо [12,13].

Оксид цинку (ZnO) є перспективним матеріалом для використання в різноманітних електронних приладах завдяки його нетоксичності стабільності в земній атмосфері та радіаційній, хімічній і термічній стійкості. До найважливіших властивостей ZnO, що визначають його перспективи, відноситься широка $33 E_g \sim 3,37$ eV [44] та найбільша серед бінарних сполук енергія утворення екситонів (60 meV) [44]. Ця бінарна сполука, завдяки її високій оптичній прозорості і низькому питомому опору, розглядається в наш час як принципово новий віконний шар різних типів SE, включаючи добре розроблені кремнійові. Крім того, цей TCO може бути отриманий за допомогою недорогих хімічних і фізичних методів нанесення та не містить в своєму складі рідкісних і дорогих складових. Це робить оксид цинку альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів тонкоплівкових рідкокристалічних і сенсорних екранів, органічних світлодіодів, тачпадів, ФЕП і фотоприймачів, таким як ІТО ((In₂O₃)_{0.9}-(SnO₂)_{0.1}) та FTO (SnO₂:F).

Нелегований ZnO є напівпровідниковим матеріалом *n*-типу провідності. Це звичайно пояснюють відхиленням його складу від стехіометричного та наявністю неконтрольованої домішки водню у його ґратці внаслідок

впровадження її при синтезі. Однак сьогодні однозначна причина електронного типу провідності оксиду і природа донорних центрів (міжвузлові атоми Zn, вакансії O, чи H) остаточно не встановлена [45].

NiO є напівпровідником *p*-типу провідності з шириною $33 E_g = (3,6 - 4,0)$ eВ. Це антиферомагнітний матеріал з точкою Нееля, що становить 523 K [46]. Хоча стехіометричний NiO є ізолятором з питомим опором порядку 10^{13} Ом на сантиметр (при кімнатній температурі) [47], його опір може знижуватися за рахунок збільшення кількості вакансій Ni^{2+} і O^{2-} , які найлегше утворюються в нанокристалах. Завдяки своїй низькій вартості і широкому застосуванню NiO є привабливим матеріалом для створення цілої низки приладів. На практиці оксид нікелю застосовується для виготовлення таких технічних пристроїв та їх елементів як інтелектуальні вікна, хімічні газові сенсори, каталізатори, електроди паливних елементів, електрохімічні комірки, шари сонячних теплових поглиначів, прозорі провідні шари *p*-типу в СЕ, тощо [13-15].

Чотирикомпонентні кестеритні сполуки Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$ та твердий розчин на їх основі $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ вважаються найбільш перспективними матеріалами для виготовлення поглинальних шарів тонкоплівкових ФЕП третього покоління [48]. Це пов'язано з тим, що ширина $33 (E_g)$ цих сполук дуже близька до оптимальної для перетворення енергії сонячного світла в електричну, що відома як оптимум Шоклі-Квайсера. Крім того, ці матеріали мають високий коефіцієнт поглинання світла, *p*-тип провідності, довгий час життя (τ) та високу рухливість (μ) носіїв заряду [49-51].

На даний час найбільш поширеними матеріалами поглинальних шарів СЕ виступають Si, CdTe, $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. Але, такі недоліки як непрямозонність Si, токсичність Cd та дорожнеча In, Ga і Te, їх малий вміст в земній корі, роблять саме $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ перспективним матеріалом поглинальних шарів СЕ, оскільки ця сполука не містить в своїм складі рідкісних та екологічно небезпечних компонентів. Елементи, що входять до складу цього твердого розчину широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку відносно

невисока [52]. 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 ЗЗ матеріалу від $E_g = 1,0$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) до 1,5 еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) тонко підлаштовуючи її до максимуму ефективності ФЕП Шоклі-Квайзера [53].

Основні властивості розглянутих сполук узагальнені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 Основні властивості сполук NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [50-54]

Характеристика	ZnO	NiO	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$
Параметри кристалічної ґратки			
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічно стабільна фаза) сфалерит кам'яна сіль	тригональна кубічна	кестерит станіт
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605	6670-7450	4564-5675
Просторова група	P63mc (вюртцит)		I4 (кестерит) I42m (станіт)
Стала ґратки a , нм	0,32495 (вюртцит)	$a = 0,29549$ нм,	0,5430 -0,5688 (кестерит)
Стала ґратки c , нм	0,52069 (вюртцит)	$c = 0,7228$ нм	1,0845-1,1341 (кестерит)
Електрофізичні властивості			
Ширина ЗЗ E_g , еВ (при $T = 300$ К)	3,37	3,6-4,0	1,00-1,50
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	200	-	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	-	0,3-25	15-55
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24		0,06-0,07
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39	0,8-1,0	0,24-0,26
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$3 \cdot 10^{24}$		$3,7 \cdot 10^{23}$ - $4,6 \cdot 10^{23}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$6 \cdot 10^{24}$		$3,0 \cdot 10^{24}$ - $3,3 \cdot 10^{24}$
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	7,80/3,70	9,1-11,9	(11,5-13,4)/(8,6-9,3)
Термодинамічні та інші властивості твердого стану			
Температура плавлення T_p , К	1975	2228	1074-1259
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,31	11,8-14,4	1,80-40,00
Модуль Юнга E , 10 ⁶ Н/см ²	12,80	18,99	70,60-88,50
Термічна провідність kT , Вт/см·К	0,54	0,46	0,43-0,47
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,19	1,8-2,5	4,30-4,35

1.2. Структурні, оптичні та електрофізичні характеристики наночастинок NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄

1.2.1. Методи синтезу наночастинок та їх структурні і субструктурні характеристики

Одним з найпоширеніших методів синтезу нанокристалів ZnO є гідротермальний синтез - метод отримання різних хімічних сполук і матеріалів з використанням фізико-хімічних процесів у закритих системах, що протікають у водних розчинах при температурі понад 373 К і тиску вище однієї атмосфери [54]. У роботі [55] такий синтез був проведений шляхом хімічної взаємодії ацетату цинку (0,1 М) та щавлевої кислоти (0,1 М) в гідротермальних умовах. Цю суміш перемішували близько 12 год, в результаті чого був отриманий білий осад. Він фільтрувався, промивався ацетоном і переганявся для видалення домішок. В подальшому осад сушився при 393 К протягом 6 год з метою видалення молекул води і відпалювався при температурі (673-723) К, для видалення залишків сполук СО і СО₂. Дифрактограми від синтезованого продукту свідчать про отримання авторами нанокристалічного порошку ZnO. Різкі та інтенсивні піки на кривих підтверджують хорошу кристалічну якість синтезованих нанокристалів. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження розміри наночастинок змінювалися від 21 до 35 нм. Вони мали сферичну форму, при цьому деякі частинки були агломератами.

Аналогічний метод синтезу наночастинок ZnO використали автори [56]. Дифрактограми від них наведені на рис. 1.1 а. Встановлено, що всі піки на дифрактограмах можна віднести до піків гексагонального ZnO, тобто наночастинки, отримані в цій роботі були однофазними. Типові електронно-мікроскопічні знімки нанокристалів та їх розподіл за розмірами представлені на рис 1.1 б. Встановлено, що кристали ZnO мали сферичну форму з середнім діаметром 9 нм.

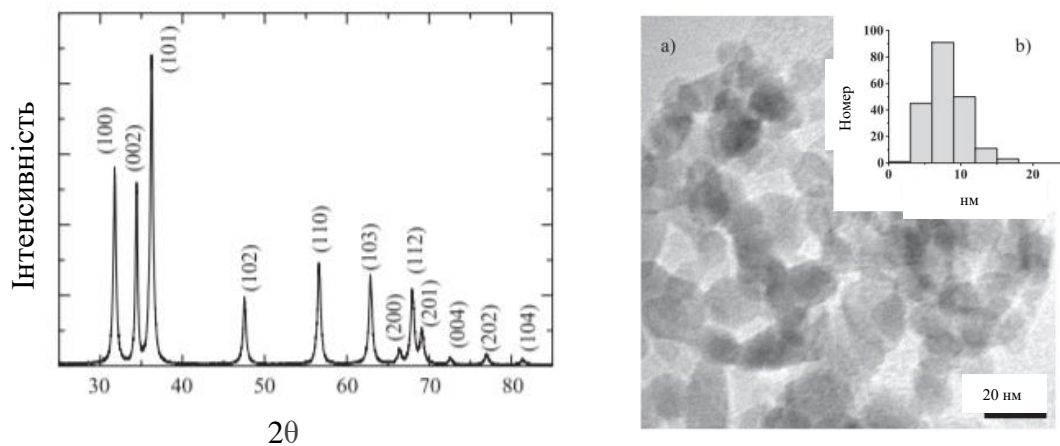


Рисунок 1.1 - Дифрактограми (а) та електронно-мікроскопічні знімки (б) від наночастинок ZnO. На вставці наведений розподіл частинок за розмірами. Адаптовано з роботи [56].

Для отримання наночастинок оксиду нікелю використовують різні хімічні методи. В [57] був використаний золь-гель метод. Для цього розчин нітрату нікелю перемішували з етанолом при 323 К протягом 2 годин. Одночасно гомогенний розчин щавлевої кислоти також перемішували з етанолом і повільно додавали до нітрату нікелю. Нагрівання і перемішування утвореного розчину продовжувалося близько 15 хв. Після цього перемішування припиняли, а нагрів тривав до утворення гелю. Гель зеленого кольору сушився протягом 12 годин на повітрі. Далі його відпалювали при різних температурах від 573 до 873 К. При цьому в залежності від температури відпалу отримані зразки змінювали свій колір від чорного до зеленого (рис 1.2).

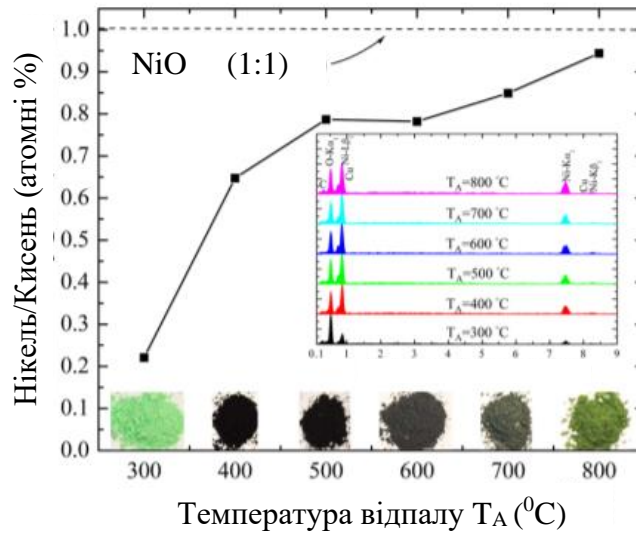


Рисунок 1.2 - Процентний вміст атомів Ni/O в залежності від температури відпалу наночастинок NiO. Адаптовано з роботи [57].

Зміна кольору матеріалу була пов'язана зі збільшенням концентрації вакансій за підґраткою Ni. Встановлено, що розміри наночастинок NiO при відпалі при температурах 673, 773, 873, 973 і 1073 К дорівнювали $(16,6 \pm 0,7)$, $(19,5 \pm 0,6)$, (29 ± 4) , (31 ± 1) і (54 ± 6) нм відповідно.

В роботі [58] авторами для синтезу був використаний простий хімічний метод отримання наночастинок NiO з водного розчину (wet chemical method). У типовому синтезі сполуку $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3,54 г) розчиняли в 60 мл EtOH (розчин I) і 0,96 г LiOH розчиняли в 50 мл етанолу (розчин II).

Обидва розчини оброблялися ультразвуком протягом 15 хв. Потім розчин II повільно капали (зі швидкістю 0,01 мл / сек) в розчин I при інтенсивному перемішуванні при кімнатній температурі. Осад центрифугували при 4000 об / хв на центрифугі, багаторазово промивали, а потім сушили в сушарці при 80 °C протягом 24 годин. Отримані частинки мали розміри близько 16 нм.

Одним з найкращих методів синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є їх одержання шляхом поліольного синтезу з діетиленгліколем (ДЕГ) як рідкої фази. Поліол є висококиплячим мультикомпонентним спиртом який, дозволяє

контролювати розмір частинок і їх агломерацію при синтезі, а також синтезувати кристалічні наночастинки високої якості. Хоча розмір і форму наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ можна точно контролювати за допомогою цього методу, для досягнення ще більшого контролю, як правило, використовуються довголанцюгові алкільні стабілізатори (наприклад, олеїламін (ОЛА), олеїнова кислота, додекантіол, полівінілпіролідон) [59]. Такі стабілізатори є надзвичайно корисними для контролю зародження та росту наночастинок, але їх видалення під час відпалу може бути утрудненим, а відповідні залишки та вміст вуглецю значно зменшують якість отриманих шарів та СЕ на їх основі.

Дослідження показують, що конкретні умови рідкофазного синтезу суттєво впливають на хімічний склад елементів (відношення концентрацій $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}$, надлишок S/Se), морфологію (сферичні, лінзоподібні форми, палички), кристалічність (від майже аморфної до сильно кристалізованої) та структуру (тетрагональну або гексагональну) наночастинок та плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ і тим самим на ширину ЗЗ, коефіцієнт поглинання матеріалу та в підсумку на ККД СЕ [60].

Рідкофазні підходи, що були використані авторами [61], становлять особливий інтерес для поліпшення властивостей матеріалу, а також з метою уникнення використання дорогих та/або шкідливих інгредієнтів під час синтезу. Авторами був проведений синтез наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ у висококиплячих спиртах (метод поліолу). В подальшому готові наночастинки осаджуються у вигляді тонкої плівки і шляхом селенізації перетворюються на твердий розчин $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

Синтез наночастинок у [61] проводили у атмосфері інертного газу аргону. Під час типового синтезу, 113,0 мг (0,84 ммоль) CuCl_2 , 75,0 мг (0,55 ммоль) ZnCl_2 і 95,0 мг (0,5 ммоль) SnCl_2 додавали до 60 мл ДЕГ який був залитий у тригорлу колбу. Порошкові реагенти розчинялися при безперервному перемішуванні до утворення коричнево-жовтої однорідної суміші (розчин І). Після підігріву до 353 К на масляній бані, у суміш вводили

147,5 мг (1,89 ммоль) Na_2S , розчиненого у 4 мл ДЕГ (розчин II). Безпосередньо після змішування температуру суміші підвищили до 463 К і утримували протягом 30 хв. Після цього всій системі давали охолонути при кімнатній температурі. Потім наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ відділялися шляхом центрифугування і тричі промивалися. Дифрактограми від синтезованих частинок наведені на рис.1.3 а. Одержані наночастинки являли собою суміш окремих, а також агломерованих кристалітів з діаметром, що змінювався в діапазоні від 10 до 20 нм. На основі статистичної оцінки принаймні 100 частинок на зображеннях STEM було визначено середній діаметр частинок - 13 нм.

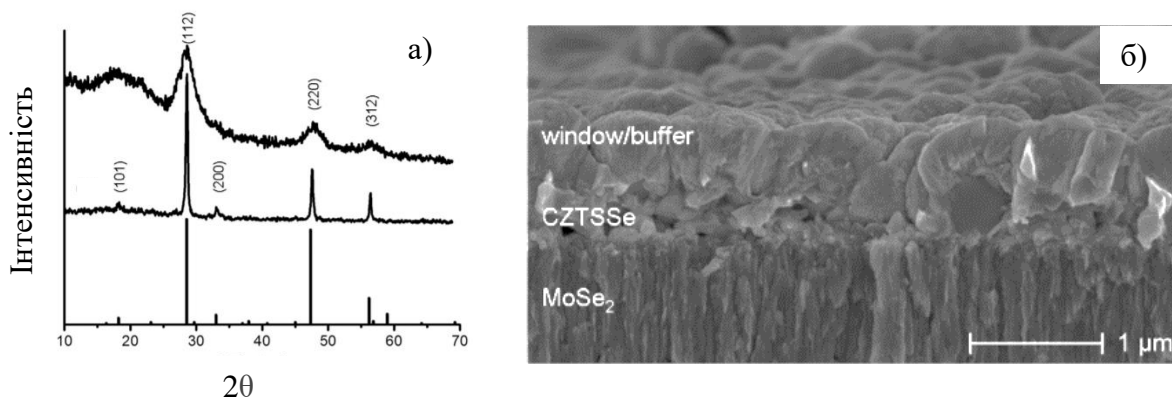


Рисунок 1.3 - Дифрактограми від синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а) та SEM-зображення, нанесених багат шарових структур ФЕП на основі плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (б). Адаптовано з роботи [61].

Виготовлені суспензії наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в ізопропанолі були нанесені на натрієве скло з Мо покриттям, після цього плівки сушилися при 573 К на повітрі. Цю процедуру нанесення тонких шарів та їх сушіння повторювали двічі, щоб створити плівки певної товщини. Потім тонкі шари відпалювали в атмосфері азоту, що містив селен. Температуру при цьому підтримували при 773 К протягом 50 хв. Після цього зразку давали охолонути природним чином та створювали багат шарову структуру SE.

Мікрофотографії одержаних ФЕП на основі плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ наведені на рис. 1.3 б.

Другим ефективним методом синтезу нанокристалів сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ для виготовлення їх суспензій, є синтез в олеїламіні (ОЛА) методом гарячої інжекції [62]. Усі хімічні реактиви та розчинники, що використані для формування наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, в роботі [63] взяті без подальшого очищення. 6 ммоль селену (Se, 99,98%) та 15 мл ОЛА (N, 70%) додавали в двогорлу колбу об'ємом 100 мл. Суміш витримували при 323 К протягом 1 години; 3 ммоль дегідрату ацетату міді ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), 1,5 ммоль дегідрату хлориду цинку (ZnCl_2 , аналітичний клас), 1,5 ммоль дигідрат хлориду олова (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аналітичний клас) і 15 мл ОЛА змішували в іншій колбі об'ємом 100 мл у атмосфері азоту. При досягненні сумішшю 373 К, у розчин швидко вводився селен. Після цього температуру підвищили до 513 К та витримували 2 години при інтенсивному перемішуванні. Після охолодження суміші до кімнатної температури, у колбу додали 20 мл етанолу та обробляли за допомогою ультразвука протягом 30 хвилин, а потім центрифугували при 8000 об / хв протягом 10 хв. Розчин, що не прореагував, викидали, а осад повторно диспергували у 15 мл тетрахлоретилену (ТСЕ). Після цього його центрифугували при 7000 об / хв протягом 5 хв, а рідину, що залишилася змішували з 0,6 мл ОЛА та 15 мл етанолу, потім центрифугували при 8000 об / хв протягом 10 хв. Осад повторно диспергували в 15 мл етанолу і знову центрифугували з отриманням високочистих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Рентгенографічно було встановлено, що синтезовані нанокристали дійсно відповідають фазі $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (JCPDS 52-0868). На дифрактограмах від частинок спостерігаються три основні піки, пов'язані з відбиваннями від кристалографічних площин (112), (204) та (312). Розмір кристалітів визначений з півширини (FWHM) піку (112) за рівнянням Шеррера дорівнював 16,7 нм. Склад отриманих нанокристалів, визначений методом EDX становив - $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.84}\text{Sn}_{1.24}\text{Se}_{4.08}$. Матеріал був дещо збіднений Zn і

збагачений Sn. Відхилення від стехіометричного складу може бути обумовлено різною реакційною здатністю окремих реагентів.

Зображення синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ диспергованих в хлороформі, одержані методами ПЕМ та SAED, дозволили встановити, що середній розмір нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ становить (17 ± 2) нм. Це добре відповідає розміру частинок розрахованого з дифрактометричних даних. Нанокристали $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ являли собою суміш трикутних, шестикутних і пластинчастих кристалітів. Електронографічно встановлено, що нанокристали були полікристалічними, про що свідчить наявність дифракційних відбивань від площин (112), (204) і (312) у вигляді кілець.

Використання ОЛА відіграє ключову роль у синтезі нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ високої якості. Його функція як поверхнево-активної речовини (ПАР) демонструється спектрами FTIR, як синтезованих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, так чистої ОЛА. Наявність коливань пов'язаних зі зв'язками ОЛА у нанокристалах підтверджується існуванням піків при частотах 909, 964 і 993 cm^{-1} (NH_2), 1468 cm^{-1} (C – H), 1568 cm^{-1} (NH_2), 2865, 2921 та 2955 cm^{-1} (C – H). Це приводить до висновку, що олеїламінові ліганди залишаються неушкодженими при всіх впливах на зразки, покриваючи нанокристали $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Видалення молекул ОЛА необхідно, оскільки це буде перешкоджати електропровідності шарів кестериту в СЕ та інших приладах.

Ще один вид синтезу описаний авторами [64], це отримання наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ у рідких середовищах. В цих роботах були випробувані два шляхи вирішення цієї проблеми: (1) гідротермальний синтез [65] та (2) окисно-відновний синтез [66]. Вони схематично представлені на рис.1.4. Авторами [64] в результаті проведення синтезів двома різними методами було встановлено, що окислювально-відновний метод (Редокс-реакція) не є ефективним бо при ньому формується додаткова фаза Na_2Se .

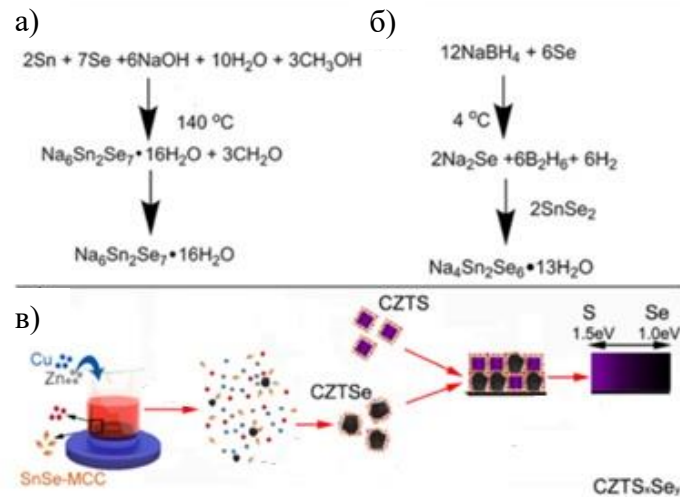


Рисунок 1.4 - Спрощена діаграма процесу водного синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Гідротермічна реакція металевого олова та селену у формі $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{Se}_7 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (а) (б) Редокс-реакція металевого селену для утворення Na_2Se , а потім для подальшої реакції з SnSe_2 для форморування $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (в). Адаптовано з роботи [64].

Гідротермальний синтез здійснювався таким чином. При типовому синтезі порошок селену (175 ммоль, 13,825 г) і порошок олова (50 ммоль, 5,936 г) вводили у герметично закритий автоклав в атмосфері азоту, аби запобігти їх передчасному окисленню. Гідроксид натрію (200 ммоль, 7,999 г), вода Milli-Q (30 мл) та метанол (60 мл) швидко додавали в автоклав з високим тиском, облицьований тефлоном. Вихідні інгредієнти реагували протягом 3 днів при температурі 413 К у термічній печі. Це дало можливість одержати прозорий 0,2778 М розчин Sn_2Se_7 (25 ммоль у 2:1 метанол-вода, 90 мл). Він мав насичений червоний колір. Потім цей розчин зберігали при 4 °С протягом 3 днів для утворення кристалів, які потім фільтрували і промивали в холодному метанолі. Рівняння реакцій, зображені на рисунку 1.4 а.

Потім був отриманий безбарвний розчин селеніду амонію в реакції селену (2,5 ммоль, 0,198 г) та боргідриду натрію (5 ммоль, 0,189 г) в аміаку (6,94 мл, 12,8% у воді Milli-Q) в атмосфері N_2 , при перемішуванні до припинення виникнення бульбашок. $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{Se}_7 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (2,5 ммоль, 3,296 г).

Потім розчиняли в цьому розчині амоній селеніду з отриманням кінцевого попередника SnSe-MCC (2,5 ммоль у 6,94 мл 12,8% водного амонію селенід).

Жоден водний розчин SnSe-MCC не міг зберігатись протягом тривалого періоду через поступову реакцію деградації, що викликає утворення помаранчевого осаду. Однак $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{Se}_7 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ і кристали $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ можна зберігати у герметичному контейнері у атмосфері азоту протягом тривалих періодів (> 30 днів) і розчиняти при необхідності.

Для кінцевого синтезу нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з елементним складом 2: 1: 1 Cu/Zn/Sn використано такий процес. Розчин селеніду амонію SnSe-MCC (2,5 ммоль у 6,94 мл 12,8% водного розчину) та 1 М розчину тіосечовини (15 ммоль у 15 мл) додавали до води Milli-Q (42 мл, щоб відрегулювати концентрація кінцевого чорнила до 40 г/л) при 313 К та перемішували, викликаючи утворення каламутного розчину, який містить блідо-помаранчевий осад. Він повторно розчиняється, повертаючи розчин до попереднього прозоро-червоного вигляду протягом 3 хв. Після повернення до свого повністю прозорого стану, до суміші швидко додається розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10 ммоль у 8 мл води Milli-Q), що викликає негайну кристалізацію в результаті чого утворюються нанокристалічні чорнила $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ чорного кольору. Вихід продукції склав $\geq 98\%$ за масою (3,1 г висушених нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$). Слід зазначити, що ця реакція проводилася у середовищі N_2 .

Мікрофотографії сферичних нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ одержані методом ПЕМ (HR-ПЕМ) свідчать, що вони мали середній діаметр $\sim(25,0 \pm 3,6)$ нм. Це добре співпадає з даними СЕМ (25 нм). Результати дослідження наночастинок методом FTIR свідчать, що усі очікувані функціональні групи від вихідних хімічних прекурсорів були присутні в синтезованих чорнилах. Однак після відпалу при 523 К всі молекули, пов'язані з залишками від реакцій синтезу було видалено.

Нанокристали $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ відпалювали різним чином при температурі від 323 до 873 К протягом 10 хв у атмосфері N_2 в роботі [75]. Результати їх дослідження методами XRD та рамана наведені на рис 1.5.

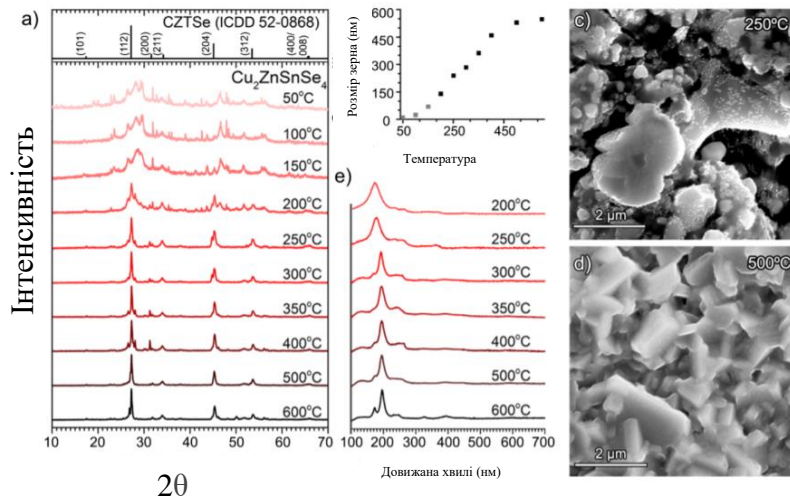


Рисунок 1.5 - Дифрактограми нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, відпалених при температурі 323, 373, 423, 473, 523, 573, 623, 673, 773 та 873 К (а), їх середній розмір визначений за розширенням рентгенівських піків (б). СЕМ - зображення зразків відпалених при 523 та 573 К (с, d). Раманівські спектри від нанокристалів, відпалених у N_2 , в залежності від температури відпалу (е).

Адаптовано з роботи [75].

З рисунку 1.5 а видно, що збільшення температури відпалу приводить до зменшення півширини рентгенівських піків сполуки, що свідчить про покращення їх якості та зменшення вмісту залишкових домішок. При температурі від 473 до 523 К усі додаткові домішки видаляються, а нанокристали $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ злипаються з отриманням кристалітів із середнім розміром ≥ 240 нм (рис. 1.5. б). При 523 К приблизний розмір зерен за даними СЕМ становить 90 нм, що підтверджується знімками наведеними на рис. 1.5 в. При ще вищій температурі відпалу у 773 К, як показано на рисунку 1.5 d, розмір кристалітів зростає до (400-525) нм.

1.3. Структурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄

1.3.1. Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄

У теперішній час для нанесення тонких шарів різних оксидних і кестеритних сполук, таких як NiO, ZnO, Cu₂ZnSnS₄ та Cu₂ZnSnSe використовують різноманітні методи, які можна поділити на дві великі групи: безвакуумні (хімічні) та вакуумні. Методи безвакуумного нанесення включають електроосадження, осадження з водних розчинів, золь-гель метод, нанесення з рідкої фази, метод спреї-піролізу, друк принтерами, спін-коатінг та інші. Методи вакуумного нанесення поділяють на розпилення матеріалу (магнетронне та пучками іонів) та їх нанесення з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-променеве, термічне та інше). Варто зазначити, що отримані зразки мають різні структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні характеристики в залежності від методу нанесення. Крім того, згадані методи відрізняються затратами на виробництво плівок, вакуумні методи є суттєво більш дорогими ніж хімічні. Тому, для одержання напівпровідникових шарів з програмованими і контрольованими властивостями, необхідно вибрати метод, який наряду з технологічністю та невеликою вартістю нанесення плівок, буде ефективним в контролі їх характеристик.

Останнім часом при нанесенні плівок оксидів металів та більш складних сполук все більшу увагу науковців почали привертати саме безвакуумні хімічні методи [70-73]. Вони мають беззаперечні переваги перед вакуумними методами завдяки своїй дешевизні та простоті обладнання, великій швидкості нанесення шарів, можливості одержання плівок на підкладках великої площі, включаючи гнучкі, з різних прекурсорів. Вони також дозволяють одержувати наночастинки різної форми та морфології.

1.3.2. Методи принтіngu плівок напівпровідникових сполук з використанням наночорнил та явища, що відбуваються при цьому

В наш час друк принтерами (2D, 3D) розглядається як перспективний і дешевий метод одержання як самих електронних приладів та і їх компонентів [20, 74-75]. Сьогодні запропоновано декілька методів такого друку (рис. 1.6): струменевий (inkjet printing), трафаретний (screen printing), друк гравіруванням (gravure printing), лезове покриття (blade coating) та нанесення розпилюванням (spray coating) тощо [76].

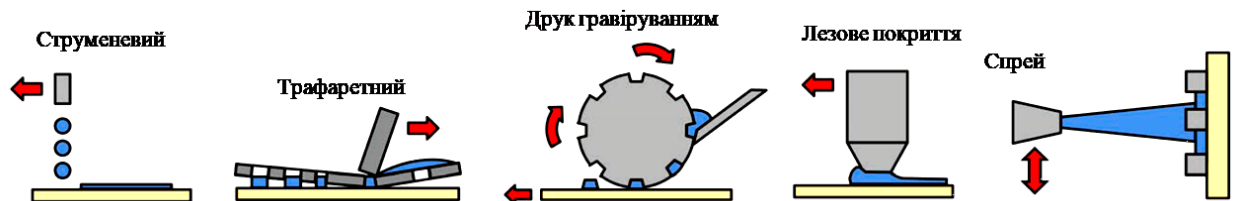


Рисунок 1.6 – Методи друку елементів електроніки: струменевий (inkjet printing), трафаретний (screen printing), друк гравіруванням (gravure printing), лезове покриття (blade coating) та нанесення розпилюванням (spray coating).

Адаптовано з роботи [76].

Струменевий друк електроніки ґрунтується на виштовхуванні з екструдера суспензії наночастинок (чорнил) з відкладенням їх на підкладці. Такий друк, як перспективний спосіб високоякісного та відтворювального процесу виготовлення одношарових та багатшарових структур на різноманітних підкладках, включаючи гнучкі, вимагає використання малих крапель чорнил, контрольованого розміру. Таким чином, чорнила для друку повинні задовольняти цілому ряду вимог до динамічних параметрів друку та самої рідини, внаслідок яких відбувається формування крапель [77].

Звичайно, струменевий друк може проводитися двома різними способами «безперервним» та «крапля на вимогу» (рис. 1.7) [78]. У першому випадку краплі виділяються з екструдера самостійно. У другому випадку відбувається вимушене контрольоване вичавлювання крапель з голки (сопла екструдера). Спосіб «крапля на вимогу» вимагає формування краплі діаметром (20-50) мкм, а «безперервний спосіб» – 100 мкм [78].

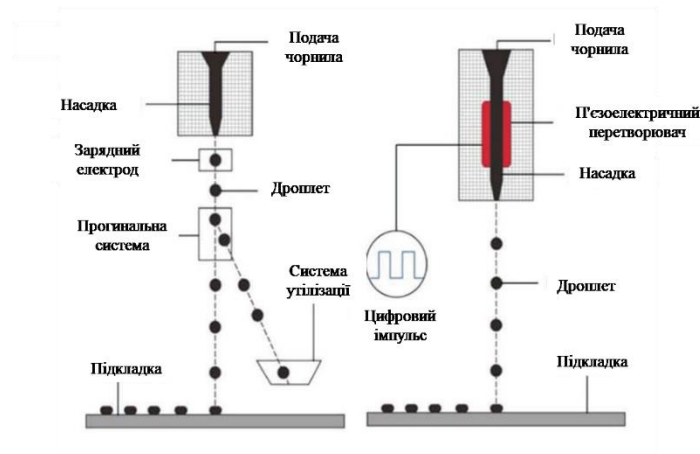


Рисунок 1.7 – Схеми процесів безперервного струменевого друку (а) та струменевого «друку на вимогу» (б). Адаптовано з роботи [78].

Суттєвою перевагою другого методу є економічність і менше забруднення навколишнього середовища, оскільки друк стає контрольованим і дозволяє наносити краплі в певних потрібних місцях [78]. Для реалізації цього методу використовується два основних типи друкуючих головок: п'єзоелектричні і теплові. Їх головна відмінність полягає у тому, що п'єзоелектричні друкуючі головки використовують замість тепла для виштовхування крапель чорнил з сопла тиск.

У п'єзоструйному струменевому принтері невелика кількість чорнила розміщується в камері, яка при подачі електричної напруги змінює форму, створюючи тиск, в результаті чорнило покрупельно виштовхується через сопло [79]. При термодруці чорнило, розширюється при нагріванні, в

результаті чого утворюється крапля, що падає на підкладку. Той факт, що при п'єзодруці не потрібно використовувати чорнило, стійке до нагрівання, робить його більш придатним для використання з набагато більш широким діапазоном різних складів чорнил, ніж у випадку термічного друку [80]. Крім цього п'єзоголовки менш схильні до засмічення через накопичення залишків чорнил.

Покращеним методом п'єзодруку є метод ЕНД (електрогідродинамічний метод). Система для 3D друку методом ЕНД включає в себе такі елементи [81]:

- столик здатний переміщуватися за трьома осями XYZ;
- систему терморегулювання;
- пневматичну систему подачі чорнила;
- джерело високої напруги.

Процес ЕНД друку ґрунтується на різниці двох конкуруючих сил: електростатичної сили і сили поверхневого натягу рідини. Тобто крапля на кінці голки має певну силу поверхневого натягу і якщо прикладена різниця потенціалів створить електростатичну силу більшу ніж ця сила, то крапля буде вичавлена з сопла.

Існує два види напруги, що подається на електроди: постійна і імпульсна. Для більш точного друку слід використовувати імпульсну напругу, оскільки зміна частоти і амплітуди напруги сигналу дозволяють регулювати розміри краплі і частоту їх викиду [81].

Основною перевагою методу ЕНД є можливість друку об'ємних структур складної форми [81]. Ці структури друкуються шар за шаром в певній послідовності. Створення таких мікроструктур стало можливим завдяки використанню спеціальної фарби з великою в'язкістю, яка швидко твердіє на підкладці. ЕНД друк дозволяє друкувати стовпи з діаметром аналогічним діаметру кожної окремої краплі (12 нм), при цьому друкуюча голівка була зафіксована в одному місці, а крапля безпосередньо була надрукована на верхній частині попередньої затверділої краплі, що дозволило надрукувати масив стовпців з висотою близько 100 нм.

Характеристики надрукованих плівок суттєво залежать від стану поверхні підкладки [82]. Тому обробка підкладки є обов'язковою перед нанесенням плівок та складається з таких етапів:

- очищення в мильному розчині;
- полоскання в деіонізованій воді;
- обробка ультразвуком в ацетоні;
- обробка ультразвуком в розчині ізопропілового спирту;
- сушка в проточному потоці газу N_2 ;
- обробка УФ-озоном (УФО).

Особливо корисним для видалення органіки є оброблення підкладок ультрафіолетовим випромінюванням та озоном [83]. Як видно з рис. 1.8 а, хоча чорнило було розподілене за поверхнею обох підкладок одночасно, але плівка на підкладці, обробленої УФО, набагато більш однорідна, ніж плівка на необробленій підкладці. Цей результат був додатково підтверджений виміром кута контакту краплі з підкладкою на оброблених та необроблених поверхнях (рис. 1.8 б). Вимірювання показали, що УФ та озонова обробка поверхні підкладки з ІТО приводить до зменшення крайового кута її змочування краплею рідини.

Результати, наведені на рис. 1.8 в показують, що поверхня плівки є найбільш однорідною та плоскою при відстані між краплями, що падають, 50 мкм, і стає неоднорідною, коли відстані між краплями зменшуються або збільшуються. Як результат, для одержання гладкої плівки відстань між краплями має бути оптимальною, оскільки менші відстані приведуть до отримання товстої і неоднорідної плівки, в той час як більші – тонкої і несучільної плівки [84].

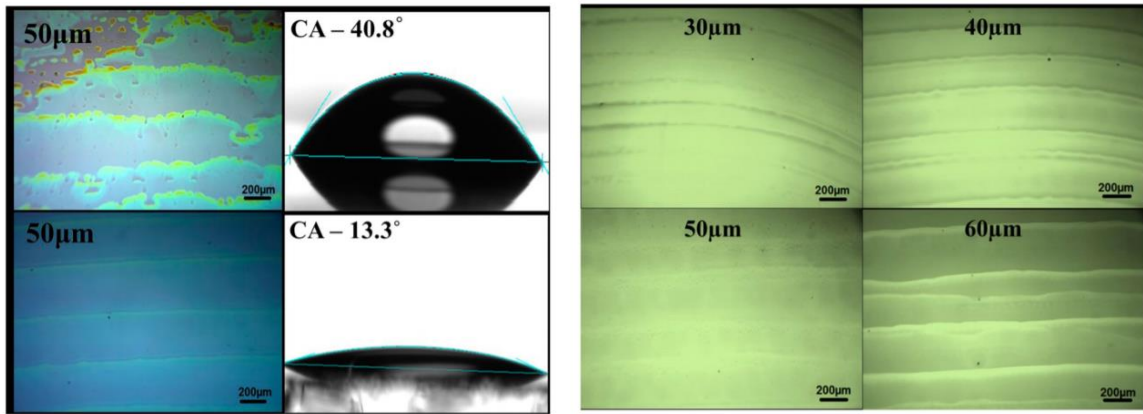


Рисунок 1.8 – Крапля чорнил на озонованій підкладці (а) і необробленій підкладці (б), вплив відстані між краплями, що падають на підкладку, на однорідність плівки (в) поверхні підкладки від $40,8^\circ$ (необроблена поверхня) до $13,3^\circ$ (поверхня, оброблена УФ). Адаптовано з роботи [83].

Як показано на рис. 1.9 а, підвищення температури підкладки вище деяких температур приводить до збільшення неоднорідності плівки, оскільки воно обмежує розтікання чорнила по поверхні підкладки [85]. В результаті стає неможливим злиття надрукованих ліній через швидке випаровування розчинника, як наслідок, ні на одній із надрукованих при температурі вище 308 К плівок лінії не мали тенденції до злиття і формування суцільних шарів.

Слід відзначити, що для формування чорнил з необхідними для друку властивостями, важлива оптимізація трьох чисел, що їх характеризують: Рейнольдса ($Re = \rho Vd/\eta$, де ρ - густина рідини, V - її швидкість, η - в'язкість, d - характерна довжина, як правило, діаметр струменя, насадки або краплі), Вебера ($We = \rho V^2d/\sigma$, де σ - поверхневий натяг [86]).

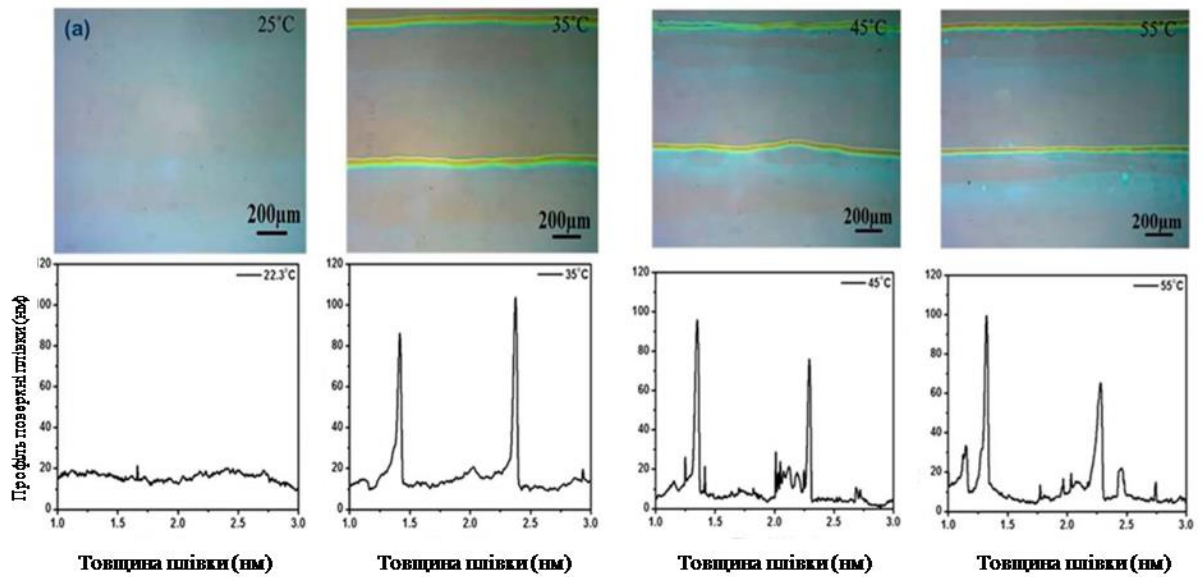


Рисунок 1.9 - Вплив температури підкладки під час друку на однорідність плівки. Адаптовано з роботи [85].

Після вичавлювання краплі чорнил із екструдера, вона повинна бути доставлена до поверхні підкладки в ізольованому вигляді. Процес розтікання крапель по поверхні підкладки залежить як від властивостей рідини, так і від особливостей самої підкладки. Після того як крапля досягне рівноважного стану після взаємодії з підкладкою, вона приймає форму близьку до сферичної, оскільки більш високе значення енергії поверхневого натягу починає домінувати над меншим значенням енергії зв'язку між молекулами рідини [87].

Слід зазначити, що у процесі друку плівок можуть формуватися краплі супутники, що приводить до погіршення морфології друкованої на поверхні підкладки лінії [88]. Для виготовлення шаблонів або плівкових структур з високою роздільною здатністю та точністю цю проблему необхідно ефективно долати. Це пов'язано з тим, що при друці, коли крапля вичавлюється із сопла екструдера, можливе утворення довгого хвоста за нею. Чим вище швидкість падіння головки краплі відносно хвоста, тим більша ймовірність його утворення і, відповідно, фракції менших крапель, які виникають при його розриві. Форму хвоста краплі можна контролювати за рахунок зміни в'язкості

чорнил, чим більша в'язкість рідини тим більша довжина хвоста і навпаки чим вона менша тим менших хвіст [89].

Слід зазначити, що коли краплі чорнил після друку на підкладці висихають, більшість з них на своїй периферії утворюють кільцеподібні структури. Цей ефект отримав назву ефекту кавового кільця (рис.1.10).

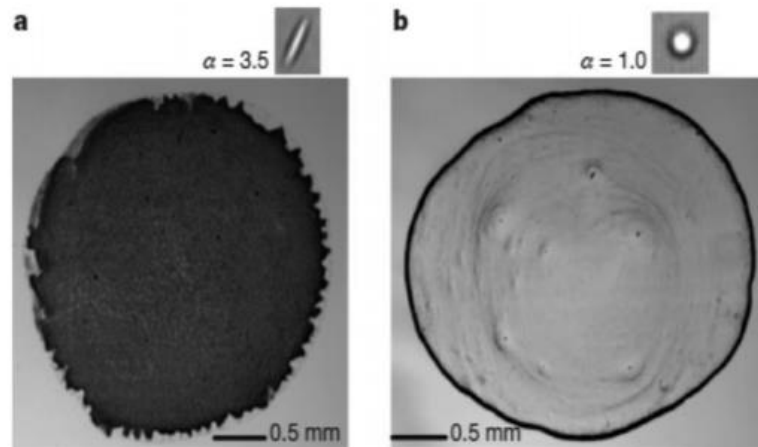


Рисунок 1.10 - Ефект кавового кільця. Вид відбитка капель еліпсоїдної (а) та сферичної (б) форм після випаровування чорнил.

Адаптовано з роботи [89].

Він пов'язаний з тим, що під час випаровування розчинника рідина перетікає від центру до країв краплі внаслідок існування капілярних потоків. Через це частинки розчиненої в чорнилах речовини накопичуються на її периферії. У випадку друку з високою якістю, усунення такого ефекту перерозподілу речовини дуже важливе. Однак, оскільки процес випаровування рідини крапель носить нелінійний і складний характер, капілярний потік розчинених речовин контролювати дуже важко [90].

Після нанесення (друку) краплі чорнил на підкладку починається процес її твердіння. При цьому можуть реалізуватися різні механізми перетворення рідкої фази у тверду, а саме: випаровування розчинників, охолодження рідини до температури переходу, хімічні реакції, тощо [91].

1.3.3. Структурні, субструктурні, оптичні властивості та стехіометрія плівок NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, отриманих методом 3D друку

Для виготовлення тонких шарів ZnO технологія друку була використана авторами [92]. Наночорнила на основі оксиду з відповідною в'язкістю та поверхневим натягом готували методами золь-гелю, плівки друкували на підкладках Al₂O₃ за допомогою звичайного комерційного принтера. Після сушіння та відпалу, суцільні плівки ZnO вивчалися за допомогою методів СЕМ та рентгенівської дифракції. Дифрактограми від підкладки та отриманої плівки свідчать, що піки на кутах 31.88, 34.58 та 36.38° були обумовлені підбиваннями від кристалографічних площин (100), (002) та (101) вюрцитної фази ZnO. Розмір зерен в плівках складав близько 28 нм. Після відпалу вони добре кристалізувалися. Мікрофотографії плівок ZnO виготовлених за два та чотири проходи голівки відповідно свідчать, що однорідність шару отриманого за 2 проходи набагато гірша ніж за 4.

Друк для одержання плівок Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄ та їх твердих розчинів Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ в наш час практично не використовувався і, відповідно, такі тонкі шари є малодослідженими.

Авторами [93] плівки Cu₂ZnSnSe₄ були одержані шляхом нанесення за допомогою звичайного принтера наночастинок Cu, Zn, Sn у відношенні 0,80: 0,55: 0,50, потім була проведена двохстадійна селенізація шарів з одночасним відпалом плівок при температурах від 873 К до 973 К.

На рисунку 1.11 наведено СЕМ зображення отриманих шарів Cu₂ZnSnSe₄. Встановлено, що розмір зерен плівок збільшувався з підвищенням температури селенізації (T_{Se}). Зразки відпалені нижче 873 К мали пористу мікроструктуру.

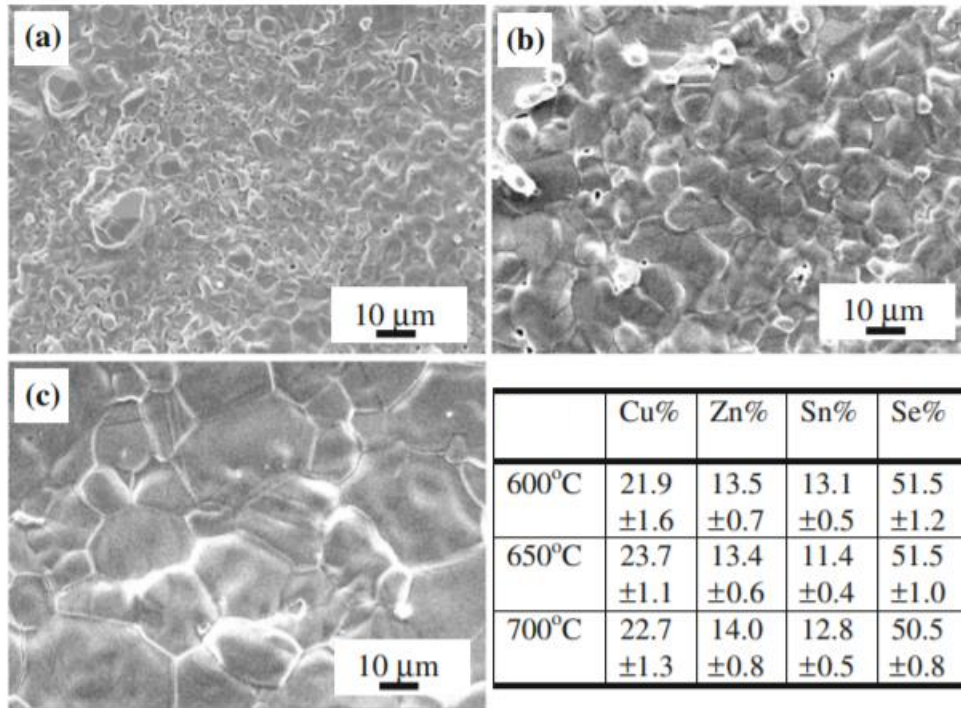


Рисунок 1.11 - СЕМ-зображення шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ після двоетапної селенізації при 873 К (а), 923 К (б) та 973 К (в) протягом 1 години. Таблиця показує склад у атомних відсотках шарів одержаних при різних температурах селенізації. Адаптовано з роботи [93].

В таблиці наведеній на тому ж рисунку представлено атомний склад плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ після селенізації при 873 К, 923 К та 973 К. Аналіз складу плівок, відпалених при різних температурах, свідчить про підвищення значення відношення концентрацій $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ від 0,82 до 0,96, відношення Zn/Sn від 1,03 до 1,18 і відношення $\text{Se}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn})$ від 1,02 до 1,06. Після селенізації при температурі вище 873 К плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ не мали дефіциту складових елементів порівняно зі стехіометрією. Тонкі шари зображені на рис. 1.11 а проявляли грубу поверхневу та гетерогенну мікроструктуру.

Плівки відпалені при 923 К та 973 К мали гладку поверхню та однорідну мікроструктуру (рис. 1.11 б, в), їх розмір зерен змінювався від 4 до 12 нм та від 8 до 20 нм відповідно. Результати досліджень методом СЕМ підтверджують, що селенізація це ефективний підхід до отримання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ без пустот, з контрольованою стехіометрією та великими зернами.

На рис. 1.12 наведені дифрактограми від шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ відпалених при різній температурі. Основні дифракційні піки полікристалічного матеріалу відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (220/204), та (312/116) структури кестериту. Розмір зерен для плівок відпалених при 873 К, 923 К та 973 К - дорівнював 10 нм, 12 нм і 20 нм відповідно.

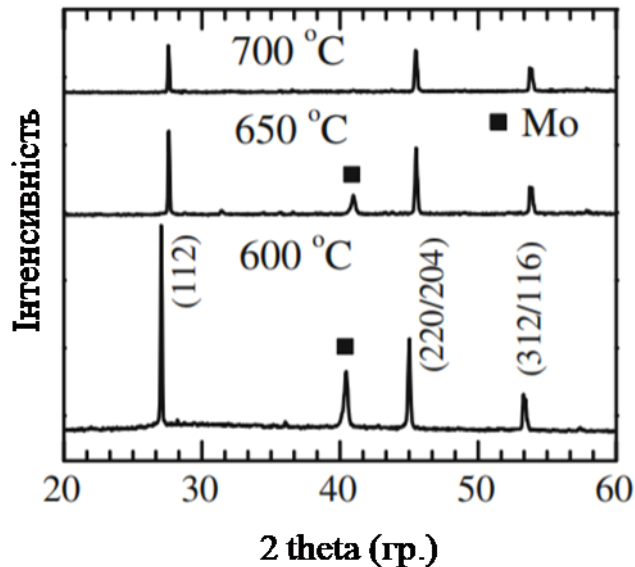


Рисунок 1.12 - Дифрактограми від плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ відпалених при 873 К (а), 923 К (б) і 973 К (в) протягом 1 години. Адаптовано з роботи [94].

Встановлено, що до початку відпалу товщина шару становила близько 20 нм. Після селенізації товщина плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ збільшилася вдвічі, тобто від 8-12 до 20 мкм, через перетворення металевого матеріалу на напівпровідниковий в процесі селенізації. Більш товста плівка складалася з трьох - п'яти зерен за її товщиною. Гетеромежа $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo}$ була щільною і суцільною, плівка не мала пористості. Відомо, що великий ККД для СЕ на основі поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ можна досягти, коли відповідна плівка складається з великих зерен і має хорошу кристалічність та в той же час не має пор на переході з Мо. Автори [94] показали, що температура відпалу у 923 К вже забезпечує отримання тонких шарів з великим розміром зерен та хорошою кристалічністю.

Авторами [95] було продемонстровано, що можна успішно отримувати тонкі, однорідні та гладкі плівки NiO за допомогою друку з наступним відпалом таких шарів. Щоб вивчити вплив термічної обробки до 873 К в середовищі азоту на характеристики друкованої плівки NiO та в подальшому на прилад на її основі, автори піддали термогравіметричному аналізу чорнило NiO, що містило тетрагідрат ацетату нікелю (ТАН). Результати, отримані авторами свідчать про те, що є два температурні інтервали втрати маси плівок (35% біля 373 К та приблизно 45% біля 423 К). Перший інтервал відповідає випаровуванню води, слабко зв'язаної з прекурсором або присутньої у шарах у вигляді вологи. Другий пік при ~ 623 К відповідає втратам води в результаті розкладання прекурсору, що і приводить до утворення оксиду нікелю [96]. На основі цих результатів автори обрали три температури відпалу шарів: 523 К (вище першого інтервалу втрати води), 573 К (нижче другого інтервалу) і 673 К (вище другого інтервалу висихання, за яким немає зміни ваги).

Дифрактограми від відповідних зразків показують, що в той час як шари, термічно оброблені при 523 і 573 К, є аморфними, плівка, відпалена при 673 К, є нанокристалічною. Про що свідчить наявність досить широких але характерних для NiO піків дифракції. Середній розмір кристалітів, розрахований за формулою Шеррера, плівки, відпаленої при 673 К, становив $(6,2 \pm 1,8)$ нм, що підтверджує її нанокристалічність. Подальший морфологічний аналіз, проведений за допомогою методу АСМ, показав, що одержані шари були однорідними з шорсткістю поверхні, що складала $(2,32 \pm 0,14)$ нм (673 К), $(2,20 \pm 0,28)$ нм (573 К) і $(1,75 \pm 0,05)$ нм (523 К). При цьому всі плівки мали розмір кристалітів, що не перевищував 50 нм.

Висновки до розділу 1

1. Проведений огляд показав, що сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, NiO , ZnO знаходять широке застосування у приладах мікро- та наноелектроніки, геліоенергетики. Так кестеритові матеріали є перспективними як поглинальні шари СЕ третьої генерації, в той час як оксиди використовуються в сенсоричі та оптоелектроніці, оскільки вони є стійкими в атмосфері та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих і дешевих методів. Складові елементи вказаних вище сполук є нетоксичними.

2. Вибір для дослідження сполук із електронною (ZnO) та дірковою ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, NiO) провідністю дозволяє одержувати гетеропереходи, придатні для подальшого використання при створенні різноманітних фоточутливих елементів гнучкої електроніки та геліоенергетики.

3. Серед методів нанесення плівок особливу увагу останнім часом привертає 3D друк як перспективний дешевий метод виготовлення одношарових та багатошарових структур приладового використання. Для покращення структурної якості таких шарів та видалення залишкових домішок їх, як правило, піддають післяростовим відпалам.

4. Для підвищення ефективності приладів електроніки плівки мають бути однофазними з контрольованим елементним складом, великим розміром кристалітів (D) і областей когерентного розсіювання (ОКР) (L), низьким рівнем мікрордеформацій (ϵ) і малою концентрацією дислокацій (ρ). Покращення структурних і оптичних характеристик цих шарів, досягають шляхом оптимізації фізико-технологічних умов нанесення плівок дешевими невакуумними методами та їх післяростовою обробкою. Однак наночастинки та плівки сполук, отримані методом 3D друку, на цей час вивчені недостатньо.

5. Збільшення ККД СЕ на основі одержаних плівок можливо шляхом зменшення оптичних втрат енергії в результаті вибору оптимальної конструкції приладу та оптимізації властивостей самих шарів. Однак подібні роботи стосовно твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на цей час відсутні.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проведений вище аналіз літературних джерел дозволив нам сформулювати наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Для визначення оптимального складу твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ та конструктивних особливостей тонкоплівкових СЕ з використанням апробованих моделей провести моделювання фізичних процесів у приладах на основі ГП $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ із струм знімальними шарами $n\text{-ITO}(\text{ZnO})$. Розрахувати втрати оптичної енергії в ФЕП різної конструкції з метою їх мінімізації та максимально можливий ККД приладів з урахуванням цих втрат.

2. На основі вказаних розрахунків створити дешеві низькоенергетичні, такі що масштабуються, методи синтезу наночастинок і подальшого отримання плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з кестеритною структурою і властивостями та складом оптимальним для одержання максимального значення ефективності ФЕП з конструкцією «superstrate».

3. Виявити вплив фізико- та хіміко-технологічних умов отримання та післяростового відпалу на структурні та оптичні характеристики наночастинок та плівок NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Для цього потрібно було:

- розробити методи синтезу відповідних наночастинок поліольно-колоїдним (ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та золь-гель (NiO) методами з відтворюваними характеристиками та фазовим і хімічним складом;

- дослідити структурні і субструктурні особливості та елементний склад таких наночастинок в залежності від особливостей синтезу (складу прекурсорів, часу та температури);

- розробити методику отримання плівок вказаних сполук з відтворюваними характеристиками методом 3D друку;

- дослідити структурні і субструктурні особливості та елементний склад плівок в залежності від режимів їх нанесення;

- дослідити оптичні властивості плівок, а саме: спектри пропускання, поглинання та ширину ЗЗ матеріалів, проаналізувати їх спектри раманівського розсіювання;

- встановити кореляцію між оптичними та структурними, субструктурними особливостями, елементним складом плівок;

- визначити вплив післяростових відпалів на структурні, субструктурні та оптичні характеристики наночастинок та плівок кестеритних і оксидних сполук;

- визначити оптимальні умови нанесення і відпалу плівок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з характеристиками, що необхідні для їх використання в якості базових шарів ФЕП та елементів приладів гнучкої електроніки.

Для проведення описаних досліджень були застосовані експериментальні та теоретичні методи, які розглянуті у даному розділі нижче.

2.1. Методика моделювання оптичних втрат у СЕ з конструкцією скло/ІТО(ZnO)/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [21, 35]

Ключовим елементом будь-якого тонкоплівкового СЕ на основі ГП є поглинальний шар. Він повинен бути виготовлений з матеріалу, який має найбільш оптимальну для перетворення сонячної енергії ширину ЗЗ. У цій роботі як поглинальний шар ФЕП, ми використали плівки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, який відповідає всім вимогам для створення СЕ третього покоління. Для перетворення сонячної енергії у наш час використовуються тонкоплівкові ФЕП як з конструкцією "substrate" так і з конструкцією "superstrate". При цьому СЕ з конструкцією "superstrate" вважаються більш ефективними, тому саме вони використані нами при моделюванні фізичних процесів, що відбуваються при перетворенні сонячної енергії в електричну. Такі ФЕП звичайно мають багатошарову структуру яка містить підкладку, фронтальний струмознімальний шар (ІТО, ZnO), віконний шар (CdS), поглинальний шар ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та тильний металевий контакт (рис. 2.1).

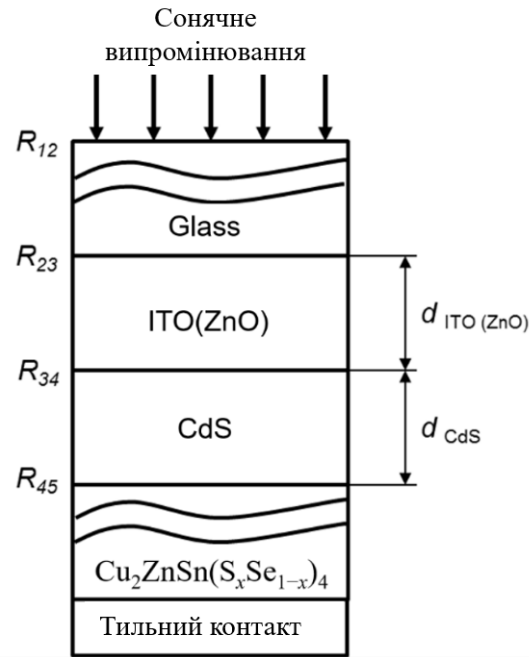


Рисунок 2.1. - Схематична конструкція СЕ на основі ГП n -CdS/ p - $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (d_i – товщина віконного та струмознімального шару приладу)

Розрахунки оптичних і рекомбінаційних втрат енергії в такій конструкції проводилися нами для ФЕП з поглинальним шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ різного складу. Цей склад вибирався нами з наступних міркувань. Згідно з теоретичними розрахунками проведеними в [98] авторами визначено максимальний ККД СЕ в умовах освітлення AM1,5G та AM1,5D, AM0, тощо (рис. 2.2, таблиця 2.1).

Відомо, що ширину ЗЗ (E_g) твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ можна регулювати змінюючи в матеріалі вміст сірки та селену. Залежність E_g кестеритної сполуки від її складу x була визначена авторами ряду робіт [1,2]. Її традиційно подають у вигляді:

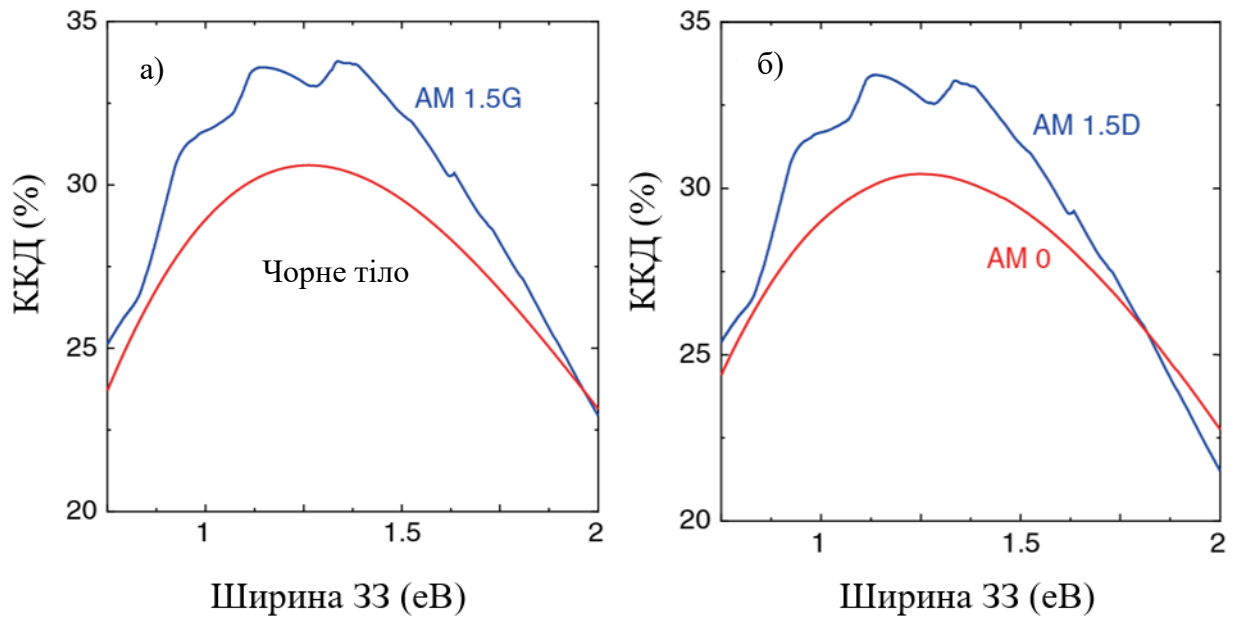


Рисунок 2.2 – Залежність максимального теоретичного ККД СЕ від ширини λ_3 поглинального матеріалу для різних умов освітлення. Адаптовано з роботи [98].

Таблиця 2.1 – Вплив умов освітлення на основні характеристики ідеального СЕ за температури 300 К [98]

Умови освітлення	J_{sc} , A / м ²	U_{oc} , В	FF , %	η , %	E_{gmax} , eВ	P , кВт/м ²
AM1,5G	351	1,08	89,0	33,8	1,34	1,00
AM1,5D	387	0,89	87,2	33,4	1,14	0,90
AM0	469	0,99	88,2	30,4	1,24	1,35
Абсолютно чорне тіло	462	1,02	88,4	30,6	1,26	1,36

$$E_g(x) = xE_g^{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} + (1-x)E_g^{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} + cx \cdot (1-x), \quad (2.1)$$

де c – параметр вигину прямої у законі Вегарда.

Параметри рівняння (2.1), були визначені у [1] експериментально для полікристалічних зразків, отриманих шляхом спікання порошків з різним складом. Ширина ЗЗ матеріалів визначена екстраполяцією лінійної ділянки залежностей $\alpha h\nu^2 - h\nu$ на горизонтальну вісь складала $E_g = 1,50$ еВ (для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $x = 1$), $E_g = 0,96$ еВ (для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $x = 0$), при цьому параметр c дорівнював $0,08$ еВ (вигин прямої Вегарда вгору).

Експериментальні дані, одержані Levcenco et al. при вивченні монокристалічних зразків твердих розчинів, які були вирощені методом хімічного перенесення пари з використанням хлориду йоду як транспортного агенту, також показали квадратичну залежність E_g від x [2]. При цьому параметри рівняння, що описують залежність $E_g - x$ визначені методом EER виявилися такими, що дорівнюють: $E_g = 1,46$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), $E_g = 0,94$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$), $c = -0,19$ еВ (вигин прямої Вегарда вниз). Подібні результати отримані також у [99], де ширина ЗЗ сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ виявилася рівною $E_g = 1,48$ еВ, а $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4 - E_g = 1,09$ еВ. При цьому з'ясувалося, що залежність $E_g - x$ при $T = 300$ К описується наступним співвідношенням $E_g = 1,48 - 0,61x + 0,22x^2$ (автори вважали, що склад розчину з $x = 1$ відповідає сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$). Оскільки результати останньої роботи досить суттєво відрізняються від результатів попередніх, в подальшому вони не використовувалися. Залежності одержані авторами [1, 2, 99] наведені на рис.2.3.

Наведені на рис.2.3 залежності були використані нами для визначення складу твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, що забезпечує максимальну ефективність перетворення сонячної енергії в електричну за умов освітлення SE на їх основі в умовах AM1,5D, AM1,5G, AM0. З використанням залежності наведеної у [1] ці значення виявилися рівними: $x = 0,302$ (AM1,5D, $E_g = 1,14$ еВ); $x = 0,671$ (AM1,5G, $E_g = 1,34$ еВ); $x = 0,482$ (AM0, $E_g = 1,24$ еВ).

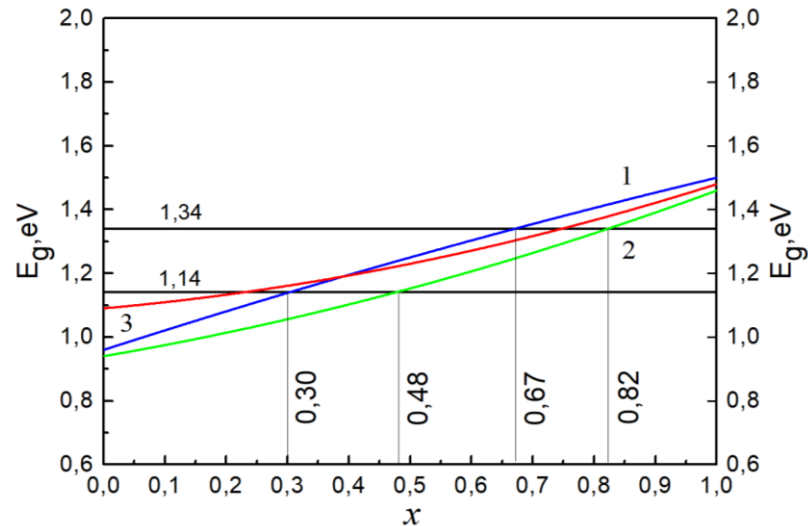


Рисунок 2.3 - Залежність ширини 33 твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ від складу матеріалу за даними робіт [1] – 1, [2] – 2, [99] – 3

У випадку використання даних роботи [1] ($E_g = 1,46$ eV, $E_g = 0,94$ eV, $c = -0,19$ eV) нами були одержані такі склади твердих розчинів: $x = 0,476$ (AM1,5D, $E_g = 1,14$ eV); $x = 0,822$ (AM1,5G, $E_g = 1,34$ eV); $x = 0,659$ (AM0, $E_g = 1,24$ eV). Оскільки склади твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, одержані з використанням різних даних, відрізнялися один від одного, але у деяких випадках і перекривалися, для подальшого моделювання нами вибрані такі склади сполуки: $x = 0; 0,30; 0,48; 0,67; 0,82; 1$.

У випадку SE з конструкцією «superstrate» потік сонячного світла, перед тим, як потрапити до поглинального матеріалу, де під дією світла відбувається фотогенерація електронно-діркових пар проходить через ряд допоміжних шарів SE: скло, (ITO, ZnO) та CdS. При цьому відбуваються оптичні втрати енергії внаслідок відбиття світла від границь: повітря-скло, скло-(ITO, ZnO), (ITO, ZnO)-(CdS) та (CdS)-($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та поглинання світлового потоку у допоміжних шарах скла, (ITO, ZnO) та CdS.

Моделювання процесів відбиття світла від допоміжних шарів SE було проведено нами при різній товщині віконного шару d_{CdS} і фронтального прозорого контакту $d_{\text{ITO(ZnO)}}$. В якості матеріалу цього контакту було вибрано

шар ІТО, який традиційно використовується у ФЕП, або шар ZnO легованого Al [6, 7, 98, 100]. Ці значення товщини плівок відповідають значенням реально працюючих SE [7, 98, 100].

Показник відбиття від границь контактуючих матеріалів визначався нами за формулою Френеля [101]:

$$R = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2, \quad (2.2)$$

де n_i, n_j – показники заломлення двох контактуючих матеріалів.

У випадку використання електропровідних матеріалів у конструкції SE коефіцієнт відбиття розраховується за допомогою більш складного співвідношення [101]:

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|}{|n_i^* + n_j^*|} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}, \quad (2.3)$$

де n_i^*, n_j^* – комплексні показники заломлення;

k_i, k_j – коефіцієнти ослаблення (екстинкції) матеріалів.

Для визначення показника заломлення скла використовувалась формула Зелмеєра [102]:

$$n^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (2.4)$$

де сталі дорівнюють: $a_1 = 0,6962$, $a_2 = 0,4079$, $a_3 = 0,8974$, $\lambda_1 = 68$ нм, $\lambda_2 = 116$ нм, $\lambda_3 = 9896$ нм.

Для побудови спектральних залежностей n та k були використані довідникові значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення ІТО, ZnO, CdS [98]. Для поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, значення показників заломлення та ослаблення були розраховані за відомими значеннями n і k

сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [98] використовуючи закон Вегарда. Для повітря при моделюванні було прийнято, що $n_1 = 1$, $k_1 = 0$.

Коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари скла (ITO, ZnO), (CdS) у випадку нехтування процесами поглинання в них визначається за формулою $T = 1 - R$. Таким чином, коефіцієнт пропускання багатошарової структури SE може бути знайдений за формулою [98]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (2.5)$$

де R_{12} , R_{23} , R_{34} , R_{45} – коефіцієнти відбиття світла на границях: повітря-скло, скло-(ITO, ZnO), (ITO, ZnO)-(CdS), (CdS)-(Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄).

У загальному випадку крім відбиття потрібно враховувати втрати світла на поглинання у допоміжних шарах ФЕП ITO, ZnO, CdS. Коефіцієнт пропускання багатошарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах SE може бути розрахований з використанням виразу [98]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-\alpha_1 d_1})(e^{-\alpha_2 d_2}), \quad (2.6)$$

де α_1 , α_2 – коефіцієнти поглинання матеріалів провідного та віконного шарів;

d_1 , d_2 – товщини провідного та віконного шарів.

Коефіцієнт поглинання сонячного випромінювання $\alpha(\lambda)$ з урахуванням показника ослаблення як функції довжини хвилі $k(\lambda)$ може бути розрахований за наступним співвідношенням:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k. \quad (2.7)$$

Методика визначення оптичних втрат енергії у ФЕП більш докладно викладена у наших роботах [104-107].

В результаті моделювання були вибрані склади твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, що забезпечують максимальний ККД СЕ, плівки з таким складом в подальшому в основному і отримувалися.

2.2. Методика синтезу наночастинок NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ та створення чорнил на їх основі

Добре відомо [108], що одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ заданого складу пов'язане з певними складнощами, оскільки компоненти твердого розчину мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності матеріалу є досить вузькою. В результаті для нанесення плівок з структурою, якість якої дозволяє використовувати їх у геліоенергетиці та гнучкій електроніці, потрібні високотемпературні відпали, як правило, у парі сірки або селену. Як наслідок, шари кестеритів часто містять кілька вторинних фаз з різною шириною ЗЗ, а процес одержання зразків є екологічно небезпечним, багатоетапним, громіздким та дорогим [109]. Тому у наш час йде пошук нових методів синтезу цих напівпровідникових матеріалів, які відрізняються економічністю, відсутністю вакууму при одержанні, можливістю ефективного керування фізичними властивостями тонких шарів [110].

Нами запропоновано одержувати плівки оксидів металів та твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з заданим складом $0 \leq x \leq 1$ у декілька етапів: спочатку синтезуються наночастинки кестеритної або оксидної сполуки потрібного хімічного складу, потім на основі їх суспензій створюються чорнила, які в подальшому використовуються для друку плівок низькотемпературними методами (друком з використанням принтера). Для видалення органічних домішок та поліпшення структурної якості плівок вони відпалюються у різній атмосфері, в основному безкисневій. Вибір

оптимальних умов післяростового відпалу повинен дозволити очистити плівки від органічних домішок, які використовувалися при синтезі наночастинок і створенні чорнил, та провести перекристалізацію матеріалу тонких шарів з нанокристалічного на мікрокристалічний. Малий розмір кристалітів у плівках (нанометровий) повинен знизити температуру їх рекристалізації порівняно з шарами, що містять більш крупні зерна.

Методика синтезу наночастинок різних матеріалів та формування чорнил на їх основі наведена нижче.

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) були одержані методом поліольного синтезу у реакційному середовищі діетиленгліколю (ДЕГ) та триетиленгліколю (ТЕГ) з використанням двох різних джерел селену (сірки).

Згідно з першим підходом (метод 1) полівінілпіролідон (ПВП) у масовому відношенні 1:1 до кінцевого продукту спочатку був підготовлений. Потім суміш сполук $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у різних молярних співвідношеннях $\text{Cu}:\text{Zn}$ додавали до отриманого розчину, який потім нагрівали до 338 К перемішували магнітною мішалкою протягом години. Джерелом селену слугувала селеномочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$. Синтез наночастинок при температурі реакційного середовища проводили окремо з інтервалом експозиції $t_s = 0, 15, 30$ та 60 хв. Докладніше процедура синтезу описана у [22].

Відповідно до другого підходу (метод 2) в тригорлу колбу поміщали суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а також порошок аморфного селену (сірки), розтертого в агатовій ступці. Потім до неї додавали 12 мл ТЕГ з наступним нагріванням, як описано у першому підході. На відміну від першого підходу, де як джерело селену використовується селеномочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$, (тіомочевина, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) використання елементарного селену (сірки) дозволило значно знизити кінцеву вартість синтезу кестеритних сполук. Після досягнення температури 393 К з колби відкачували повітря і

напускали інертний газ аргон. Суміш витримували за цієї температури 30 хвилин і швидко нагрівали до температур синтезу $T = 493, 513, 523, 533, 543, 553, 563$ К протягом 120 хвилин. У процесі синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ були отримані зразки з інтервалом витримки $\tau = 30, 60, 90$ та 120 хв за температури реакційного середовища 533 К. Вихідне молярне співвідношення елементів у прекурсорах, що використовуються, відповідало стехіометричному складу сполуки (2:1:1:4), а кількість цинку була перевищена. За подібними методиками нами синтезовані і наночастинки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Наночастинки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ були одержані методом поліольного синтезу в реакційному середовищі триетиленгліколю (ТЕГ) при температурі 553 К в інертній атмосфері аргону. Суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для синтезу брали в мольному співвідношенні 0,6:1:0,45, для забезпечення збільшення вмісту цинку в кінцевому продукті, елементарні S та Se у мольних співвідношеннях $x\text{S}:(1-x)\text{Se}$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75; 0,9; 1$) та 18 мл ТЕГ поміщали в тригорлу колбу на 50 мл та нагрівали в електричному колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Як стабілізатор утворених частинок кінцевої фази використовували 0,150 г полівінілпіролідону (ПВП).

Після досягнення температури 393 К з колби відкачували повітря та напускали інертний газ аргон. Суміш витримували 30 хв. для розчинення PVP та швидко нагрівали до температури синтезу. Після витримки при температурі синтезу 120 хв. суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від ТЕГ та розчиненого ПВП за допомогою центрифугування. Залишки органічної складової відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті зразки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ сушили при температурі 333 К упродовж 12 год.

Наночастинки ZnO були отримані нами методом поліольно-колоїдного синтезу з використання як реакційного середовища етиленгліколю (ЕГ). Синтез проводили з використанням різної концентрації вихідної солі $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) та 10 мл ЕГ, які розміщувалися у тригорлій колбі на 50 мл. В центральному отвірі колби розміщували зворотний холодильник, а в боковому - термоду, вона забезпечувала зворотній зв'язок з терморегулятором колбонагрівача, який підтримував потрібну температуру синтезу. Третій отвір звичайно закривали резиновою пробкою, при необхідності він використовувався для відбору проб наночастинок на аналіз. Створену суміш вихідних речовин нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоною мішалкою. Після досягнення температури 433 К одержані реагенти витримували 60 хвилин.

Аналогічно проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 0,01 моль в 10 мл ЕГ. Відбір проб наночастинок проводили з часом витримки 30, 60, 120, 180 хв. При синтезі в результаті реакції розкладання наведеної нижче утворюється наноструктурний ZnO.



Після необхідної витримки, суміш з синтезованими наночастинками ZnO охолоджували до кімнатної температури та відокремлювали одержаний продукт від ЕГ за допомогою центрифугування. Залишки ЕГ відмивали етанолом під час інтенсивного збовтування та наступного центрифугування. Отримані зразки оксиду цинка сушили при температурі 333 К упродовж 24 годин. Процес одержання наночастинок ZnO узагальнюючою схемою наведено на рис. 2.4:

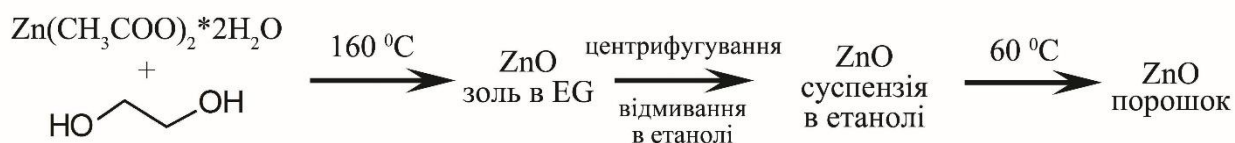


Рисунок 2.4 – Схема виготовлення порошку ZnO

Наночастинки NiO були одержані методом золь-гель синтезу у водному розчині. 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. Крапельно при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці додавали розчин натрій гідроксиду до розчину солі. Після зливання розчинів продовжували перемішування 10 хв. Схема синтезу наночастинок NiO представлена на рис. 2.5.

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 573, 623, 673, 723, 773, 823 К.

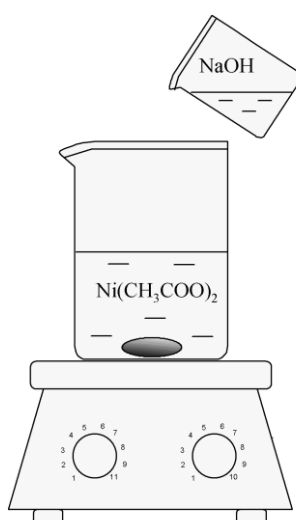


Рисунок 2.5 – Схема синтезу наночастинок NiO

Для формування чорнил на основі суспензії наночастинок ZnO , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ їх диспергування проводилося в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-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 (ПВП) 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. Тобто вказані компоненти є екологічно безпечними. Зміна концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що в подальшому використовувалися для одержання плівок відповідних сполук. Слід також відзначити, що всі речовини використані для виготовлення чорнил при нагріві розкладаються на воду та летючі гази та можуть бути видалені зі зразків.

Для одержання плівок ZnO , наприклад, чорнила створювалися шляхом диспергування нанокристалів із заданими розмірами у 6 мл суміші вода-спирт-гліколь-ПВП (5 г нанокристалів + 4 г етиленгліколю + 6 г ізопропилового спирту + 2 г суміші (40% за масою ПВП у воді)).

Для формування чорнил та подальшого одержання плівок NiO гель невідпалених наночастинок гідроксиду нікелю диспергували в 10 мл етанолу (96 %). Приклади суспензії синтезованих наночастинок Cu_2ZnSnS_4 , ZnO , $Cu_2ZnSnSe_4$ після заміщення ПАВ та краплі чорнил $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$, ZnO на підкладці наведені на рисунку 2.6.



Рисунок 2.6 – Суспензії синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ після заміщення ПАР та краплі чорнил $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, ZnO на підкладці

2.3. Експериментальне обладнання і методика друку плівок NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$,

В наш час 2D та 3D друк розглядаються як перспективні та дешеві методи одержання електронних приладів та їх компонент. Вони відносяться до розряду хімічних методів, і є доступною, економічною, гнучкою та безвідходною технологією, що дозволяє суттєво спростити процедуру виготовлення таких приладів та знизити їх вартість [75]. Для 2D друку найчастіше використовуються звичайні струменеві принтери, в яких фарба замінюється на наночорнила (nanoinks), що містять суспензію наночастинок металів або напівпровідників, розміщених в екологічно безпечному органічному або водному середовищі [76]. Сьогодні запропоновано декілька технік 2D друку: струменевий, трафаретний друк, друк гравіруванням, ракельне нанесення (Blade coating), нанесення плівок розпилюванням (спрей метод) тощо.

Для струменевого друку плівок чорнилами на основі суспензій наночастинок кестеритних ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та оксидних (ZnO , NiO) сполук нами було модифіковано раніше розроблений 3D принтер та створена приставка до нього, що дозволило друкувати елементи електронних схем будь якої форми на поверхнях з матеріалу, що змочуються цими чорнилами. Зображення відповідного принтера та приставки до нього наведено на рис. 2.7.

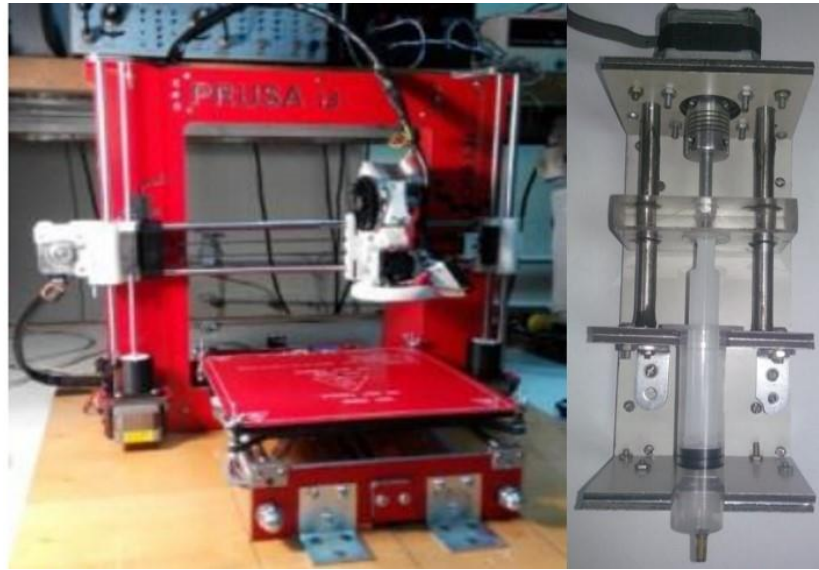


Рисунок 2.7 – 3D принтер та приставка до нього для друку плівок чорнилами на основі суспензій наночастинок кестеритних ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) та оксидних (ZnO , NiO) сполук

Плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, NiO та ZnO були отримані з використанням наступних процедур. Нанесення створених наночорнил проводилось на скляні підкладки розміром $(25 \times 25 \times 1)$ мм³, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні та опромінені ультрафіолетом. У випадку нанесення плівок ZnO температура підкладки становила $T_s = (646)$ К, для плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ використана температура $T_s = (676)$ К, а для плівок NiO - $T_s = (573)$ К. Відстань між шприцем та поверхнею підкладки становила 30 см. Швидкість нанесення тонких шарів складала 1 плівка/хв. Використано безперервний спосіб витікання наночорнил.

Приклад друку елементів електронних схем і плівок чорнилами на основі наночастинок на склі та на гнучкій поліамідній підкладці наведено на рис. 2.8.



Рисунок 2.8 - Приклад друку елементів електронних схем і суцільних плівок чорнилами на основі наночастинок ZnO на склі та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на гнучкій поліамідній підкладці

2.4. Методики вивчення структурних властивостей наночастинок та плівок

2.4.1. Дослідження морфології поверхні зразків та визначення їх елементного складу

Морфологія синтезованих наночастинок була вивчена з використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 К при робочій напрузі 90 кВ. Дослідження морфології поверхні плівок проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B.

Середній розмір зерен (D) в тонких шарах розраховувався методом Джефріса з використанням наступного співвідношення:

$$D = k\sqrt{S_0/M^{-2}n_3} \quad (2.8)$$

де k – коефіцієнт форми зерна;

S – площа ділянки на мікроснімку;

M – збільшення;

n – число зерен на вибраній ділянці.

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

$$C_i (\% \text{ ат}) = \frac{C_i (\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i (\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.9)$$

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінювання відхилення елементного складу наночастинок та плівок від стехіометрії використовувалися відношення C_A/C_B .

2.4.2. Методика рентгеноструктурних досліджень

Для визначення структурних особливостей синтезованих наночастинок і плівок був використаний метод рентгеноструктурного аналізу. Знімання спектрів проводилось на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Вимірювання здійснювалось у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – кут Вульфа-Брегга.

Отримані дифрактограми від плівок нормувалися на інтенсивність піку (002) гексагональної фази оксиду цинку, (111) кубічної фази оксиду нікелю та (112) тетрагональної фази чотирикомпонентних сполук та їх твердих розчинів. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення кутів дифракції і відносної інтенсивності ліній від досліджуваних зразків та еталону за даними JCPDS (ZnO – № 01-089-1397, NiO – № 00-047-1049, Cu₂ZnSnS₄ – № 00-026-0575, Cu₂ZnSnSe₄ – № 01-070-7623).

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса, який є зручним при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована за нормаллю до їх поверхні [111]. Полусна густина при цьому розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.10)$$

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

N – кількість ліній, які присутні на дифрактограмі.

Після цього будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) – індекси Міллера. Вісь переважаючої текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i . У цьому випадку орієнтаційний фактор для відповідного зразку

може бути знайдений із виразу $f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}$.

Розрахунок сталих a і c різних матеріалів (кубічного NiO, гексагонального ZnO та Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ з кестеритною структурою) проводився за формулами [112]:

$$a_{NiO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.11)$$

$$a_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad c_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.12)$$

$$a_{cZTSSe} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad c_{cZTSSe} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.13)$$

де θ – кут Вульфа-Брегга;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

(hkl) – індекси Міллера.

Для знаходження точних значень сталих ґратки гексагонального ZnO та твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з кестеритною структурою нами використовувався екстраполяційний метод Нельсона-Ріллі та метод послідовних наближень. Перш за все, проводилася лінійна апроксимація отриманих експериментальних точок з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету OriginPro. Далі використовувався графічний метод послідовних наближень, який включав наступну ітераційну процедуру. Спочатку розраховувалися значення доданків у співвідношеннях (2.11), (2.13) для кожної дифракційної лінії та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a і c відбиралися ті, де внесок доданка з невідомою величиною відношень $(a/c, c/a)$ є мінімальним. Далі з графіків $a(c) - 1/2 \cdot \cos^2 \theta (1/\sin \theta + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a і c та розраховувалися їх відношення c/a (a/c). Одержані значення величин c/a (a/c) використовувалися для нового розрахунку сталих ґратки матеріалу з співвідношень (2.12)-(2.13). Описана ітераційна процедура повторювалася декілька разів (до п'яти) поки отримані значення a , c та c/a не переставали змінюватися. Використаний нами метод дозволяє знайти сталі ґратки матеріалів що вивчалися з точністю до 0,001%.

Слід відмітити, що при виконанні першої ітерації обчислень значення параметрів ґратки ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ було взяте із довідника. Значення об'єму елементарної ґратки ZnO, NiO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ було розраховане з

використанням співвідношень $V_{ком(ZnO)} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$, $V_{ком(NiO)} = a^3$,
 $V_{ком(CZTSSe)} = a^2 \cdot c$ [112].

2.4.3. Методика вивчення субструктури наночастинок та плівок $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$, NiO, ZnO

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрдеформацій ε у наночастинках та плівках досліджених матеріалів за півшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [113-116]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікрдеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікрдеформацій у плівках [116].

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

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

Крім описаного, рівень мікрODEформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [117]. Параметри субструктури наночастинок та плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos\theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.14)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2\theta_1(cB_2 - tB_1)}, \quad (2.15)$$

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

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

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

Згідно з [118], за величиною мікрODEформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у наночастинках та плівках.

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

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.16)$$

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

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

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.17)$$

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 (2.16), (2.17) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_{ε} .

Деякий інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [118]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}, \quad (2.18)$$

Таким чином, співвідношення (2.16) – (2.18) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

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

2.5 Методика дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводилися за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 (рис. 2.9) при кімнатній температурі (300 К).

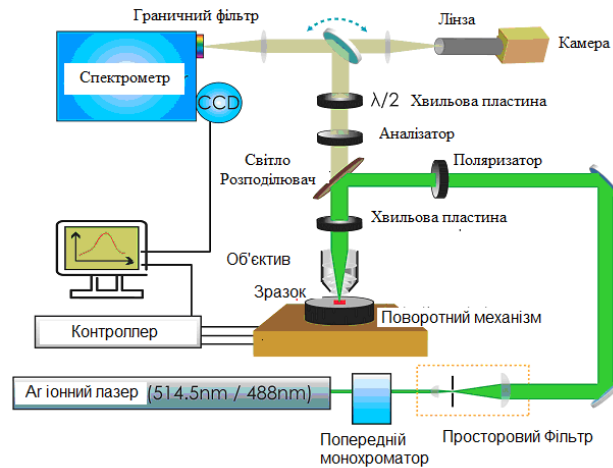


Рисунок 2.9 - Принципова схема пристрою, що використовувався для вимірювання спектрів раманівського розсіювання плівок

Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної одержаної плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

2.6 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. 2.10, де монохроматор СДЛ-1 позначений цифрою 9.

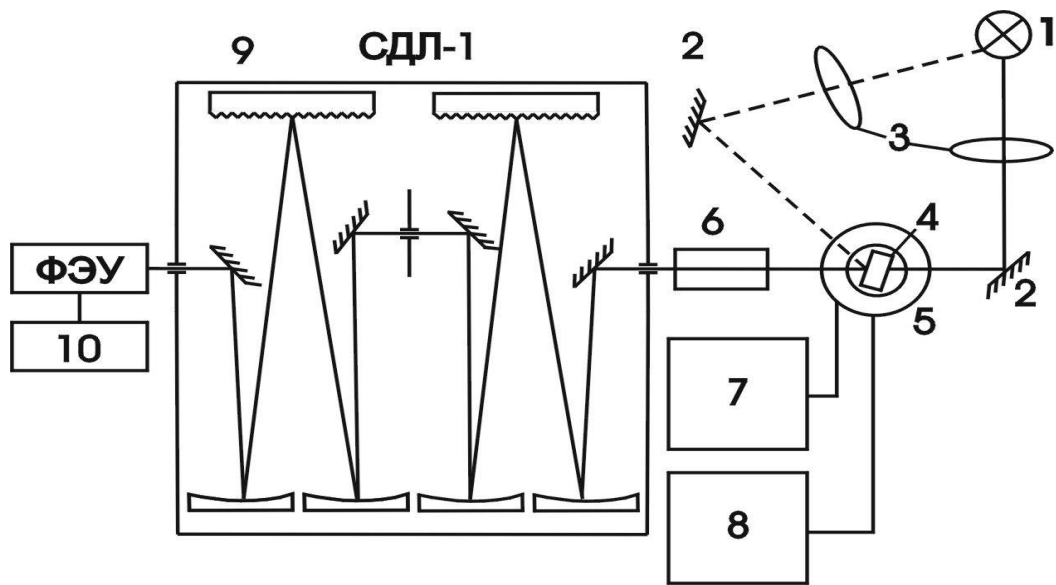


Рисунок 2.10 – Блок- схема установки для вимірювань спектрів ФЛ та поглинання на базі спектрофотометра СДЛ-1

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 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 $T = 298$ К 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.

Висновки до розділу 2

1. Відповідно до мети дисертаційної роботи, для визначення оптимального складу поглинального шару СЕ та конструкції ФЕП з ГП n -ІТО(ZnO)/ n -CdS/ p -Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, було вибрано метод математичного моделювання оптичних втрат енергії у приладі. Це повинно дозволити визначити хімічний склад твердого розчину Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ та конструктивні характеристики СЕ в яких повинен реалізуватися максимально можливий теоретичний ККД перетворення сонячної енергії в електричну.

2. Для нанесення плівок, що використані у подальшому як складові шари СЕ, було вибрано метод 3D друку, який відноситься до хімічних методів та є дешевою, низькоенергетичною технологією, що легко масштабується і дозволяє одержувати напівпровідникові шари на гнучких підкладках, включаючи тканину та шкіру людини для створення гнучкої електроніки, що носить, та гнучких ФЕП. Для отримання відповідних наночастинок для виготовлення чорнил для таких принтерів були використані методи поліольно-колоїдного синтезу (ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄) та золь-гель (NiO) метод.

3. Для дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних характеристик зразків використовувались наступні методи:

- рентгенівська дифрактометрія (дослідження фазового складу та текстури росту, розрахунок сталих та об'єму кристалічної ґратки, середнього розміру ОКР, рівня мікродеформацій та мікронапружень, густини дислокацій);

- сканувальна та просвічувальна електронна мікроскопія (вивчення морфології поверхні, розрахунок середнього розміру наночастинок і кристалітів плівок, їх товщини).

4. Визначення елементного складу наночастинок та плівок проводилось за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії і методу FTIR.

5. Оптичні характеристики зразків вивчалися методом спектрофотометрії, раманівської та ІЧ Фур'є спектроскопії, низькотемпературної ФЛ.

РОЗДІЛ 3

ОПТИМІЗАЦІЯ КОНСТРУКЦІЇ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ШАРАМИ ІТО, ZnO, *p*-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄

3.1. Розрахунок оптичних втрат в сонячних елементах з конструкцією скло/*n*-ІТО(*n*-ZnO:Al)/*n*-ZnO/*n*-CdS/*p*-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/тильний контакт [21,31,35]

Згідно з аналізом, що був проведений Шоклі та Квайссером, тонкоплівкові ФЕП з поглинальним шаром на основі твердого розчину Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ можуть мати максимальну теоретичну ефективність яка змінюється від 30,4% до 33,8% [6]. Однак експериментально виміряний ККД таких приладів в умовах освітлення AM1,5 (1000 Вт/м²) при температурі 298 К (стандарт ІЕС 60904-3: 2008 або ASTM G-173-03 global) становить лише 11,3% [7]. Різниця між теоретичними розрахунками та експериментально одержаними значеннями ефективності СЕ обумовлена втратами енергії у приладах (оптичними, електричними і рекомбінаційними), які виникають під час перетворення енергії сонця в електричну. Основні втрати енергії у СЕ пов'язані з відбиттям світла від поверхні та меж розділу складових шарів, поглинанням в допоміжних шарах приладу, проходженням частини світла через ФЕП без поглинання, розсіюванням енергії фотонів, рекомбінацією згенерованих носіїв заряду, втратами в контактах тощо [8].

Для мінімізації цих втрат та вибору оптимального складу твердого розчину і конструкції СЕ нами було проведено моделювання оптичних втрат на границях розділу і в об'ємі допоміжних шарів в залежності від вмісту селену та сірки у матеріалі поглинального шару Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ та товщини струмознімального і віконного шарів у приладі зі конструкцією *n*-ІТО(ZnO)/*n*-CdS/*p*-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/тильний контакт. Ця конструкція є типової для реальних тонкоплівкових ФЕП третього покоління [22].

Моделювання процесів відбиття світла від допоміжних шарів СЕ було проведено при товщині віконного шару d_{CdS} , що дорівнювала 25 нм, 50 нм, 75 нм та 100 нм, і товщині фронтального прозорого контакту $d_{\text{ITO(ZnO)}}$ = 100, 200 нм. Ці значення товщини плівок відповідають значенням реально працюючих СЕ [7,98,100]. Як матеріал цього контакту було вибрано шар ІТО, який традиційно використовується у СЕ, або шар ZnO легованого алюмінієм. Це достатньо новий матеріал провідних струмопровідних контактів ФЕП який не містить дорогого і досить дефіцитного індію.

У процесі перетворення сонячної енергії в електричну в тонкоплівкових ФЕП з поглинальним шаром на основі твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, де під дією світла відбувається генерація пар електрон-дірка, потік сонячної радіації проходить через кілька допоміжних шарів приладу, таких як скло, ІТО (ZnO) та CdS. В цей час, на межах повітря/скло, скло/ІТО (ZnO), ІТО (ZnO)/CdS та CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ відбувається відбивання світла, що призводить до виникнення оптичних втрат сонячної енергії. Крім того, для повного розуміння процесів, що відбуваються у приладі, та визначення ефективності СЕ потрібно враховувати поглинання сонячного світла в цих шарах (ІТО (ZnO), CdS).

На рис. 3.1 наведені спектральні залежності показника заломлення та коефіцієнту ослаблення (екстинкції) скла, струмознімальних шарів ІТО (ZnO) та віконного шару CdS, які використовувалися під час проведення моделювання. Для повітря значення відповідних коефіцієнтів були прийняті такими що дорівнюють $n = 1$ та $k = 0$ відповідно. Коефіцієнт ослаблення для скла при цьому приймався рівним нулю ($k = 0$), оскільки у СЕ, як правило, використовується спеціальне скло з дуже малим коефіцієнтом поглинання випромінювання.

Як вже вказувалося, для поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, значення показників заломлення та ослаблення були розраховані за відомими значеннями n і k чотирикомпонентних сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [99] використовуючи закон Вегарда. Отримані значення цих коефіцієнтів для

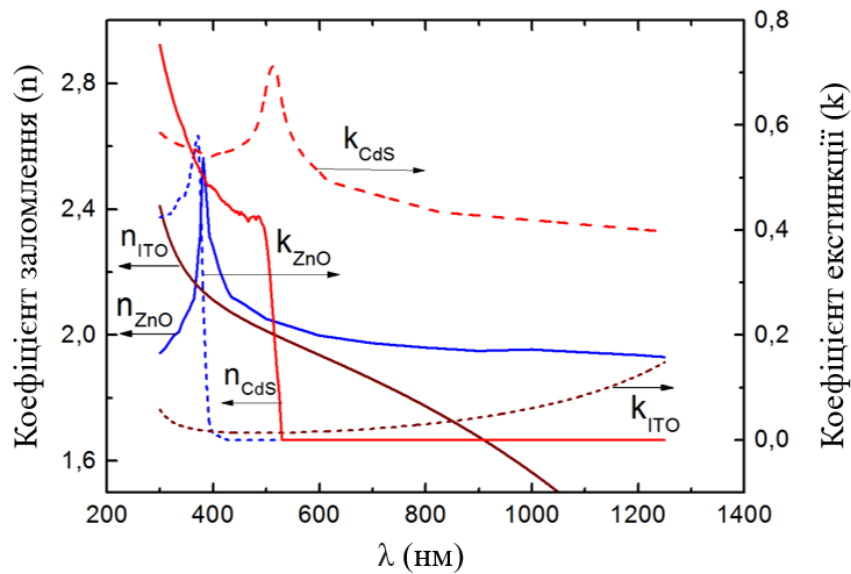


Рисунок 3.1 - Спектральні залежності коефіцієнтів заломлення (n) та ослаблення (екстинції) (k) для шарів ІТО, ZnO, CdS

твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в залежності від вмісту сірку та селену в матеріалі наведені на рис 3.2.

Спектральні залежності коефіцієнта відбиття від поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ при його безпосередньому контакті з повітрям представлені на рис. 3.3. Як видно з рисунка, найменший коефіцієнт R спостерігався при складі поглинального матеріалу $x = 0$, тобто для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (крива 1), а найбільший при $x = 1$ - для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (крива 6).

На рис. 3.4 (a, b, c) наведені спектральні залежності коефіцієнта відбиття від меж двох матеріалів, які розташовані один за одним у СЕ. Слід зазначити, що на межі зі склом коефіцієнт відбивання шару оксиду цинку (рис. 3.4 а, крива 2) є дещо більшим ніж ІТО. Одночасно шар ZnO краще узгоджується з CdS, маючи менший коефіцієнт відбиття ніж границя ІТО-CdS. Як і очікувалось, через низькі значення коефіцієнтів заломлення світла, всі межі $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з віконним шаром CdS мають досить низький коефіцієнт відбивання який не перевищував $R = 0,12-0,27$ ($\lambda = \text{nm}$) (рис. 3.4 с). При цьому найвище значення R спостерігається на межі CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (крива 6).

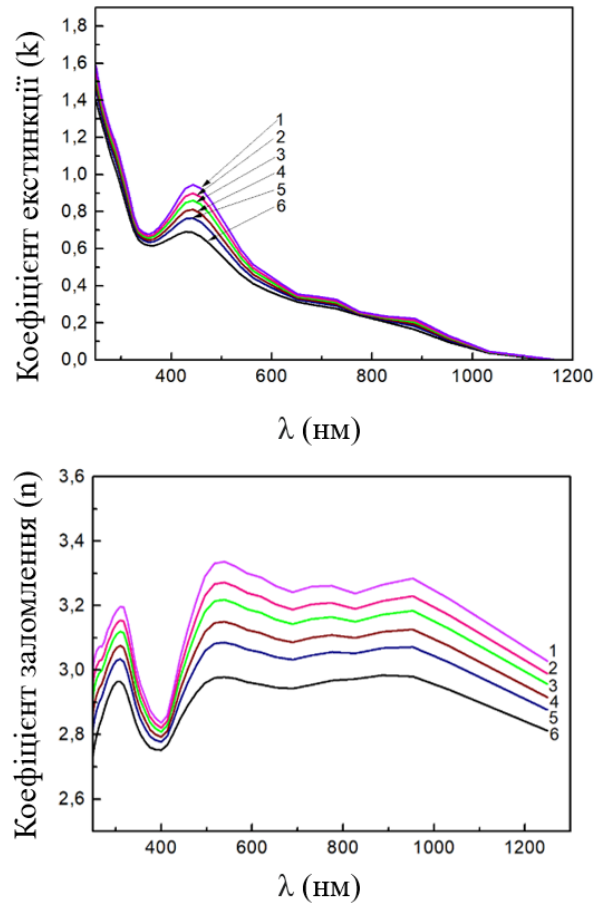


Рисунок 3.2 - Спектральні залежності коефіцієнтів заломлення (n) (а) та ослаблення (екстинції) (б) для шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) - 1; $x = 0.30$ - 2; $x = 0.48$ - 3; $x = 0.67$ - 4; $x = 0.82$ - 5; $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) - 6

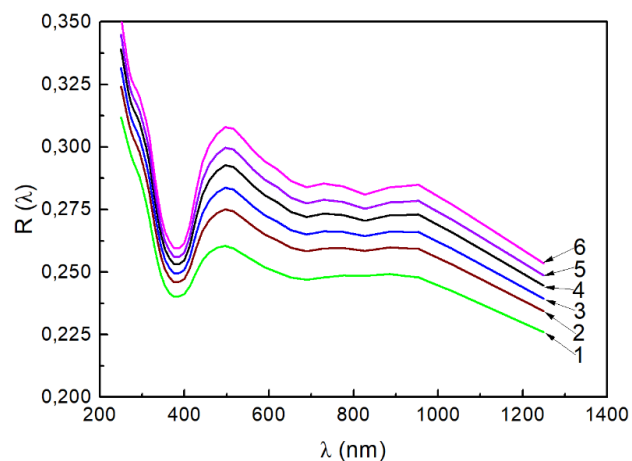


Рисунок 3.3 - Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання (R) для меж повітря/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) - 1; $x = 0,30$ - 2; $x = 0,48$ - 3; $x = 0,67$ - 4; $x = 0,82$ - 5; $x = 1$, ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) - 6

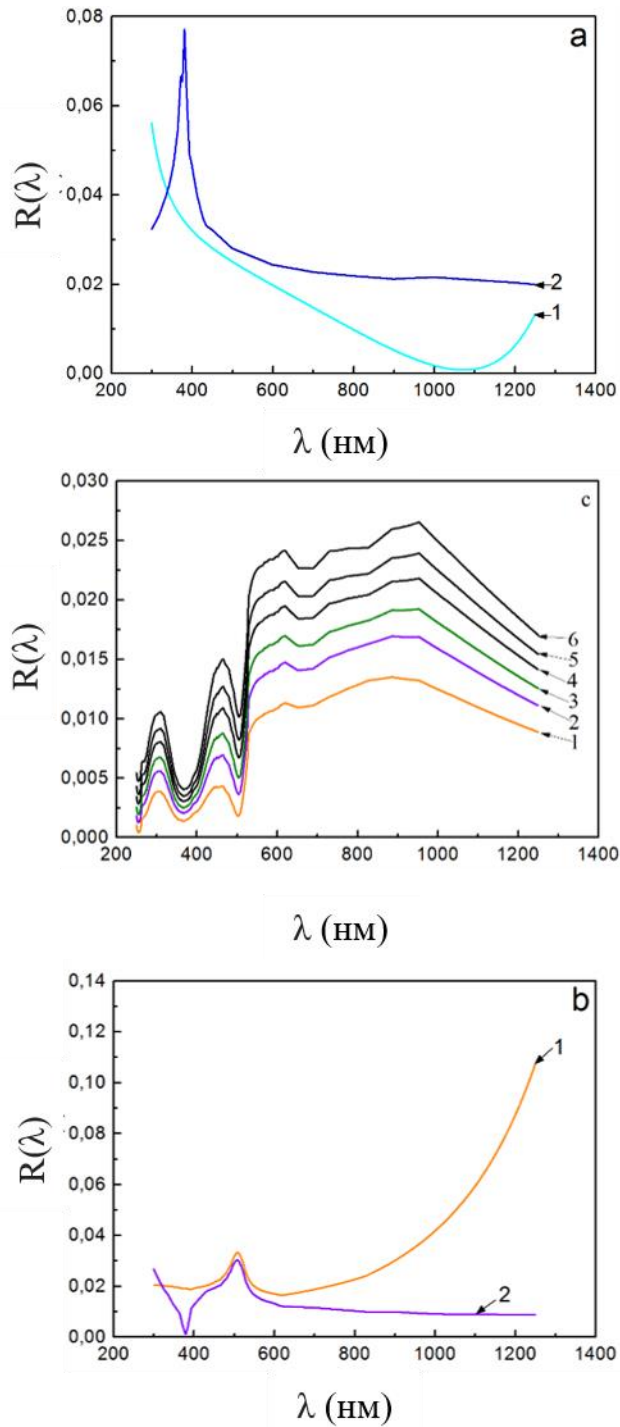


Рисунок 3.4 - Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання (R) від меж контактуючих шарів в СЕ: скло/ІТО - 1, скло/ ZnO – 2 (а), ІТО/ CdS - 1, ZnO/CdS - 2 (б), $CdS/Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$: $x = 0$ ($Cu_2ZnSnSe_4$) - 1; $x = 0,30$ - 2; $x = 0,48$ - 3; $x = 0,67$ - 4; $x = 0,82$ - 5; $x = 1$ (Cu_2ZnSnS_4) (б) (с)

Встановлено також, що значення коефіцієнту відбивання від межі віконного і поглинального шару ($\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) є найменшим при значенні складу твердого розчину $x = 0$, тобто для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари СЕ у випадку нехтування в них процесами поглинання може бути визначений з використанням співвідношення (2.5). Як відзначено у роботі [100] наведене співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах скла, ІТО (ZnO), (CdS), що цілком прийнято при малих коефіцієнтах відбиття на межах поділу матеріалів. Малі коефіцієнти відбиття дозволяють також ігнорувати інтерференційні ефекти в тонких плівках.

Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з конструкцією скло/ІТО (ZnO)/ $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ наведені на рис. 3.5. Встановлено, що незалежно від типу матеріалу фронтального прозорого електроду кращі оптичні характеристики мають СЕ з поглинальним шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а найгірші з шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. На вставці цього рисунка представлено порівняння характеристик приладів з поглинальним шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та з фронтальним контактом з різних матеріалів. Як видно з рисунку коефіцієнти пропускання СЕ слабо залежать від виду матеріалу верхнього струмопровідного контакту, але як показали подальші розрахунки все ж кращим матеріалом прозорого контакту є ZnO .

Для визначення оптимальної складу поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ нами для різних конструкцій СЕ був розрахований так званий коефіцієнт втрат оптичної енергії [21].

$$\Delta = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda). \quad (3.1)$$

Результати розрахунку цього коефіцієнту для кожного з розглянутих ФЕП представлені в таблиці 3.1.

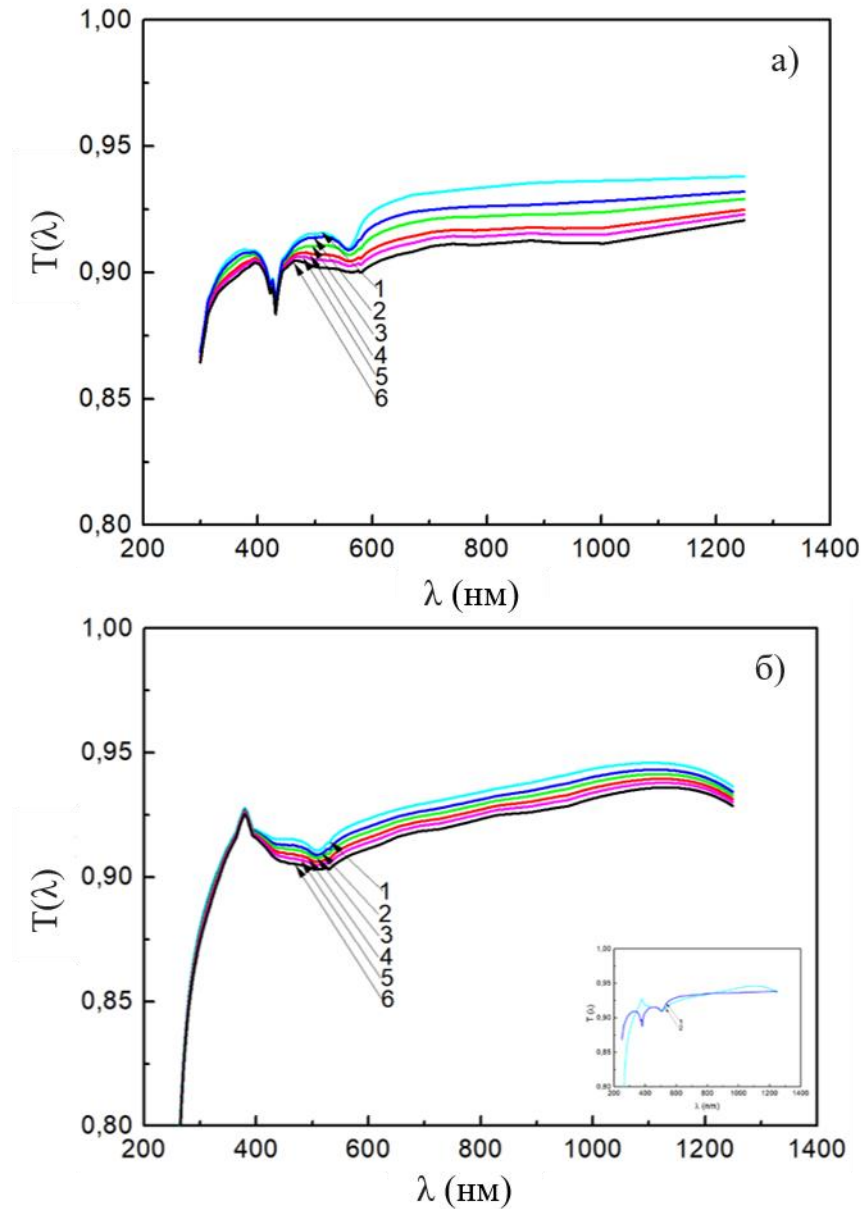


Рисунок 3.5 - Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ із структурою скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (а) та скло/ $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (б) при врахуванні відбиття світла від міжфазних границь. $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) - 1; $x = 0,30$ - 2; $x = 0,48$ - 3; $x = 0,67$ - 4; $x = 0,82$ - 5; $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) – 6. Вставка: порівняння коефіцієнтів пропускання СЕ з різними фронтальними електродами та конструкцією скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - 1, скло/ $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - 2

Таблиця 3.1 - Значення коефіцієнта втрат і поглинання світла для СЕ різної конструкції

№	Конструкція СЕ	Коефіцієнт втрат та пропускання світла	
		Коефіцієнт втрат (Δ), %	Коефіцієнт пропускання світла (Т), %
1	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSnSe ₄ ($x = 0$)	7,34	92,66
2	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,30$)	8,44	91,56
3	Скло/ZnO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,48$)	8,60	91,40
4	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,67$)	8,79	91,21
5	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,82$)	8,94	91,06
6	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSnS ₄ ($x = 1$)	9,13	90,87
7	Скло/ITO/CdS/Cu ₂ ZnSnSe ₄ ($x = 0$)	7,56	92,44
8	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,30$)	7,81	92,19
9	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,48$)	7,97	92,03
10	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,67$)	8,16	91,84
11	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,82$)	8,31	91,69
12	Скло/ITO/CdS/Cu ₂ ZnSnS ₄ ($x = 1$)	8,51	91,49

З таблиці 3.1 видно, що коефіцієнт втрат світла залежить від конструкції приладу та виду фронтального струмопровідного контакту і коливається в інтервалі значень від 7,34% до 9,13%. Найменші втрати спостерігаються для приладів зі складом поглинального шару $x = 0$ (Cu₂ZnSnSe) та конструкцією скло/ITO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, а найбільші для складу $x = 1$ (Cu₂ZnSnS) та конструкцією Скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSnS₄. Використання замість ІТО як

матеріалу фронтального контакту ZnO зменшує коефіцієнт втрат оптичної енергії на 0,22% для шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ і на 0,62% для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Для більш точного аналізу, крім відбиття, необхідно враховувати втрати на поглинання світла в допоміжних шарах SE. Коефіцієнт пропускання багат шарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання можна розрахувати, використовуючи вирази (2.6) - (2.7).

Залежності коефіцієнта пропускання світла від довжини хвилі для ФЕП з конструкцією скло/ZnO/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з урахуванням поглинання в допоміжних шарах при різних значеннях їх товщини наведено на рис.3.6. та на рис. 3.7. Отримані значення коефіцієнта оптичних втрат з врахуванням поглинання світла у допоміжних шарах пристрою для кожної з конструкцій SE представлені в таблиці 3.2.

Встановлено, що врахування втрат світла на поглинання в цих шарах навіть при їх найменшій товщині, що можна реалізувати технологічно ($d_{\text{CdS}} = 25$ нм, $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 100$ нм), зменшує коефіцієнт проходження світла до шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на (4,86–4,95)%, а до шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на (4,81–5,57) %.

Проведені розрахунки свідчать, що шар ZnO у всіх випадках є більш привабливим для створення фронтального контакту SE ніж шар ITO, хоча це і дає вигравш у коефіцієнті T , який не перевищує 0,08-0,09 у випадку $d_{\text{CdS}} = 25$ нм, $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 100$ нм та 0,17 у випадку $d_{\text{CdS}} = 100$ нм, $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 200$ нм. Зі збільшенням товщини фронтального контакту коефіцієнт пропускання допоміжних шарів SE погіршується, що є очевидним результатом. Той самий ефект викликає збільшення товщини віконного шару приладу. Аналіз отриманих результатів показує, що зі збільшенням товщини віконного шару CdS від $d = 25$ нм до $d = 100$ нм оптичні втрати в приладі зростають в середньому на (0.36-0.38)% як для конструкцій ФЕП із шарами ITO так і ZnO. Тому, для збільшення ККД SE допоміжні шари приладу повинні мати мінімальну технологічно досяжну товщину.

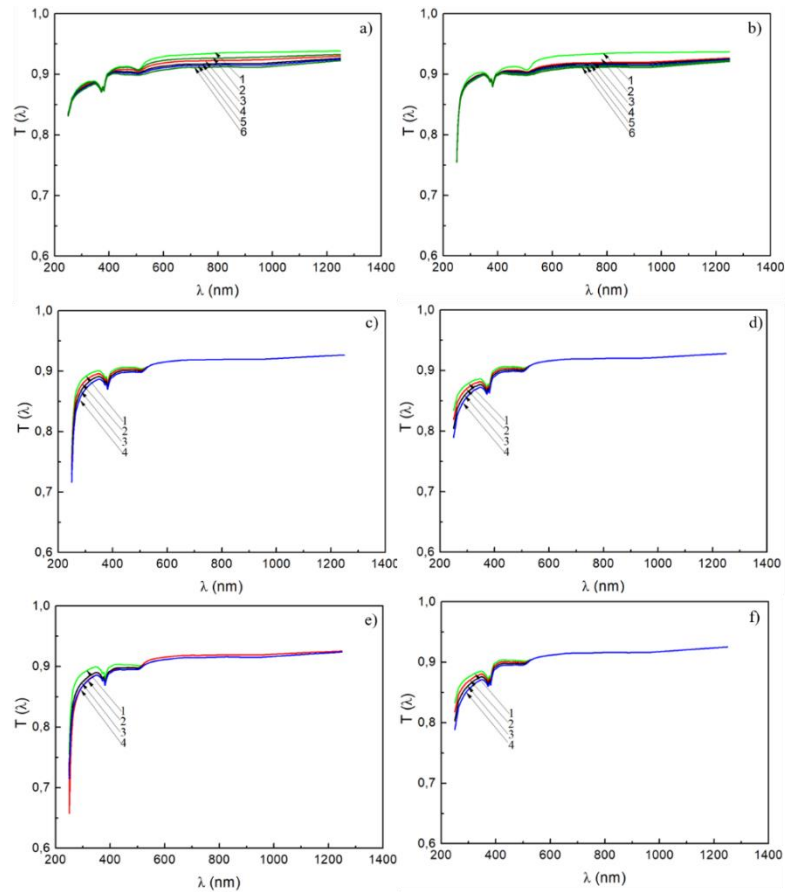


Рисунок 3.6 - Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з різною конструкцією та товщиною струмознімального і віконного шарів.

Скло/ITO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, $d_{ITO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм; $x = 0$ (Cu₂ZnSnSe₄) - 1; $x = 0,30$ - 2; $x = 0,48$ - 3; $x = 0,67$ - 4; $x = 0,82$ - 5; $x = 1$ (Cu₂ZnSnS₄) - 6 (a); скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, $d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм; $x = 0$ (Cu₂ZnSnSe₄) - 1; $x = 0,30$ - 2; $x = 0,48$ - 3; $x = 0,67$ - 4; $x = 0,82$ - 5; $x = 1$ (Cu₂ZnSnS₄) - 6 (b); скло/ITO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ ($x = 0,3$) $d_{ITO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм - 1; 50 нм - 2; 75 нм - 3; 100 нм - 4 (c); скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ ($x = 0,3$) $d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм - 1; 50 нм - 2; 75 нм - 3; 100 нм - 4 (d); скло/ITO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ ($x = 0,67$), $d_{ITO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм - 1; 50 нм - 2; 75 нм - 3; 100 нм - 4 (e); скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ ($x = 0,67$), $d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм - 1; 50 нм - 2; 75 нм - 3; 100 нм - 4 (f)

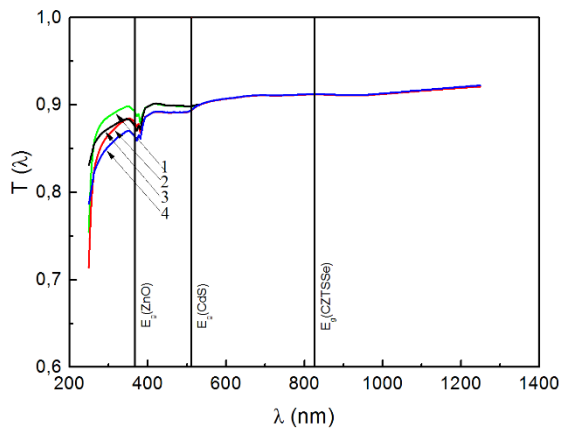
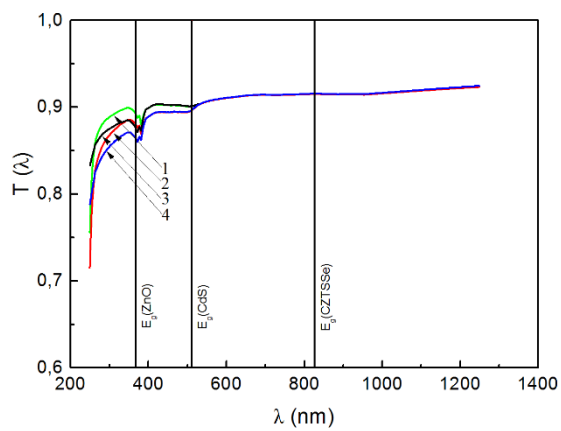
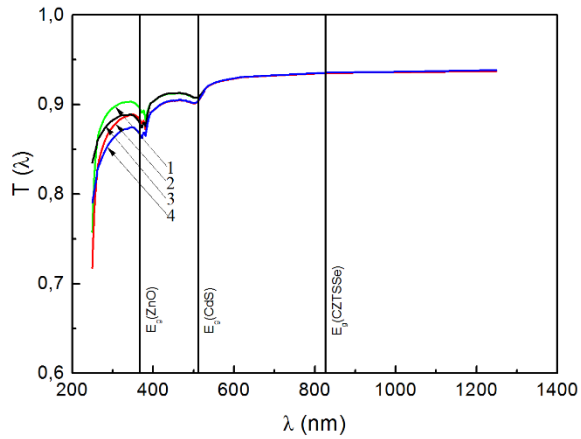


Рисунок 3.7 - Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з конструкцією: скло/ITO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, $d_{\text{ITO}} = 100$ нм, $d_{\text{CdS}} = 25$ нм – 1, $d_{\text{CdS}} = 100$ нм – 2; скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, $d_{\text{ZnO}} = 100$ нм, $d_{\text{CdS}} = 25$ нм – 3; $d_{\text{CdS}} = 100$ нм – 4 для складів $x = 0$ (а); $x = 0,67$ (b); $x = 1$ (c)

Таблиця 3.2. - Значення коефіцієнта втрат і поглинання світла для СЕ різної конструкції з врахуванням поглинання світла

№	Конструкція СЕ	Коефіцієнт втрат та пропускання світла з врахуванням поглинання							
		Коефіцієнт втрат (Δ), %				Коефіцієнт пропускання світла (T), %			
		$d_{ITO(ZnO)} / d_{CdS}$, нм				$d_{ITO(ZnO)} / d_{CdS}$, нм			
		100 / 25	200 / 25	100 / 100	200 / 100	100 / 25	200 / 25	100 / 100	200 / 100
1	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSnSe ₄ ($x = 0$)	2,29	12,41	12,67	12,79	87,71	87,58	87,33	87,21
2	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,30$)	13,33	13,46	13,71	13,84	86,67	86,54	86,29	86,16
3	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,48$)	13,49	13,61	13,87	13,99	86,51	86,39	86,13	86,01
4	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,67$)	13,67	13,79	14,05	14,17	86,33	86,21	85,95	85,83
5	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,82$)	13,81	13,94	14,19	14,31	86,19	86,06	85,81	85,69
6	Скло/ZnO/CdS/Cu ₂ ZnSnS ₄ ($x = 1$)	13,99	14,12	14,37	14,49	86,01	85,88	85,63	85,51
7	Скло/ITO/CdS/Cu ₂ ZnSnSe ₄ ($x = 0$)	12,37	12,58	12,75	12,96	87,63	87,42	87,25	87,04
8	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,30$)	13,42	13,63	13,80	14,00	86,58	86,37	86,20	86,00
9	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,48$)	13,57	13,78	13,95	14,16	86,43	86,22	86,05	85,84
10	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,67$)	13,75	13,96	14,13	14,33	86,25	86,04	85,87	85,67
11	Скло/ITO/CdS/ Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ ($x = 0,82$)	13,90	14,10	14,28	14,48	86,10	85,90	85,72	85,52
12	Скло/ITO/CdS/Cu ₂ ZnSnSe ₄ ($x = 1$)	14,08	14,29	14,46	14,66	85,92	85,71	85,54	85,34

Встановлено, що з врахуванням оптичних втрат енергії найоптимальнішу конструкцією з розглянутих має СЕ скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSnSe₄ при товщині струмознімального та віконного шарів $d_{ZnO} = 100$ нм; $d_{CdS} = 25$ нм.

3.2. Розрахунок ефективності сонячних елементах з поглинальним шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [21,31,35]

Після визначення оптичних втрат енергії в допоміжних шарах ФЕП, нами було досліджено їх вплив на максимально можливий ККД приладів з різною конструкцією. Для визначення ширини 33 твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним складом, ми використали дані робіт [1,2], про що було згадано раніше. Для кожного складу були розраховані максимально можливі ефективності без урахування оптичних втрат (таблиця 3.3, η) та з їх врахуванням (таблиця 3.3, $\eta_{\text{пр}}$). Розрахунки були проведені для приладів з найкращими оптичними характеристиками ($d_{\text{ZnO}} = 100$ нм; $d_{\text{CdS}} = 25$ нм) як для конструкцій з фронтальним провідним електродом з ZnO, так і з ІТО.

Як свідчить аналіз отриманих результатів, якщо використані данні роботи [1] про залежність E_g - x , максимальний ККД в умовах освітлення AM1,5G мають СЕ на основі твердого розчину складу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,67}\text{Se}_{0,33})_4$, як без врахування оптичних втрат ($\eta = 33,83\%$) так і з їх врахуванням ($\eta_{\text{пр}} = (29,18-29,21)\%$). При цьому використання як вікна ZnO все ж дає невеликий приріст ефективності ($\eta_{\text{пр}} = 29,21\%$) порівняно з приладом з шаром ІТО ($\eta_{\text{пр}} = 29,18\%$) (таблиця 3.3). У випадку використання даних роботи [2] максимальний ККД 33,80% мають СЕ з поглинальним шаром $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,82}\text{Se}_{0,18})_4$. Врахування оптичних втрат приводить до зниження цього коефіцієнту до 29,13% у випадку використання фронтального електроду з ZnO та 29,10% у випадку використання ІТО. В умовах освітлення AM1,5D оптимальним є склад твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,30}\text{Se}_{0,70})_4$ (за даними роботи [1]) та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,48}\text{Se}_{0,52})_4$ (за даними роботи [2]). При цьому ефективність таких СЕ з урахуванням оптичних втрат складає (28,88-28,91)% [1] та (28,88-28,90) % [2].

Таблиця 3.3 – Максимально можливий ККД СЕ без врахування та з врахуванням оптичних втрат енергії

x	Сполука	E_g , eV	η , %	T, ZnO	$\eta_{пр}$, %	T, ITO	$\eta_{пр}$, %
Склад твердого розчину визначено за даними роботи [1]							
Умова освітлення AM1,5G							
0	$Cu_2ZnSnSe_4$	0,96	31,29	87,71	27,44	87,63	27,42
0,30	$Cu_2ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})_4$	1,14	33,57	86,67	29,09	86,58	29,06
0,48	$Cu_2ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})_4$	1,24	33,18	86,51	28,70	86,43	28,68
0,67	$Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4$	1,34	33,76	86,33	29,14	86,26	29,12
0,82	$Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4$	1,42	33,17	86,19	28,59	86,10	28,56
1	Cu_2ZnSnS_4	1,50	32,13	86,01	27,64	85,92	27,61
Умова освітлення AM1,5D							
0	$Cu_2ZnSnSe_4$	0,96	31,41	87,71	27,55	87,63	27,52
0,30	$Cu_2ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})_4$	1,14	33,35	86,67	28,91	86,58	28,88
0,48	$Cu_2ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})_4$	1,24	32,75	86,51	28,33	86,43	28,31
0,67	$Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4$	1,34	33,16	86,33	28,62	86,26	28,60
0,82	$Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4$	1,42	32,44	86,19	27,96	86,10	27,93
1	Cu_2ZnSnS_4	1,50	31,24	86,01	26,87	85,92	26,84
Склад твердого розчину визначено за даними роботи [2]							
Умова освітлення AM1,5G							
0	$Cu_2ZnSnSe_4$	0,94	31,05	87,71	27,23	87,63	27,21
0,30	$Cu_2ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})_4$	1,06	32,09	86,67	27,82	86,58	27,79
0,48	$Cu_2ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})_4$	1,14	33,60	86,51	29,07	86,43	29,04
0,67	$Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4$	1,25	33,12	86,33	28,59	86,26	28,57
0,82	$Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4$	1,34	33,80	86,19	29,13	86,10	29,10
1	Cu_2ZnSnS_4	1,46	32,67	86,01	28,10	85,92	28,07
Умова освітлення AM1,5D							
0	$Cu_2ZnSnSe_4$	0,94	31,22	87,71	27,38	87,63	27,36
0,30	$Cu_2ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})_4$	1,06	32,00	86,67	27,73	86,58	27,70
0,48	$Cu_2ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})_4$	1,14	33,41	86,51	28,90	86,43	28,88
0,67	$Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4$	1,25	32,67	86,33	28,21	86,26	28,18
0,82	$Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4$	1,34	33,16	86,19	28,58	86,10	28,55
1	Cu_2ZnSnS_4	1,46	31,88	86,01	27,42	85,92	27,39

Висновки до розділу 3

1. В розділі шляхом моделювання визначені оптичні втрати у допоміжних шарах СЕ з конструкцією скло/ n -ІТО(ZnO)/ n - CdS/p - $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ /тильний контакт. Для моделювання використані значення складів твердого розчину, що складають $x = 0; 0,30; 0,48; 0,67; 0,82; 1$. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання світла до поглинальних шарів були розраховані з урахуванням відбиття світла від меж контактуючих матеріалів, а також його поглинання у допоміжних шарах СЕ. Моделювання процесів втрат оптичної енергії було проведено для товщини віконного шару d_{CdS} , що дорівнювала 25 нм, 50 нм, 75 нм та 100 нм, і товщини фронтального прозорого контакту $d_{\text{ІТО}(\text{ZnO})} = 100, 200$ нм.

2. Встановлено, що з врахуванням оптичних втрат енергії найоптимальнішу конструкцією з розглянутих має СЕ скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ при товщині струмознімального та віконного шарів $d_{\text{ZnO}} = 100$ нм; $d_{\text{CdS}} = 25$ нм. Врахування втрат світла на поглинання в допоміжних шарах приладів навіть при їх найменшій технологічній товщині, зменшує коефіцієнт проходження світла до шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на (4,86–4,95)%, а до шару $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на (4,81–5,57) %.

3. Проведені розрахунки свідчать, що шар ZnO у всіх випадках є дещо більш привабливим для виготовлення фронтального контакту приладу ніж шар ІТО. З врахуванням оптичних втрат та літературних даних визначено максимальний ККД СЕ в умовах освітлення AM1,5G та AM1,5D .

4. Отримані результати дозволили визначити склад сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ необхідний для досягнення максимального значення ефективності розглянутих СЕ з урахуванням оптичних втрат в приладах та оптимізувати їх конструкцію. Ці данні будуть використані для синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [30] та подальшого друку плівок твердого розчину [22].

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄

4.1. Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок NiO [24,38]

У цьому розділі наведено результати дослідження структурних характеристик наночастинок NiO, синтезованих методом золь-гелю, а також плівок, надрукованих з використанням чорнил, створених на основі суспензії синтезованих частинок. Оскільки наночастинки та плівки оксиду містили залишкові органічні домішки, нами був досліджений вплив відпалів на їх хімічний склад та деякі структурні характеристики. Для цього зразки відпалювалися в атмосфері протягом години за температур $T_a = 573, 623, 673, 723, 773, 823$ К.

Рисунок 4.1 демонструє електронно-мікроскопічні знімки поверхні відпалених плівок NiO, а також розподіл елементів за поверхнею зразка, відпаленого при температурі $T_a = 673$ К. Дослідження показали, що досліджені шари були наноструктурованими та містили атоми нікелю і кисню. Крім того, розподіл цих елементів за площею плівок був рівномірним (рис. 4.1 (г)).

Крім основних складових матеріалу - нікелю і кисню, методом EDAX в плівках також фіксується вуглець (рис. 4.2). У ряді випадків, оскільки нанесені шари були тонкими, на спектрах спостерігаються піки від елементів Ca, Na, Si, що належать скляній підкладці (рис. 4.2). Для подальшого аналізу стехіометрії плівок NiO піки цих елементів не враховувалися. Окрім атомного вмісту складових елементів для шарів NiO розраховувалися відношення концентрацій нікелю і кисню $\gamma_1 = C_O/C_{Ni}$, $\gamma_2 = C_{Ni}/C_O$, які визначають відхилення складу матеріалу від стехіометричного.

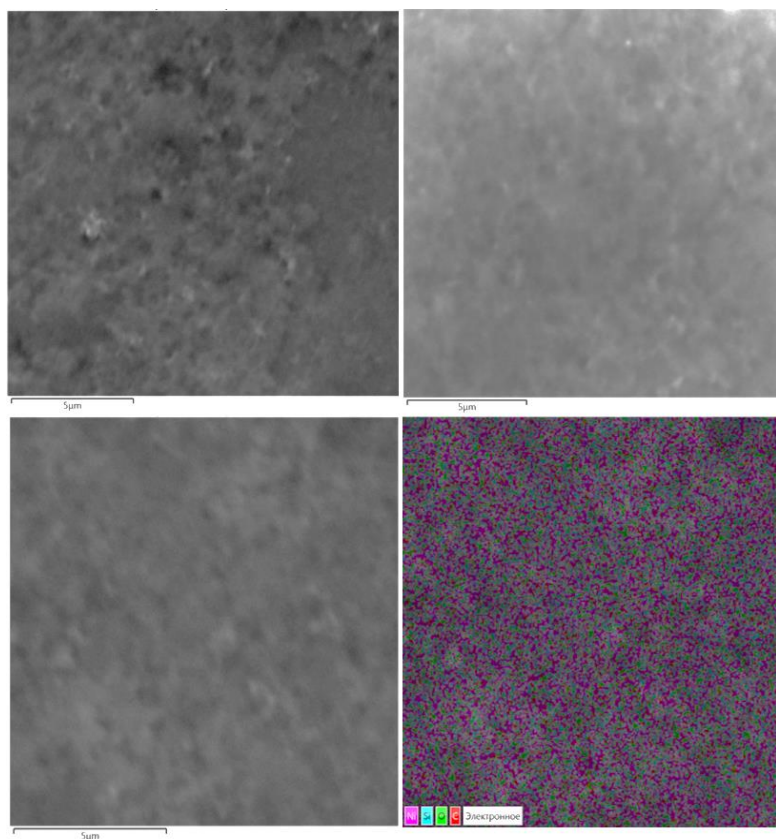


Рисунок 4.1 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок NiO відпалених при різній температурі T_a , К: 573 (а), 623 (б), 673 (в) та розподіл елементів за поверхнею зразка відпаленого при 673 К (г)

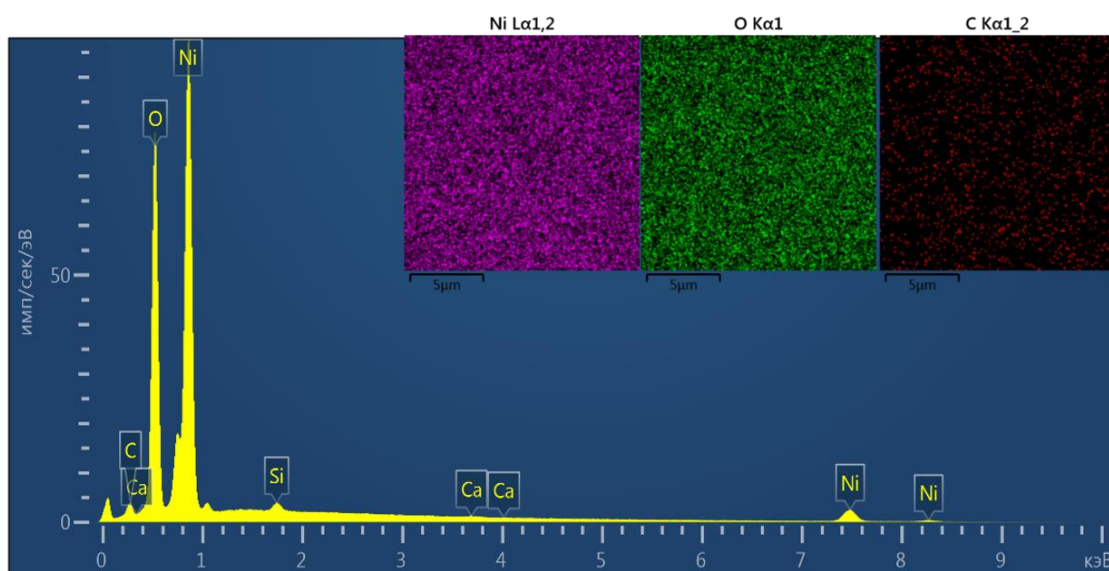


Рисунок 4.2 – Хімічний склад плівки NiO, відпаленої при температурі T_a , К: 573 (а). На вставці карти розподілу елементів Ni (а), O (б), C (с) за поверхнею зразка

Результати визначення хімічного складу плівок в залежності від температури відпалу наведені на рис. 4.3. Встановлено, що при збільшенні температури відпалу концентрація кисню в плівках стрімко зростає з $C_O = 52,28$ ат.% ($T_a = 573$ К) до $C_O = 72,67$ ат.% ($T_a = 673$ К), однак при $T_a = 723$ К, вони вже містять деякий надлишок нікелю ($C_O = 49,33$). При подальшому збільшенні температури відпалу ($T_a > 723$ К) 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 $T_a = 723$ К ($\gamma = C_O/C_{Ni} = 0,97$). Таким чином, в плівках, за виключенням зразка відпаленого при 723 К, спостерігався суттєвий надлишок кисню над нікелем. Згідно з літературними даними [119,120] це приводить до виникнення в матеріалі вакансій за підґраткою Ni.

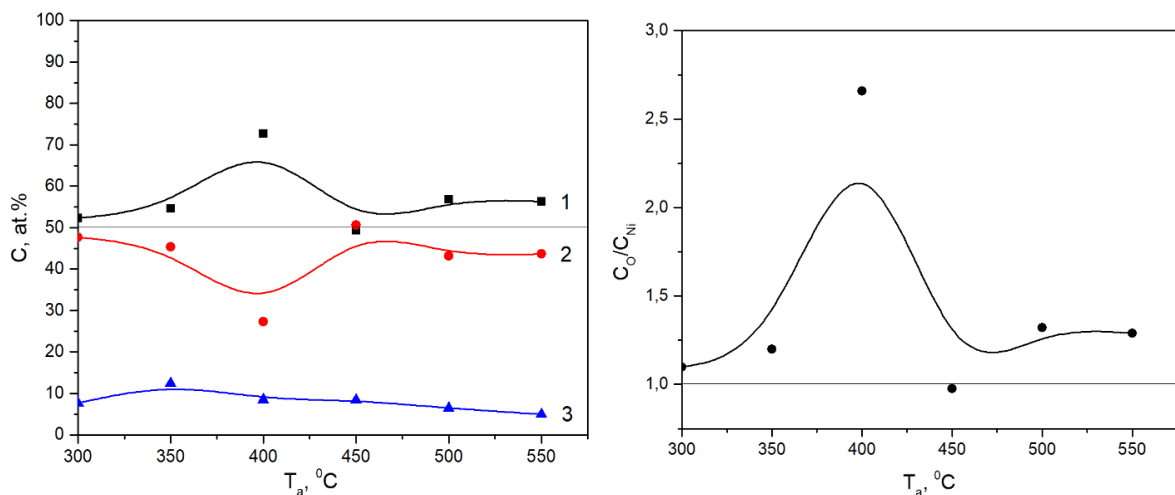


Рисунок 4.3 – Залежність хімічного складу плівок NiO від температури відпалу: атомні концентрації C_O (1), C_{Ni} (2), C_C (3) (а), відношення C_O/C_{Ni} (б)

Хімічний склад нанесених і відпалених за температури $T_a > 723$ К плівок, добре корелює з даними роботи [121], 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 ($T_a < 723$ К) автори пов'язують з тим, що при зародженні вони мають двофазну структуру і містять як оксид так і гідроксид нікелю (NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$), однак при відпалі β -фаза $\text{Ni}(\text{OH})_2$ переходить у фазу NiO . Подібний перехід вивчено у роботі [122], де встановлено, що $\text{Ni}(\text{OH})_2$ повністю перетворюється в NiO при нагріванні до 823 К протягом 2 годин. Оскільки для виготовлення наших плівок використано гідроксид нікелю, скоріш за все, шари відпалені при низьких температурах також містили деяку кількість $\text{Ni}(\text{OH})_2$, яка, однак, була меншою чутливості рентгенівського методу (<3-5% за масою [123]).

В результаті дослідження хімічного складу вивчених шарів було встановлено, що всі плівки містять вуглець. Скоріш за все, він утворився в результаті розкладання органіки, яка використовувалася при синтезі наночастинок та створенні чорнил. З'ясовано, що зі збільшенням температури відпалу концентрація С у тонких шарах зменшується. Наприклад, у плівках, відпалених при 623 К, вміст вуглецю складав $C_C = 12,46$ ат.%, а після відпалу за температури 823 К - тільки 4,98 ат.%. Однак, результати дослідження свідчать про те, що нам не вдалося повністю випалити весь вуглець, який потрапив у плівки з органіки. Тому в майбутніх роботах потрібно збільшувати час відпалу, щоб досягти повного видалення вуглецю зі зразків.

При відпалюванні плівок оксиду нікеля на скляних підкладках адгезія між ними різко погіршувалася. Очевидно, це пов'язано з виникненням великих термічних макронапружень у системі, оскільки коефіцієнти лінійного розширення скла та NiO ($\alpha_{\text{NiO}} = 13,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{скло}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$,) значно різняться [124, 125]. Отже, для нанесення плівок з хорошою адгезією необхідно вибирати підкладки з лінійним коефіцієнтом розширення, що близький до оксиду нікелю.

На рис. 4.4 представлені дифрактограми від наночастинок і плівок NiO, відпалених при різних температурах. На дифрактограмах від досліджених зразків спостерігалися відбиття на кутах $(37,05-37,35)^\circ$, $(42,8-43,4)^\circ$, $(62,45-63,1)^\circ$, $(75,1-75,45)^\circ$, $(78,9-79,55)^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (111), (200), (220), (311) та (222) кубічної фази NiO. При цьому домінуючим 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.

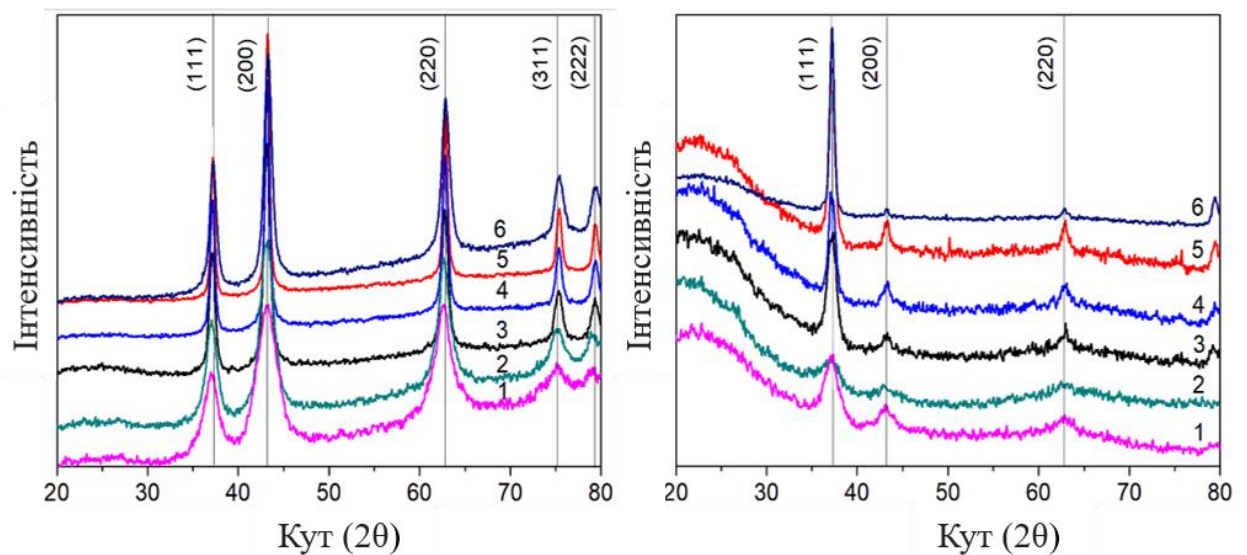


Рисунок 4.4 – Дифрактограми від наночастинок (а) та плівок (б) NiO відпалених при різній температурі T_a К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 723 (4), 773 (5) 823 (6)

Розрахунки полюсної густини $P_{(hkl)}$ за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках NiO слабо виражену текстуру росту [111] (рис. 4.5 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.

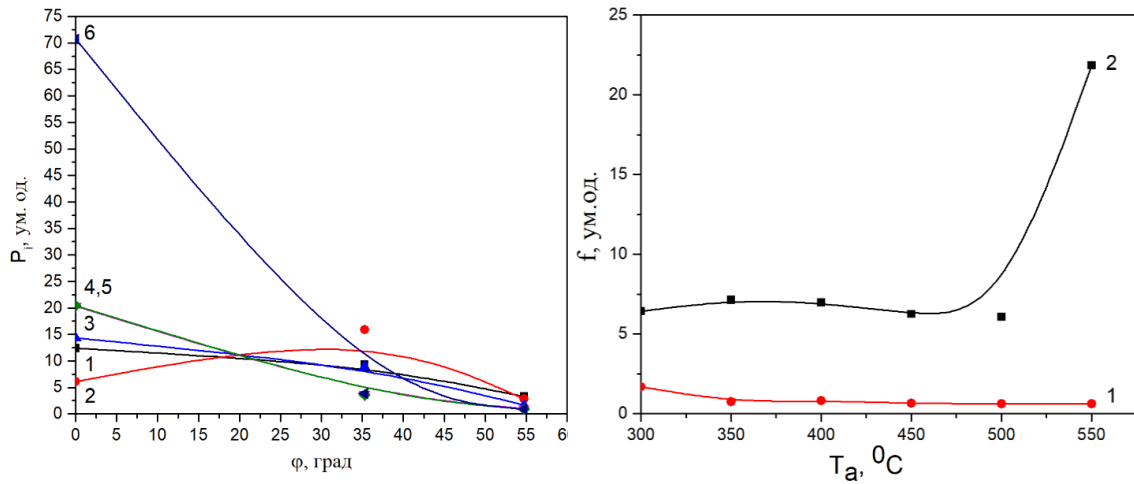


Рисунок 4.5 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини плівок NiO T_a , К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 723 (4), 773 (5) 823 (6) (а) та залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу наночастинок (1) та плівок (2)

Однак, у плівці відпаленій при температурі $T_a = 823$ К 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. 4.6 та в таблиці 4.1 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. 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 $T_a = (673-723)$ К період ґратки матеріалу для всіх зразків у подальшому монотонно зростав під час збільшення температури відпалу.

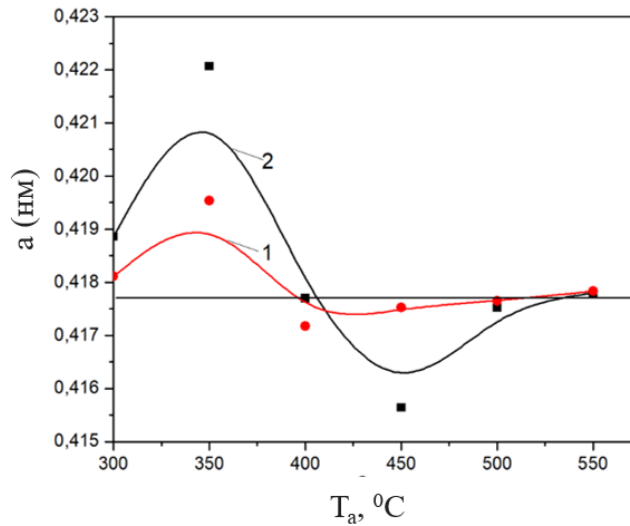


Рисунок 4.6 – Залежність сталої ґратки a наночастинок (1) та плівок NiO (2), визначеної за методом Нельсона – Рілі, від температури відпалу.

Горизонтальна лінія – довідникові дані [126].

Встановлено, що найбільш близький до стехіометричного періоду ґратки мали наночастинок відпалені при температурі $T_a = 723$ К, та плівки відпалені при температурі $T_a = 823$ К.

Нами також визначався об'єм елементарної комірки оксиду нікелю (таблиця 4.1). Виявилося, 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 $(71,80 - 75,19) \cdot 10^{-3}$ нм³. Тенденції зміни об'єму елементарної комірки зі зміною температури відпалу були аналогічними залежності $a - T_a$.

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 малокуткові границі областей когерентного розсіювання (ОКР) та приводять до виникнення мікродеформації у зразках, можуть виступати як пастки чи глибокі рекомбінаційні центри для носіїв заряду, визначаючи електрофізичні характеристики матеріалу, зокрема час життя зарядносіїв [127].

Таблиця 4.1 – Структурні і субструктурні характеристики наночастинок та плівок NiO визначені з використанням співвідношень (1)

T_a , К	a , нм	$V_{unit} \times 10^3$, нм ³	L , нм			$\varepsilon 10^3$		
			(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
Наночастинки								
573	0,41811	73,09	5,6	4,6	5,5	6,44	7,86	6,63
623	0,41954	73,84	7,2	5,4	6,9	5,04	6,67	5,23
673	0,41717	72,60	11,0	9,6	9,8	3,29	3,78	3,70
723	0,41752	72,78	11,7	11,2	11,2	3,11	3,24	3,24
773	0,41765	72,85	14,6	14,6	14,3	2,47	2,47	2,54
823	0,41783	72,95	18,2	18,1	17,3	1,98	2,00	2,09
Плівки NiO								
573	0,41886	73,49	6,6	7,8	6,0	5,49	4,66	6,01
623	0,42207	75,19	5,6	7,7	4,9	6,44	4,16	7,33
673	0,41770	72,88	8,2	10,6	12,0	4,41	3,42	3,01
723	0,41564	71,80	11,0	13,2	8,4	3,30	2,74	4,32
773	0,41752	72,78	11,6	12,7	13,6	3,12	2,45	2,66
823	0,41780	72,93	17,1	21,9	16,0	2,11	1,65	2,25
JCPDS	$a = 0,41771$ нм, $V_{unit} = 72,88 \cdot 10^{-3}$, нм ³							

Дослідження субструктурних характеристик наночастинок і плівок NiO є актуальною задачею, оскільки вони визначаються фізико-хімічними умовами їх синтезу, нанесення і відпалу. Оптимізація вказаних характеристик може бути досягнута шляхом вибору технологічних параметрів, при яких концентрація дефектів в зразках буде мінімальною. Таке дослідження необхідне для подальшого розвитку технології виготовлення наноматеріалів на основі оксиду нікелю з високою структурною якістю та стабільністю характеристик.

Для визначення розміру ОКР та рівня мікродеформацій у зразках ми використали рентгенівський метод. Відомо, що на фізичне уширення рентгенівських ліній, крім інструментальних ефектів, впливають малі розміри ОКР (L) та присутність мікродеформацій ($\varepsilon = \Delta d/d$) і дефектів пакування кристалічної ґратки матеріалу. Зазвичай, у дослідженнях припускається, що фізичне уширення дифракційних піків повністю обумовлене або дисперсністю ОКР або присутністю у зразках мікродеформацій, тоді для визначення L та ε використовують співвідношення запропоновані Шеррером та Стоксом [128]. Розділення внесків від дисперсності ОКР β_L та мікродеформацій β_ε звичайно проводиться графічним методом Вільямсона-Холла, оскільки вони по різному залежать від кута дифракції, або шляхом подання рентгенівської лінії згорткою трьох функцій Гауса і Коші [128]. Для визначення субструктурних характеристик наночастинок та плівок NiO ми використали обидва ці підходи. При цьому для розрахунку L та ε нами взяті відбиття від двох паралельних кристалографічних площин (111) та (222). Нажаль, для плівок, що відпалювалися при низьких температурах T_a , відбиття від кристалографічних площин (222) не спостерігалися, тому метод Вільямсона-Холла не міг бути використаний. Як результат, розрахунок характеристик субструктури зразків проводився за допомогою співвідношень Шеррера-Стокса. Для визначення форми ОКР розрахунки проводилися за відбиваннями від декількох кристалографічних площин ((111), (200) та (220)), оскільки при цьому визначаються L в напрямках перпендикулярних цим площинам.

Результати розрахунків L і ε в наночастинок та плівках NiO з використанням різних методів систематизовані у таблиці 4.2, та на рис. 4.8.

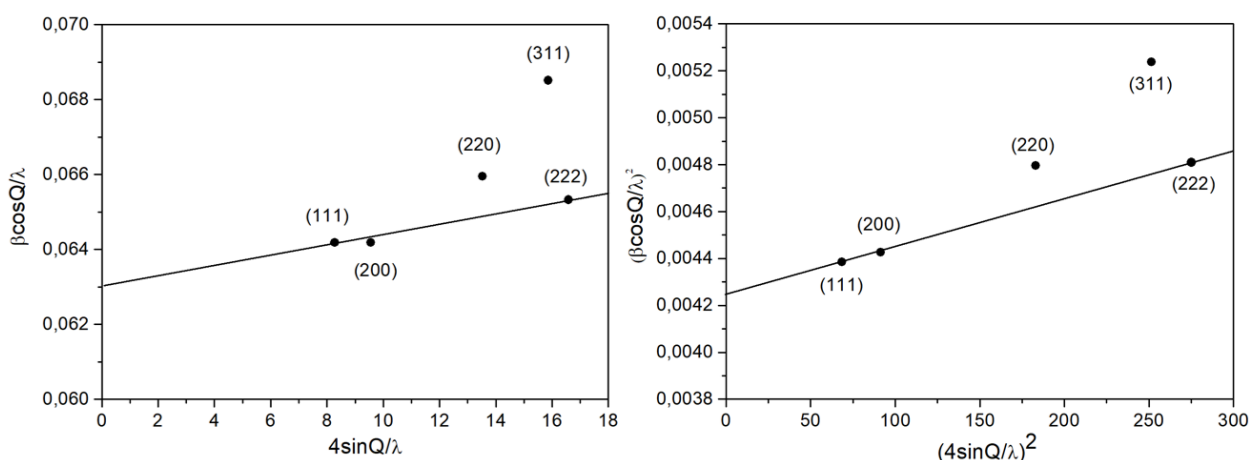


Рисунок 4.7 – Графіки Холла побудовані за дифрактограмою від наночастинок, відпалених при $T_a = 773$ К. Апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б)

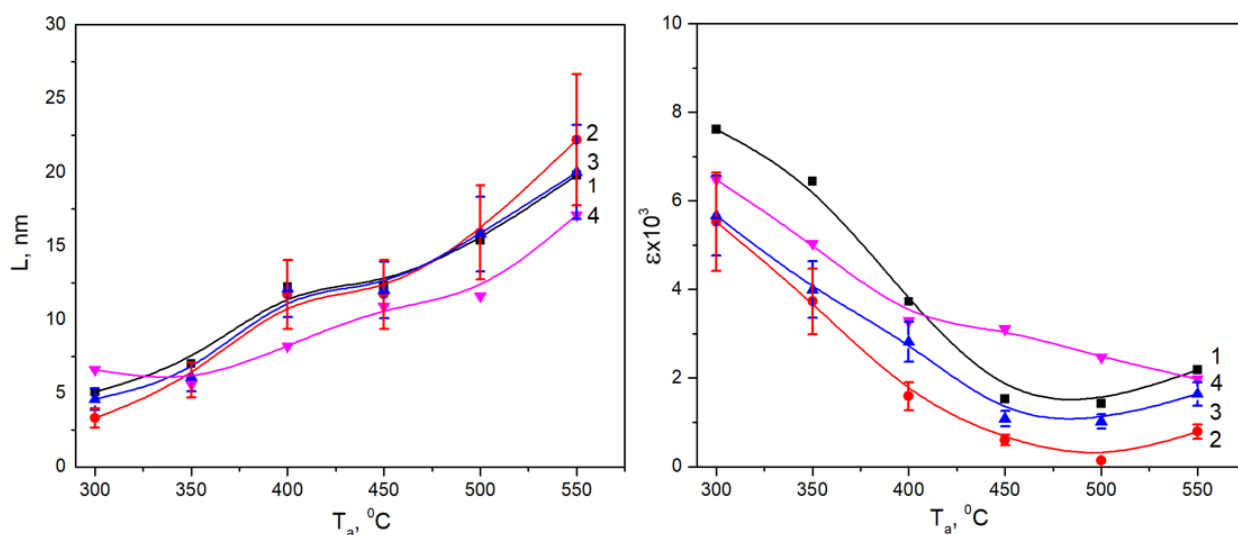


Рисунок 4.8 – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР L (а) і рівень мікрореформацій ε (б) наночастинок NiO відпалених при різній температурі T_a , К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 723 (4), 773 (5) 823 (6) (а)

Таблиця 4.2 – Субструктурні особливості плівок NiO, отримані з використанням різних апроксимацій форми рентгенівської лінії

T_s , К	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
Наночастинки							
573	(111)-(222)	5,1	3,3	4,6	7,62	5,53	6,67
623	(111)-(222)	7,0	5,9	6,1	6,44	3,73	4,00
673	(111)-(222)	12,2	11,7	12,1	3,73	1,59	2,82
723	(111)-(222)	12,3	11,7	12,0	1,53	0,60	1,08
773	(111)-(222)	15,4	15,9	15,8	1,43	0,14	1,02
823	(111)-(222)	19,8	22,2	20,0	2,19	0,79	1,64
Плівки							
573	(111)-(222)	-	-	-	-	-	-
623	(111)-(222)	-	-	-	-	-	-
673	(111)-(222)	-	-	-	-	-	-
723	(111)-(222)	10,2	7,5	9,6	5,38	3,77	4,32
773	(111)-(222)	11,5	10,5	11,3	3,05	1,75	2,03
823	(111)-(222)	18,7	17,9	18,6	2,31	0,85	1,73

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 [128] лежать між значеннями знайденими методом Гауса та Коші. Оскільки, згідно з [129], 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 (табл. 4.2), 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 $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (573 K) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (773 K). При подальшому збільшенні T_a до 550 °C рівень мікродеформацій у нанокристалах дещо зростає до $1,64 \cdot 10^{-3}$ (773 K). 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 (723 K) до $L \sim 18,6$ нм (823 K), а рівень мікродеформацій зменшується від $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (573 K) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (773 K). 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 формування чорнил для друку тонких шарів (їх центрифугуванням). Одночасно рівень мікродеформацій у плівках був у 2 (773 K) – 4 (732 K) рази більшим ніж у наночастинках, однак для зразків відпалених при температурі 823 K ці значення майже не відрізнялися.

Знайдені нами значення розмірів ОКР у наночастинках і плівках оксиду добре корелюють зі значеннями, розрахованими методом Вілліамсона-Холла авторами [130] у наноструктурованих зразках NiO, одержаних двухстадійним синтезом. Після відпалювання на повітрі протягом одного часу їх матеріал мав наступні розміри ОКР: $L = 9,2$ нм ($T_a = 623$ К), $L = 14,5$ нм ($T_a = 723$ К), $L = 17,1$ нм ($T_a = 773$ К). В той же час, рівень визначених мікродеформацій у цих зразках був на порядок нижчим ніж у нас: $\varepsilon = 7,0 \cdot 10^{-4}$ ($T_a = 623$ К), $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ($T_a = 723$ К), $\varepsilon = 3,1 \cdot 10^{-4}$ ($T_a = 773$ К).

За визначеними значеннями мікродеформацій, з використанням добре відомого виразу $\sigma = E\varepsilon$, нами був розрахований рівень мікронапружень у досліджених зразках (таблиця 4.3). 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, які 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, та в їх об'ємі, проведені з використанням виразів наведених у методиці, представлені у таблиці 4.3. Для цього використані значення L та ε у напрямі [111] знайдені методом потрійної згортки, як найбільш точні. Встановлено, що досліджені зразки характеризуються досить високою концентрацією

Таблиця 4.3 – Субструктурні характеристики та концентрація дислокацій в наночастинках та плівках NiO. Величини L і ε отримані з використанням методу потрійної згортки

T_a , K	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	$\sigma \cdot 10^{-6}$, Па	$\rho_L \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻² співвідн. (2.16)	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻² співвідн. (2.17)	$(\rho_L + \rho_\varepsilon) \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻²	$\rho_{eL2} \cdot 10^{-16}$, лін/м ⁻² співвідн. (2.18)
Наночастинки							
573	4,6	6,27	1,89	14,20	1,22	15,41	5,21
623	6,1	4,00	1,13	8,06	0,44	8,50	2,35
673	12,1	2,82	0,80	2,05	0,22	2,27	0,84
723	12,0	1,08	0,31	2,08	0,03	2,12	0,32
773	15,8	1,02	0,29	1,20	0,03	1,23	0,23
823	20,0	1,64	0,46	0,75	0,07	0,82	0,29
Плівки							
573	-	-	-	-	-	-	-
623	-	-	-	-	-	-	-
673	-	-	-	-	-	-	-
723	9,6	4,32	1,22	3,26	0,51	3,77	1,62
773	11,3	2,03	0,57	2,35	0,11	2,46	6,45
823	18,6	1,73	0,49	0,87	0,08	0,95	3,34

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 (573 К) до $0,75 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (823 К), аналогічно веде себе концентрація дислокацій в середині ОКР зменшуючись від $1,22 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (573 К) до $0,07 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (823 К). Особливо швидке зменшення ρ_L відбувається при температурі відпалу вищій 673 К. При одній і тій же температурі відпалу концентрація дислокацій обох видів була вища у плівках порівняно з наночастинками.

Розрахунки повної концентрації дислокації в зразках за співвідношенням (2.18) дають результати проміжні між даними отриманими з використанням виразів (2.16) і (2.17), але загальна тенденція зменшення кількості ρ при збільшенні T_a при цьому зберігається.

4.2. Морфологія, структура, субструктура наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням тіосечовини і селеносечовини як джерела S і Se [22,23,25,27,28,29,30,31,36,39,40]

У наш час, як поглинальні шари SE третього покоління все більш часто пропонується використовувати багатокомпонентні сполуки, такі як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та їх твердий розчин $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [48]. Ці матеріали не містять рідкісних та екологічно небезпечних компонентів, що відрізняє їх від інших напівпровідників, які застосовуються з цією метою. Елементи, які входять до складу кестеритних сполук, широко поширені в земній корі, а вартість їх виробництва невисока в порівнянні з іншими матеріалами [52]. Крім того, регулюючи концентрацію сірки та селену в твердому розчині $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, можна контролювати ширину ЗЗ матеріалу від $E_g = 1,0$ eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) до $E_g = 1,5$ eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), що дає

можливість налаштувати її на максимум теоретичної ефективності ФЕП Шоклі-Квайссера.

Одна з причин низької ефективності СЕ, що базуються на шарах $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, полягає у вузькому діапазоні гомогенності цієї сполуки. Це призводить до низької структурної якості кристалів і плівок та викликає утворення значної кількості дефектів і вторинних фаз у зразках. Ефективна стратегія одержання плівок з контрольованою кристалічною якістю та мінімальним вмістом вторинних фаз передбачає їх нанесення у декілька стадій: хімічний поліольно-колоїдний синтез наночастинок, формування чорнил на основі їх суспензій, нанесенням чорнил на підкладки за допомогою невакуумних методів, таких як спрей-метод, 2D або 3D друк, і, нарешті, термічний відпал отриманих зразків. Як результат, фазовий склад, структурні характеристики плівок, їх параметри ґратки та розмір ОКР, які впливають на функціональні характеристики ФЕП на основі таких шарів, залежать від умов синтезу наночастинок, фізико-технологічних умов осадження плівок та їх післяростової обробки. Результати оптимізації процесу синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з використанням тіосечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ або селеномочивини $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ як джерел S та Se (метод 1) та дослідження морфологічних та структурних характеристик тонких шарів в залежності від часу синтезу наведені в цьому підрозділі.

Електронно-мікроскопічні знімки від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих при різному часі росту, одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.9. Встановлено, що, зі збільшенням часу росту нанокристалів, їх розмір збільшувався від $12,0 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $17,3 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 60$ хв). Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні та іншої форми.

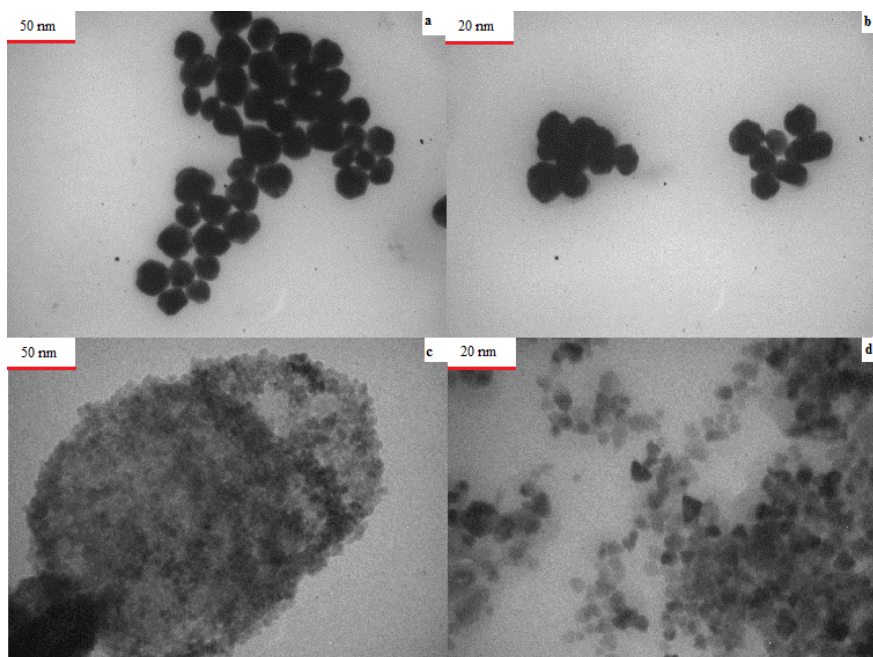


Рисунок 4.9 - Електронно-мікроскопічні знімки одержаних конгломератів наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

На рис. 4.10 наведені дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих при часі, що змінювався від 0 до 60 хвилин. На кривих від $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ можна побачити, що домінують за інтенсивністю є лінія на кутах $(28,60-28,85)^\circ$, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Також спостерігаються піки на кутах $(47,60-47,85)^\circ$, $(56,35-56,60)^\circ$, $(76,60-77,15)^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин сполуки (220), (312) та (332).

Відповідно на дифрактограмах від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ спостерігаються піки на кутах $(27,25-27,30)^\circ$, $(45,30-45,35)^\circ$, $(53,60-53,65)^\circ$, $(65,85-66,40)^\circ$, $(72,65-72,75)^\circ$, що відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази. Піки від сторонніх фаз на дифрактограмах не спостерігалися, що свідчить про те, що в матеріалі їх концентрація не перевищувала виявної здатності рентгенівського методу (3-5 % за масою).

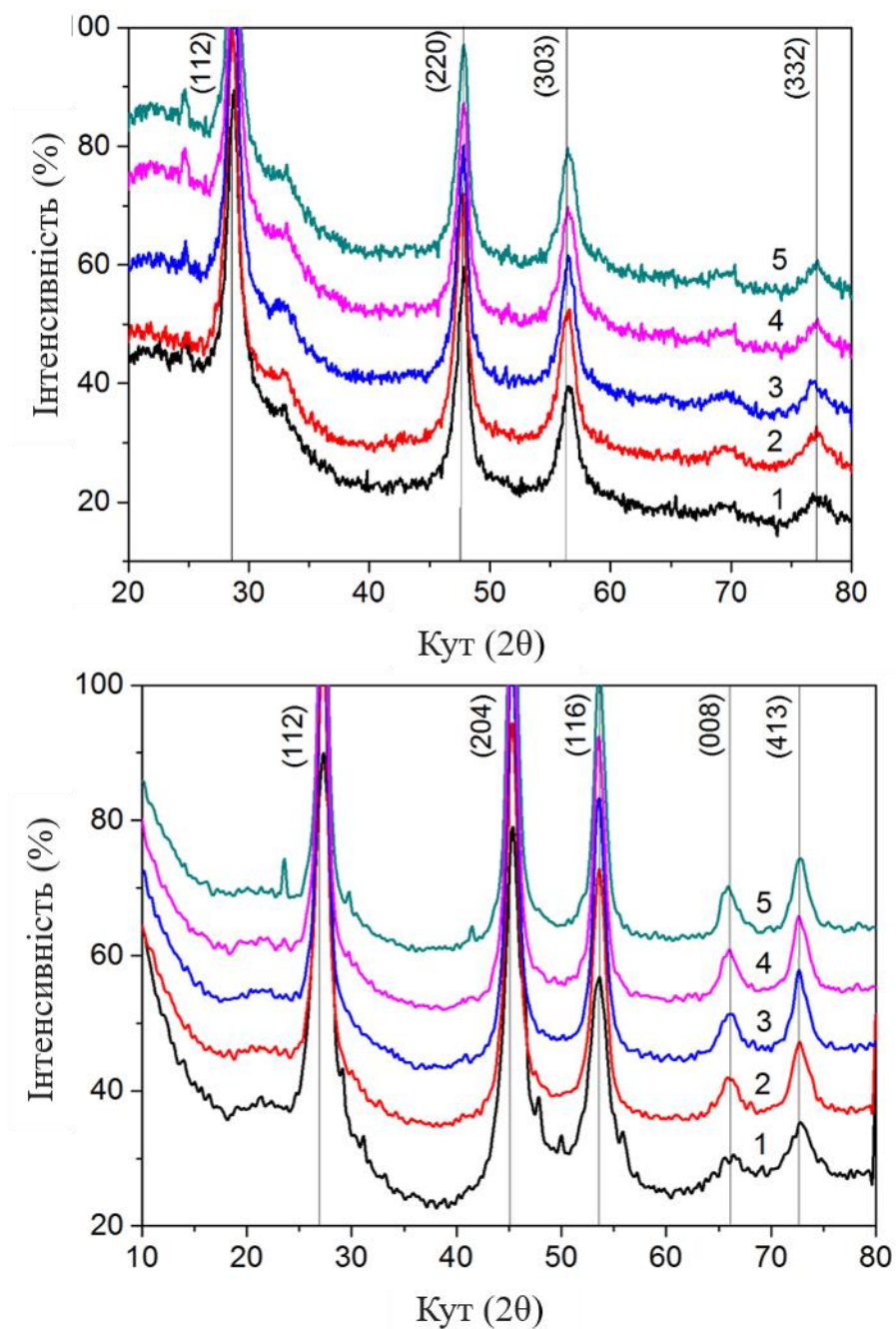


Рисунок 4.10 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а) та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б) синтезованих з використанням тіосечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ і селеносечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ при температурі 513 К та часі τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

В той же час слід відзначити, що згідно з літературними даними відбивання від деяких фаз, що можуть бути присутніми в матеріалі співпадають з відбиваннями від основної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) [23], тому потрібні подальші дослідження наночастинок з використанням методу раманівської спектроскопії.

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

Для встановлення впливу часу росту на особливості структури наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) визначалися значення сталої кристалічної ґратки матеріалів (a , c , c/a , $V_{\text{грам.}}$), розміри областей когерентного розсіювання (L) та рівень мікродеформацій (ε). Відповідні значення розрахованих фізичних величин наведені у таблиці 4.4, там же наведені значення сталих кристалічної ґратки вивчених сполук взяті з довідника.

Результати визначення розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε в наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержані за фізичним уширенням дифракційного піку (112), наведені на рис. 4.11. Встановлено, що зі збільшенням часу синтезу розмір ОКР частинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ збільшується від 8,0 нм ($\tau = 0$) до 8,7 нм ($\tau = 60$ хв), подібне збільшення L від 4,7 нм до 9,5 нм спостерігається і у випадку наночастинок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Таблиця 4.4 - Структурні та субструктурні характеристики синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

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

Слід відзначити, що розмір ОКР практично співпадає з розміром наночастинок кестеритів визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії (рис. 4.10). Це свідчить про те, що ці частинки, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу в частинках обох чотирикомпонентних сполук зменшується рівень мікродеформацій від $4,8 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,4 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та від $8,2 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,1 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

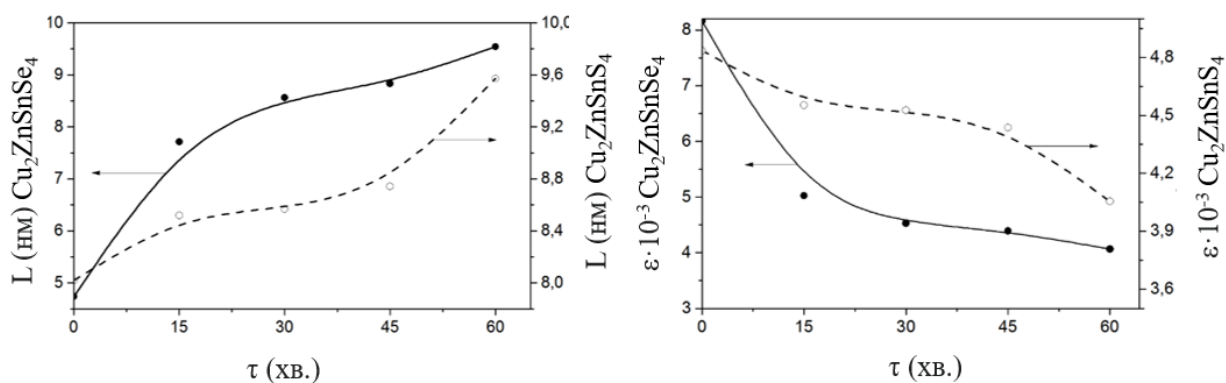


Рисунок 4.11 - Залежності розмірів ОКР L та рівня мікродеформацій ε від часу синтезу наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б)

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

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ наведені в таблиці 4.4. Аналіз цих результатів показує, що значення сталих ґратки сполук змінюються у інтервалі $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,53568-0,54026)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,04429-1,07039)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$; $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,11545-1,12134)$ нм, $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,56624-0,56726)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$. Значення a , c розраховані як для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ так і для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ виявилися меншими за довідникові, характерні

для масивного матеріалу (таблиця 4.1.). Виявлено, що період ґратки найближчий до монокристалічних матеріалів стехіометричного складу мають наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ синтезовані при часі $\tau = 60$ хв. та частинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержані при часі синтезу $\tau = (30-45)$ хв. Аналогічні тенденції спостерігаються для відношення сталих кристалічної ґратки сполук $c/2a$.

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

Відомо, що відношення інтенсивності деяких дифракційних піків від кристалографічних площин таких фаз як кестерит і станіт є різним. Так згідно [131] відношення $n = I_{(112)}/I_{(204)}$ для фази кестерит складає $n = 2,5$, в той час як для фази станіт це відношення порядку 4. Відповідне відношення інтенсивності для піків фаз (112), (312) дорівнює 4 та 9. Таким чином, визначивши відповідні відношення, ми можемо встановити вид домінуючої фази у матеріалі. Для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ розраховані значення відношення інтенсивності для площин (112) та (204) склали (1,31-1,21), для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та площин (112) та (312) - (1,68-1,78). Ці величини є близькими до одержаних для нелегованих плівок чотирикомпонентних сполук із кестеритною фазою [131]. Таким чином, досліджені наночастинки, скоріше за все, мають структуру кестериту. Цей висновок також підтверджується розрахунком відношення сталих кристалічної ґратки матеріалу $c/2a$: для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ воно склало $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$; для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$. Таке відношення близьке до одиниці є характерним для кестеритної фази [132]. Таким чином, аналіз отриманих дифрактограм свідчить, що в результаті синтезу нами одержані однофазні (з точністю методу) наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кестериту.

Для формування чорнил синтезовані та відмиті наночастинки розчиняли в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон, створюючи колоїдний розчин. Зміна співвідношення компонентів в розчині дозволяла одержувати чорнила необхідної густини. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

4.3. Порівняння характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням різних джерел S і Se [22]

У попередньому розділі викладені результати дослідження однофазних наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням тіосечовини і селеносечовини, як джерела халькогенів. Ці складові є найбільш дорогими при синтезі чотирикомпонентних сполук. В той же час, для використання в геліоенергетиці потрібно створити широкомасштабне дешеве виробництво кистеритних сполук безпечно для навколишнього середовища. Тому виникає завдання:

- здешевити спосіб одержання сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), використавши як джерело селену (сірки) аморфний селен (сірку) замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників, замінивши останні лише триетиленгліколем;
- зробити процес синтезу більш безпечним для здоров'я людини та екології замінивши високотоксичні органічні розчинники та органоселеніди на менш токсичний триетиленгліколь та аморфний селен (сірку).

Саме тому в цьому розділі викладені результати порівняння властивостей наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), синтезованих з

використанням двох відмінних підходів де, застосовані різні джерела селену (сірки) (методи 1 та 2).

Електронно-мікроскопічні знімки від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих при різному часі росту першим та другим методами, одержані з використанням просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.12. Встановлено, що зі збільшенням часу росту нанокристалів їх розмір збільшувався від $5,0 \pm 3,0$ нм ($t = 30$ хв) до $12,0 \pm 3,0$ нм ($t = 60$ хв). Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні та інші.

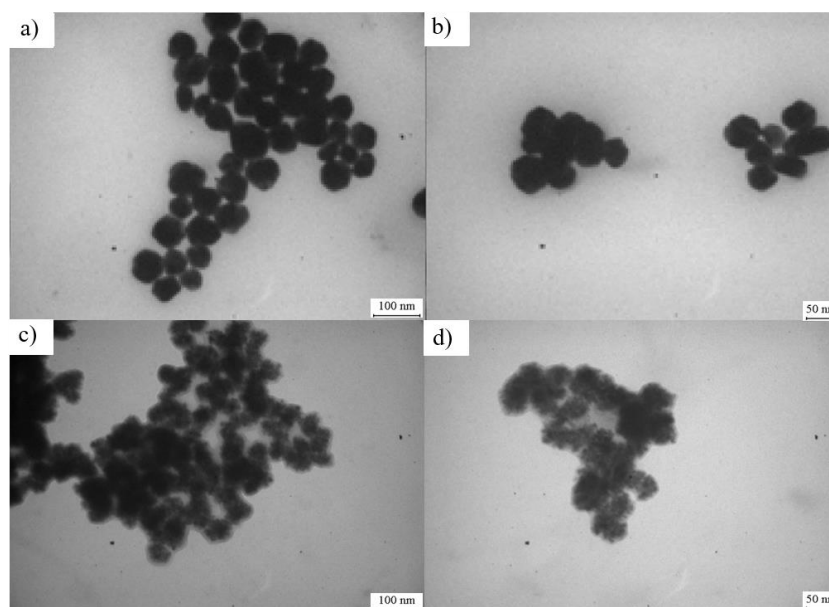


Рисунок 4.12 - Електронно-мікроскопічні знімки від конгломератів наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержаних з використанням Se (склад 2:1,5:1:4, $T = 553$ К, $\tau = 120$ хв) (а, б), та $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ (склад 2:1:1:4, $T = 513$ К, $\tau = 30$ хв) (в, г)

Для визначення оптимальних умов одержання наночастинок нами була досліджена залежність їх фазового складу від температури, часу синтезу та складу прекурсору, який при цьому використовувався. Дифрактограми від наночастинок, при синтезі яких використано сполуку $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ (перший

метод), представлені на рис. 4.10 та 4.13. Зразки були одержані при часі синтезу від 0 до 60 хвилин. На дифрактограмах від наночастинок спостерігалися відбиття, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Сторонні фази дифрактометрично у матеріалі не виявлялися, тобто їх концентрація не перевищувала межу чутливості методу (3-5 % за масою). Для дифрактограм від наночастинок синтезованих з використанням першого методу були характерні такі закономірності: при збільшенні часу їх синтезу значно зростала інтенсивність дифракційних піків (наприклад, для площини (112) та часу синтезу 0 та 60 хвилин ця різниця сягає 2,1 рази), а їх півширина зменшувалася, що свідчить про покращення структурних характеристик.

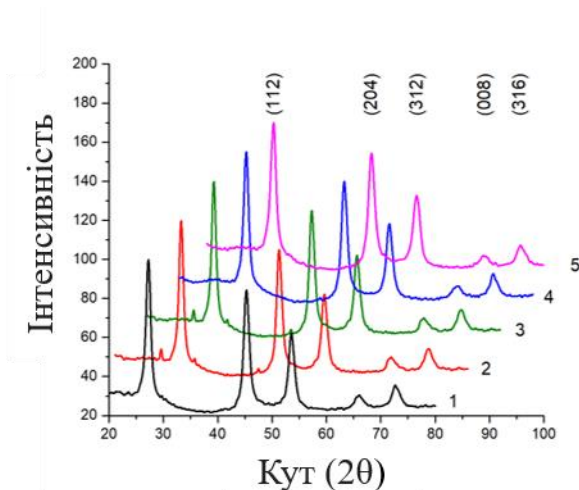


Рисунок 4.13 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ при $T = 513 \text{ K}$ за час τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

У випадку синтезів з використанням аморфного селену (другий метод) інтервал витримки реакційного середовища при різній температурі складав 120 хв. При цьому початкове мольне співвідношення використаних прекурсорів відповідало стехіометричному складу сполуки та складало CuCl_2 :

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{SnCl}_2 : \text{Se} = 2:1:1:4$. Дифрактограми одержані від синтезованого осаду наночастинок наведені на рис. 4.14.

Як видно з рисунку, при температурі синтезу 493 К на дифрактограмах від осаду наночастинок спостерігається велика кількість ліній, що свідчить про те, що утворюється суміш різних фаз (крива 6). Згідно з [133-135] у випадку матеріала, збідненого цинком можуть утворюватися наступні сполуки $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{Se}_8 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$. Ці сполуки характеризуються існуванням у вигляді декількох поліморфних модифікацій. Але основною особливістю, яка ускладнює більш точну інтерпретацію результатів рентгенофазового аналізу є те, що вказані фази мають спектри дуже подібні до дифракційних спектрів сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з тетрагональною ґраткою (пр. гр. I-42m) [136-138].

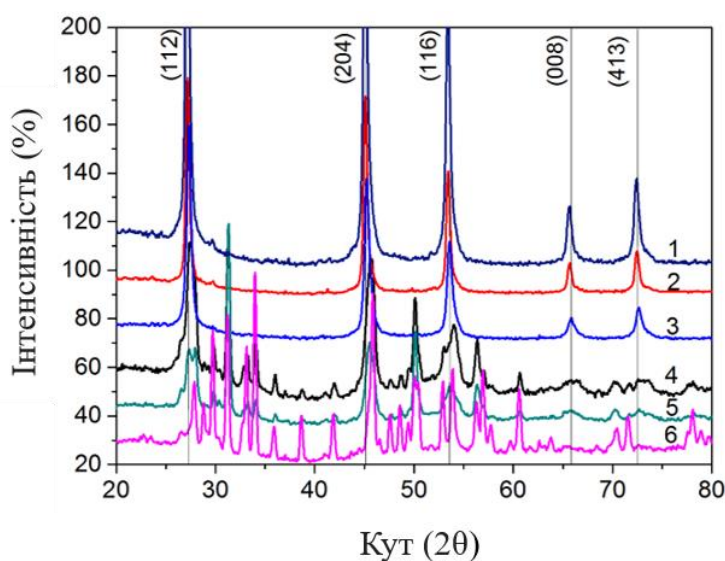


Рисунок 4.14 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням аморфного селену, за час $\tau = 120$ хвилин і різної температури T К: 493 (6), 513 (5), 523 (4), 533 (3), 543 (2) 544 (1)

Встановлено, що при збільшенні температури синтезу кількість піків на дифрактограмах зменшується (криві 4-5), а при температурах $T \geq 533$ К в реакційному середовищі утворюється продукт або суміш продуктів з

практично однаковим положенням піків та відношенням їх інтенсивності (криві 1-3).

На дифрактограмах від речовини синтезованої при $T \geq 533$ К спостерігалися відбиття на кутах $(27,05-27,30)^\circ$, $(45,00-45,25)^\circ$, $(53,30-53,60)^\circ$, $(65,60-65,90)^\circ$, $(72,35-72,70)^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Сторонні фази в матеріалі дифрактометричним методом не виявлялися.

Для встановлення оптимальних умов синтезу наночастинок при температурі 533 К, коли утворювався однофазний матеріал, проводився відбір зразків при різному часі витримки реакційної суміші. Відповідні дифрактограми від зразків синтезованих при часі $\tau = 30, 60, 90$ та 120 хв наведені на рис. 4.15. Як свідчить аналіз одержаних результатів, оптимальним інтервалом синтезу наночастинок є 120 хв. (рис. 4.15, крива 4).

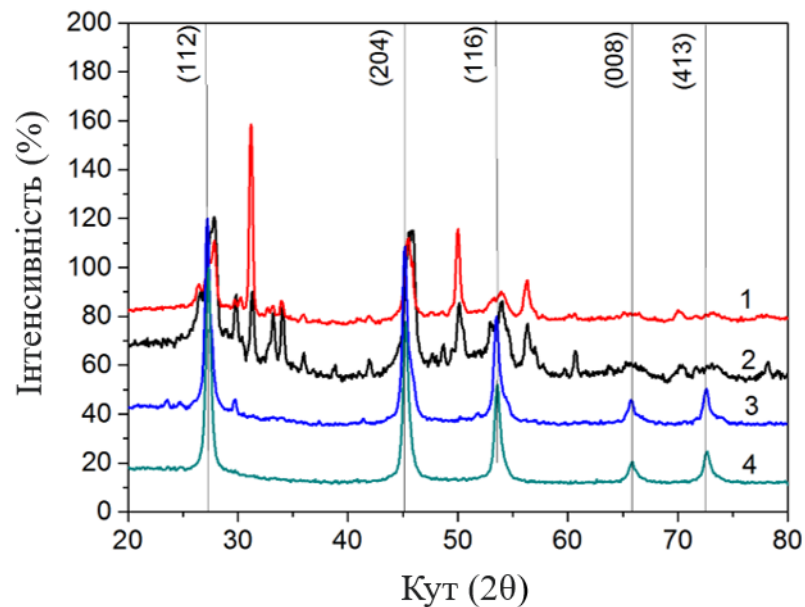


Рисунок 4.15 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням аморфного селену, за температури $T = 533$ К та часі τ , хв.: 30 (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4)

Для визначення хімічного складу одержаного матеріалу проведений його хімічний аналіз з використанням методу EDX. Відомо, що теоретичне атомарне відношення складових сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ повинно бути таким $C_{\text{Cu}} : C_{\text{Zn}} : C_{\text{Sn}} : C_{\text{Se}} = 25,0 : 12,5 : 12,5 : 50,0$ (таблиця 4.5). Відповідно був підібраний вміст складових сполуки у прекурсорі. Однак, визначення складу одержаних зразків свідчить про те що входження різних елементів в склад наночастинок відбувається з різною швидкістю. Так при температурі синтезу 533 К та часі 30 хв з реакційного середовища у сполуку атоми цинку не вбудовуються (табл. 4.5). В даному випадку, в осаді ймовірно, утворюються фази CuSe та Cu_2SnSe_3 у співвідношенні 2:1, що підтверджується даними рентгендіфрактометрії. При збільшенні часу росту наночастинок до 120 хв вміст цинку у синтезованому продукті зростає до 2 ат. %.

З'ясовано, що при підвищенні температури синтезу кількість цинку у зразках поступово зростає та складає 3,8 та 8,2 ат.% за температур 543 К та 553 К, відповідно. Тобто, підвищення температури синтезу сприяє входженню атомів цинку у кінцевий продукт. Оскільки, одержане експериментально відношення складових атомів в матеріалі є нестехіометричним, то можна констатувати, що одержаний продукт все ж складається з декількох фаз. Однак вміст цих фаз малий, тому рентгендіфрактометрично вони не виявляються.

Для одержання однофазного продукту під час синтезу за температури 553 К та інтервалу витримки 120 хв було збільшено концентрацію цинку у реакційному середовищі в 1,5 та 1,8 раз. При цьому вміст інших компонентів сполуки в прекурсорі залишався незмінним. Результати рентгенофазового аналізу (рис. 4.16) показали, що спектри від таких зразків є аналогічними раніше отриманим спектрам характерним для однофазних зразків.

Аналіз результатів одержаних методом EDAX свідчить (таблиця 4.5), що оптимальним складом для синтезу сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є мольне співвідношення використаних прекурсорів 2:1.5:1:4. У даному випадку

Таблиця 4.5. Елементний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержаних методом 2 з прекурсорів різного складу при різних умовах синтезу

Зразки K ; τ , хв	Атомна концентрація, С					Відношення	
	C_{Cu}	C_{Zn}	C_{Sn}	$C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	C_{Se}	$C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 2:1:1:4							
533; 30	45,3	0	9,3	9,3	45,4	4,87	0
533; 60	33,6	1,6	15,5	17,1	49,4	1,97	0,10
533; 90	35,6	1,5	15,1	16,6	47,8	2,15	0,10
533; 120	35,8	2,0	15,8	17,8	46,4	1,97	0,13
543; 120	41,0	3,8	13,3	17,1	41,9	2,40	0,29
553; 120	33,3	8,2	12,9	21,1	45,7	1,58	0,64
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 2:1.5:1:4							
553; 120	29,0	12,1	12,7	24,8	46,2	1,17	0,95
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 2:1.8:1:4							
553; 120	32,7	11,0	13,2	24,2	43,2	1,35	0,83
Стехіометричний склад сполуки	25,0	12,5	12,5	25,0	50	1,00	1,00
Склад оптимальний для виготовлення СЕ	22,22	14,55	13,23	27,78	50	0,80-0,85	1,10-1,20

утворюється продукт найбільш наближений ($C_{\text{Cu}} = 29,0$ ат.%, $C_{\text{Zn}} = 12,1$ ат.%, $C_{\text{Sn}} = 12,7$ ат.%, $C_{\text{Se}} = 46,2$ ат.%) до стехіометричного складу ($C_{\text{Cu}} = 25,0$ ат.%, $C_{\text{Zn}} = 12,5$ ат.%, $C_{\text{Sn}} = 12,5$ ат.%, $C_{\text{Se}} = 50,0$ ат.%). При подальшому збільшенні частки цинку в реакційній суміші до 1,8 у зразках спостерігається збільшення вмісту міді та олова до 32,7 ат.% та 13,2 ат.% при одночасному зменшенні у кінцевому продукті синтезу кількості цинку та селену до 11,0 ат.% та 43,2 ат.% відповідно (табл. 4.5).

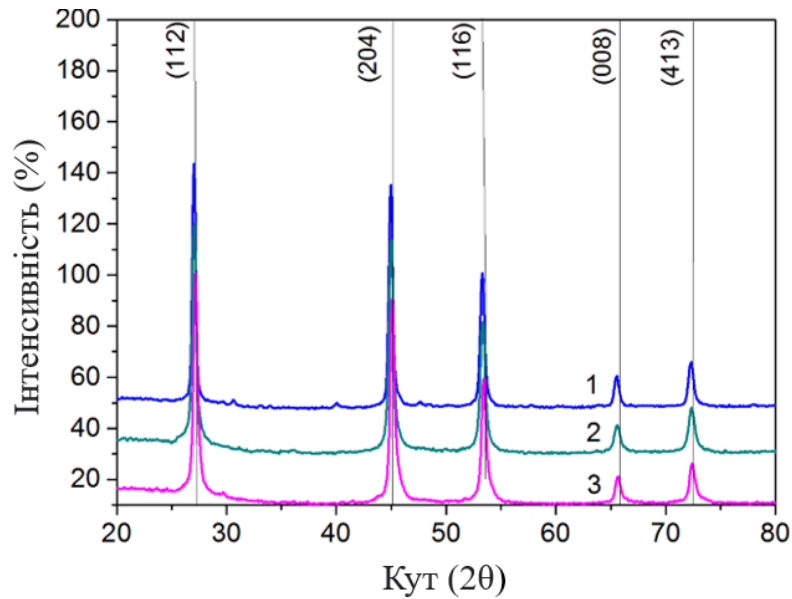


Рисунок 4.16 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих за температури $T = 533 \text{ K}$ та часі $t = 120 \text{ хв.}$, з прекурсорів нестехіометричного складу 2:1:1:4 (1), 2:1.5:1:4 (2), 2:1.8:1:4 (3)

Для вивчення впливу часу росту на структурні та субструктурні характеристики наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ нами було визначено вплив режимів синтезу на їх розміри ОКР (L), рівень мікродеформацій (ε) та значення сталих кристалічної ґратки матеріалів (a , c , c/a , $V_{\text{ґрат.}}$). Відповідні величини наведені у таблиці 4.6, де також вказані довідкові значення деяких сталих досліджених сполук.

Період кристалічної ґратки будь-якого напівпровідникового матеріалу суттєво залежить від виду та стану введених домішок, стехіометрії сполуки, процесів окислення, присутності мікро- та макродеформацій, тощо. Тому, докладне визначення цієї величини дає можливість вивчити відповідні процеси.

Таблиця 4.6. - Деякі структурні та субструктурні характеристики наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих різними методами

Температура синтезу, T , °C	Час синтезу τ , хв. Склад прекурсуру	Кут дифракції (112)	Півширина піку (112), β	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	a , нм	c , нм	$c/2a$	V_{unit} , нм ³
Наночастинок синтезовані методом 1									
240	0 - 2:1:1:4	27,30	1,92	4,7	8,2	0,56624	1,11545	0,9850	0,3576
240	15 - 2:1:1:4	27,30	1,19	7,7	5,0	0,56624	1,11545	0,9905	0,3576
240	30 - 2:1:1:4	27,25	1,07	8,6	4,5	0,56726	1,12134	0,9952	0,3608
240	45 - 2:1:1:4	27,25	1,04	8,8	4,4	0,56726	1,12134	0,9884	0,3608
240	60 - 2:1:1:4	27,30	0,96	9,5	4,1	0,56624	1,11545	1,0070	0,3576
Наночастинок синтезовані методом 2									
260	120 - 2:1:1:4	27,30	0,53	17,4	2,0	0,56624	1,11545	0,9849	0,3576
270	120 - 2:1:1:4	27,20	0,42	22,2	1,8	0,56829	1,12732	0,99185	0,3641
280	120 - 2:1:1:4	27,1	0,44	21,2	1,8	0,56931	1,13338	0,9954	0,3673
280	120 - 2:1.5:1:4	27,05	0,45	20,5	1,9	0,57138	1,14577	1,0026	0,3741
280	120 - 2:1.8:1:4	27,05	0,37	25,3	1,6	0,57138	1,14577	1,0026	0,3741
Довідник		$a = 0,56930$ нм, $c = 1,13330$ нм, $c/2a = 0,99535$, $V_{\text{ком}} = 0,3673$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]							

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ наведені в таблиці 4.6. Аналіз цих результатів показує, що сталі ґратки частинок сполуки синтезованих першим методом змінюються у діапазоні $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,56624-0,56726)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,11545-1,12134)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$. При цьому при збільшенні часу синтезу a , c спочатку збільшуються ($t = (30-45)$ хв), а потім повертаються до вихідних значень ($t = 0, 15, 60$ хв), одночасно відношення $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4}$ весь час зростає. Розраховані значення сталих ґратки виявилися меншими за табличні, характерні для масивного матеріалу (таблиця 4.6). Встановлено, що період ґратки найближчий до масивних матеріалів стехіометричного складу мають наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержані при часі синтезу (30-45) хв, в той же час відношення $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = 0,9952$ було найближчим до довідникового ($c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = 0,99535$) у частинок синтезованих при $t = 30$ хв.

Нами також розраховано об'єм елементарної комірки вивченої сполуки. Показано, що його значення для наночастинок синтезованих методом 1 знаходиться в інтервалі $V_{\text{unit}} = (0,3576-0,3608)$ нм³. Ці значення є меншими ніж наведені у довіднику для масивного матеріалу ($V_{\text{unit}} = 0,3673$ нм³) [138]. Об'єм елементарної комірки був найближчим до довідникових у наночастинок синтезованих протягом 60 хв.

У випадку синтезів наночастинок з прекурсору стехіометричного складу і часі 120 хв за методом 2 період ґратки матеріалу збільшується при збільшенні температури від $a = 0,56624$ нм, $c = 1,11545$ нм, $c/2a = 0,9849$, $V_{\text{unit}} = 0,3576$ нм³ до $a = 0,56931$ нм, $c = 1,13338$ нм, $c/2a = 0,9954$, $V_{\text{unit}} = 0,3673$ нм³ що майже відповідає довідниковим даним ($a = 0,56930$ нм, $c = 1,13330$ нм, $c/2a = 0,99535$). Збільшення в прекурсорі концентрації джерела цинку приводило до суттєвого збільшення всіх характеристик елементарної комірки матеріалу наночастинок ($a = 0,57138$ нм, $c = 1,14577$ нм, $c/2a = 1,0026$, $V_{\text{unit}} = 0,3741$ нм³).

Результати визначення розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε в наночастинках $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержані за фізичним уширенням дифракційного піку (112), наведені у таблиці 4.6.

Аналіз цих результатів свідчить, що зі збільшенням часу синтезу розмір ОКР частинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих першим методом збільшується від 4,7 нм ($t = 0$) до 9,5 нм ($t = 60$ хв), Слід відзначити, що розмір ОКР практично співпадає з розміром наночастинок визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії (рис.4.12). Це свідчить про те, що нанокристаліти, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу наночастинок зменшується рівень мікродеформацій, від $\varepsilon = 8,2 \cdot 10^{-3}$ ($t = 0$ хв) до $\varepsilon = 4,1 \cdot 10^{-3}$ ($t = 60$ хв).

Було встановлено, що розміри ОКР наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, які були синтезовані другим методом, є суттєво більшими ніж розміри частинок, синтезованих першим методом, вони змінювалися в інтервалі від 17,4 до 25,3 нм. При збільшенні температури синтезу T та вмісту цинку у прекурсорі розміри ОКР у зразках збільшувалися. При цих же умовах рівень мікродеформацій у наночастинках зменшувався. Дослідження показали, що при використанні аморфного Se у процесі синтезу нанокристалів рівень мікродеформацій у зразках був значно менший ($\varepsilon = (1,6 - 2,0) \cdot 10^{-3}$), ніж при використанні селеносечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ ($\varepsilon = (4,1 - 8,2) \cdot 10^{-3}$). Це свідчить про те, що кількість дислокацій в середині наночастинок, які є ефективними рекомбінаційними центрами, була значно меншою саме при використанні як прекурсору аморфного Se.

У подальшому синтезовані та відмиті наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ диспергували в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-ПВП, для формування наночорнил для 3D друку дешевих поглинальних шарів SE.

4.4. Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [42]

Після успішного створення наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з однофазною кестеритною структурою, нами здійснена спроба синтезу частинок їх твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ заданного складу. Хімічний склад п'ятикомпонентної сполуки найбільш придатний для виготовлення базових шарів SE з максимальною ефективністю був визначений нами в попередньому розділі. Результати дослідження структурних характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ різного складу викладені нижче.

Як свідчать результати електронної мікроскопії, синтезовані наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ мали розмір (17-21) нм. Дифрактограми від частинок, отриманих з прекурсорів з різним вмістом сірки та селену, наведені на рис. 4.17 а. Відбивання на дифрактограмах належать твердому розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ про що свідчить їх зміщення за кутами між положеннями характерними для сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ відповідно. Це особливо помітно на рис. 4.17 б., де наведено зміну положення кута дифракції від кристалографічної площини (112) твердих розчинів.

На дифрактограмах крім ліній кестеритної сполуки присутні декілька ліній невеликої інтенсивності від невідомих фаз, скоріш за все пов'язаних з залишковими домішками. Таким чином, нам вдалося отримати наночастинок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ у широкому інтервалі зміни складу. Про це ж свідчать і результати визначення періоду ґратки твердого розчину, значення яких майже лінійним чином залежать від мольної частки сірки у складі матеріалу (рис. 4.18). Так для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ розраховані значення сталих ґратки виявилися рівними $a = 0,570344$ нм, $c = 1,13953$ нм ($a = 0,56930$ нм, $c = 1,13330$ нм [49]), в той час як для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ $a = 0,54568$ нм, $c = 1,00810$ нм ($a = 0,54340$ нм, $c = 1,08560$ нм [49]).

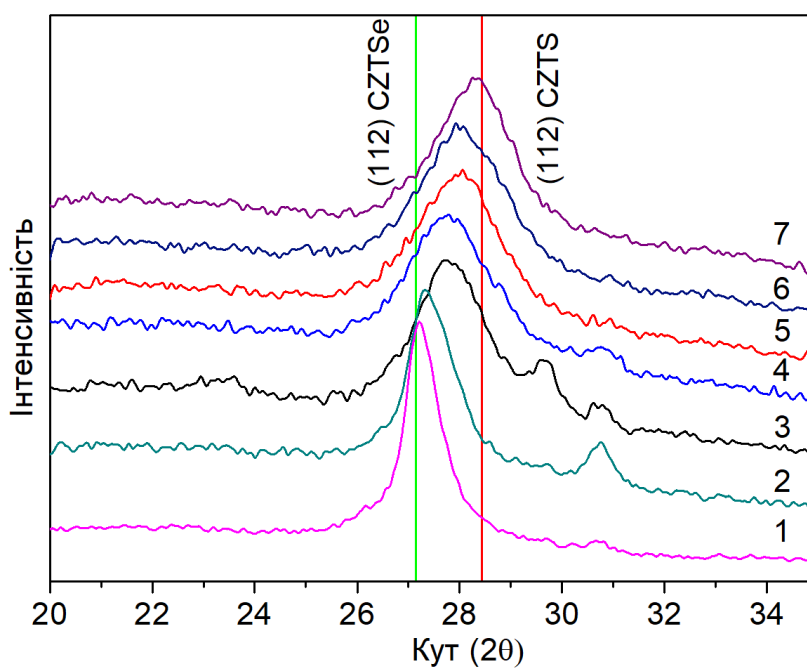
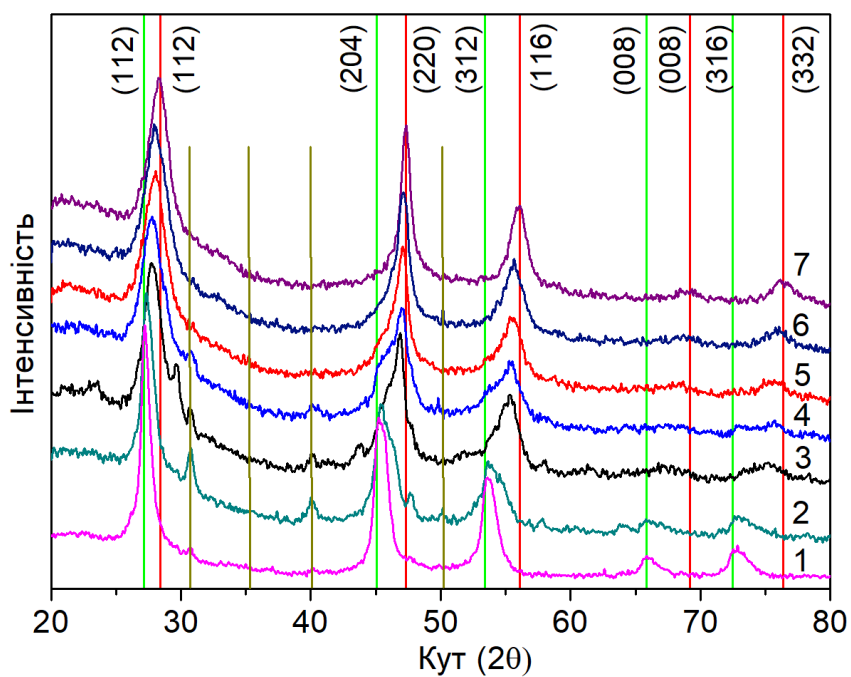


Рисунок 4.17 - Дифрактограми від наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним вмістом сірки та селену (1-фаза із сіркою (червона лінія), 2-фаза з селеном (зелена лінія)). Зміна положення кута дифракції від кристалографічної площини (112): $x = 0,10$ (1); $x = 0,25$ (2); $x = 0,40$ (3); $x = 0,50$ (4); $x = 0,60$ (5); $x = 0,75$ (6); $x = 0,90$ (7) (б)

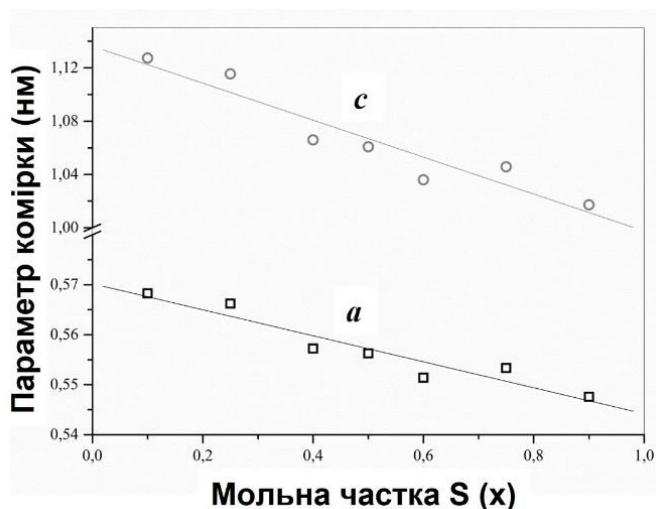


Рисунок 4.18 – Залежності сталих ґратки елементарних комірок синтезованих твердих розчинів від вмісту сірки та селену

Результати рентгендифрактометричних досліджень підтверджено шляхом визначення хімічного складу наночастинки методом EDAX. Енергодисперсійний спектр твердого розчину з розрахунковим складом $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$ для прикладу наведено на рис. 4.19 а, а результати обробки цих даних на рис. 4.19 б.

Як видно з рисунку 4.19 б, вміст сірки і селену у наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ змінюється майже лінійно під час зміни концентрації цих елементів у прекурсорі. На графіку також горизонтальними лініями представлені значення концентрації міді, цинку та олова у стехіометричному матеріалі. Як випливає з рисунку, ефективність вбудовування цих елементів у частинки залежить від вмісту сірки і селену. Це потрібно враховувати при подальших синтезах. Однак, в цілому нам вдалося отримати матеріал близький за складом до стехіометричного. Особливо важливо, що розроблений метод дозволив отримати наночастинки з високим вмістом цинку. Як відомо з літературних джерел [139] це звичайно є проблематичним.

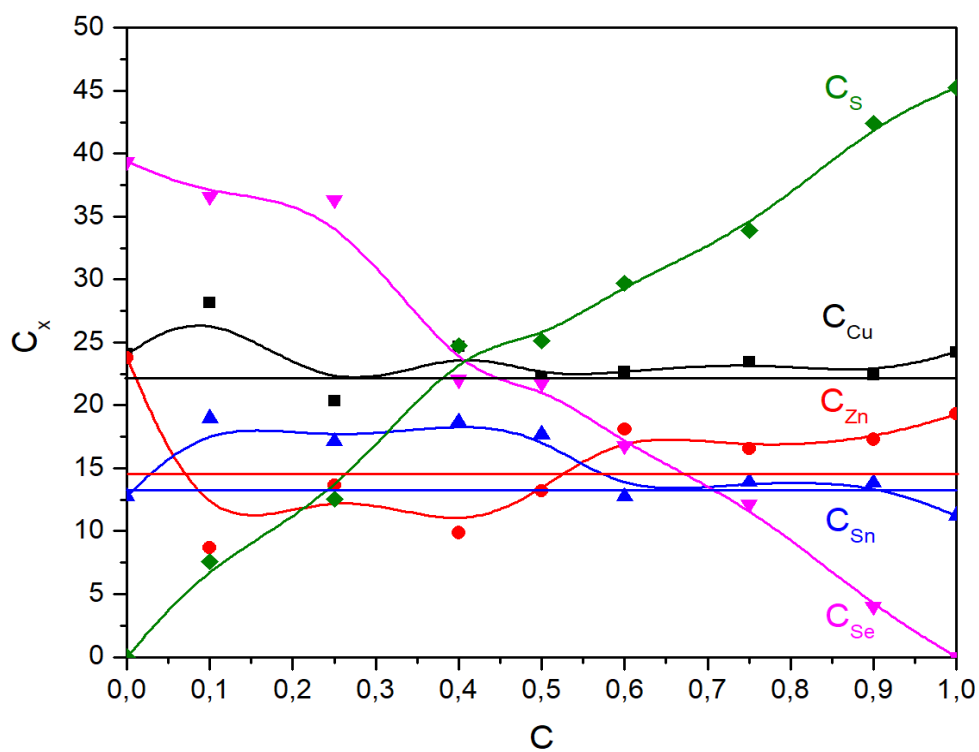
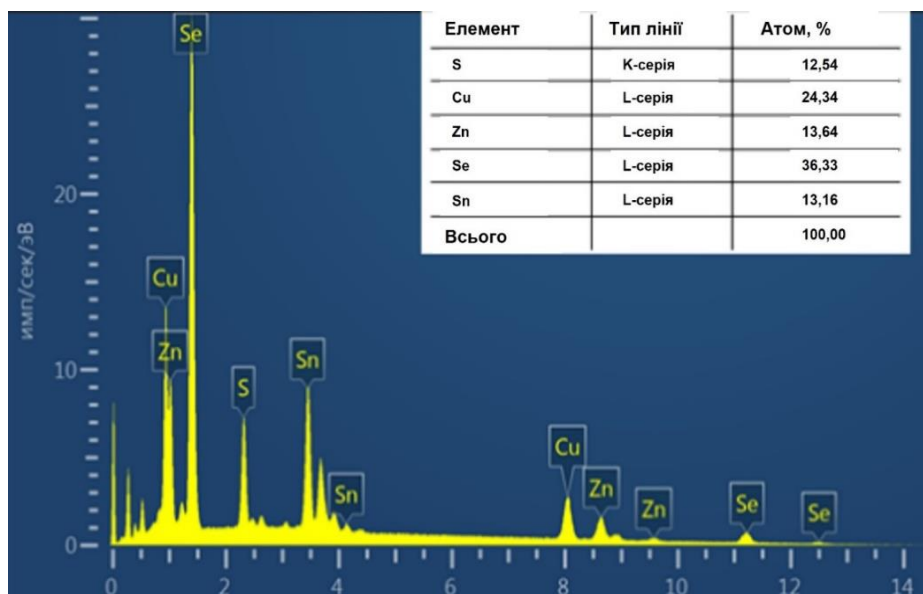


Рисунок 4.19 – Енергодисперсійний спектр твердого розчину з розрахунковим складом $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$ (а); зміна концентрації елементів у наночастинки твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в залежності від вмісту сірки і селену в прекурсорі

4.5. Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок ZnO

Електронно-мікроскопічні знімки від наночастинок ZnO, які були синтезовані при часі росту $t_{\text{рост.}} = 30$ хв, 60 хв, 120 хв та 180 хв, одержані методом ПЕМ, наведені на рис. 4.20.

З рисунку видно, що під час збільшення часу росту наночастинок, спочатку їх розмір те ж збільшується з $(12,0 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $(17,3 \pm 3,0)$ нм (120 хв), а потім дещо зменшується до $(12,5 \pm 3,0)$ нм (180 хв). Це можна пояснити тим фактом, що при часі витримки $t_{\text{рост.}} > 120$ хв наночастинок вступають у режим дозрівання Освальда [140].

Результати досліджень морфології поверхні та хімічного складу синтезованих наночастинок ZnO з використанням сканувального електронного мікроскопу подані на рис. 4.21. Слід зазначити, що створені наночастинок ZnO містили надлишок кисню, який був частково пов'язаний з наявністю у матеріалі органічних домішок.

Карти розподілу хімічних елементів показали, що атоми кисню та цинку рівномірно розподілені за поверхнею плівок (рис. 4.21 б), одержаних на гнучких підкладках з поліестру.

На рис. 4.22 наведено дифрактограми від наночастинок ZnO, синтезованих при різному часі росту $t_{\text{рост.}}$. Вертикальні сині лінії на ньому відповідають довідниковим значенням кутів дифракції характерним для оксиду цинку гексагональної модифікації (JCPDS, картка № 01-079-2205), жовті вертикальні лінії – поліестровій підкладці. Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних джерел [141-142].

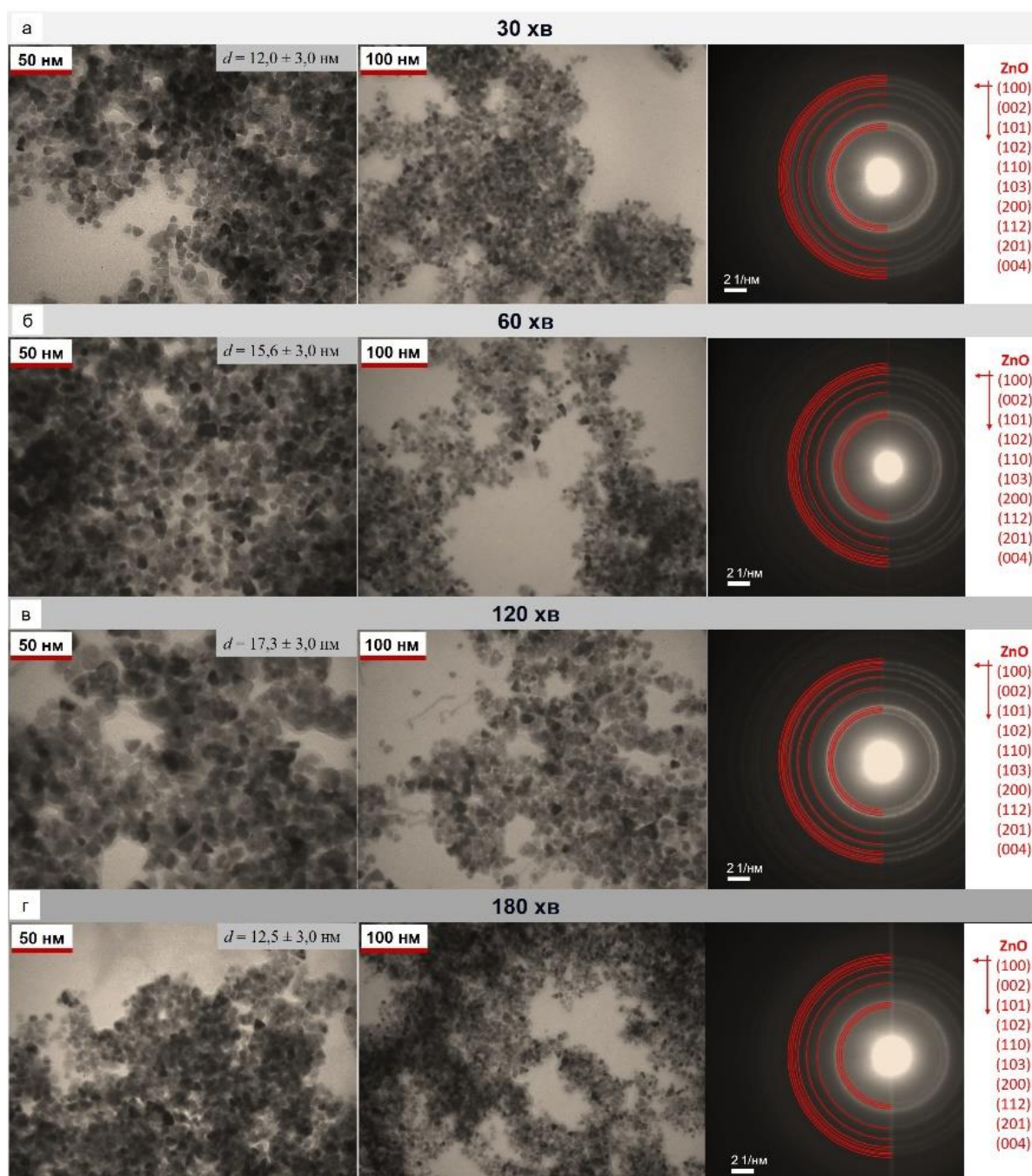


Рисунок 4.20 – Мікрофотографії від наночастинок ZnO, синтезованих при різному часі росту 30 хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г), одержані методом ПЕМ

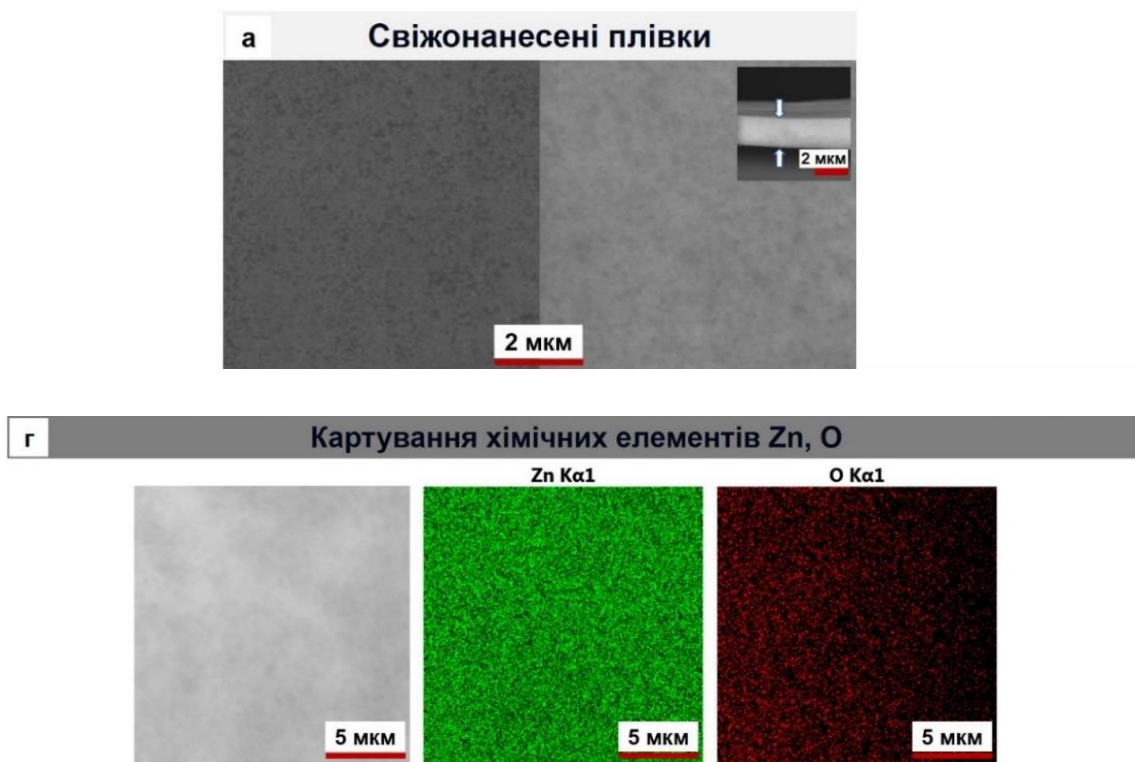


Рисунок 4.21 – СЕМ знімки щойно нанесених (а) плівок та картування основних хімічних елементів в шарі сполуки ZnO (г)

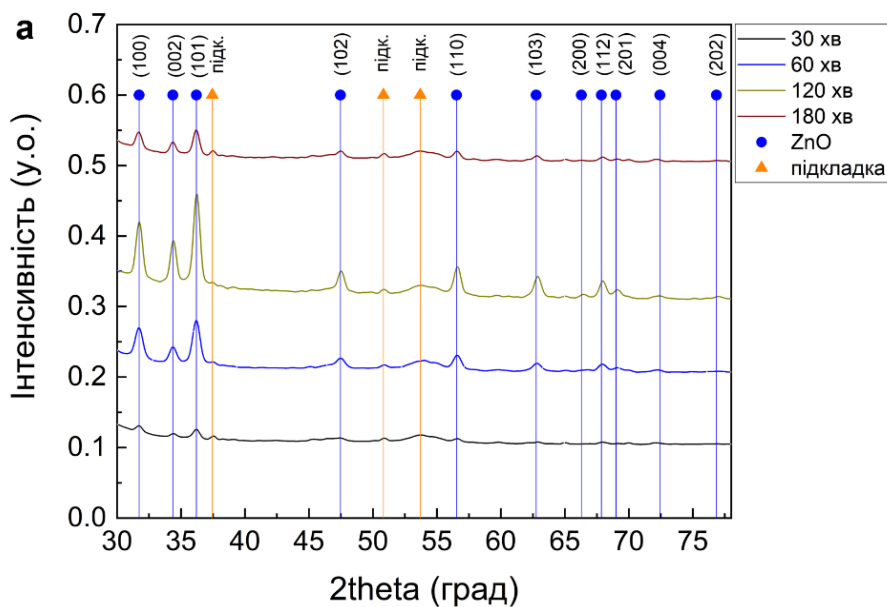


Рисунок 4.22 – Дифрактограми від синтезованих при різному часі росту наночастинок ZnO (сині вертикальні лінії відповідають довідниковим даним для оксиду JCPDS №01-079-2205; жовті вертикальні лінії – поліестровій підкладці [142])

На дифрактограмах від наночастинок спостерігаються відбиття від кристалографічних площин гексагональної фази ZnO: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202). При цьому, найбільш інтенсивними у більшості випадків є піки (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що синтезовані наночастинки являються однофазними та мають кристалічну структуру оксиду цинку гексагональної модифікації. Домішкових фаз в синтезованому наноматеріалі виявлено не було.

Аналіз інтенсивності та напівширини дифракційних піків оксиду цинку показує, що зі збільшенням часу росту наночастинок, кристалічна якість їх матеріалу покращується в інтервалі часу росту $t_{\text{рост.}} = (30-120)$ хв, та погіршується при більшому часі $t_{\text{рост.}} > 120$ хв. Як вже вказувалося раніше, при збільшенні часу росту наночастинки вступають у стадію дозрівання Освальда. При цьому відбувається десорбція атомів хімічних елементів з поверхні кристалітів, та, як наслідок, розкид їх за розмірами, одночасно збільшується кількість поверхневих дефектів у наноматеріалі. Як результат, відбувається переважальне зменшення розмірів наночастинок однієї фракції, при збільшенні розмірів іншої, та, як наслідок, зменшення середнього розміру частинок. Така поведінка росту нанооб'єктів більш детально описана у роботі [143].

Період кристалічної ґратки матеріалу визначається стехіометрією матеріалу, присутністю домішок та мікро- і макродеформацій тощо, саме тому прецизійне визначення цих величин дає можливість визначення впливу фізико-технологічних умов одержання та післяростової обробки на важливі структурні характеристики зразків.

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки оксиду цинку після 1-ї та 5-ї ітерації в процесі їх визначення представлені в таблиці 4.7. На рис. 4.23 представлені залежності сталих ґратки a , c та їх відношення c/a_{ZnO} одержані після п'ятої ітерації для ZnO в залежності від умов їх синтезу.

Таблиця 4.7 – Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки (a , c , c/a , $V_{\text{ґрат.}}$) наночастинок ZnO

Час росту (хв)	Перша ітерація			П'ята ітерація			$V_{\text{ґрат.}}$, нм ³
	a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a	
30	0,32464	0,52156	1,60659	0,32454	0,52186	1,60801	0,04759
60	0,32476	0,52095	1,60412	0,32472	0,52105	1,60458	0,04760
120	0,32582	0,52157	1,60078	0,32588	0,52139	1,59996	0,04777
180	0,32509	0,52199	1,60567	0,32502	0,52221	1,60673	0,04795
Довідник	$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$; $V_{\text{ґрат.}} = 0,04781$ нм ³ , JCPDS № 01-080-0074						

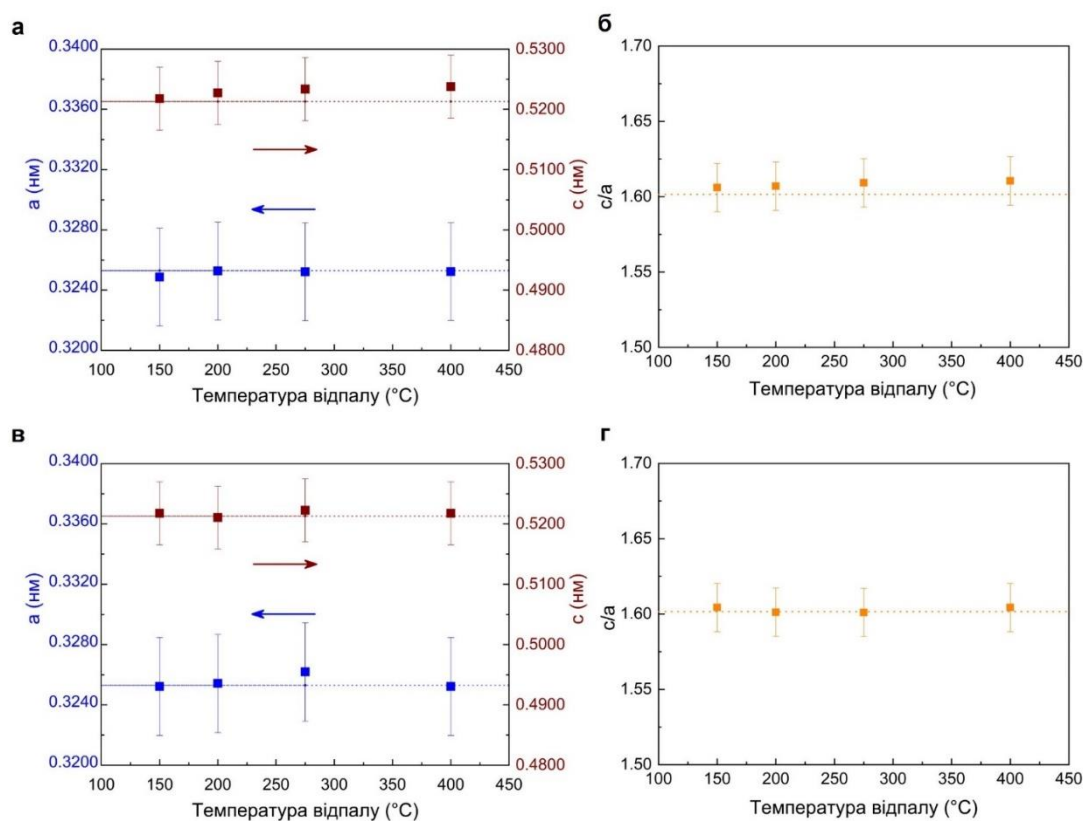


Рисунок 4.23 – Вплив температури відпалу плівок ZnO на сталі кристалічної ґратки матеріалу a , c , c/a при $t_{\text{відп.}} = 60$ хв (в, г) (результати одержані після 5-тої ітерації)

Як видно з рисунку та таблиці, розраховане значення сталої ґратки a для наночастинок ZnO збільшується від 0,32454 нм (30 хв.) до 0,32588 нм (120 хв.) при збільшенні часу синтезу, наближаючись до довідникових даних ($a = 0,32535$ нм), що пов'язано з покращенням стехіометрії матеріалу. При подальшому збільшенні часу синтезу це значення зменшується до 0,32502 нм. Слід відзначити, що значення параметру c при цьому змінюється у інтервалі $c = (0,52105- 0,52221)$ нм.

Відношення c/a при збільшенні часу $t_{\text{відн}}$ спочатку зменшується від 1,60801 до 1,59996 ($t_{\text{відн}} = 120$ хв.), а після цього збільшується до 1,60673 (див. табл. 4.7). Значення об'єму елементарної комірки наночастинок $V_{\text{гран}}$ монотонно збільшується при зростанні часу відпалу. Як свідчать результати досліджень, частинки одержані при часі синтезу 120 хв, мають найкращу стехіометрію, внаслідок чого і були вибрані для подальшого формування чорнил та нанесення плівок.

Результати розрахунку середнього розміру ОКР та рівня мікрODEформацій трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) для ZnO представлені в таблиці 4.8. При цьому для апроксимації рентгенівських ліній використовувались або лише функції Коші, Гауса або і ті, і інші (метод згортки). Слід відмітити, що субструктурні характеристики визначені за допомогою методу потрійної згортки є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, одержаних із аналізу уширення рентгенівських ліній. Оскільки, параметри субструктурних характеристик досліджених зразків, одержані методом згортки, є найбільш точними, обговорення результатів та додаткові розрахунки рівня мікронапружень, густини дислокацій у зразках проводилося саме за ними.

Як видно з табл. 4.8 зміна часу росту з 30 хв до 180 хв приводить до збільшення розмірів наночастинок у напрямі [100] з 4,4 нм до 13,8 нм

Таблиця 4.8 – Результати розрахунків розміру ОКР (L) та рівня мікродеформацій (ε) у наночастинках ZnO

Наночастинки							
Час росту, хв	(hkl) площини	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, у.о.		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
30	(100)-(200)	3,8	8,6	4,4	10,3	11,2	10,7
	(101)-(202)	3,1	7,0	5,6	7,4	8,3	7,9
	(102)-(103)	3,0	6,6	4,7	6,0	7,0	6,2
60	(100)-(200)	6,7	10,2	8,4	9,4	10,1	9,7
	(101)-(202)	6,2	9,8	7,8	6,4	7,3	6,7
	(102)-(103)	6,9	9,4	7,4	4,9	5,8	5,3
120	(100)-(200)	10,5	13,2	12,4	8,2	9,5	9,0
	(101)-(202)	0,3	12,4	12,0	5,6	6,8	6,4
	(102)103)	9,8	12,0	11,8	4,6	5,2	4,8
180	(100)-(200)	1,2	14,8	13,8	9,2	10,2	9,5
	(101)-(202)	0,9	13,6	13,5	6,9	7,8	7,4
	(102)-(103)	0,2	13,3	12,2	6,1	6,9	6,6

($t_{\text{рост.}} = 180$ хв). Аналогічне зростання розмірів ОКР спостерігається також у напрямках [101] та [102]. Слід відзначити, що ці дані відповідають розмірам наночастинок, одержаних з використанням просвічувальної мікроскопії. Це свідчить про те, що синтезовані наночастинок в основному складаються з однієї області ОКР.

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

Висновки до розділу 4

1. Методами просвічувальної і сканувальної електронної мікроскопії, дифрактометрії визначено вплив післяростового відпалу при різних температурах $T_a = (573-823)$ К протягом 60 хв в атмосфері на хімічний склад і структурні характеристики наночастинок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, одержаних методом золь-гель синтезу, та плівок, нанесених методом друку з використанням 3D принтеру. Показано, що після відпалу зразки мають практично однофазну кубічну структуру типу бунзеніту, яка є характерною для сполуки NiO .

2. Показано, що збільшення температури відпалу веде до зростання розмірів ОКР наночастинок NiO у напрямі $[111]$ від $L \sim 4,6$ нм до $L \sim 20,0$ нм, при цьому рівень мікродеформацій зменшується від $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (573 К) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (773 К). В плівках NiO при збільшені T_a розмір ОКР зростає від $L \sim 9,6$ нм (723 К) до $L \sim 18,6$ нм (823 К), а рівень мікродеформацій зменшується від $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (573 К) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (773 К). Таким чином, високотемпературний відпал в атмосфері є ефективним методом покращення структури наночастинок і плівок NiO , нанесених методом друку.

3. Запропоновано нову методику поліольно-колоїдного синтезу наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), де як джерело Se (S) використано аморфний селен (сірку). Підібрано оптимальні умови синтезу: його температура ($T = 553$ К), час ($\tau = 120$ хв) та молярне співвідношення компонентів у прекурсорі (2:1,5:1:4), за яких кристали мали практично однофазну кестеритну структуру та склад ($C_{\text{Cu}} = 29,0$ ат.%, $C_{\text{Zn}} = 12,1$ ат.%, $C_{\text{Sn}} = 12,7$ ат.%, $C_{\text{Se}(\text{S})} = 46,2$ ат.%), близький до стехіометричного. Використання для синтезу наночастинок елементарного селену (сірки) дозволяє значно здешевити одержання цих сполук, що особливо важливо при масовому виробництві SE на їх основі.

4. Проведено порівняння структурних (фазовий склад, параметри кристалічної ґратки матеріалу, об'єм елементарної комірки: a , c , $c/2a V_{unit}$), та

субструктурних (розмір ОКР L , рівень мікрдеформацій ε , концентрація дислокацій ρ) характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержаних з використанням як джерела Se традиційної у таких випадках селеносечовини (метод 1) та аморфного селену (метод 2).

5. Розроблено метод синтезу наночастинок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з кестеритною структурою, що дозволяє одержати практично однофазний напівпровідниковий матеріал з керованим складом від $x = 0$ до $x = 1$. Він дає можливість спростити процес нанесення поглинальних шарів SE за рахунок відмови від високотемпературного відпалу плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в середовищі селену, зменшити собівартість синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні сірку і селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників. Встановлено що складом і стехіометрією синтезованих наночастинок можна ефективно керувати змінюючи концентрацію сірки і селену в вибраних прекурсорах.

6. Встановлені механізми ядроутворення і росту синтезованих поліольно-колоїдним методом однофазних наночастинок ZnO в залежності від часу їх синтезу $\tau = (30-180)$ хв. Показано, що їх розмір визначався часом росту наночастинок τ , що дозволяє його точно контролювати. Показано, що кристали ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при $\tau = 120$ хв.

7. Розпиленням чорнил на основі суспензії наночастинок ZnO на гнучкі поліамідні підкладки нанесені плівки, які були відпалені у атмосфері при температурах (473-673) К протягом 10 та 60 хв для видалення органічних домішок. Встановлено, що утворені плівки ZnO були однофазними та містили нанокристали розташовані в органічній матриці. Показано, що при збільшенні температури (T_a) та часу відпалу (τ) покращувалися структурні та субструктурні характеристики наночастинок та плівок, а кількість органічних речовин у тонких шарах зменшувалася.

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄

5.1. Оптичні властивості наночастинок і плівок NiO

5.1.1 Спектри раманівського розсіювання наночастинок і плівок NiO

Раманівська спектроскопія є потужним методом дослідження складу та якості структури різноманітних напівпровідникових сполук [144]. Тому він був використаний для дослідження зразків на основі оксиду нікелю.

Для підтвердження результатів вимірювання хімічного складу зразків, за допомогою мікроспектрометра RENISHAW inVia Reflex при кімнатній температурі були виміряні раманівські спектри від нанокристалів і плівок NiO. Відповідні залежності наведені на рис. 5.1. Як видно з рисунку, спектри від наночастинок містять один домінуючий пік при частоті 497 см⁻¹, а також додатковий пік низької інтенсивності при 178 см⁻¹ (рис. 5.1 а). На низькочастотному крилі найбільш інтенсивного піку спостерігається ще один слабкий максимум при частоті 449 см⁻¹.

Спектри від плівок NiO (за винятком шарів, відпалених при 573 К) були подібними до спостережуваних для нанокристалів. Проте положення максимуму домінуючого піку на частоті 500 см⁻¹ було дещо зміщено порівняно зі спектром, отриманим для нанокристалів (497 см⁻¹). У той же час ми спостерігали слабкий пік при 178 см⁻¹ аналогічний тому, що виявлявся на спектрах від нанокристалів NiO. Слід зазначити, що низькочастотне крило домінуючого піку, як і у випадку наночастинок, також містило ще один пік при частоті 452 см⁻¹. Крім піків при 178 см⁻¹ і 500 см⁻¹ в спектрах відпалених плівок спостерігалися сильно розмиті смуги при частотах 1072 см⁻¹ і 1422 см⁻¹ (останній тільки для плівок, відпалених при температурах (773-823 К)).

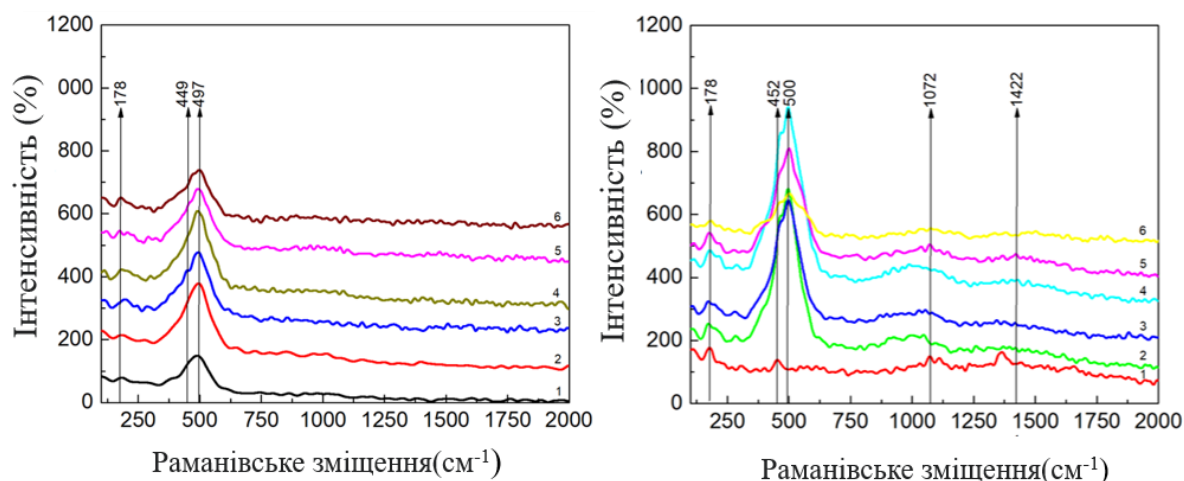


Рисунок 5.1 – Раманівські спектри від наночастинок (а) і плівок NiO (b) відпалених при різній температурі T_a , К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 723 (4), 773 (5) 823 (6)

Дослідження раманівських спектрів сполуки NiO було проведено рядом авторів [145]. 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 [146].

В результаті 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 бімагنونним розсіюванням, а пік при $\sim 2640 \text{ cm}^{-1}$ - чотиримагنونним (4M) розсіюванням. Слід зазначити, що температура Ніеля для NiO складає $T_N = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, що і обумовило виникнення цих піків. Крім того, у спектрах всіх зразків був виявлений слабкий пік при $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, який було віднесено авторами до фононої моди межі зони. Автори [147] спостерігали дві відмінності між спектрами від монокристалів і порошку NiO та спектрами, виміряними в інших роботах: однофононна смуга при $\sim (350-650) \text{ cm}^{-1}$ розпадалася на дві частини, смуги TO і LO розташовані при $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ і $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$. Крім цього

з'являвся новий пік на частоті $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, який, як відмічалось, пов'язаний з фононою модою межі зони.

Спектри наночастинок NiO, відпалених при високих температурах ($T_a > 873 \text{ K}$), досліджувалися в [148]. 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 першого порядку, поздовжніми оптичними (LO) фононами першого 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. У спектрах нанокристалів, відпалених при низьких температурах ($T_a = (673-773) \text{ K}$), спостерігався лише один пік LO при енергіях (61,1-62,8) меВ (частотах (493-507) см^{-1}). При більш низьких температурах відпалу ($T_a \sim 573 \text{ K}$) спектр відповідав гідроксиду нікелю Ni(OH)₂.

Автори [149] досліджували спектри плівок NiO, отриманих методом спреї піролізу на скляних підкладках при температурах 573 K, 623 K, 673 K і 723 K, а потім відпалених при температурі 723 K протягом 1 години. У спектрах спостерігалося чотири піки при частотах 474, 1069, 1573, 2430 см^{-1} , які автори пов'язали з фононними 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 лускатою структурою, синтезованих мікрохвильовим методом в [150].

За результатами викладеними в роботах [148-151], піки в раманівських спектрах досліджуваних зразків NiO можна ідентифікувати наступним чином. Усі піки в спектрах нанокристалів і плівок (крім відпалених при 573 K) належать до кубічної фази NiO (бунзеніту). Домінуючий пік при (497–500) см^{-1} обумовлений поздовжніми оптичними (LO) фононами першого порядку

валентних зв'язків NiO, пік при 178 см^{-1} за даними роботи [152] пов'язаний з фононною модою границі 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 [153]. Таким чином, дані раманівських досліджень підтверджують результати хімічного аналізу плівок, які свідчать про наявність у матеріалі вакансій Ni.

Піки з малою інтенсивністю, що спостерігаються в спектрах плівок при частотах 1072 см^{-1} і 1422 см^{-1} , очевидно, зумовлені двофононною модою (2LO) і двомагнітною взаємодією (2M). Перегин, що спостерігається на низькочастотному крилі домінувального піку (449 см^{-1}) свідчить про наявність у матеріалі деякої кількості вихідної фази Ni(OH)₂, оскільки ця особливість присутня в спектрах плівки відпаленої при 573 К.

5.1.2 Спектри ІЧ Фур'є розсіювання наночастинок і плівок NiO

Інфрачервона Фур'є спектроскопія є методом, що доповнює рентгенодифрактометричний та раманівський методи. Вона, дозволяє отримати інформацію про елементний склад дослідженого матеріалу, та його забруднення залишковими домішками, що потрапили у матеріал з прекурсорів. Частоти, на яких відбувається поглинання або пропускання світла в зразках дають можливість визначити функціональні зв'язки між хімічними елементами, які входять до складу досліджених наночастинок та плівок. При цьому чутливість цього методу є дуже високою і сягає точності визначення хвильових чисел (до 10^{-4} см^{-1}), що на порядок вище точності найточніших дифракційних приладів. Особливо широкого використання цей метод набув для дослідження матеріалів, отриманих хімічними методами з використанням органічних сполук, де їх індефікація є важливою задачею досліджень.

На рисунку 5.2 наведені FTIR спектри наночастинок NiO отриманих в режимі повного відбиття світла при кімнатній температурі. Спектри містять піки на частотах 3671, 2155, 2021, 1971, 1629, 1455, 1363, 1027, 842, 669 і 502 cm^{-1} . Спектри оксидів металів, у тому числі NiO, зазвичай мають лінії поглинання, пов'язані з міжатомними коливаннями в діапазоні частот менше 800 cm^{-1} [154]. Звідси піки на 502 cm^{-1} 669 cm^{-1} відносяться до електронних коливань Ni-O.

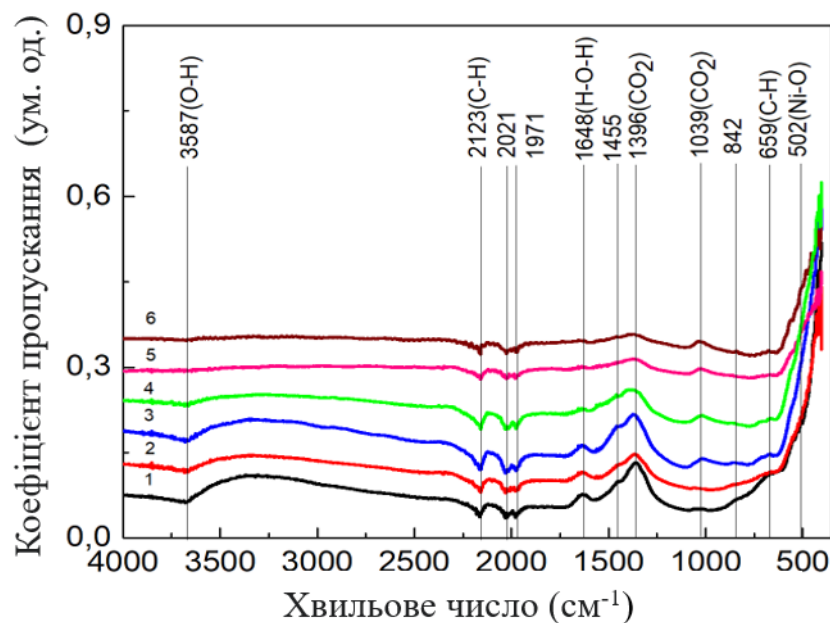


Рисунок 5.2 - FTIR -спектри від наночастинок та плівок NiO відпалених при різній температурі T_a , К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 723 (4), 773 (5) 823 (6)

Велика ширина смуги поглинання вказує на те, що зразки NiO мають нанокристалічну природу, що підтверджується результатами XRD. Для об'ємного матеріалу оксиду нікелю основні максимуми ІЧ-поглинання, що відповідають поперечним коливанням та оптичним фотонам лежать при частоті від 390 до 403 cm^{-1} . У наноструктурах хвильові функції електронів і дірок обмежені невеликою просторовою областю і відповідна енергія, необхідна для створення пари електрон-дірка, вища. Це збільшення енергії зміщує спектри поглинання у бік коротшої довжини хвилі [155].

Широкі смуги поглинання розташовані на 3671 см^{-1} і 1455 см^{-1} відносяться до валентних коливань зв'язку О–Н, і пік при 1629 см^{-1} відповідає смугі Н–О–Н [156]. Наявність цих смуг свідчить про наявність води в наночастинках. Піки на частотах 1363 см^{-1} та 1027 см^{-1} належать до утвореної карбонатної групи CO_2 в результаті реакції досліджуваних зразків з вуглецем діоксиду в повітрі [157]. Піки в 2055 см^{-1} , 2021 см^{-1} , 1971 см^{-1} , 842 см^{-1} відносяться до С–Н групи, що пов'язано з використанням при синтезі наночастинок органіки. Слід зазначити, що інтенсивність вказаних смуг суттєво зменшується при збільшенні температури відпалу частинок. Однак, судячи з усього, відпал при температурі 823 К одну годину виявився замалим для повного видалення органіки зі зразків, про що свідчить смуги поглинання у спектрах FTIR, які відповідають зв'язкам С–Н.

5.1.3 Дослідження плівок NiO 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 $3,2\text{ еВ}$ до $4,3\text{ еВ}$ [158]. Експериментальне визначення ширини ЗЗ 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 плівкових матеріалів в області прозорості є недостатньо великим і може сильно змінюватись в залежності від технологічних умов отримання матеріалів.

На рис. 5.3 (а) представлено спектри ФЛ плівок NiO відпалених при температурі 573, 623 та 673 К. 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).

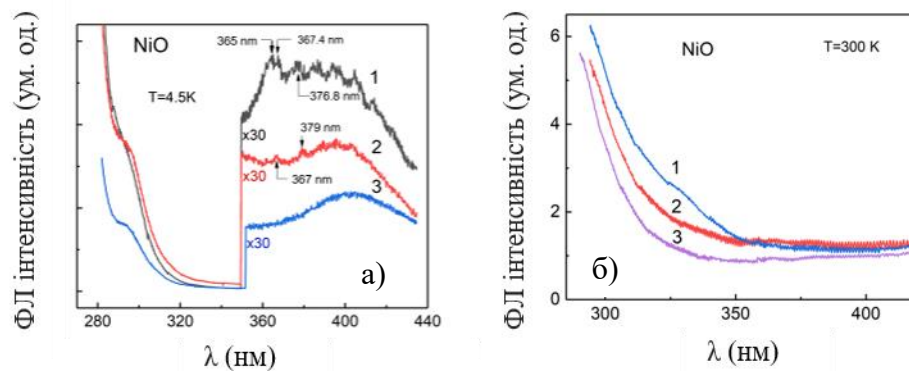


Рисунок 5.3 – Спектри ФЛ (а) та оптичної густини (б) плівок NiO, відпалених при температурах T_a , К: 573 (1), 623 (2) та 673 (3). Вимірювання проведені при $T = 4,5$ К

На цьому спектрі спостерігається також ще одна лінія при 376,8 нм, яка близька до енергетичного положення безфононної лінії ФЛ випромінювання 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 [159]. 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 [160].

Як видно з рис. 5.3 (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. 5.3, 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 623 К (рис. 5.3 а, крива 2) спектр ФЛ плівок NiO також проявляє структуру, але дещо менш чітко виражену і меншої інтенсивності в порівнянні з плівками, відпаленими при 573 К. 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 673 К (рис. 5.3 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 673 К 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 гідрооксиді 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 Ni²⁺ 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 $T_a = 723$ К 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 673 К спектр ФЛ стає безструктурним, де проявляється лише широка смуга ФЛ при 403,0 нм. Як показали наші дослідження ця полоса є фоною, тобто зумовлена свіченням скляної підкладки.

На рис. 5.3 б представлено результати вимірювань оптичної густини плівок NiO, відпалених у повітрі при температурах 573, 623 та 673 К (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 еВ ($\lambda < 310$ 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 573 до 673 К приводить до збільшення вдвічі розміру областей когерентного розсіювання (від 9,6 до 18,6 нм) та відповідного зменшення рівня мікрODEформацій (від $4.32 \cdot 10^3$ до $1,73 \cdot 10^3$). Таким чином, підвищення температури відпалу плівок NiO приводить до значного покращення їх оптичної та кристалічної якості.

5.2. Оптичні властивості плівок та наночастинок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

5.2.1 Спектри раманівського розсіювання від наночастинок та плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

На рис. 5.4 наведені спектри раманівського розсіювання від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих при різному часі синтезу по методу 1, а також щойно нанесених і відпалених при 473 К протягом різного часу плівок. Спектри знімалися в діапазоні частот від 200 cm^{-1} до 600 cm^{-1} .

У випадку синтезованих нанокристалів на раманівських спектрах при частотах 295 cm^{-1} , $(336-339) \text{ cm}^{-1}$, 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} спостерігаються піки, що відносяться до сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ та Cu_xS (таблиця) [161]. При цьому пік $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при 336 cm^{-1} на них зміщується до частоти 339 cm^{-1} , що вказує на поліпшення кристалічної структури матеріалу і збільшення розмірів нанокристалів. Пік при 295 cm^{-1} те ж може бути віднесений до кестерітної фази

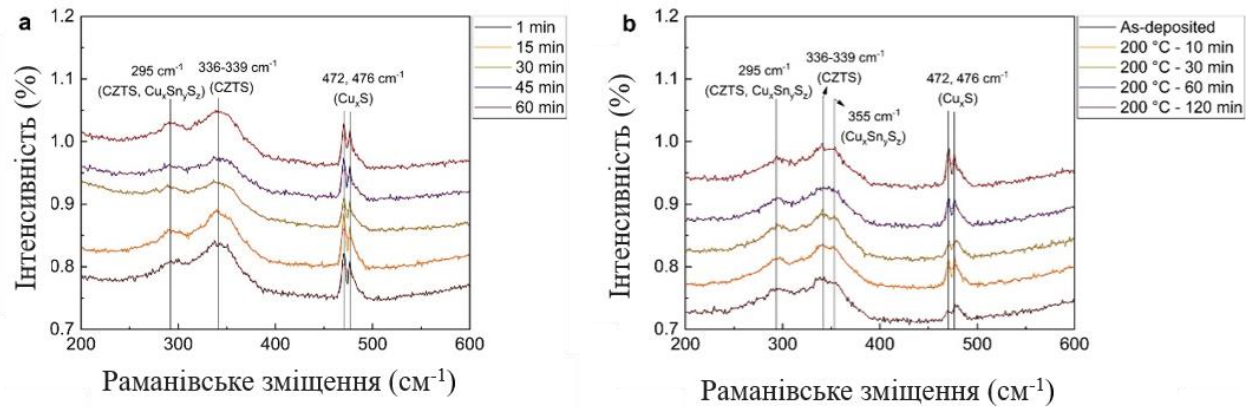


Рисунок 5.4. - Раманівське спектри наночастинок, отриманих при різному часі росту (а), і щойно нанесених і відпалених при 473 К протягом різного часу (б) плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, але, з огляду на велике його розширення, можна зробити висновок, що в цій області також може бути присутнім пік від фази $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. На спектрах також спостерігаються піки при 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} , які можна віднести до вторинної фази - сполуки Cu_xS .

На раманівських спектрах від плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ спостерігаються піки при частотах 295 cm^{-1} , 337 cm^{-1} , 355 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 476 cm^{-1} . Останні два можуть бути ідентифіковані як такі що належать вторинній фазі Cu_xS . Пік при частоті 337 cm^{-1} є чіткою характеристикою кестеритної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Проте, є деякі залишкові фази Cu_xS і $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$, які дають піки при 295 cm^{-1} і 355 cm^{-1} . Збільшення часу росту наночастинок і часу відпалу плівок приводить до зменшення півширини максимуму основного піку кестеритної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ що спостерігається на частотах $(336-339)\text{ cm}^{-1}$. Це вказує на поліпшення якості структури нанокристалів і плівок цієї фази. Результати раманівських досліджень добре корелюють з даними одержаними методами XRD, TEM, SEM, EDS. Ці результати також узгоджуються з результатами інших дослідницьких груп, які вивчали плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ нанесені хімічними і фізичними методами [162].

Таблиця 5.1. - Ідентифікація раманівських піків на спектрах від наночастинок і плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [163]

Зразки	t_g хв	Раманівське зміщення, cm^{-1}	Сполука
Наночастинки	1	295	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		336	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
		472	Cu_xS
		476	
	15	295	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		336	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
		472	Cu_xS
		476	
	30	295	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		337	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
		472	Cu_xS
		476	
	45	295	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		338	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
		472	Cu_xS
		476	
	60	295	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		339	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
		472	Cu_xS
		476	
Нанесені та відпалені плівки		295	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		339	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
		355	$\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$
		472	Cu_xS
		476	

5.2.2 Спектри раманівського розсіювання від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

На рис. 5.5 наведені раманівські спектри від наночастинок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ синтезованих методом 2, тобто з використанням як джерела селена та сірки аморфних Se (S). На спектрах присутні піки при частотах зміщення 140, 180, 188, 230, 297, 332 та 369 cm^{-1} . Як видно з рисунку, для зразка зі складом $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (крива 9) спектр повністю відповідає довідниковому. Відомо, 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} . Ці ж три піки при 297, 332 та 369 cm^{-1} присутні на спектрі від дослідженого зразка $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, що свідчить про однофазність такого матеріалу. Зміщення положення ліній на спектрі відносно положень характерних для масивного матеріалу очевидно пов'язане з його нанорозмірною формою.

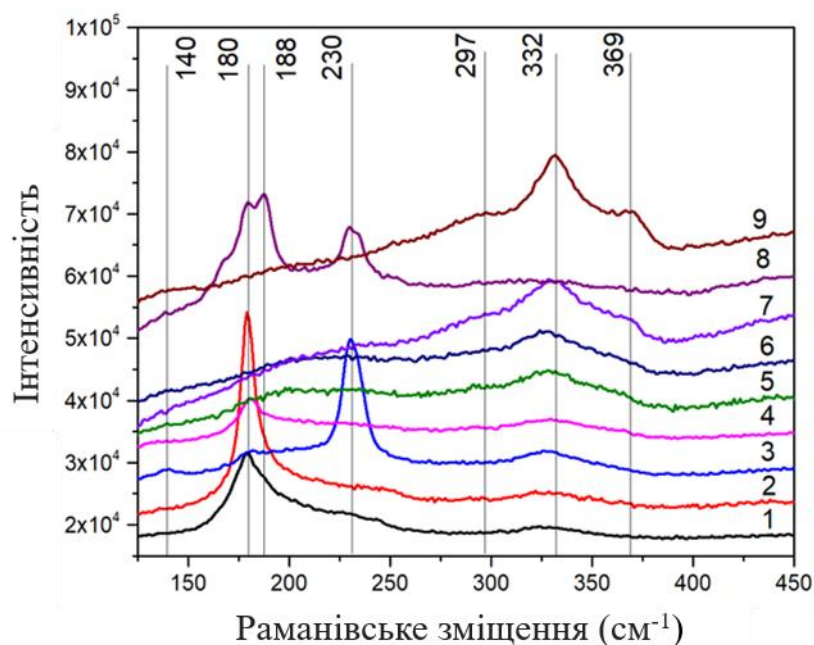


Рисунок 5.5 - Раманівські спектри від наночастинок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: $x = 0,10$ (1); $x = 0,25$ (2); $x = 0,40$ (3); $x = 0,50$ (4); $x = 0,60$ (5); $x = 0,75$ (6); $x = 0,90$ (7); $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) (8); $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (9)

Спектр сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є подібним до $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та те ж містить три піки, але при менших частотах: найбільш інтенсивний з них знаходиться при $(195 - 196) \text{ cm}^{-1}$ та два менш інтенсивних при частотах $(172 - 174) \text{ cm}^{-1}$ та $(231 - 238) \text{ cm}^{-1}$ [164]. На спектрах від наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ піки спостерігалися при частотах 140, 167, 180, 188, 230 cm^{-1} . Піки при 167, 188, 230 скоріш за все належать сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Зразок також містить якусь додаткову фазу, що дає пік при частотах 180 cm^{-1} . Такий максимум звичайно спостерігається на спектрах сполуки Cu_2SnSe_3 [165], близький за частотою пік при 185 cm^{-1} дає також сполука SnSe_2 [166]. Походження слабого піку при 140 cm^{-1} нам встановити не вдалося.

5.2.3 Дослідження плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з $0 \leq x \leq 1$ методом ФЛ

Особливістю сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та їх твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, як вже згадувалося, є можлива присутність домішок вторинних фаз, наявність яких негативно впливає на ефективність використання матеріалів у СЕ та інших приладах. Тому важливим питанням є їх виявлення в синтезованих наночастинках чи плівкових матеріалах, створених на їх основі. З цією метою в роботі було проведено дослідження низькотемпературної ФЛ наночастинок. Такі вимірювання відносяться до дуже чутливих неруйнівних методів отримання інформації щодо присутності вторинних фаз та домішок в матеріалі.

Дослідження спектрів ФЛ проведено при температурі $T = 77 \text{ K}$ із використанням джерел збудження різної енергії. Встановлено, що при збудженні світлодіодом із $\lambda = 274 \text{ nm}$ (4,52 eВ) спектр ФЛ сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ проявляє смугу, що має дублетну структуру (рис. 5.6). Максимум ФЛ який спостерігається при 445 nm (2,79 eВ), може бути зумовлений екситонними чи зонна-зонними переходами, характерними для сполуки ZnS .

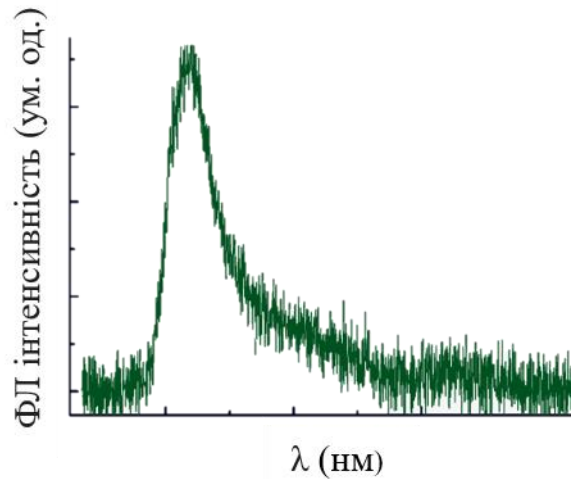


Рисунок 5.6 - Спектр ФЛ наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при 77 К, отриманий при оптичному збудженні 274 нм

В той же час, максимум ФЛ виявлений при 463 нм (2,68 еВ) може бути обумовлений рекомбінаційними процесами з участю мілких рекомбінаційних центрів дефектів. Слід також відзначити, що ця смуга має затягнутий до 750 нм (1,65 еВ) довгохвильовий край. Це, очевидно, свідчить про те, що в даній області спектру можуть проявлятися також інші лінії ФЛ. Такі лінії пов'язані з дефектами можуть спостерігатися, зокрема, при їх резонансному збудженні, тобто коли енергія збудження є меншою ніж ширина ЗЗ матеріалу. Так, згідно [167] для сполуки ZnS характерним є прояв випромінювання ФЛ в зеленій та червоній областях спектру при енергіях 2,34 (530 нм) та 1,95 (636 нм) еВ, відповідно. Поява цих смуг випромінювання зумовлена рекомбінаційними процесами із участю міді, а саме нейтрального антиструктурного дефекту $\text{Cu}_{\text{Zn}}^\bullet$ та однократно зарядженого центру Cu_{Zn} . Наявність такого типу дефектів для вторинної фази ZnS в наночастинках $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є досить ймовірною, оскільки Cu є однією із складових компонентів кестеритної сполуки. Відомо, що атоми міді утворюють в ZnS глибокі акцепторні центри з енергією іонізації 0,73 еВ. У випадку нейтрального центру $\text{Cu}_{\text{Zn}}^\bullet$ його енергія складає 0,35 еВ. Тому, представляє інтерес проведення досліджень низькотемпературних спектрів ФЛ при оптичному збудженні, енергія якого є меншою від ширини ЗЗ E_g для даного

напівпровідникового матеріалу. В цьому випадку нами було використано збудження зразків світлодіодом із довжиною хвилі 620 нм. Отримані спектри ФЛ для твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ представлено на рис.5.7 а.

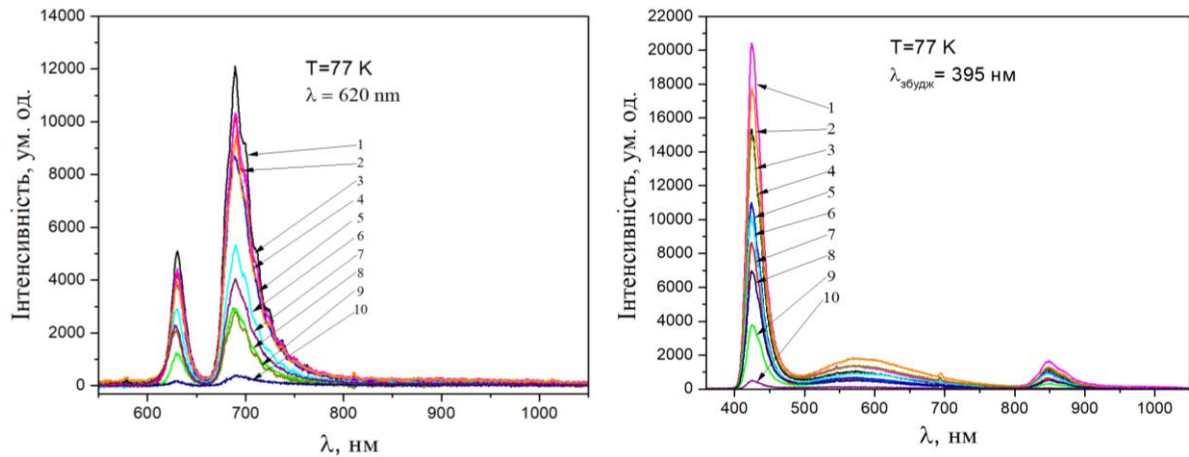


Рисунок 5.7 - Спектр ФЛ наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ отриманий при 77 К із використанням збудження світлодіодом із $\lambda = 620$ нм (1,98 еВ) (а), $\lambda = 395$ нм (3,14 еВ) (б). $x = 0,10$ (1); $x = 0,25$ (2); $x = 0,40$ (3); $x = 0,50$ (4); $x = 0,60$ (5); $x = 0,75$ (6); $x = 0,90$ (7); $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) (8); $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (9)

Як видно з рисунку, на спектрах ФЛ спостерігаються дві смуги при 630 нм (1,97 еВ) та 689 нм (1,80 еВ). Енергія більш короткохвильової смуги практично співпадає з енергією оптичного переходу між одноразово зарядженим акцепторним центром Cu_{Zn} та зоною провідності. В той же час, ця смуга ФЛ може бути зумовлена рекомбінаційними процесами із участю вільних електронів та дірок, локалізованих на акцепторних рівнях домішкового центру міді, тобто в даному випадку має місце практично резонансне збудження такого домішкового центру. Інша смуга при енергії 1,80 еВ, очевидно, зумовлена випромінювальною рекомбінацією ДАП. Якщо в даному випадку акцепторною домішкою виступають атоми міді, то тоді слід очікувати, що енергія донорного центру буде відповідати енергії близько 170 меВ. Утворення такого центру може бути зумовлене наявністю міжвузельних атомів Zn, що приводить до формування донорного рівня з енергією іонізації

рівною 220 меВ. Характерною особливістю ФЛ, пов'язаної із випромінювальною рекомбінацією ДАП є участь в таких процесах LO-фононів. Аналіз форми смуги ФЛ при 689 нм показує наявність еквідистантно розташованих смуг ФЛ на її довгохвильовому крилі. Енергетична відстань між сусідніми смугами в середньому складає 31 меВ, тобто 248 см^{-1} . Величина такої енергії практично співпадає із енергією LO-фонона для кристалів ZnSe (250 см^{-1}) [168]. Наявність виявленої структури спектру ФЛ вказує на те, що її природа зумовлена випромінюванням ДАП в сполуці ZnSe і, таким чином, підтверджує присутність в наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ відповідної вторинної фази.

Дослідження спектру ФЛ наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ було проведено при 77 К з використанням оптичного збудження світлодіодом 274 нм. В отриманому спектрі виявлено смугу ФЛ при 434 нм (2,86 еВ), довгохвильовий край якої є затягнутий. Аналіз форми смуги в довгохвильовій частині спектру свідчить про те, що тут, очевидно, проявляються також інші смуги слабкої інтенсивності приблизно при довжині хвилі 610 нм (2,03 еВ) та 830 нм (1,49 еВ). Прояв короткохвильової смуги в спектрі ФЛ може, зокрема, свідчити про прояв випромінювальних рекомбінаційних процесів, пов'язаних із можливою присутністю вторинної фази ZnS в наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Слід відмітити, що раніше для нанодротів ZnS спостерігались смуги ФЛ при 450 нм (2,76 еВ) та 520 нм (2,39 еВ) при 300 °С у випадку оптичного збудження 335 нм з використанням світлофільтра 430 нм. Смуга при 450 нм пов'язувалась із оптичними переходами за участю поверхневих станів наночастинок, які також спостерігались іншими авторами для нелегованих частинок ZnS [142]. Для таких наночастинок спостерігалась лише одинока смуга при 450 нм. Тому, вважається, що інша більш довгохвильова смуга ФЛ пов'язана із наявністю домішкових станів у вторинній фазі ZnS.

Для досліджених наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ спектри ФЛ отримувались також при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 395 \text{ нм}$ (3,14 еВ). Відповідні спектри наведені на рис. 5.7 б. Оскільки енергія збудження в даному

випадку є дещо меншою ніж енергія ширини 33 ZnS (3,68 eV), то можливий прояв ФЛ може бути зумовлений резонансним збудженням наявних в цій сполуці дефектів, аналогічно до того як це обговорювалось вище для випадку прояву вторинної фази ZnSe в сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Наведений на рис. 5.7 б спектр має три смуги ФЛ при довжині хвилі 425 нм (2,92 eV), 574 нм (2,16 eV) та 850 нм (1,46 eV). Енергетичне положення даних смуг є досить близьким до смуг, що спостерігалися при оптичному збудженні випромінюванням 274 нм, однак їх інтенсивність є значно більшою. Це вказує на значно більшу ефективність їх збудження у випадку коли енергія збудження є близькою до резонансних умов збудження дефектних станів, відповідальних за прояв такої ФЛ.

Аналіз форми смуги ФЛ при 425 нм показав, що в даному випадку проявляється певна структура лінії на її довгохвильовому крилі. Однак, оскільки така структура є сильно розмитою, то неможливо оцінити енергію, що розділяє найближчі компоненти. Можна припустити, що така структура виникає з участю повздовжнього оптичного фонона з енергією близькою до 42 меВ. Наявність структури смуги ФЛ вказує на те, що природа такої смуги, очевидно, зумовлена проявом випромінювальних рекомбінаційних процесів з участю ДАП. Слід відмітити, що для нелегованих наночастинок ZnS в спектрі ФЛ при кімнатній температурі проявляється смуга при 440 нм, яка в результаті легування атомами Cu (3%) зміщується в довгохвильову сторону майже до 500 нм. Величина такого зміщення залежить від концентрації атомів міді. Слід відмітити, що поява смуги при 440 нм зумовлена рекомбінацією ДАП, де мілким донором виступає неконтрольована домішка Cl , а акцептором комплексний центр з участю вакансії сірки та атомів хлору. При цьому, енергія рівня, що виступає пасткою для електронів, складає (0,1 – 0,3) eV нижче зони провідності. В той же час енергія пастки для дірок складає (0,6-0,8) eV вище вершини валентної зони.

Аналіз смуги ФЛ при 850 нм свідчить про те, що вона має асиметричну форму із затягнутим довгохвильовим крилом, що може свідчити про наявність іншої менш інтенсивної смуги або прояв структури зумовленої процесами електрон-фононої взаємодії із участю повздовжніх оптичних фононів. Що стосується природи даної смуги, то, можливо, вона пов'язана із рекомбінаційними процесами в ZnS, в яких приймають участь досить глибокі акцепторні центри. Однак, наскільки нам відомо, смуги ФЛ для кристалів ZnS в даній області спектру не спостерігались. Слід відмітити, що енергетичне положення смуги ФЛ при 850 нм (1,46 eV) є дуже близьким до такої, що спостерігалася для сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при оптичному збудженні 532 нм. Тому, вона може бути ідентифікована як така, що відповідає рекомбінаційним процесам за участю енергетичних зон сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Енергія такого оптичного переходу практично співпадає із шириною ЗЗ даної сполуки.

Таким чином, аналіз методом низькотемпературної ФЛ крім основної фази дозволив виявити в наночастинках $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ сліди широкозонних фаз ZnSe і ZnS відповідно. Слід відзначити що методом раманівської спектроскопії відповідні фази не фіксуються. Так фаза ZnSe звичайно дає піки при частоті 206 та 250 cm^{-1} , однак перший пік на спектрах повністю відсутній, а на місці другого все ж, при уважному розгляді, можна помітити максимум дуже низької ефективності. Це пов'язано з різною чутливістю використаних методів, метод ФЛ є значно більш чутливим.

Підводячи підсумки вищенаведеного можна констатувати, що використаний нами метод синтезу наночастинок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, різного складу дозволяє одержати практично однофазний напівпровідниковий матеріал з контрольованим вмістом сірки та селену. Це дає можливість покращити його електрофізичні та оптичні характеристики. Як результат, вдалося спростити процес нанесення поглинальних шарів SE за рахунок відмови від відпалу плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, при температурах (773–923) К в середовищі селену та зменшити собівартість синтезу наночастинок.

На основі синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ шляхом їх розміщення в різних розчинниках з низькою температурою випаровування, сформовано наночорнила із контрольованими властивостями для друку поглинальних шарів SE.

5.3 Оптичні властивості наночастинок та плівок ZnO

5.3.1 Дослідження спектрів поглинання та оптичної густини плівок ZnO

З метою встановлення оптимальних умов отримання плівок ZnO високої оптичної та кристалічної якості, в роботі проводились їх оптичні дослідження, зокрема, шляхом вимірювання спектрів поглинання в області фундаментального поглинання та в області їх прозорості. Аналіз форми краю поглинання плівок ZnO, дозволяє отримати важливу інформацію щодо енергетичної структури та її зміни в залежності від кристалічної структури матеріалу та фізико-хімічних умов отримання шарів. Тому представляє інтерес дослідження зміни форми та енергетичного положення краю поглинання для плівок, відпалених при одній температурі, але в різних умовах, а саме у вакуумі та в умовах звичайної атмосфери.

На рис. 5.8 а представлені результати вимірювання краю поглинання наноструктурованих плівок ZnO, відпалених у повітрі атмосфери при температурах, що змінювалися в інтервалі від 523 К до 673 К (криві 1-4, відповідно). Видно, що при збільшенні температури відпалу край поглинання плівок ZnO зміщується в довгохвильову область спектру. Величина такого зміщення є різною для різних значень оптичної густини (kd). Так, при значеннях kd рівних 7,0 та 4,0 ця величина складає 18 та 11 меВ, відповідно.

Це означає, що зі зростанням температури відпалу крутизна краю поглинання спектру також зростає, що є свідченням покращення оптичної та кристалічної якості досліджуваних плівок. В області прозорості тонких шарів

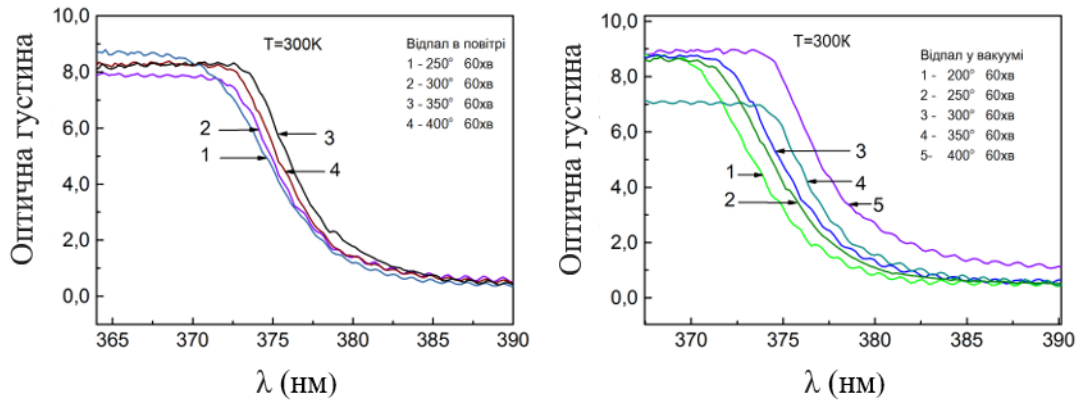


Рисунок 5.8 - Спектри оптичної густини плівок ZnO, відпалених в повітрі (а) та вакуумі (б) при температурах 523, 573, 623 та 673 К (криві 1-4, відповідно)

ZnO значення оптичної густини для різних зразків практично залишаються однаковими і складають $kd \sim 0,41$ при $\lambda = 390$ нм. Це свідчить про те, що в процесі відпалу не відбувається генерації структурних дефектів в плівках із мілкими рівнями залягання. В іншому випадку це мало б привести до зростання величини оптичної густини в області прозорості плівок поблизу краю фундаментального поглинання.

Аналогічні дослідження краю поглинання також проведено для зразків, відпалених у вакуумі при різних температурах. Ці результати наведено на рис. 5.8 б, де криві, відповідають зразкам 1-5, відпаленим при температурах 473, 523, 573, 623 та 673 К, відповідно. Аналіз форми та енергетичного положення краю поглинання, проведений для цих зразків свідчить про те, що, як і у випадку відпалу зразків у атмосфері, край поглинання зміщується в довгохвильову сторону з ростом температури відпалу та стає більш крутим при зміні температури від 473 К до 623 К. Для цих плівок також залишається практично однаковим значення величини оптичної густини, яке для 390 нм складає 0,52 в порівнянні із 0,41 для зразків, відпалених у звичайній атмосфері, тобто спостерігається незначне його збільшення. В той же час, для зразка, відпаленого при температурі 673 К спостерігається найбільше довгохвильове зміщення краю поглинання. При цьому крутизна краю поглинання мало

змінюється, однак, сильно зростає фон оптичної густини в області прозорості плівки, тобто при значеннях довжини хвилі більшої 380 нм. Зокрема, для цієї довжини хвилі у випадку зразка відпаленого при 673 К величина kd складає 2,72. В той же час, середнє значення оптичної густини для інших чотирьох зразків складає 1,38. Для довжини хвилі 390 нм ця величина для зразка 5 (673 К) дорівнює 1,13, тобто із ростом довжини хвилі оптична густина цього зразка поступово наближається до величини, характерної для зразків 1-4. Така поведінка оптичної густини свідчить про прояв додаткового поглинання поблизу краю фундаментального поглинання, яке може бути зумовлено генерацією структурних дефектів у плівках при таких технологічних умовах. Тому, при підвищенні температури до 673 К з однієї сторони має місце покращення кристалічної структури, зокрема, зменшення концентрації протяжних дефектів типу дислокацій, а з іншої – відбувається генерація точкових структурних дефектів.

З метою виявлення впливу часу відпалу на характер утворення точкових структурних дефектів було проведено вимірювання краю поглинання при одній температурі (673 К), але для різного часу відпалу. На рис. 5.9 такі результати показані для часу відпалу у вакуумі протягом 1 год., 45 хв. та 30 хв. (криві 1-3, відповідно).

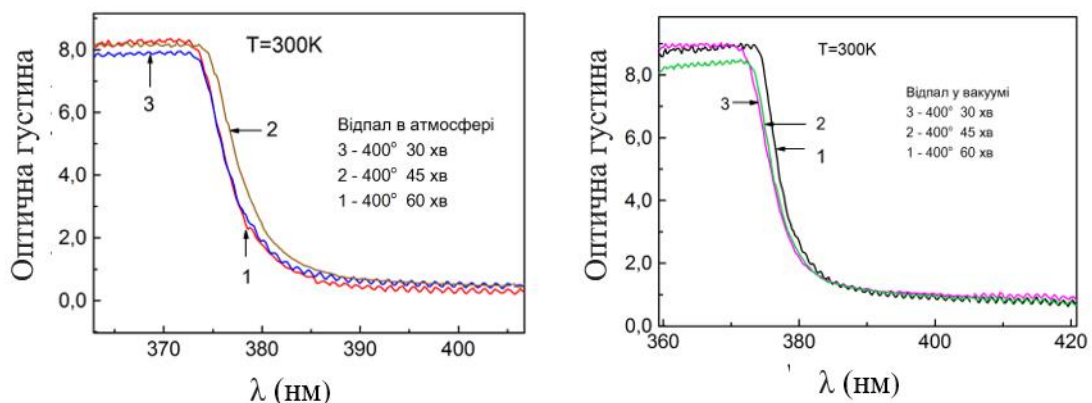


Рисунок 5.9 - Спектри оптичної густини для плівок ZnO, відпалених в атмосфері (а) та вакуумі (б) при температурі 673 К для різних часів (криві 1-3 для часів відпалу 60 хв., 45 хв. та 30 хв., відповідно).

З рисунків видно, що при тривалості відпалу 30 та 45 хв. форма краю поглинання та його енергетичне положення мало змінюються, в той час як при збільшенні часу відпалу до 1 години спостерігається помітне зміщення краю поглинання в довгохвильову сторону та очевидне зростання його крутизни. Про останнє свідчить те, що це зростання для значень оптичної густини kd рівних 3,0 та 7,0 складають 7 та 13 меВ, відповідно. Слід відзначити, що зростання оптичної густини в області прозорості плівок при цьому не відбувається. Так, при $\lambda = 390$ нм така величина складає 1,13. Отже, при зростанні часу відпалу (від 30 хв. до 1 год.) при фіксованій температурі відпалу (673 К) не відбувається додаткове утворення структурних точкових дефектів. Однак, при цьому має місце подальше покращення оптичної та кристалічної якості плівок.

В роботі також проведені дослідження плівок, відпалених в умовах атмосфери при $T = 673$ К, протягом різного часу. Отримані результати наведено на рис. 5.9 б, де криві 1-3 відповідають часу відпалу 30 хв., 45 хв. та 1 годину, відповідно. Видно, що для зразків відпалених 1 годину та 30 хв. край поглинання практично співпадає. Однак, при відпалі протягом 45 хв. край поглинання помітно зміщується в довгохвильову сторону на величину 10 меВ. Фон оптичної густини в області прозорості при цьому мало змінюється і при 390 нм складає 0,44 та 0,71 для 3 та 1-2 зразків, відповідно. Тобто, із наведеного випливає, що зі зростанням часу відпалу у звичайній атмосфері концентрація точкових структурних дефектів зменшується з часом відпалу. Однак, довгохвильове зміщення краю поглинання має місце лише при часі відпалу рівному 45 хв.

Можна відмітити, що енергетичне положення краю поглинання, зразків відпалених при одній і тій же температурі у вакуумі та звичайній атмосфері співпадають з великою точністю для температур 523, 573 та 623 К (рис. 5.10). Співпадає також фон їх оптичної густини в області прозорості матеріалу. При цьому спостерігається незначне зростання оптичної густини для плівки,

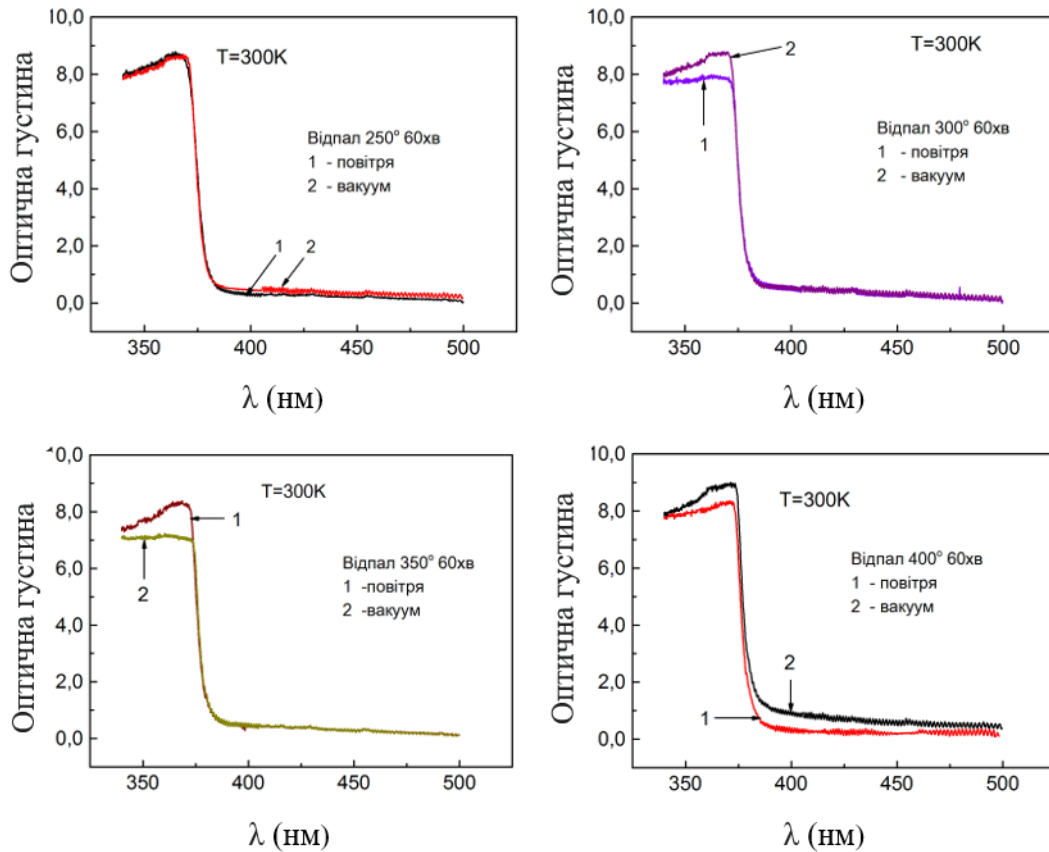


Рисунок 5.10 - Спектри оптичної густини для плівок ZnO, відпалених у повітрі та вакуумі 60 хв. при температурі T , К: 523, 573, 623 та 673, криві 1-2, відповідно

відпаленої при температурі 523 К. Проте, є значні відмінності, що виникають при відпалі зразка при $T = 673$ К. У цьому випадку при відпалі у вакуумі край поглинання зміщується в довгохвильову сторону на величину приблизно 10 меВ. Таке зміщення відбувається майже без зміни крутизни краю поглинання. Однак, при цьому має місце суттєве підвищення величини оптичної густини в спектральній області більшій ніж 390 нм.

Для більших довжин хвилі різниця оптичної густини для двох зразків, відпалених у вакуумі та атмосфері, зменшується. Як вже відмічалось раніше, при такій температурі відпалу в умовах вакууму має місце зростання концентрації точкових дефектів. Слід також відмітити, що в умовах відпалу у звичайній атмосфері при зміні температури від 523 до 673 К фон оптичної

густини в області прозорості плівок відповідає величині 0,2-0,3.

Для плівок, відпалених у вакуумі ця величина за температури (523-623) К складає 0,3-0,4, тобто є в півтора рази більшою ніж при відпалі в умовах звичайної атмосфери. Для зразка, відпаленого у вакуумі при $T = 673$ К фон оптичної густини в області прозорості плівки зростає в два рази в порівнянні із зразками, відпаленими при більш низьких температурах ($T < 673$ К).

Як видно з наведених на рис. 5.10 спектрів для зразків, відпалених у вакуумі та в умовах звичайної атмосфери виявляється відмінність в спектрі поглинання в найбільш короткохвильовій області спектру (менше 370 нм). Ця відмінність полягає в тому, що форма поглинання в цій області спектру для зразків, відпалених в умовах звичайної атмосфери має форму полички, нахил якої слабо залежить від довжини хвилі (за винятком зразка 2, відпаленого при $T = 523$ К). Для зразків, відпалених у вакуумі оптична густина зменшується із зменшенням довжини хвилі. При цьому, при довжині хвилі 361,5 нм (3,430 еВ) спостерігається структура, яка особливо чітко проявляється для зразків 9, 10 та 12 (відпал у вакуумі). Така ж структура проявляється також для плівки, відпаленої на повітрі при 523 К. Ця структура, енергетично співпадає із положенням енергії С-екситона в ZnO.

У випадку досліджуваних нами плівок орієнтація с-осі кристалічної ґратки матеріалу є переважно перпендикулярною до площі підкладки. Отже оптичні переходи, що формують довгохвильовий екситонний край поглинання є дозволеними. Окрім того, вимірювання проводилось в неполяризованому світлі. При розташуванні оптичної с-осі перпендикулярно площини підкладки розповсюдження світла відбувається вздовж оптичної осі і завжди реалізуються сприятливі умови для прояву в спектрах поглинання А- та В-екситонів.

Довгохвильове зміщення краю поглинання при високотемпературному відпалі спостерігалось раніше для наноструктурованих напівпровідникових плівок і пов'язувалось із покращенням їх кристалічної структури в результаті збільшення розмірів нанокристалітів при таких умовах обробки плівок. Для

напівпровідникових наночастинок в межах їх об'єму може існувати значна кількість нанокристалітів різного розміру, які відрізняються кристалографічною орієнтацією. При високотемпературному відпалі розміри таких нанокристалітів збільшуються. Тому, оскільки існує велика дисперсія розмірів нанокристалітів, то серед них існують також такі, для яких може проявлятися квантово-розмірний ефект. При високотемпературному відпалі концентрація таких нанокристалітів буде зменшуватись, а нанокристалітів більшого розміру – збільшуватись. Основною ознакою прояву квантово-розмірного ефекту для нанокристалітів є збільшення ширини ЗЗ, що експериментально приводить до короткохвильового зміщення екситонних ліній в оптичних спектрах, в тому числі до короткохвильового зміщення краю екситонного поглинання. Згідно теоретичних розрахунків, приведених в роботах [169] залежність ширини ЗЗ для нанокристалітів від їх розміру має місце тоді, коли радіус нанокристалів стає порівняним або менше від радіусу екситону, який описується наступним співвідношенням [170]:

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 h^2}{em_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (5.1)$$

де r_B – радіус екситону для об'ємного матеріалу;

ϵ – діелектрична проникність матеріала;

ϵ_0 - діелектрична стала;

m_e^* та m_h^* - ефективні маси електрону та дірки.

Використовуючи наближення ефективної маси теоретично було отримано співвідношення, що визначає залежність ширини ЗЗ для нанокристалів в залежності від їх розмірів [171].

$$E_g(R) = E_{g0} + \frac{h^2}{8m_0 R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}, \quad (5.2)$$

де R – радіус нанокристалітів.

Перший член в наведеному співвідношенні визначає ширину ZnO об'ємного матеріалу, другий – квантову локалізацію, а третій – відображає екрановану кулонівську взаємодію між електроном та діркою. Видно, що квантова локалізація залежить від розміру наночастинок обернено пропорційно квадрату їх радіусу. Інший член залежить обернено пропорційно від величини радіусу нанокристалу і вносить порівняно невеликий внесок в порівнянні із першим членом. Тому, для оцінки впливу квантово-розмірного ефекту на зміну ширини ZnO матеріалу обмежуються врахуванням лише другого члену в співвідношенні (5.2). Приймаючи до уваги співвідношення (5.3), що визначає радіус екситону можна отримати залежність, що визначає зміну ширини ZnO в результаті прояву квантово-розмірного ефекту в наступному виді:

$$\Delta E_g = E_B (\pi r_B / R)^2, \quad (5.3)$$

Наведене співвідношення дозволяє оцінити величину середнього розміру наночастинок, які визначають прояв квантово-розмірного ефекту. Відомо, що для ZnO енергія зв'язку екситону дорівнює $E_B = 60$ меВ, радіус екситону $r_B \sim 2,0$ нм. Максимальне зміщення краю поглинання досліджуваних плівок при їх відпалі складає біля 30 меВ. Приймаючи, до уваги ці дані отримано, що значення радіусу нанокристалітів складає біля 25 нм, тобто для досліджених плівок має місце прояв досить слабкого квантово-розмірного ефекту. Це значення розмірів нанокристалітів отримано при допущенні, що відпал при температурі 673 К приводить до повного зникнення нанокристалітів малого розміру, для яких може мати місце квантово-розмірний ефект. Однак, реально при таких умовах відпалу все-ще зберігаються умови для прояву квантово-розмірного ефекту. Тому, слід очікувати, що середній розмір нанокристалітів може бути меншим ніж 25 нм.

При аналізі викладених даних постають такі питання: чи є температура відпалу 673 К максимально необхідною для покращення кристалічної структури плівок ZnO шляхом збільшення розмірів нанокристалітів та чи

зберігаються при цій температурі ще нанокристаліти малих розмірів, для яких має місце прояв квантово-розмірного ефекту? З метою з'ясування цих питань було проведено вимірювання поглинання для плівок, відпалених в умовах звичайної атмосфери при температурах вищих 673 К. Такі результати представлено на рис. 5.11, де криві 1-4 відносяться до зразків, відпалених при температурах 673, 723, 773 та 823 К, відповідно.

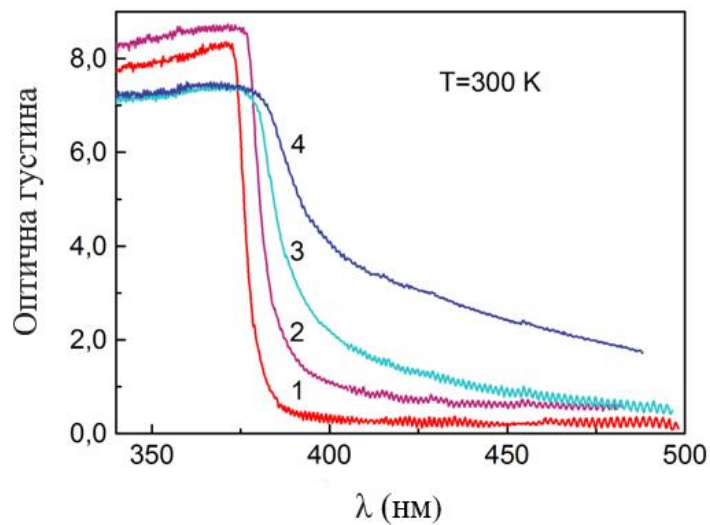


Рисунок 5.11 - Спектр оптичної густини плівок ZnO, відпалених у повітрі при 673, 723, 773 і 823 К, криві 1 – 4, відповідно

З рисунка видно, що підвищення температури відпалу до 723 К викликає додаткове довгохвильове зміщення краю поглинання. При цьому в області значень оптичної густини більше ніж 4,0 спостерігається практично паралельне зміщення краю поглинання на 35 меВ. Це означає, що при температурі 673 К все-ще зберігалась значна частина нанокристалітів, для яких спостерігається прояв квантово-механічного ефекту. Зміщення краю поглинання в довгохвильову сторону свідчить про те, що розміри таких кристалітів збільшились. Тому можна вважати, що загальне зменшення величини E_g при підвищенні температури відпалу до 723 К складає 65 меВ. Це означає, що усереднений розмір нанокристалітів відпалених при температурі 473 К дорівнює згідно співвідношення (5.3) близько 5,3 нм.

Слід відзначити, що в області прозорості для зразка 2 (723 К) спостерігається значне зростання оптичної густини в області спектру (390 – 420) нм. Це зумовлено збільшенням концентрації власних структурних дефектів, що утворюють в плівці ZnO мілкі рівні донорного типу, оскільки оксид цинку має *n*-тип провідності. При подальшому підвищенні температури відпалу додаткове довгохвильове зміщення краю поглинання не спостерігається, однак його крутизна сильно зменшується за рахунок збільшення поглинання в області прозорості плівки ZnO. Таким чином, подальше підвищення температури (вище 673 К) не сприяє покращенню кристалічної структури плівок. Навпаки це викликає сильне зростання кількості дефектів кристалічної ґратки. При цьому оптична і кристалічна якість плівок погіршується.

Наявність дефектів кристалічної ґратки призводить до утворення дискретних електронних станів в 33 напівпровідникового матеріалу, а тому вони впливають на їх оптичні властивості, а саме процеси поглинання та випромінювання світла. В результаті цього формуються зв'язані екситонні стани, утворення яких сильно залежить від кристалічної структури напівпровідникових матеріалів. Екситони можуть зв'язуватися як на нейтральних донорах та акцепторах, так і на заряджених. Ці два класи зв'язаних екситонів є найбільш важливі для прямозонних напівпровідникових матеріалів. Оскільки кристали ZnO є *n*-типу, переважно в цих матеріалах утворюються екситони зв'язані на мілких донорах. Для тих матеріалів, де присутні акцептори проявляються екситони зв'язані на акцепторах. Випромінювальна рекомбінація зв'язаних екситонів приводить до появи чітких ліній в спектрах ФЛ. Їх енергетичне положення визначає тип дефектів, на якому відбувається формування зв'язаних екситонних станів, оскільки енергія зв'язку екситонів з дефектами визначається природою дефектів.

5.3.2 Дослідження плівок ZnO методом ФЛ

Як вже відмічалось, низькотемпературна ФЛ спектроскопія є дуже чутливим методом характеристики кристалічної структури напівпровідникових матеріалів. Використання цього методу дозволяє отримати інформацію про зонну структуру матеріалу і, таким чином, ідентифікувати енергетичні рівні пов'язані з поверхнею, інтерфейсами та домішковими атомами. При цьому мілкі домішкові центри представляють собою найбільш ефективні центри захоплення вільних екситонів та утворення зв'язаних екситонів. Тому, при низьких температурах переважальним є випромінювання зв'язаних екситонів. Енергетичне положення та відносна інтенсивність ліній випромінювання зв'язаних екситонів залежить як від природи дефектів, так і їх концентрації. Не зважаючи на велику кількість ФЛ досліджень, проведених для сполуки ZnO, ряд аспектів все ще залишаються суперечливими або неясними. Це стосується, перш за все, хімічної природи дефектів, їх зарядового стану, положення енергетичних рівнів в ЗЗ матеріалу, тощо.

Як правило, інтенсивність ФЛ в екситонній області спектру є низькою для свіжовирощених плівок ZnO в результаті присутності великої кількості структурних дефектів. Відпал плівок приводить до акумуляції дефектів на поверхні, які при високій температурі пасивуються в результаті анігіляції дефектних центрів. Окрім того, має місце також випромінювальна рекомбінація внаслідок міграції точкових дефектів до границь зерен та поверхні плівки. Тому інтенсивність ФЛ виступає в якості індикатора кристалічної якості матеріалу.

В роботі проведено низькотемпературні (4,5 К) дослідження спектрів ФЛ плівок ZnO як свіжовиготовлених, так і відпалених в умовах звичайної атмосфери та вакууму при різних температурах. На рис. 5.12 представлені результати таких досліджень для свіжовиготовленої плівки. Видно, що в короткохвильовій області спектру спостерігається інтенсивна вузька лінія при $\lambda = 368,3$ нм ($E = 3,367$ еВ).

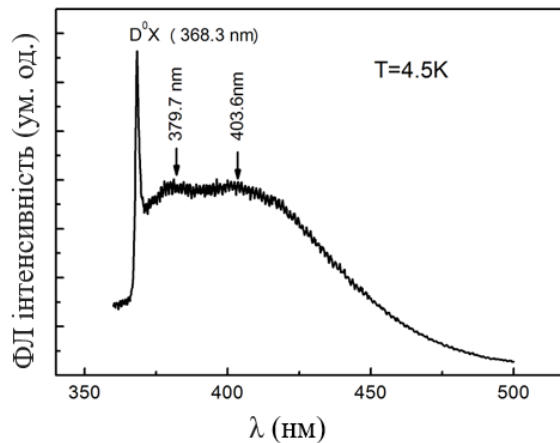


Рисунок 5.12 - Спектр ФЛ свіжовиготовленої плівки ZnO знятий при 4,5 К

Енергетичне положення цієї лінії вказує на те, що вона зумовлена випромінювальною рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному донорі, тобто відповідає D^0X - лінії [172]. Прояв екситонної смуги в спектрі ФЛ плівок ZnO свідчить про високу оптичну та кристалічну якість плівок. В довгохвильовій частині спектру спостерігаються широкі смуги при довжині хвилі 379,7 нм та 403,6 нм. Як буде показано далі, остання смуга спостерігається в спектрах ФЛ інших зразків, відпалених в умовах звичайної атмосфери. Ми вважаємо, що така смуга не пов'язана із випромінюванням нанокристалітів ZnO, а скоріш за все асоціюється із наявністю в таких плівках органічних складових, зумовлених специфікою підготовки наночастинок калоїдно-поліольним методом. В той же час, перша смуга при 379,7 нм (3,260 еВ) може бути зумовлена випромінюванням ДАП або рекомбінацією вільних електронів зони провідності на акцепторному рівні [173].

На рис. 5.13 наведені спектри ФЛ плівок ZnO, отримані для зразків, відпалених при температурах 523 та 673 К. Видно, що підвищення температури приводить до ослаблення інтенсивності екситонної лінії та зростання інтенсивності випромінювання в довгохвильовій області спектру. Енергетичне положення D^0X -лінії для зразків, відпалених при температурах

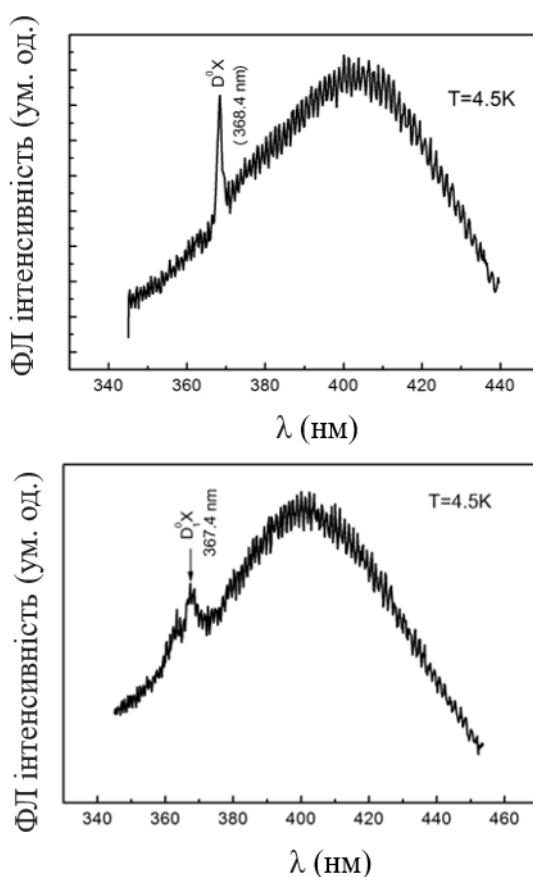


Рисунок 5.13 - Спектр ФЛ знятий при 4,5 К від плівок ZnO, відпалених у повітрі при 250 °С (а) та 400 °С (б)

473 К та 523 К залишається однаковим, а для зразка відпаленого при температурі 673 К відповідає 367,4 нм, що може бути зумовлено випромінюванням екситонів, зв'язаних на іншому донорному центрі. Таким чином, при даній температурі відпалу дещо змінюється дефектна структура плівок ZnO. Інша смуга ФЛ при 363,4 нм, можливо зумовлена випромінюванням пари D^0X , зв'язаної із випромінюванням В-екситона.

Як було показано при дослідженні краю поглинання шарів оксиду, підвищення температури відпалу приводить до збільшення розмірів нанокристалітів та покращення їх кристалічної якості. В той же час, оскільки інтенсивність екситонної лінії ФЛ сильно зменшується, а інтенсивність

широкої смуги, пов'язаної із наявністю органічних складових у плівці зростає, це свідчить про дифузію органічних складових на поверхню плівки. При цьому, об'єм плівки очищується від цього матеріалу, який накопичується в приповерхневому шарі плівки, в результаті чого зростає ймовірність безвипромінювальної рекомбінації екситонів. Слід зазначити, що в результаті сильного екситонного поглинання, яке досягає $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$, екситонне випромінювання спостерігається лише від приповерхневого шару товщиною декілька десятків нанометрів. Тобто екситонне зондування кристалічної структури з використанням ФЛ вимірювань дає можливість отримати інформацію лише щодо якості приповерхневого шару плівки.

На рис. 5.14 представлено спектри ФЛ для зразків відпалених в умовах вакууму при температурах 673 та 473 К. Слід відзначити, що спектр, отриманий для зразка 12 відпаленого при температурі 673 К є типовим також і для зразків 9, 10 та 11 відпалених при менших температурах. Особливістю такого спектру є спостереження слабкого випромінювання зв'язаних на донорі екситонів, що притаманно іншим зразкам, а також прояв слабкої лінії випромінювання при 362,4 нм. Ця лінія може бути зумовлена випромінюванням з участю В-екситону.

Поряд з цим, в довгохвильовій області спектру спостерігається смуга, яка може бути зумовлена випромінювальною рекомбінацією із участю різного типу мілких дефектів, включаючи випромінювання ДАП. Таким чином, для зразку 12 характерним є генерація значної кількості власних точкових дефектів, що виникають при таких умовах відпалу. Це також підтверджується результатами вимірювання спектрів поглинання досліджуваних плівок. На відміну від відпалу в умовах звичайної атмосфери, відпал у вакуумі не приводить до накопичення органічної складової плівки в приповерхневому шарі плівок.

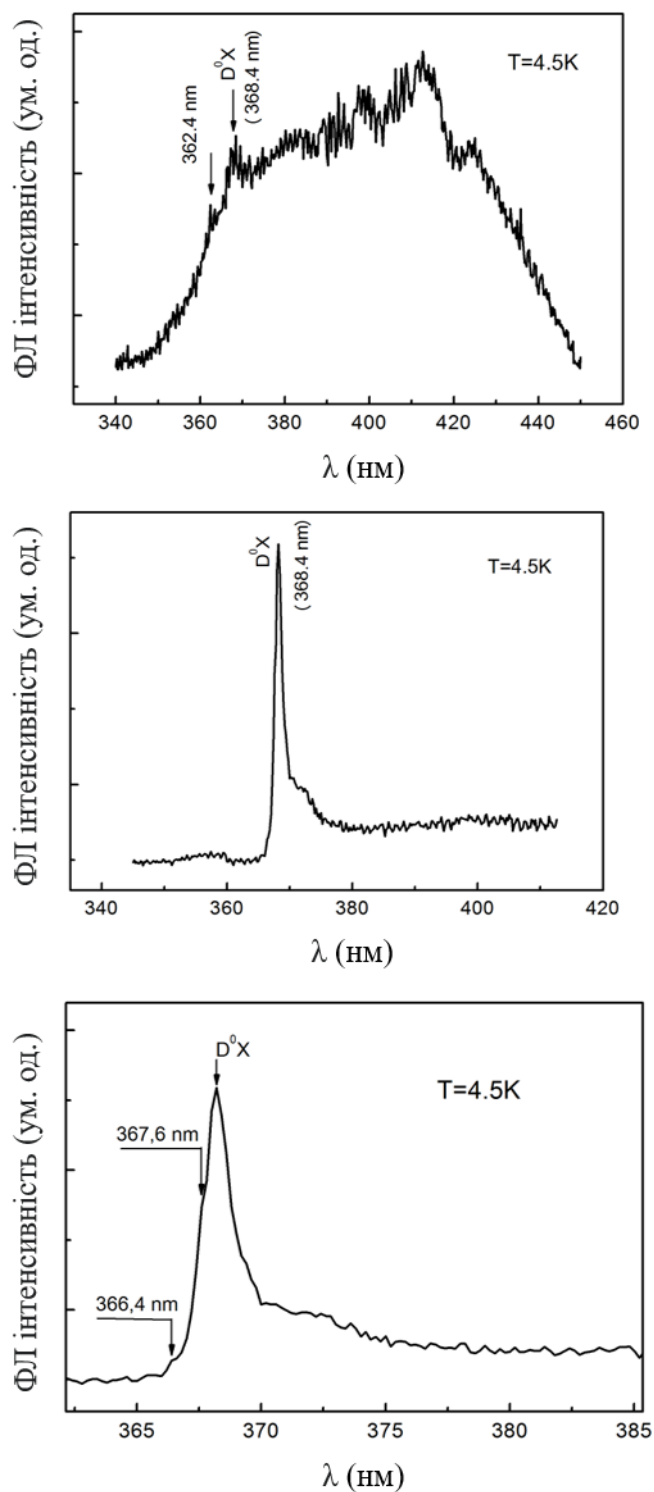


Рисунок 5.14 - Спектр ФЛ плівок ZnO, відпалених у вакуумі при 673 К (а) та при 473 К (б, в). На рис в стрілками позначено випромінювання із нижньої та верхньої поляритонних гілок

Якісно іншим виглядає спектр ФЛ для плівки, відпаленої у вакуумі при температурі 473 К. В даному випадку спостерігається інтенсивна вузька лінія випромінювання, енергетичне положення якої при $T = 4,5$ К складає 3,368 еВ (368,4 нм). Напівширина екситонного піку складає біля 3,0 меВ, що є характерним для монокристалів достатньо високої оптичної якості. Окрім того, в області спектру близько $\lambda = 367,6$ нм спостерігається пік слабкої інтенсивності. Особливістю цього спектру є відсутність будь-яких смуг випромінювання в області спектру від 380 до 410 нм. Це свідчить про відсутність або дуже низьку концентрацію власних структурних дефектів, що приводять до появи мілких енергетичних рівнів. Слід також відмітити, що для такої плівки не спостерігається будь-яке випромінювання у видимій області спектру, викликане наявністю глибоких рівнів дефектів, зокрема, зумовлених присутністю вакансій кисню. Це свідчить про високу стехіометрію досліджуваних плівок ZnO.

На рис. 5.14 в екситонна лінія показана в розтягнутому масштабі. Видно, що на короткохвильовому краю даної лінії ФЛ спостерігаються піки при 366,4 нм (3,384 еВ) та 367,6 нм (3,373 еВ), які зумовлені випромінюванням вільних екситонів із верхньої та нижньої поляритонних гілок [174]. Слід відзначити, що випромінювання вільних екситонів із поляритонних гілок є притаманним для кристалів дуже високої оптичної і кристалічної якості. На довгохвильовому крилі екситонної лінії спостерігається структура, яка згідно [175] зумовлена випромінюванням екситонів, зв'язаних із нейтральними акцепторами. Оскільки інтенсивність таких ліній є слабкою, то це свідчить про низьку концентрацію акцепторів в досліджуваних плівках.

На рис. 5.15 представлені результати вимірювань спектрів ФЛ знятих при різних температурах для зразка 8, відпаленого при 473 К. Встановлено, що при підвищенні температури до 10 К відбувається зростання інтенсивності D°X-лінії та невелике її короткохвильове зміщення до енергії 3,371 еВ (367,9 нм). Така поведінка даної лінії зумовлена зростанням ймовірності термічної

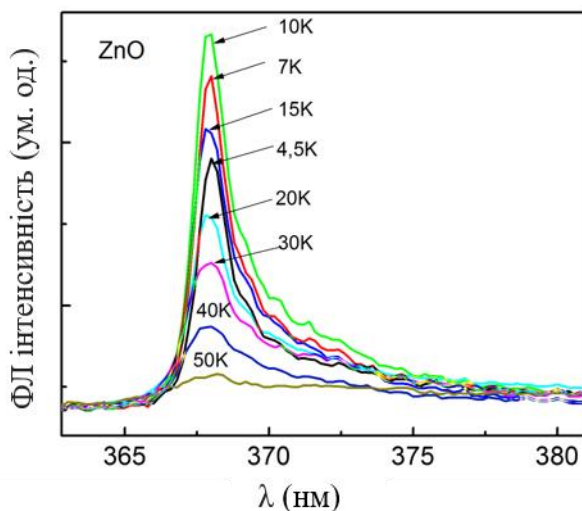


Рисунок 5.15 - Спектри ФЛ отримані при різних температурах від плівки ZnO, відпаленої у вакуумі при 473 К

дисоціації екситонів та збільшенням заселеності нижньої поляритонної гілки.

Таким чином, внесок випромінювання з нижньої поляритонної гілки зростає при підвищенні температури до (10-15) К, що при подальшому її підвищенні приводить до зменшення інтенсивності екситонного випромінювання в результаті прояву механізмів безвипромінювальної рекомбінації екситонів. Як видно з рис. 5.15, при температурі 50 К інтенсивність випромінювання зв'язаних екситонів та вільних екситонів із нижньої поляритонної гілки є майже однаковим.

Висновки до розділу 5

1. Методом раманівської спектроскопії встановлено, що спектр наночастинок відпалених при ($T_a \sim 573$ K) відповідає чистому гідроксиду нікелю $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В той же час наноструктуровані плівки відпалені при цій же температурі містять основну фазу NiO та деяку кількість вихідної фази $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Однак, зразки відпалені при більших температурах є однофазними з кубічною структурою типу NaCl (NiO , бунзеніт).

2. Для наноструктурованих плівок NiO виявлено структуру в спектрах ФЛ, яка зумовлена як оптичними переходами із участю локалізованих екситонних станів та ДАП, так і збуджених електронних локалізованих станів іонів Ni^{2+} . Показано, що довгохвильовий край поглинання плівок NiO пов'язаний із переходами електронів із основного локалізованого рівня йонів Ni^{2+} в основну зону провідності, що формується 4s-станами іонів нікелю. Встановлено, що оптимальні умови покращення кристалічної структури наночастинок NiO відповідають їх високотемпературному відпалу в повітрі при температурі (773-823) K.

3. Підтверджено синтез практично однофазних наночастинок твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ методом 2. Спектри ФЛ вказують на присутність в наночастинках $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ слідів вторинної фази ZnSe , а в $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - фази ZnS . Таким чином, для одержання повністю однофазних наночастинок кестеритних сполук зразки вимагають подальшого відпалу.

4. Встановлено, що ширина ЗЗ плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отримана шляхом апроксимації краю поглинання, складає 1,47 eV при $T = 300$ K. Це свідчить про їх кестеритову 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, де спостерігається широка смуга з максимумом 1,56 eV при $T = 77$ K, що пов'язана із рекомбінацією носіїв з участю енергетичних зон наночастинок. Різниця в енергіях смуги ФЛ та величини E_g , пов'язана із їх вимірюваннями при різних температурах.

5. Запропоновано механізм довгохвильового зміщення краю поглинання для наночастинок ZnO в результаті їх високотемпературного відпалу, який оснований на прояві квантово-розмірного ефекту. При високотемпературному відпалі середні розміри нанокристалітів збільшуються, що приводить до зменшення концентрації кристалітів, для яких проявляється квантово-розмірний ефект.

6. Виявлено вузьку екситонну лінію випромінювання в низькотемпературних спектрах ФЛ наночастинок ZnO, відпалених при різних технологічних умовах, яка проявляє тонку структуру, зумовлену випромінюванням вільних екситонів із участю нижньої та верхньої поляритонної гілок. Це свідчить про дуже високу оптичну та кристалічну якість синтезованих нанокристалітів ZnO.

ВИСНОВКИ

Проведені у дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнювальні висновки.

1. Вперше визначені оптичні втрати енергії у допоміжних шарах СЕ з конструкцією скло/*n*-ІТО(ZnO)/*n*-CdS/*p*-CuZnSn(S_xSe_{1-x})₄/тильний контакт. Встановлено, що з врахуванням оптичних втрат найоптимальнішу конструкцією має СЕ скло/ZnO/CdS/Cu₂ZnSnSe₄ при товщині струмознімального та віконного шарів $d_{ZnO} = 100$ нм; $d_{CdS} = 25$ нм. Врахування втрат світла на поглинання в допоміжних шарах приладів навіть при їх найменшій технологічній товщині, зменшує коефіцієнт проходження світла до шару Cu₂ZnSnSe₄ на (4,86–4,95)%, а до шару Cu₂ZnSnS₄ на (4,81–5,57) %.

2. Показано, що при використанні даних роботи [1] про залежність E_g - x , максимальний ККД в умовах освітлення AM1,5G мають СЕ на основі твердого розчину складу Cu₂ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})₄, як без врахування оптичних втрат ($\eta = 33,83\%$) так і з їх врахуванням ($\eta_{пр} = (29,18-29,21)\%$). При цьому використання як вікна ZnO дає невеликий приріст ефективності ($\eta_{пр} = 29,21\%$) порівняно з приладом з шаром ІТО ($\eta_{пр} = 29,18\%$). У випадку використання даних роботи [2] максимальний ККД 33,80% мають СЕ з поглинальним шаром Cu₂ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})₄. Врахування оптичних втрат приводить до зниження цього коефіцієнту до 29,13% у випадку використання фронтального електроду з ZnO та 29,10% у випадку використання ІТО. В умовах освітлення AM1,5D оптимальним є склад твердого розчину Cu₂ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})₄ (за даними роботи [1]) та Cu₂ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})₄ (за даними роботи [2]). При цьому ефективність таких СЕ з врахуванням оптичних втрат складає (28,88-28,91)% та (28,88-28,90)%.

3. З урахуванням результатів моделювання методом 3D друку створені функціональні шари ФЕП та приладів гнучкої електроніки на основі плівок сполук NiO, ZnO, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄. Для цього запропонований та вперше

використаний низькотемпературний екологічно безпечний метод нанесення кестеритних і оксидних сполук з заданим складом, що складався з декілька етапів: спочатку поліольно-колоїдним та золь-гель методами синтезувалися наночастинки вказаних сполук потрібного хімічного складу, потім на основі їх суспензій створювалися чорнила, які в подальшому використані для друку плівок 3D принтером. На останньому етапі для видалення органічних домішок та поліпшення структурної якості тонких шарів вони відпалювалися у різній атмосфері, в основному безкисневій.

4. Для оптимізації характеристик наночастинок та плівок оксидних і кестеритних сполук методами просвічувальної і сканувальної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, рентгеноспектрального аналізу, оптичної, раманівської та інфрачервоної Фур'є спектроскопії, низькотемпературної ФЛ визначено вплив фізико-технологічних умов одержання та післяростового відпалу зразків на їх морфологію, хімічний склад, структурні, субструктурні та оптичні характеристики.

Показано, що плівки одержані з використанням суспензії наночастинок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ після відпалу при температурах $T_a = (573-623)$ К протягом 60 хв в атмосфері мають практично однофазну кубічну структуру типу бунсеніт, яка є характерною для сполуки NiO . Встановлено, що зі зростанням температури відпалу концентрація дислокацій на межах ОКР ρ_L у зразках монотонно зменшується від $14,20 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (573 К) до $0,75 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (823 К), аналогічно веде себе концентрація дислокацій в середині ОКР ρ_ε зменшуючись від $1,22 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (573 К) до $0,07 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (823 К). Особливо швидке зменшення ρ_L відбувається при температурі відпалу вищій 673 К. Аналогічно веде себе концентрація дислокацій в плівках. Таким чином, високотемпературний відпал в атмосфері є ефективним методом покращення структури наночастинок і плівок NiO , нанесених методом друку.

5. Вперше запропоновано новий метод поліольно-колоїдного синтезу наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), де як джерело Se (S) використано аморфний селен (сірку). Підібрано оптимальні умови синтезу: температура ($T = 553$ K), час ($\tau = 120$ хв) та молярне співвідношення компонентів у прекурсорі (2:1,5:1:4), за яких кристали мали практично однофазну кестеритну структуру та склад ($C_{\text{Cu}} = 29,0$ ат.%, $C_{\text{Zn}} = 12,1$ ат.%, $C_{\text{Sn}} = 12,7$ ат.%, $C_{\text{Se(S)}} = 46,2$ ат.%), близький до стехіометричного.

Проведено порівняння структурних (фазовий склад, параметри кристалічної ґратки матеріалу, об'єм елементарної комірки: a , c , $c/2a V_{\text{unit}}$), та субструктурних (розмір ОКР L , рівень мікродеформацій ε , концентрація дислокацій ρ) характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержаних з використанням як джерела Se традиційної у таких випадках селеносечовини (метод 1) та аморфного селену (метод 2). Використання для синтезу наночастинок елементарного селену (сірки) дозволяє значно здешевити одержання цих сполук, що особливо важливо при масовому виробництві СЕ на їх основі.

З'ясовано, що розміри наночастинок, синтезованих з використанням як компонента прекурсора елементарного селену ($D = (18 - 30)$ нм) та ОКР ($L_{(112)} = (16,5 - 24,2)$ нм), були значно більшими, ніж при використанні селеномочевини ($D = (5 - 12)$ нм, $L_{(112)} = (4,5 - 9,0)$ нм). У той же час ці розміри збільшувалися з підвищенням температури синтезу та вмісту цинку у прекурсорі. Одночасно наночастинок одержані методом 2 мали значно (в 2-4 рази) менший рівень мікродеформацій ($\varepsilon_{(112)} = (4,1 - 8,2) \cdot 10^{-3}$) порівняно з отриманими з використанням селеномочевини ($\varepsilon_{(112)} = (1,6 - 2,3) \cdot 10^{-3}$), тому плівки на їх основі міститимуть менше дислокаційних центрів, що є ефективними центрами рекомбінації носіїв заряду у матеріалі.

6. Розроблено метод синтезу наночастинок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з кестеритною структурою, що дозволяє одержати практично однофазний напівпровідниковий матеріал з керованим складом від

$x = 0$ до $x = 1$. Він дає можливість спростити процес нанесення поглинальних шарів SE за рахунок відмови від високотемпературного відпалу плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в середовищі селену, зменшити собівартість синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні сірку і селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників. Крім цього метод дозволяє проводити синтез з більш безпечними для здоров'я людини та екології прекурсорами - ТЕГ, сіркою та селеном. Встановлено, що складом і стехіометрією синтезованих наночастинок можна ефективно керувати змінюючи концентрацію сірки і селену в вибраних прекурсорах.

7. Встановлені механізми ядроутворення і росту наночастинок ZnO синтезованих поліольно-колоїдним методом в залежності від часу їх синтезу $t_s = (30-180)$ хв. Показано, що одержані нанокристали були в основному однофазними та змінювали свої розміри в інтервалі $D = (12,0-17,3) \pm 3$ нм. Їх розмір визначався часом росту наночастинок, що дозволяє його точно контролювати. Показано, що кристали ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при $t_s = 120$ хв.

Визначено вплив відпалів в атмосфері та вакуумі при температурах $T_a = (473-673)$ К протягом 10 та 60 хв на характеристики плівок ZnO, нанесених друком на гнучкі поліамідні підкладки. Встановлено, що утворені плівки ZnO характеризувалися рівномірним розподілом хімічних елементів за площею, були однофазними та містили нанокристали розташовані в органічній матриці. Показано, що при збільшенні температури (T_a) та часу відпалу (τ) покращувалися структурні та субструктурні характеристики наночастинок та плівок, а кількість органічних речовин у тонких шарах зменшувалася. З'ясовано, що при $T_a < 673$ К відсутня генерація власних точкових дефектів в матеріалі. Однак, при відпалі у вакуумі при $T_a \geq 673$ К має місце зростання поглинання поблизу його фундаментального краю, яке зумовлено помітним збільшенням концентрації точкових структурних дефектів, що утворюють мілкі рівні в забороненій зоні ZnO.

ПРИМІТКИ

Автор висловлює глибоку подяку науковому керівнику, завідувачу кафедри електроніки та комп'ютерної техніки, доктору фізико-математичних наук, професору Опанасюку А.С. за постійну увагу і керівництво під час написання дисертації.

Також автор висловлює вдячність кандидату фізико-математичних наук Доброжану О.А. та кандидату хімічних наук, доценту Пшеничному Р.М., а також аспіранту Єрмакову М. С. за допомогу при виконанні досліджень, отриманні зразків та написанні статей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. He. Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solid solutions: An experimental study / J. He, L. Sun, S. Chen, P. Yang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 511. – P. 129–132.
2. A. U. Sheleg. Crystallographic and Optical Characteristics of Thin Films of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solid Solutions / A. U. Sheleg, V. G. Hurtavy, A. V. Mudryi, V. D. Zhivulko [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – V. 81. – P. 776–781.
3. H. Katagiri. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio [et al.] // *J Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2001. – V. 65. – P. 141–148.
4. A. U. Sheleg. Crystallographic and Optical Characteristics of Thin Films of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solid Solutions / A. U. Sheleg, V. G. Hurtavy, A. V. Mudryi, V. D. Zhivulko [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – V. 81. – P. 776–781.
5. Chaudhuri, T.K. Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by drop-on-demand inkjet printing from molecular ink / Tapas K. Chaudhuri, Mitesh H. Patel, Devendra Tiwari Prashant R. [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 747. – P. 31–37.
6. M. G. Gang. Band Tail Engineering in Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells with 11.8% Efficiency / Myeng Gil Gang, Seung Wook Shin, Mahesh P. Suryawanshi, Uma V. Ghorpade [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – V. 16. – P. 4555–4561.
7. K. Yang. Flexible $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells with over 10% efficiency and methods of enlarging the cell area / K. Yang, S. Kim, S. Kim, K. Ahn, D. Son [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – P. 2959.
8. L.A. Kosyachenko. Optical and recombination losses in thin-film $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells / L.A. Kosyachenko, X. Mathew, P.D. Paulson, V.Ya. Lytvynenko [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – V. 130. – P. 291–302.

9. L. Nayak. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics / L. Nayak, S. Mohanty, S. Kumar Nayaka, A. Ramadoss [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7. – P. 8771–8795.
10. O. Dobrozhan. Structure, substructure and chemical composition of ZnO nanocrystals and films deposited onto flexible substrates / O. Dobrozhan, I. Shelest, A. Stepanenko, D. Kurbatov [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – V. 130. – P. 291–302.
11. M. Hösel High-Volume Processed, ITO-Free Superstrates and Substrates for Roll-to-Roll Development of Organic Electronics / M. Hösel, D. Angmo, R. R. Søndergaard, Gisele A. dos Reis Benatto // *Progress Report*. – 2014. – V. 1, №1. – P. 1400002.
12. J. Huang. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells / J. Huang, Z. Yinb, Q. Zheng // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 7, – P. 3861–3877.
13. S. G. Danjumma. Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review / Sa. G. Danjumma, Y. Abubakar, S. Suleiman // *International Journal of Engineering Research & Technology*. – 2019. – V. 8, № 04. – P. 2278.
14. Ma, F. O Nickel Oxide for Inverted Structure Perovskite Solar Cells / Ma F., Zhao Y., Li J.; Zhang X., Gu H., You J. // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – V. 52. – P. 393–411.
15. Liu, Z. Nickel Oxide Nanoparticles for Efficient Hole Transport in p-i-n and n-i-p Perovskite Solar Cells / Liu, Z.; Zhu, A.; Cai, F.; Tao, L. M.; Zhou, Y. [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – P.6597–6605.
16. Mokoena, T. P. A Review on Recent Progress of P-Type Nickel Oxide Based Gas Sensors: Future Perspectives. / Mokoena, T. P., Swart, H. C., Motaung, D. E. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 805 – P.267–294.
17. Panchal C. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review) / C. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. Kosiak [et al.] // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2011. – V. 3. – P. 274–301.

18. Zeng, M. Colloidal Nanoparticle Inks for Printing Functional Devices: Emerging Trends and Future Prospects. / Zeng, M.; Zhang, Y. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, №41. – P. 23301–23336.
19. C. Eberspacher Thin-film CIS alloy PV materials fabricated using non-vacuum, particles-based techniques / C. Eberspacher, C. Fredric, K. Pauls, J. Serra // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 387. – P. 18–22.
20. H. Yang 3D Printing of Flexible Electronic Devices / H. Yang, W. Ru Leow, X. Chen // *Small Methods*. – 2018. – V. 2, №1. – P. 1700259.
21. Kakherskyi S.I. Optical Losses in Glass/ITO(ZnO)/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ Solar Cells with Different Kesterite Composition / Kakherskyi S.I., Diachenko O.V., Opanasyuk N.M, Opanasyuk A.S. // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2022. – V. 23. – P. 552 – 562.
22. Kakherskyi S. Effect of Different Selenium Precursors on Structural Characteristics and Chemical Composition of Cu₂ZnSnSe₄ Nanocrystals / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev J., Opanasyuk A, Gnatenko Yu. // *Acta Physica Polonica A*. – 2022. – V. 141, № 5. – P. 487 – 499.
23. Kakherskyi S.I. Influence of Low-Temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of Cu₂ZnSnS₄ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / Kakherskyi S.I., Dobrozhan O.A., Pshenychnyi R.M., Vorobiov S.I., Havryliuk, Ye. O., Komanicky V., Plotnikov S.V., Opanasyuk A.S. // *Materials Science*. – 2022. – V. 4. – P. 572 – 581.
24. Kakherskyi S. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev Ja. G., Bukivskii A.P., Bukivskij P.M., Gnatenko Yu. P., Opanasyuk A. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2021. – V. 127, № 715 – P. 5150–5153.
25. Kakherskyi S. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / Yevdokymenko V., Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; Kakherskyi S., Opanasyuk A., Gnatenko Y. // 2021

IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings. – 2021. – P. 454-458.

26. Kakherskyi S. Optimization of Synthesis Conditions of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Nanocrystals for Use in Flexible Electronic Devices / Kakherskyi S., Dobrozhan O., Opanasyuk A., Pshenychnyi R., Gnatenko Y. // UkrMiCo 2021 - 2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings – 2021. – 177645.

27. Kakherskyi S. Influence of Temperature Annealing on Structural and Substructural Properties of Heterojunction $\text{ZnO} / \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Obtained by Spraying Nanoinks / Yermakov M., Dobrozhan O., Kakherskyi S., Pshenychnyi, Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2021. – 2021 – 176891.

28. Kakherskyi S. The Effect of Low-temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / Pshenychnyi R., Kakherskyi S., Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk A. // Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020. – 2020. – 166392.

29. Kakherskyi S. Synthesis and Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals for Nanoinks to Print Flexible Electronic Devices / Pshenychnyi R., Kakherskyi S., Dobrozhan O., Vorozhtsov D., Opanasyuk A. // 2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology, KhPI Week 2020 - Conference Proceedings – 2020. – 164975.

30. Kakherskyi S. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals As Absorbers in 3rd Generation Solar Cells / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk N. // 2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2020 – Proceedings – 2020. – 159726.

31. Кахерський С.І. Вплив складу сполуки CZTSSe на величину оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів n-ITO(ZnO)/n-CdS/p-CZTSSe / Волобуєв В.В., Кахерський С.І., Доброжан О.А., Опанасюк

А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.133.

32. Кахерський С.І. Синтез наночастинок сполук CZTS, CZTSe для створення чорнил для друку гнучкої електроніки / Шаповалов О.І., Кахерський С.І., Пшеничний Р.М., Опанасюк Н.М. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.134.

33. Кахерський С.І. Раманівська спектроскопія наночастинок CZTS, одержаних методом поліольного синтезу / Гаврилюк Є.О., Кахерський С.І., Доброжан О.А. Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.135.

34. Кахерський С.І. Газочутливий елемент детектора, створений методом друку з використанням наночорнил Ag та ZnO / Гузенко О.І., Кахерський С.І., Доброжан О.А., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.131.

35. Кахерський С.І. Оптимізація сонячних елементів третього покоління з гетеропереходом ZnO (ITO)/*n*-CdS/*p*-Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ та різним складом поглинального шару/ Кахерський С.І., Доброжан О.А., Курбатов Д.І., Опанасюк А.С // Лашкарьовські читання – Львів, 2015. – С. 150.

36. Kakherskyi S. The effect of low-temperature annealing treatments on the structure and chemical composition of Cu₂ZnSnS₄ films deposited onto flexible polyimide substrates / Dobrozhan O., Kakherskyi S., Opanasyuk A. // 1-st

International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020) 20–23 September 2020, Lviv, Ukraine. P.48.

37. Кахерський С.І. Оптичні властивості наночастинок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним хімічним складом / Кахерський С.І., Шкиря Ю.О., Рогоз В.М., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // 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.

38. Кахерський С.І. Оптичні властивості плівок NiO , виготовлених на основі відпалених при різних температурах наночастинок / Кахерський С.І., Шкиря Ю.О., Зайцев Р.В., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // 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.

39. Кахерський С.І. Вплив відпалів на елементарний склад плівок CZTSe , отриманих друком / Кахерський С.І., Шаповалов О.І., Пшеничний Р.М., Опанасюк Н.М., Доброжан О.А. // 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.

40. Kakherskyi S. Effect of annealing temperature on the Elementary composition of CZTSe thin films obtained by 3D printing / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A. // II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021", 6-12 June, Kharkiv, Ukraine, P19.

41. Кахерський С. Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером / Євдокименко В., Кахерський С., Доброжан О., Пшеничний Р., Опанасюк А. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів.

42. Kakherskyi S. Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ nanocrystals with different chemical composition / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Ermakov M., Opanasyuk A. // «Nanotechnologies and Nanomaterials, NANO-2021», Львівський національний університет, м. Львів, Україна, 25 - 27 серпня 2021 р. 79-80 с.

43. Кахерський С.І. Оптимізація конструкції сонячних елементів ІТО(ZnO)/n-CdS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним складом поглинального шару / Кахерський С.І., Доброжан О.А., Курбатов Д.І., Опанасюк А.С. // 9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р.

44. M. Johar Photocatalysis and Bandgap Engineering Using ZnO Nanocomposites / M. Ali Johar, R. Arslan Afzal, A. Alazba, U. Manzoor // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 2015. – P. 934587.

45. D. C. Look Evidence for Native-Defect Donors in *n*-Type ZnO / D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong [et. al.] // Physical Review Letters. – 2005. – V. 2005. – P. 225502.

46. S. Thota Size-dependent shifts of the Néel temperature and optical band-gap in NiO nanoparticles / S. Thota, J. H. Shim, M. S. Seehra // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – P. 214307.

47. S. Seo Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films / S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – P. 5655.

48. M. Jiang $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects / M. Jiang, X. Yan // Research and Application Perspectives. – 2013. – V. 28, № 5. – P. 98-109.

49. Ito K. Copper zinn tin sulfide-based thin film solar cells / K. Ito. – Chichester: John Wiley & Sons, 2015. – 440 p.

50. H. Katagiri. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells– 2001. – V. 65, № 1-4. – P. 141–148.

51. M.P. Suryawanshi. CZTS based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi, G.L. Agawane, S.M. Bhosale [et al.] // Materials Technology – 2013. – V. 28, № 1-2. – P. 98-109.
52. T.K Chaudhuri. Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by drop-on-demand inkjet printing from molecular ink / K. Chaudhuri, M. H. Patel, D.Tiwari, P. R. Ghediya // Journal of Alloys and Compounds – 2018. – V. 747. – P. 31-37.
53. X. Lin Inkjet-printed CZTSSe absorbers and influence of sodium on device performance/ X. Lin, V. E. Madhavan, J. Kavalakkatt, V. Hinrichs, I. Lauermann [et. al] //. Solar Energy Materials and Solar Cells – 2018. – V. 180. – P. 373–380.
54. R. Karsthof Nickel Oxide–Based Heterostructures with Large Band Offsets/ R. Karsthof, H. Wenckstern, J. Zúñiga-Pérez [et. al] //. Phys. Status Solidi B – 2020. – V. 257. – P. 1900639.
55. D. Sridev Synthesis and optical characteristics of ZnO nanocrystals / D. Sridev, K. V. Rajendran // Bulletin of Materials Science – 2009. – V. 32. – P. 165-168.
56. K. Sue. Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor / K. Sue, K. Kimura, K. Arai // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58. – P. 3229–3231.
57. A. Gandhi. Short-Range Magnon Excitation in NiO Nanoparticles / A. Gandhi, J. Pant, Swarada D. Pandit, Sunanda K. Dalimbkar, T. Chan [et. al] // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – P. 18666–18674.
58. R. Goel. Investigating the structural, electrochemical, and optical properties of *p*-type spherical nickel oxide (NiO) nanoparticles / R. Goel , R. Jha, C. Ravikant // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2020. – Vol. 144. – P. 109488.
59. G. Gabka. Synthesis and Surface Chemistry of High Quality Wurtzite and Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals Using Tin(II) 2-Ethylhexanoate as a New Tin Source / G. Gabka, P. Bujak, M.Gryszel, P. Reiss // Chemical Communications. – 2015. – Vol. 34. – P. 16345.

60. M. Kumar. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, Q. Qiao // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Vol. 8. – P. 3134-3159.
61. H. Dong. Polyol-mediated synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells / H. Dong, T. Schnabel, E. Ahlswede, C. Feldmann // *Chemistry, Materials Science* – 2014. – V. 122, №1 – P. 476-485.
62. U. Ghorpade. Towards environmentally benign approaches for the synthesis of CZTSSe nanocrystals by a hot injection method: a status review / U. Ghorpade, M. Suryawanshi, S. Wook Shin, K. Gurav [et al.] // *Chemical Communications* – 2014. – V. 77, № 50 – P. 11258-11273.
63. G. Gabka. Synthesis and surface chemistry of high quality wurtzite and kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals using tin(ii) 2-ethylhexanoate as a new tin source / G. Gabka, P. Bujak, M. Gryszel, A. Ostrowski, // *Chemical Communications* – 2015. – V. 51 – P. 12985-12988.
64. C. Ritchie. Aqueous Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals / C. Ritchie, A. J. Jasieniak, P. Mulvaney // *Chemistry of Materials*. – 2019. – V. 31, № 6. – P. 2138-2150.
65. A. Loose. Synthesis and Structure of the Bicyclic $[\text{Sn}_4\text{Se}_{11}]_6^-$ Anion in $\text{Na}_6\text{Sn}_4\text{Se}_{11} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ / A. Loose, W. S. Sheldrick // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2001. – V. 627, № 9. – P. 2051-2052.
66. B. Krebs. Selenostannate aus wäßriger Lösung Darstellung und Struktur von $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ / B. Krebs, H. Uhlen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1987. – Vol. 549, № 6. – P. 35-45.
67. P.F. Carcia. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82, № 7. – P. 1117(3pp).
68. N. Bouhssira. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation / N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252, № 15. – P. 5594-5597.

69. B. Shin. Epitaxial growth of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation / B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 556. – P. 9-12.
70. Ramasamy K. The chemical vapor deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2, № 6. – P. 1170-1172.
71. A. Wangperawong. Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers / A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519, № 8. – P. 2488-2492.
72. N.M. Shinde. Shinde N.M. Properties of spray pyrolysis deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films / N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2013. – V. 100. – P. 12-16.
73. M. Espindola-Rodriquez. Compositional optimization of photovoltaic grade $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films grown by pneumatic spray pyrolysis / M. Espindola-Rodriquez, M. Placidi, O. Vigil-Galan [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 535. – P. 67-72.
74. A. Kamyshny. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics / A. Kamyshnya, S. Magdassi // *Applied Physics Letters*. Chemical Society Reviews. – 2019. – V. 48 – P. 1712–1740.
75. A. H. Espera Jr. 3D-printing and advanced manufacturing for electronics / A. H. Espera Jr., J. Ryan C. Dizon, Q. Chen, R. C. Advincula // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2019. – V. 4 – P. 245–267.
76. J. Persad A Survey of 3D Printing Technologies as Applied to Printed Electronics / J. Persad; S. Rocke // *IEEE Access*. – 2022. – Vol. 10– P. 27289–27319.
77. J. Verschraegen. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps / J. Verschraegen, M. Burgelman [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2007. – № 15. – P. 6276–6279.
78. L. Nayak. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics / L. Nayak [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – № 29. – P. 8771–8795.

79. <https://kopibum.com/shcho-take-piezoelektrychnyi-strumenevyi-druk-75/>.
80. Лобода С. М. Види цифрового друку: Довідник / С. М. Лобода, С. М. Денисенко, О. А. Бобарчук – Київ: Наука, 2021.
81. D. Gao Designs and applications of electrohydrodynamic 3D printing / M D. Gao, J. G. Zhou // *International Journal of Bioprinting*. – 2019. – V. 5, №1. – P. 172.
82. Su-Shia L. The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films / Su-Shia L., Jow-Lay H., Ding-Fwu L. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 2, №1. — P. 173-181.
83. Man Lung S. Cleaning and Functionalization of Polymer Surfaces and Nanoscale Carbon Fillers by UV/Ozone Treatment: A Review / Man Lung S., Jing L., Peng C. M., Jang-Kyo K. // *Journal of Composite Materials*. – 2009. – № 43.
84. Jiayan Tai. Control of Droplet Formation in Inkjet Printing Using Ohnesorge Number Category: Materials and Processes / Jiayan Tai; Hiong Yap Gan; Yen Nan Liang; Boon Keng Lok. // *2008 10th Electronics Packaging Technology Conference*. – 2008.
85. J. Castrejón-Pita. A simple large-scale droplet generator for studies of inkjet printing / J. Castrejón-Pita; G. Martin; S. Hoath; I. Hutchings // *Rev. Sci. Instrum.* – 2008. – V. 79. — P. 075108.
86. T. Lim. Experimental study on spreading and evaporation of inkjet printed pico-liter droplet on a heated substrate / T. Lim, S. Han, J. Chung, J. Chung // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2009. – V. 52, №1-2 — P. 431-441.
87. B. Derby. Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions / B. Derby, N. Reis // *MRS Bulletin*. – 2003. – V. 28 — P. 815-818.
88. Y. Zhang. Enhanced Coffee-Ring Effect via Substrate Roughness in Evaporation of Colloidal Droplets / Y. Zhang, X. Chen, F. Liu, L. Li [et al.] // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2018. – V. 2. — P. 200-218.
89. J. Sun. Recent Advances in Controlling the Depositing Morphologies of Inkjet Droplets / J. Sun, B. Bao, M. He, H. Zhou [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7, №51 — P. 28086-28099.

90. Y. Wang. Fracture and Failure of Nanoparticle Monolayers and Multilayers / Y. Wang, P. Kanjanaboos, E. Barry, S. McBride [et al.] // Nano Letters. – 2014. – V. 14, №2 — P. 826-830.
91. B. Derby. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution / B. Derby // Annual Review of Materials Science. – 2010. – V. 40, №1 — P. 395-414.
92. G. Martin. Hutchings, Inkjet printing-the physics of manipulating liquid jets and drops / G. Martin, S. Hoath, I. Hutchings. // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V. 105, №1 — P. 012001.
93. N. Reis. Hutchings, Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation / N. Reis, B. Derby // MRS Online Proceedings Library. – 2000.— P. 625.
94. D. Jang. Influence of fluid physical properties on ink-jet printability / D. Kim, J. Moon. // Langmuir. – 2009. – V. 25, №2 — P. 2629–2635.
95. Y. Liu. Experimental study of the parameters for stable drop-on-demand inkjet performance / Y. Liu, B. Derby. // Langmuir. – 2019. – V. 31, №3 — P. 032004.
96. B. He. The roles of wettability and surface tension in droplet formation during inkjet printing / B. He. // Scientific Reports. – 2017. – V. 7, №1 — P. 11841.
97. . W. Fu. Materials and technologies for multifunctional, flexible or integrated supercapacitors and batteries / W. Fu, K.Turcheniuk, O. Naumov, G. Yushin [et al] // Materials Today. – 2021. – V. 48 — P. 74111.
98. Y.Khan. A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics / Y.r Khan, A.Thielens, S. Muin, J. Ting [et al] // Special Issue: Flexible Hybrid Electronics. – 2020. – V. 32 — P. 1905279.
99. M. Petousis. A Review on the Functionality of Nanomaterials in 2d and 3d Additive Manufacturing / M. Petousis, L. Tzounis, N. Vidakis // RDSM. – 2008. – V. 14, №2 — P. 53453.

100. M. Vaezi. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies / M.Vaezi, H. Seitz, S. Yang // Mohammad Vaezi, Hermann Seitz & Shoufeng Yang. – 2013. – V. 67 — P. 1721–1754.
101. K. Takagishi. Development of the Improving Process for the 3D Printed Structure / K. Takagishi, S. Umezu // Scientific Reports. – 2017. – V. 7 — P. 39852.
102. P. Lewicki. 3D-Printing of Meso-structurally Ordered Carbon Fiber/Polymer Composites with Unprecedented Orthotropic Physical Properties / N. Rodriguez, C. Zhu, M.Worsley, A.Wu [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – V. 7 — P. 43401.
103. H. Kang. Fully Roll-to-Roll Gravure Printable Wireless (13.56 MHz) Sensor-Signage Tags for Smart Packaging / H.Kang, H. Park, Y. Park, M. Jung [et al.] // Scientific Reports. – 2014. – V. 4 — P. 5387.
104. C. Pitsalidis. Transistor in a tube: A route to three-dimensional bioelectronics / C. Pitsalidis, M. Ferro, B. Iandolo, L. Tzounis[et al.] // Science Advances. – 2018. – V. 4 , №10.
105. L. Tzounis. Fiber yarns/CNT hierarchical structures as thermoelectric generators / L. Tzounis, C. Gravalidis , S. Vassiliadou , S. Logothetidis [et al.] // Materials Today: Proceeding. – 2017. – V. 4 №7. — P. 7070-7075.
106. A. Mantelli. 3D-Printing of Meso-structurally Ordered Carbon Fiber/Polymer Composites with Unprecedented Orthotropic Physical Properties / A. Mantelli, A.Romani, R. Suriano, M. Diani, [et al.] // Polymers. – 2021. – V. 13.
107. F.-J. Haug. Comparison of structural and electrical properties of Cu(In, Ga)Se₂ for substrate and superstrate solar cells / F.-J. Haug , D. Rudmann, G. Bilger, H. Zogg // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 403. – P. 293–296.
108. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells, Kentaro Ito (Editor), ISBN: 978-1-118-43787-2 – 2015.
109. V. Bondar. Bandgap width of Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ solid solutions / V. Bondar // Semiconductor Physics and Technology. – Vol. 49, №9.

110. D. B. Mitzi. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – Vol. 95, №6. – P. 1421-1436.
111. A. Kolokolov. Fresnel formulas and the principle of causality / A. Kolokolov // *Methodological notes*. – 1999. – Vol. 42. – P. 931.
112. L.A. Kosyachenko. Optical absorptivity and recombination losses: The limitations imposed by the thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko, X. Mathew, V.Ya. Roshko, E.V. Grushko // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – V. 114. – P. 179–185.
113. L.A. Kosyachenko Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko , E.V. Grushko , X. Mathew // 2012. – Vol. 96. – P. 231–237.
114. O.A. Dobrozhan. Optical and Recombination Losses in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Based Thin-Film Solar Cells with CdS, ZnSe, ZnS Window and ITO, ZnO Charge-Collecting Layers / O.A. Dobrozhan, P.S. Danylchenko, A.I. Novgorodtsev, A.S. Opanasyuk // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2018. – Vol. 13, – P. 195–207.
115. O. V. Diachenko. The optimization of functional layers of solar cells based on $n\text{-ZnMgO}$ / O. V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, O.A. Dobrozhan, V. V. Grynenko // 2017 IEEE 7th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. – 2017.
116. A. Opanasyuk. Working Characteristics Simulation of $p^+\text{-CuO} / p\text{-ZnTe} / n\text{-CdSe} / n\text{-MoSe}_2 / \text{Mo}$ Solar Cell / A. Opanasyuk , M. Ivashchenko, I. Buryk, V. Moroz // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2015. – Vol. 2. – P. 02037.
117. O. V. Diachenko. The performance optimization of thin-film solar converters based on $n\text{-ZnMgO} / p\text{-CuO}$ heterojunctions / O. V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, P.B. Patel [et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2017. – Vol. 9. – P. 6772.
118. G. M. Ilari. CZTSe solar cell absorbers spin-coated from amine-containing ether solutions / G. M. Ilari , C. M. Fella, C. Ziegler, A. R. Uhl [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – Vol. 104. – P. 125–130.

119. T. Ratz. Physical routes for the synthesis of kesterite / T. Ratz, G. Brammertz, R. Caballero, M. León [et al.] // *JPhys Energy*. – 2010. – Vol. 1. – P. 042003.
120. C. J. Hibberd. Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film photovoltaic absorbers / C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari // *Special Issue:Chalcopyrite Thin Film Solar Cells*. – 2010. – Vol. 18, № 6. – P. 434–452.
121. K. Holli. MSc Characterization of Breast Cancer Types by Texture Analysis of Magnetic Resonance Images / Kirsi Holli MSc, Anna-Leena Lääperi MD, Lara Harrison, Tiina Luukkaala [et al.] // *Academic Radiology*. – 2010. – Vol. 17, №2. – P. 135–141.
122. A.S. Opanasyuk. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak, S.I. Kshniakina, S.N. Danilchenko // *Crystallography Reports*. – 2012. - V. 57, № 7. - P. 927–933.
123. Kurbatov D. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation / D. Kurbatov, H. Khlyap, A. Opanasyuk // *phys. status solidi a*. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1549-1557.
124. D. Kurbatov. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Integr. Ferroelectr.* – 2009. – V. 103, № 1. – P. 32-40.
125. Selected power diffraction data for education and training (search manual and data cards) (Pennsylvania: International Center for Diffraction Data: 1998).
126. E. Givargizov. Single-Crystal Growth on Amorphous Substrates / E. Givargizov // *Growth of Crystals*. – 1987. – V. 103, № 1. – P. 3-10.
127. С. Данильченко. Рентгенодифракційні методи дослідження кристалічних матеріалів: навчальний посібник / С. Данильченко, В. Кузнецов, І. Проценко // Суми: Сумський державний університет. – 2019.– С. 135.

128. E. Mittemeijer. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials / E. Mittemeijer, P. Scardi // Springer Series in Materials Science. – 2004.
129. Hung-Lu C. Effect of oxygen on characteristics of nickel oxide/indium tin oxide heterojunction diodes / Hung-Lu C., T. C. Lua, H. C. Kuo, S. C. Wang // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 100. – P. 124503.
130. P. Dubey. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide / P. Dubey, N. Kaurav, R. S. Devan, G. S. Okram, Y. K. Kuod // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – P. 5882-5890.
131. N. N. Mohd Zorkipli. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method / N. N. Mohd Zorkipli, N. H. Mohd Kaus, A. A. Mohamad // Procedia Chemistry. – 2016. – V. 19. – P. 626-631.
132. A. W. Harris. Oxygen transport in growing nickel oxide scales at 600–800°C / A. W. Harris, A. Atkinson // Oxidation of Metals. – 1990. – V. 34, №1. – P. 229–258.
133. Ramachandran V., Beaudoin J. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications (William Andrew, 1st edition, 2001).
134. J. S. Wolfi. The Effective Thermal Expansion Of Nickel and Nickel Oxide During High-Temperature Oxidation / J. S. Wolfi, O. B. Cavin // Advances in X-Ray Analysis. – 1993. – Vol. 37. – P. 449–456.
135. A. Makishima. Calculation of thermal expansion coefficient of glasses / A. Makishima, J.D. Mackenzie // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1976. – Vol. 22. – P. 305–313.
136. Birkholz, M. A Practical Guide to X-Ray Crystallography of Biomacromolecules Surface and Thin Film Analysis Electron Accelerators as X-Ray Sources Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis X-Ray Spectrometry X-Ray Characterization of Materials; 2006.
137. Richard L. Petritz. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films / 127. Richard L. Petritz // Physical Review. – 1956. – Vol. 104. – P. 1508.

138. F. Hoffmann. Introduction to Crystallography. Springer International Publishing. – 2020.
139. Palatnik L.S. (1972), Formation mechanism and substructure of condensed. Moscow: Nauka (1972).
140. K. Maniammal X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions / K. Maniammal, G. Madhu, V. Biju // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2017. – Vol. 85. – P. 214–222.
141. G.S. Babu. Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications / G.S. Babu, Y.B. Koshore Kumar, P.U. Bhaskar [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V. 41, № 20. – P. 205305.
142. Y. Cui. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material / Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2011. – V. 95, № 8. – P. 2136-2140.
143. B. Zhou X Phase-selective synthesis and formation mechanism of CZTS nanocrystals / B. Zhou, D. Xia, Y. Wang // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 70117–70126.
144. S. Ji A Route to Phase Controllable $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Nanocrystals with Tunable Energy Bands / S. Ji, T. Shi, X. Qiu, J. Zhang, G. Xu [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 2733.
145. Caron M. The green hydrothermal synthesis of nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ as solar cell material and study of their structural, optical and morphological properties / S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, A. S. Kamble, P. S. Patil [et al.] // *Applied Physics A*. – 2017. – V. 123. – P. 782.
146. Y. Yang. High-quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals hybrid with ZnO and NaYF₄: Yb, Tm as efficient photocatalytic sensitizers / Y. Yang, W. Que, X. Zhang, X. Yin, Y. Xing [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 200. – P. 402–411.

147. Y. Cao Solvothermal Synthesis and Characterization of Quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals / Y. Cao, C. Rui Wang, J. Qing Hu // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 347. – P. 848–851.

148. T. Wang. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals prepared by one pot route / T. Wang, Q. Chen, J. Chen, F. Zhou, [et al.] // *Crystal Research and Technology*. – 2014. – V. 49, №10. – P. 808–812.

149. D.A.R. Barkhouse. Cd - free bufferlayer materials on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: band alignments with ZnO, ZnS, and In_2S_3 / D.A.R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100, № 19. – P. 193904.

150. H. Shanak. X-ray diffraction investigations of α -polyamide 6 films: orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing / H. Shanak, K.H. Ehses, W. Geotz, P. Leibenguth [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – P. 655–663.

151. D. Shao. Microwave-assisted rapid preparation of nano-ZnO/Ag composite functionalized polyester nonwoven membrane for improving its UV shielding and antibacterial properties / D. Shao, Q. Wei // *Materials*. – 2018. – V. 11. – P. 1412.

152. J. Chang. Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media / J. Chang, E.R. Waclawik // *RSC Advavce*. – 2013. – V. 117. – P. 18666-18674.

153. J. Xua. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on flexible polyimide substrates by sputtering and postsulfurization / J. Xua, Z. Cao, Y. Yang, Z. Xie // *Renewable Sustainable Energy*. – 2014. – V. 6. – P. 053110.

154. V. Kumar. Fabrication and characterization of screen-printed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films for photovoltaic applications / V. Kumar, V. Masih // *Electron. Mater.* – 2019. – V. 48. – P. 2195-2199.

155. M. Ibañez. Ligand-mediated band engineering in bottom-up assembled SnTe nanocomposites for thermoelectric energy conversion / M. Ibañez, R. Hasler, A. Genc, Y. Liu [et al.] // *Electron. Mater.* – 2019. – V. 48. – P. 2195-2199.

156. P. Salomé. Secondary crystalline phases identification in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: contributions from Raman scattering and photoluminescence / P. Salomé, P. Fernandes [et al.] // *Electron. Mater.* – 2019. – V. 48. – P. 2195-2199.
157. N. Tarcea. S Raman Spectroscopy - A Powerful Tool for in situ Planetary Science / H N. Tarcea, T. Frosch, P. Rösch, M. Hilchenbach [et al.]// *Strategies of Life Detection.* – 2008. – V. 25.
158. N. Mironova-Ulmane Magnon and phonon excitations in nanosized NiO / N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, L. Puust, J. Grabis // *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences.* – 2019. – V. 56. – P. 61–72.
159. A.C. Gandhi. Short-range magnon excitation in NiO nanoparticles / A.C. Gandhi, J. Pant, S.D. Pandit, S.K. Dalimbkar, T.S. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2013. – V. 117. – P. 18666-18674.
160. S. Visweswaran. Structural, morphological, optical and magnetic properties of sprayed NiO thin flms by perfume atomizer / O. S. Visweswaran, R. Venkatachalapathy, M. Haris, R. Murugesan // *J Applied Physics A.* – 2020. – V. 126. – P. 524.
161. F. Paquin. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors / F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, C. Silva // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2015. – V. 3. – P. 10715–10722.
162. F.T. Thema. Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract / F.T. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2016. – Vol. 657. – P. 655–661.
163. R.L. Petritz. Theory of photoconductivity in semiconductor flms / R.L. Petritz // *Physical Review.* – 1956. – Vol. 104. – P. 1508–1516.
164. B. Yacobi. *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles* / B. Yacobi // Kluwer Academic/ Plenum Publishers. – 2003.
165. J. Colinge. *Physics of Semiconductor Devices* / J. Colinge, A. Colinge // Springer. – 2007.

166. F. Hofmann. *Introduction to Crystallography* / F. Hofmann // Springer. – 2007.
167. K. Kaviyarasu. *Synthesis and characterization studies of NiO nanorods for enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials* / K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, M. Jayachandran, R. Ladchumananandasivam [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, №7. – P. 8385–8394.
168. K. Kaviyarasu. *Synthesis of Mg doped TiO₂ nanocrystals prepared by wet-chemical method: optical and microscopic studies* / K. Kaviyarasu, D. Premanand, J. Kennedy, E. Manikandan // *International Journal of Nanoscience*. – 2013. – V. 12, № 5. – P. 1–6.
169. H. Mohammad Shiri. *Synthesis, characterization and electrochemical properties of capsule-like NiO nanoparticles* / H. Mohammad Shiri, M. Aghazadeh // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – P. 132–138.
170. F. Tran. *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential* / F. Tran, P. Blaha // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102, №22. – P. 5–8.
171. E. Engel. *Insulating ground states of transitionmetal monoxides from exact exchange* / E. Engel, R.N. Schmid // *Physical Review Letters*. – 2009 – V. 103, №3. – P. 1–4.
172. B. Sundarakannan. *Blue light excitable red emitting ZnO and its blend for high CRI white light emitting diodes applications* / B. Sundarakannan, M. Kottaisamy // *Journal of Luminescence*. – 2022. – V. 241. – P. 118447.
173. J.-H. Zhao. *Photoluminescence of ZnO nanoparticles and nanorods* / J.-H. Zhao, C.Liu, Z. Lv // *Optik*. – 2016. – V. 127, № 3. – P. 1421–1423.
174. S. Di Sabatino. *Photoemission spectra from reduced density matrices: the band gap in strongly correlated systems* / S. Di Sabatino, J.A. Berger, L. Reining, P. Romaniello // *Physical Review Journals*. – 2016. – V. 94, № 15. – P. 1–8.
175. C. Ho *Optical characterization of strong UV luminescence emitted from the excitonic edge of nickel oxide nanotowers* / C.H. Ho, Y.M. Kuo, C.H. Chan, Y.R. Ma // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 1–7.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Optical Losses in Glass/ITO(ZnO)/CdS/Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ Solar Cells with Different Kesterite Composition / **Kakherskyi S.I.**, Diachenko O.V., Opanasyuk N.M, Opanasyuk A.S. // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2022. – V. 23. – P. 552 – 562, IF 2.810, Q3.

2. Effect of Different Selenium Precursors on Structural Characteristics and Chemical Composition of Cu₂ZnSnSe₄ Nanocrystals / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev J., Opanasyuk A, Gnatenko Yu. // *Acta Physica Polonica A*. – 2022. – V. 141, № 5. – P. 487 – 499, IF 0.735, Q4.

3. Influence of Low-Temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of Cu₂ZnSnS₄ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / **Kakherskyi S.I.**, Dobrozhan O.A., Pshenychnyi R.M., Vorobiov S.I., Havryliuk, Ye. O., Komanicky V., Plotnikov S.V., Opanasyuk A.S. // *Materials Science*. – 2022. – V. 4. – P. 572 – 581, IF 0.508, Q3.

4. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev, Ja. G., Bukivskii A.P., Bukivskij P.M., Gnatenko, Yu. P., Opanasyuk A. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2021. – V. 127, № 715, IF 2.412, Q2.

5. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / Yevdokymenko V., Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; **Kakherskyi S.**, Opanasyuk A., Gnatenko Y. // *2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings*. – 2021. – P. 454-458.

6. Optimization of Synthesis Conditions of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Nanocrystals for Use in Flexible Electronic Devices / **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Opanasyuk A., Pshenychnyi R., Gnatenko Y. // *UkrMiCo 2021 - 2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings – 2021.* – 177645 (8pp).

7. Influence of Temperature Annealing on Structural and Substructural Properties of Heterojunction $\text{ZnO} / \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Obtained by Spraying Nanoinks / Yermakov M., Dobrozhan O., **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi, Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2021.* – 2021 – 176891 (4pp).

8. The Effect of Low-temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / Pshenychnyi R., **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk A. // *Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020.* – 2020. – 166392 (5pp).

9. Synthesis and Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals for Nanoinks to Print Flexible Electronic Devices / Pshenychnyi R., **Kakherskyi S.**, Dobrozhan O., Vorozhtsov D., Opanasyuk A. // *2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology, KhPI Week 2020 - Conference Proceedings – 2020.* – 164975 (5pp).

10. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals As Absorbers in 3rd Generation Solar Cells / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk N. // *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2020 - Proceedings– 2020.* – 159726 (5pp).

11. Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: пат. 147623 / **Кахерський С.І.**, Пшеничний Р. М., Опанасюк А.С., Доброжан О.А., Курбатов Д.І., Ворожцов Д.О. Сумський державний університет. – № u2020 08217; заявл. 22.12.2020; опубл. 27.05.2021, Бюл. № 21. – 6 с.

12. Спосіб синтезу наночастинок твердих розчинів складу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: пат. 152230 / Пшеничний Р.М., Пономарьова Л.М.,

Опанасюк А.С., Доброжан О.А., **Кахерський С.І.** Сумський державний університет. – №u2021 05482; заявл. 28.09.2021; опубл. 12.01.2023, Бюл. № 2. – 6 с.

2. Наукові праці апробаційного характеру

13. Вплив складу сполуки CZTSSe на величину оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів n -ITO(ZnO)/ n -CdS/ p -CZTSSe / Волобуєв В.В., **Кахерський С.І.**, Доброжан О.А., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.133.

14. Синтез наночастинок сполук CZTS, CZTSe для створення чорнил для друку гнучкої електроніки / Шаповалов О.І., **Кахерський С.І.**, Пшеничний Р.М., Опанасюк Н.М. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.134.

15. Раманівська спектроскопія наночастинок CZTS, одержаних методом поліольного синтезу / Гаврилюк Є.О., **Кахерський С.І.**, Доброжан О.А. Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.135.

16. Газочутливий елемент детектора, створений методом друку з використанням наночорнил Ag та ZnO / Гузенко О.І., **Кахерський С.І.**, Доброжан О.А., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський державний університет 2020, С.131.

17. The effect of low-temperature annealing treatments on the structure and

chemical composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited onto flexible polyimide substrates / Dobrozhan O., **Kakherskyi S.**, Opanasyuk A. // 1-st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020) 20–23 September 2020, Lviv, Ukraine. P.48.

18. Оптичні властивості наночастинок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним хімічним складом / **Кахерський С.І.**, Шкиря Ю.О., Рогоз В.М., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.107-108.

19. Оптичні властивості плівок NiO , виготовлених на основі відпалених при різних температурах наночастинок / **Кахерський С.І.**, Шкиря Ю.О., Зайцев Р.В., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // 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.

20. Вплив відпалів на елементарний склад плівок CZTSe , отриманих друком / **Кахерський С.І.**, Шаповалов О.І., Пшеничний Р.М., Опанасюк Н.М., Доброжан О.А. // 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.

21. Effect of annealing temperature on the Elementary composition of CZTSe thin films obtained by 3D printing / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A. // II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021", 6-12 June, Kharkiv, Ukraine, P19.

22. Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером / Євдокименко В., **Кахерський С.**, Доброжан О., Пшеничний Р., Опанасюк А.// Міжнародна

конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів.

23. Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ nanocrystals with different chemical composition / **Kakherskyi S.**, Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Ermakov M., Opanasyuk A. // «Nanotechnologies and Nanomaterials, NANO-2021», Львівський національний університет, м. Львів, Україна, 25 - 27 серпня 2021 р. 79-80 с.