

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

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



ЗАТВЕРДЖУЮ
Перший проректор Сумського
державного університету
д.екон.н, професор
_____ С.В. ЛЕОНОВ
« ____ » _____ 2023 р.

ЗВІТ

про науково-дослідну роботу
за договором №6/0313 від 01.05.2023

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

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

(заключний)

Етап 3. «Нанесення плівок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS та визначення оптимальних умов їх одержання. Двошарові та багатошарові структури на основі оксидних та багатокомпонентних сполук. Створення прототипів функціональних елементів гнучкої електроніки на основі розроблених та оптимізованих гетеропереходів»

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



А. С. ОПАНАСЮК

2023

Результати роботи розглянуто Науковою радою СумДУ, протокол № 8 від 28.11.2023 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Науковий керівник НДР: завідувач кафедри ЕКТ, доктор. фіз.–мат. наук, професор, головний науковий співробітник	 (29.11.2023)	А. С. Опанасюк вступ, висновки, підрозділи 1.1, 1.2, 1.4, 2.5, 2.10, 3.4.2, 4.4, 4.5, 5.1.1, 5.2.1, висновки
Відповідальний виконавець (до 01.08.2023 р.) канд. фіз.–мат. наук, доцент, старший науковий співробітник	 (29.11.2023)	О. А. Доброжан підрозділи 1.3, 1.6, 3.3, 4.2
Відповідальний виконавець (з 01.08.2023 р.) молодший науковий співробітник	(29.11.2023)	С.І. Кахерський підрозділи 1.3.1, 1.7, 2.2, 3.2, 3.4, 4.1
Канд. хім. наук, доцент, старший науковий співробітник	 (29.11.2023)	Р. М. Пшеничний підрозділи 1.5, 2.1, 2.3, 3.1.1, 3.4.1, 3.4.2, 3.5, 4.4
Канд. фіз.–мат. наук, доцент, науковий співробітник	 (29.11.2023)	О. В. Д'яченко підрозділи 1.3.1, 2.4, 3.1, 3.4.1, 4.2 перелік посилань
Канд. фіз.–мат. наук, асистент, старший науковий співробітник (з 01.08.2023 р.)	(29.11.2023)	А.М. Логвинов 1.5, 2.6, 3.4.2, 4.3, перелік посилань
Канд. фіз.–мат. наук, науковий співробітник (до 01.01.2021 р.)	(29.11.2023)	А.А. Возний
Канд. фіз.–мат. наук, науковий співробітник (з 01.01.2021 р. до 01.01.2023 р.)	(29.11.2023)	А.В. Шамардін

<p>Науковий керівник роботи субпідрядника: завідувач відділом оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики НАН України, доктор. фіз.-мат. наук, професор, головний науковий співробітник</p>	 (29.11.2023)	<p>Ю. П. Гнатенко вступ, висновки, підрозділи 1.2, 2.7, 2.8, 2.9, 5.1.1, 5.1.2, 5.1.4, 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4, 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3</p>
<p>Науковий співробітник відділу оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики НАН України, канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник</p>	 (29.11.2023)	<p>А. П. Буківський підрозділи 2.7, 2.8, 2.9, 5.1.1, 5.1.2, 5.1.4, 5.2.3, 5.2.4, 5.3.2, 5.3.3</p>

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 276 стор., 137 рис., 19 табл., 201 джерело посилань.

НАНОЧАСТИНКИ, ПЛІВКИ, ХІМІЧНІ МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ, ДРУК, ОКСИДНІ ТА КЕСТЕРИТНІ СПОЛУКИ, ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ, ZnO:Al (In) , NiO , Cu_xO , SnS_x , $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, $\text{Cu}_2\text{Zn(Mg)SnS}_4$, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА ТА СУБСТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ПИТОМИЙ ОПІР, ГНУЧКА ТА ПРОЗОРА ЕЛЕКТРОНІКА

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

Предмет досліджень: Розробка матеріалознавчих основ одержання наночастинок і плівок кестеритних ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, $\text{Cu}_2\text{Zn(Mg)SnS}_4$, SnS_x) та оксидних (ZnO , NiO , Cu_xO) напівпровідникових сполук, а також методів керування ансамблем дефектів, електрофізичними, оптичними, фотолюмінесцентними характеристиками наноматеріалів з метою їх одержання із заданими фізичними властивостями. Вироблення рекомендацій щодо подальшого використання отриманих наноматеріалів у сенсоріці, опто- і мікроелектроніці, гнучкій електроніці, геліоенергетиці.

Мета роботи: створення матеріалознавчих і фізико-технологічних основ одержання нових перспективних напівпровідникових наноматеріалів, плівок і гетероструктур на їх основі з контрольованими та наперед заданими електричними, оптичними і структурними властивостями шляхом друку, придатних для використання в гнучкій електроніці, опто- і мікроелектроніці, сенсоріці та геліоенергетиці.

ABSTRACT

Report for NFDU: 276 pages, 137 figures, 19 tables, 201 references.

NANOPARTICLES, FILMS, CHEMICAL DEPOSITION METHODS, PRINTING, OXIDE AND KESTERITE COMPOUNDS, HETERO-JUNCTIONS, ZnO:Al (In), NiO, Cu_xO, SnS_x, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, Cu₂Zn(Mg)SnS₄, ELEMENTAL COMPOSITION, STRUCTURE AND SUBSTRUCTURE, OPTICAL CHARACTERISTICS, PHOTOLUMINESCENCE, RESISTIVITY, FLEXIBLE AND TRANSPARENT ELECTRONICS

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

Research subject: Development of materials science bases to design nanoparticles and films of kesteritic (Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, Cu₂Zn(Mg)SnS₄, SnS_x) and oxide (ZnO, NiO, Cu_xO) semiconductor compounds, as well as methods for controlling an ensemble of defects, electrophysical, optical, photoluminescent properties of nanomaterials with an aim to control their physical properties. Development of recommendations for further use of the obtained nanomaterials in sensory, opto- and microelectronics, flexible electronics, solar energy.

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

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ	4
ABSTRACT	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	10
ВСТУП	11
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ОКСИДНИХ І КЕСТЕРИТНИХ МАТЕРІАЛІВ	14
1.1 Основні фізичні властивості та використання оксидних і кестеритних сполук	14
1.2 Легування кестеритних сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ домішками магнію (Mg) та германію (Ge)	23
1.3 Хімічний склад, структурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок оксидних та кестеритних сполук	26
1.3.1 Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок Cu_xO , NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	26
1.3.2 Методи друку плівок напівпровідникових сполук з використанням наночорнил та явища, що відбуваються при цьому	27
1.4 Вибір матеріалів для створення гетеропереходів з характеристиками близькими до ідеальних	40
1.5 Гетеропереходи n-ZnO/ p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та їх використання	44
1.6 Гетеропереходи n-ZnO/p-CuO та їх використання	48
1.7 Гетеропереходи p-NiO/n-ZnO та їх використання	59
Висновки до розділу 1	66
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	68
2.1 Методика синтезу наночастинок кестеритних ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) і оксидних (NiO, CuO, ZnO) сполук та створення чорнил на їх основі	68

2.2 Експериментальне обладнання і методика друку плівок оксидних і кестеритних сполук та багатошарових структур на їх основі	81
2.3 Методика визначення кута змочування поверхні підкладки наночорнилами та визначення поверхневого натягу рідини	88
2.4 Дослідження морфології, хімічного складу та стехіометрії наночастинок і плівок оксидних і кестеритних сполук	90
2.5 Методика рентгеноструктурних досліджень	91
2.6 Методики вивчення субструктури наночастинок і плівок оксидних і кестеритних сполук	93
2.7 Методики дослідження оптичних характеристик наночастинок і плівок	95
2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів наночастинок та плівок	97
2.9 Методики дослідження спектрів поглинання та ФЛ наночастинок та плівок оксидів і кестеритів	98
2.10 Методика електричних вимірювань багатошарових зразків на основі оксидних і кестеритних матеріалів	100
РОЗДІЛ 3 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ОКСИДНИХ СПОЛУК ZnO, CuO, NiO	103
3.1 Хімічний склад, структурні та оптичні характеристики плівок CuO, одержаних друком	103
3.2 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок NiO	115
3.3 Вплив термічного відпалу на морфологічні та структурні характеристики плівок ZnO, нанесених на поліімідні підкладки	128
3.4 Структурні характеристики нанокристалів ZnO легованих алюмінієм і індієм	137

3.4.1 Вплив легування Al на структурні характеристики оксиду цинку	137
3.4.2 Вплив легування Al на оптичні та фотоелектричні властивості оксиду цинку	146
РОЗДІЛ 4 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК КЕСТЕРИТНИХ СПОЛУК $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	
4.1 Морфологія, структура, субструктура наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням тіосечовини і селеносечовини як джерел S і Se	151
4.2 Порівняння характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням різних джерел S і Se	158
4.3 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	169
4.4 Вплив легування Ge та Mg на характеристики сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	173
4.5 Впливу легування Mg на оптичні характеристики кестеритних наноматеріалів	180
РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ МІЖ КЕСТЕРИТНИМИ ТА ОКСИДНИМИ СПОЛУКАМИ	
5.1 Створення та характеристики прототипів функціональних елементів електроніки на основі гетеропереходів n-ZnO/p-NiO	185
5.1.1 Структурні характеристики шарів оксидів цинку та нікелю в багатошаровій структурі	185
5.1.2 Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO	196
5.1.3 Спектри поглинання	197

5.1.4	Спектри фотопровідності	202
5.2	Створення та основні характеристики прототипів функціональних елементів електроніки на основі гетеропереходів n-ZnO/p-Cu ₂ Mg _x Zn _{1-x} SnS ₄	206
5.2.1	Структурні характеристики шарів оксидів та кестериту в багат шаровій структурі	206
5.2.2	Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності гетероструктур ITO/ZnO:In/ZnO/NiO	210
5.2.3	Спектри поглинання	212
5.2.4	Спектри фотопровідності	220
5.3	Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності гетероструктур ITO/ZnO:In/ZnO/CuO	223
5.3.1	Спектри фотолюмінесценції	223
5.3.2	Спектри поглинання	225
5.3.3	Спектри фотопровідності	229
	ВИСНОВКИ	232
	ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗА ТЕМОЮ НДР	245
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	258

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

СЕ – сонячний елемент

ФЕП – фотоперетворювач

ОКР – області когерентного розсіювання

ПАР – поверхнево-активні речовини

ПВП – полівінілпіролідон

ТСО провідний оксидний напівпровідник

ФЛ – фотолюмінесценція

ЕГ – етиленгліколь

ДЕГ – діетиленгліколь

ДЕА – діетаноламін

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія

СЕМ - сканувальна електронна мікроскопія

XRD - метод рентгеноструктурного аналізу

FTIR - ІЧ-Фур'є спектроскопія

EDX – метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

ЗЗ – заборонена зона

АСМ – атомно силова мікроскопія

ІЧ – інфрачервоний

БЦТА – бромід цетилтриметиламмонію

ДАП – донорно-акцепторні пари

CIGS – $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$

CIS – CuInSe_2

ITO – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} - (\text{SnO}_2)_{0,1}$

AZO – $\text{ZnO}:\text{Al}$

IZO – $\text{ZnO}:\text{In}$

E_g – ширина забороненої зони

V_{oc} – напруга холостого ходу

ВСТУП

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

Однією із найбільш важливих проблем сучасної електроніки є розвиток сонячної енергетики. Однак, широке використання фотовольтаїчних технологій вимагає розробки ефективних та дешевих сонячних елементів (СЕ) з використанням гнучких підкладок, що дозволить знизити витрати на виробництво. Для забезпечення низьких витрат на виготовлення таких приладів потрібне також застосування дешевих функціональних матеріалів та низькоенергетичних технологій. У наш час запропоновано ряд матеріалів *p*-типу провідності, які як поглинальні шари СЕ (наприклад, CuO, SnS, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$), є більш перспективними для реалізації низької вартості приладів, ніж прилади на основі плівок CdTe та $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), оскільки вони виготовляються із використанням широко поширених у земній корі та недорогих при видобутку хімічних речовин. Важливим також є те, що всі складові елементи цих сполук нетоксичні. Завдяки таким особливостям фотоперетворювачі на їх основі відносяться до СЕ третьої генерації.

Широке застосування у приладах гнучкої електроніки, мікро- та наноелектроніки знаходять оксиди металів (CuO, ZnO, NiO), оскільки вони є прозорими, стійкими в атмосфері та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих методів. Найбільше використання з них здобув ZnO. Це зумовлено його унікальними електричними, хімічними,

фізичними та оптичними властивостями, а також завдяки хімічній, радіаційній і термічній стабільності в атмосфері та нетоксичності. Оксид цинку з електронною провідністю виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО та FTO для застосування у багатьох приладах. Окрім того, ZnO *n*-типу може використовуватись в SE як антивідбивне покриття або віконний шар, тобто є мультифункціональним матеріалом. Фактично, він є одним з матеріалів, який вивчається в науковому світі найбільш інтенсивно. Однак нелегований оксид цинку є електрично не стабільним матеріалом та з часом втрачає свої високопровідні характеристики, тому актуальним є розробка прозорих провідних шарів на основі легованої донорними домішками сполуки.

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

Завдяки широкому розповсюдженню в земній корі своїх компонент перспективними матеріалами геліоенергетики та мікроелектроніки є оксиди міді. Мідь утворює декілька оксидів, серед яких найбільш відомими напівпровідниковими матеріалами *p*-типу є CuO та Cu₂O. Ширина ЗЗ CuO складає (1,3 – 1,9) eV в той час як Cu₂O (2,1 - 2,6) eV. Слід відзначити, що ширина ЗЗ оксиду міді відповідає максимальному ККД перетворення сонячної енергії.

Сполука Cu_2O відноситься до невеликого кола широкозонних провідних оксидних сполук з дірковим типом провідності.

Друк з використанням принтерів розглядається у наш час як перспективний дешевий хімічний метод виготовлення одношарових та багатшарових плівкових структур за допомогою чорнил на основі суспензій наночастинок оксидних та багатокомпонентних матеріалів, які і будуть синтезовані в цьому дослідженні.

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

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ОКСИДНИХ І КЕСТЕРИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Основні фізичні властивості та використання оксидних і кестеритних сполук

Для роботи більшості оптоелектронних пристроїв, таких як мобільні телефони, плоскі дисплеї, сонячні елементи (СЕ), гнучка електроніка необхідний фронтальний електрод, що складається з тонкої плівки прозорого провідного оксидного напівпровідника (ТСО) [1]. У наш час для цього в основному використовують шари оксиду індію, легованого оловом (ІТО), нанесені методом магнетронного розпилення. Однак, застосування цього матеріалу ускладнено високою вартістю і дефіцитом індію, основної складової ІТО $((\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}-(\text{SnO}_2)_{0.1})$ [2]. Саме тому в наш час відбувається інтенсивний пошук нових матеріалів прозорих провідних контактів та більш простих і дешевих методів їх одержання [3-5].

Звичайно, плівки ТСО, що знаходять практичне застосування в якості прозорих електродів (полікристалічні або аморфні), повинні мати питомий опір порядку 10^{-3} Ом/см або менше і середній коефіцієнт пропускання світла у видимому діапазоні вище 80% [6]. Таким чином, матеріали, що підходять для цього, мають концентрацію носіїв заряду порядку 10^{20} см⁻³ і вище, та ширину забороненої зони (ЗЗ) $E_g \sim 3$ еВ, тобто є виродженими напівпровідниками *n*- або *p*-типу.

Історично склалося так, що більшість досліджень з розробки плівок ТСО, як прозорих електродів, проводилося з використанням оксидних напівпровідників *n*-типу [7-8]. Про отримання тонких оксидних шарів, що мають *p*-тип провідності, вперше було повідомлено лише у 1993 р. [9]. Після цього з'явилося багато інформації про виготовлення напівпровідникових плівок з дірковою провідністю на основі нових різновидів ТСО [10-13]. Однак, не було

жодних повідомлень про одержання плівок *p*-типу, що підходять для використання як прозорих електродів реальних приладів та пристроїв. Тому пошук нових оксидних матеріалів, як діркового так і електронного типу, є актуальним науковим завданням.

Прозорі провідні оксиди, такі як CuO_x , NiO та ZnO у наш час знайшли широке промислове і технічне застосування. Наприклад, вони широко використовуються у сонячній енергетиці, виробництві плоскопанельних дисплеїв, світлодіодів, газових детекторів, ультрафіолетових датчиків, транзисторів тощо [14-17].

Оксид цинку (ZnO) вважається одним з найбільш перспективних ТСО для різноманітного приладового використання завдяки своїй нетоксичності, радіаційній, хімічній та термічній стабільності в атмосфері. ZnO прямозонний напівпровідник з широкою $33 E_g \sim 3,37$ eV [18] та найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) [19]. Варто зазначити, що ця сполука вважається перспективним кандидатом для використання як віконний шар СЕ різного типу та провідний шар тачпадів та приладів гнучкої електроніки. Це обумовлено тим, що ZnO має високу оптичну прозорість і низький питомий опір, не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути отриманий за допомогою недорогих хімічних та фізичних методів [20-23]. Як результат, оксид цинку розглядається основною альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів різноманітних електронних приладів, таким як ІТО та FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [2].

Нелегований ZnO є напівпровідниковим матеріалом *n*-типу провідності [18]. Це звичайно пояснюють відхиленням його складу від стехіометричного та наявністю неконтрольованої домішки водню у його ґратці внаслідок впровадження її при синтезі [24]. Однак, на цей час однозначна причина електронного типу провідності оксиду цинку і природа донорних центрів (міжвузлові атоми цинку, вакансії кисню, чи водень) остаточно не встановлена. Слід відзначити, що шари нелегованого матеріала з високою провідністю,

виявилися нестабільними при високій температурі, їх властивості деградують з часом, внаслідок чого вони непридатні для практичного використання як прозорі електроди приладів включаючи гнучкі. Саме тому велика увага приділяється легуванню цього матеріалу донорними та акцепторними домішками [25-27].

NiO є напівпровідником *p*-типу провідності з прямою ЗЗ ширина якої в залежності від умов та методів одержання змінюється від $E_g = 3,6$ до $4,0$ еВ. Це антиферомагнітний матеріал з точкою Нееля, що становить 523 К [28]. Хоча стехіометричний NiO є ізолятором з питомим опором порядку 10^{13} Ом на сантиметр, при кімнатній температурі [29], його опір може знижуватися за рахунок великої кількості вакансій Ni^{2+} і O^{2-} , які найлегше утворюються в наночастинках. У присутності надлишку кисню під час одержання, оксид має схильність до формування високої концентрації вакансій нікелю V_{Ni} , внаслідок малої енергії їх утворення. В ідеальному кристалі NiO зі структурою кам'яної солі іони Ni займають октаедричні вузли кристалічної ґратки і мають валентність +2. При утворенні вакансії нікелю звільняю дві дірки, які перетворюють два сусідні позитивно заряджені іони Ni^{2+} на Ni^{3+} . Це призводить до локального спотворення кристалічної ґратки (утворення мілких поляронів) матеріала. З цієї причини дірки стають локалізованими, а провідність TCO може відбуватися тільки шляхом термічної активації процесу їх стрибків, що і є причиною низької рухливості дірок у цьому оксиді. Наявність іонів Ni^{3+} також призводить до зниження пропускання металодефіцитних плівок NiO у видимому діапазоні, оскільки ці іони діють як центри фарбування [30].

Вакансії Ni утворюють мілкі акцептори, це дозволяє припустити, що власна провідність *p*-типу виникає саме через присутність цих катіонних вакансій. Крім того, після введення V_{Ni} утворюється напівметалевий антиферомагнетик або напівметалевий феромагнетик в залежності від станів іонізації катіонної вакансії [31]. На рис. 1.1 показано енергії утворення вакансій у NiO залежно від положення рівня Фермі в бідних та багатих киснем сполуках.

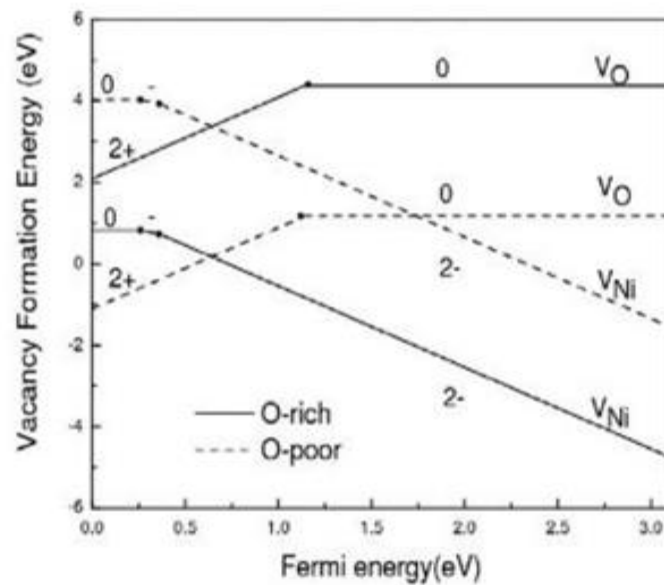


Рисунок 1.1 - Енергія утворення аніонних та катіонних вакансій у NiO. Суцільні лінії представляють енергії виникнення заряджених станів вакансії з найменшою енергією в умовах збагачення киснем (зразків бідних на Ni), тоді як пунктирні лінії відповідають умові низького вмісту кисню (збагачених Ni)

Тільки найнижчий заряджений стан вакансій реалізується при заданій енергії рівня Фермі E_f . Оскільки NiO відноситься до щільноупакованих структур, енергія утворення міжвузлових дефектів в матеріалі досить висока, і тому такі дефекти важко утворюються спонтанно.

Завдяки своїй низькій вартості і широкому застосуванню NiO є привабливим матеріалом для створення цілої низки приладів. На практиці він застосовується для створення 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 сонячних перетворювачах, тощо [32-34].

Серед оксидних напівпровідників оксид міді викликає особливий інтерес завдяки своїм унікальним електричним і фотоелектричним властивостям та

широкій розповсюдженості у земній корі і дешевизні компонентів [35]. Мідь, будучи багатовалентною, утворює декілька оксидів, серед яких CuO та Cu_2O є добре відомими напівпровідниковими матеріалами p -типу [36]. Їх вимірjana ширина ЗЗ в залежності від стану і методу одержання складає (1,3 – 1,9) еВ для CuO і (2,1 - 2,6) еВ для Cu_2O . Для сполуки CuO характерними є непрямі оптичні переходи, в той час як куприт Cu_2O є прямозонним матеріалом. Провідність p -типу в цих оксидах виникає внаслідок існування негативно заряджених вакансій Cu [37,38]. Слід відзначити, що ширина ЗЗ оксиду міді CuO відповідає оптимуму Шоклі-Квайзера для ККД сонячних перетворювачів [39]. В той же час діоксид міді відноситься до невеликої групи відомих на цей час широкозонних ТСО (NiO , MoO , CuFeO_2 , CuGaO_2) з дірковим типом провідності. На відміну від них оксид Cu_2O характеризується малою ефективною масою носіїв заряду і відповідно високою їх рухливістю $\mu \sim 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [40]. Кристалічна ґратка Cu_2O має кубічну симетрію, у той же час CuO належить до моноклінної симетрії. CuO більш стабільна сполука, ніж Cu_2O . Крім цих двох фаз існує також фаза Cu_4O_3 , яка є метастабільною [41].

Плівки Cu_xO широко використовуються в різноманітних електронних приладах, таких як тонкоплівкові транзистори, фотоперетворювачі, розумні вікна, ІЧ-детектори, газові детектори, оптичні фільтри, тощо [42,43]. Окрім традиційних вакуумних методів, таких як імпульсне лазерне осадження, CVD, магнетронне розпилення, тощо [44-46], плівки оксиду міді, як і інших ТСО, останнім часом наносять шляхом використання більш дешевих енергоощадних невакуумних методів, включаючи спрей-піроліз, спін-коатінг, друк принтерами, тощо [47-49].

На даний час найбільш поширеними матеріалами поглинальних шарів СЕ виступають Si, CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Але, такі недоліки як непрямозонність кремнію, токсичність Cd та дорожнеча In, Ga і Te, їх малий вміст в земній корі, роблять перспективними матеріалами поглинальних шарів ФЕП чотирикомпонентні сполуки Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄ [50,51]. Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення енергії сонячного світла шириною ЗЗ цих сполук (оптимуму Шоклі-Квайзера), високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), *p*-типом електропровідності матеріалів, великим часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю [52]. Вказані сполуки, крім цього, не містять в своєму складі рідкісних та екологічно небезпечних компонентів, навпаки вони широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку відносно невисока. Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену у твердому розчині Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ можна змінювати ширину ЗЗ матеріалу від $E_g = 1,0 \text{ eV}$ (Cu₂ZnSnSe₄) до $1,5 \text{ eV}$ (Cu₂ZnSnS₄) тонко підлаштовуючи її до максимуму ефективності ФЕП Шоклі-Квайзера [53].

Сполуки Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnS₄ звичайно кристалізуються у кристалічні ґратки станіту та кестериту, які відносяться до тетрагональної сингонії. Ці структури відповідають просторовим групам I42m та I4 відповідно. Ґратки станіту та кестериту мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що призводить до складнощів під час вирощування кристалів та нанесення плівок цих сполук необхідного для використання в геліоенергетиці фазового складу (кестерит).

Слід відмітити, що область існування кестеритових сполук досить вузька (рис.1.2), що робить проблематичним їх отримання у вигляді однофазного матеріалу, особливо у випадку створення наночастинок або плівок. При відхиленні від стехіометричного складу в матеріалі відразу утворюються вторинні фази та велика кількість власних структурних дефектів.

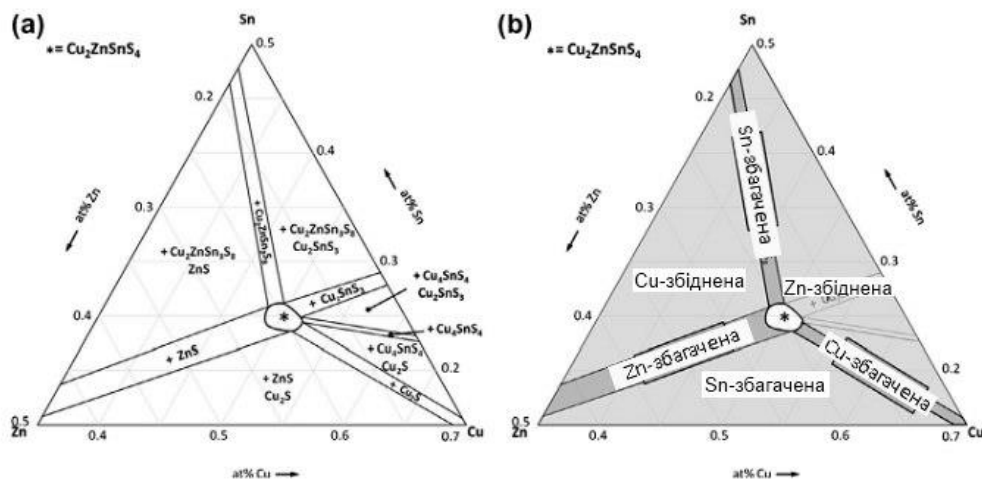


Рисунок 1.2 - Область існування сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та вторинні фази що можуть виникати при її отриманні за температури $T_s=400^\circ\text{C}$

Щоб судити, наскільки згубною буде конкретна вторинна фаза для ефективності СЕ на основі кестеритних сполук, потрібно знати E_g відповідного матеріалу [54]. Якщо така фаза має меншу ширину ЗЗ, ніж поглинальний шар, вона обмежує напругу холостого ходу СЕ внаслідок шунтування приладу. Наявність матеріалу з E_g меншою всього на 100 меВ ніж основна речовина зменшує максимально можливу ефективність перетворювача на 8% [55]. У сульфідній системі є три такі вторинні фази: Cu_2SnS_3 , Cu_2S , SnS , тоді як у селенідній системі лише одна: Cu_2SnSe_3 . Це свідчить про те, що вторинні фази є менш шкідливими у випадку використання поглинальних шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ніж $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Фази з більшою шириною ЗЗ менш шкідливі для ефективної роботи СЕ, однак вони можуть блокувати перенесення носіїв заряду [56] або, принаймні, збільшувати послідовний опір приладів [57], зменшуючи тим самим їх ККД. Таким чином, бажано, щоб поглинальні шари СЕ та інших приладів електроніки мали однофазну структуру. У крайньому випадку вони можуть містити невелику кількість таких широкозонних сполук як ZnS ($E_g = 3,7$ еВ), ZnSe ($E_g = 2,7$ еВ), SnS_2 ($E_g = 2,5$ еВ).

Халькогеніди металів привертають велику увагу дослідників, оскільки вони являються потенційними кандидатами для створення таких електронних пристроїв як СЕ, фотоприймачі, тонкоплівкові транзистори тощо [58]. Бінарна сполука Sn_xS_y відноситься до класу напівпровідникових матеріалів групи A_4B_6 в якій можливе утворення трьох основних стабільних сполук: моносulfіду олова (SnS), дисulfіду олова (SnS_2) та секвіsulfіду олова (Sn_2S_3). Наряду з цим, в бінарній системі також можливе існування таких метастабільних сполук як Sn_3S_4 (тетрагональна структура) та Sn_4S_5 зі змінною валентністю. Низькотемпературна орторомбічна форма α - SnS може переходити в високотемпературну кубічну форму β - SnS при температурі 875 ± 10 К.

Сполука SnS_2 має структуру типу CdI_2 , яка складається з щільно упакованих атомних шарів олова розташованих між двома шарами сірки. На сьогоднішній день відомо більше ніж 200 політипів SnS_2 , з яких було досліджено лише 21 [59]. Експериментально спостерігались лише 3 основні політипи $2H$, $4H$ та $18R$ [60]. Шарувата структура матеріалу SnS_2 формується за рахунок поєднання ковалентного і Ван-дер-Вальсових зв'язків. Вона має гексагональну структуру з просторовою групою симетрії $P3m1$. В той самий час моносulfід олова SnS має шарувату структуру типу NaCl з орторомбічною кристалічною ґраткою ($a = 0,432$, $b = 1,11$ та $c = 0,398$ нм) та просторовою групою симетрії $Pnma$.

Сполука SnS завдяки p -типу провідності, високому коефіцієнту поглинання $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [52] та близьким до оптимуму Шоклі-Квайсера значенням ширини ЗЗ ($E_g = 1,1-1,3$ еВ), може бути використана як поглинальний шар високоефективних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії з теоретичним ККД до 32% [61]. Її перевагою порівняно зі сполуками $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є більш широка область гомогенності та менша ймовірність утворення сторонніх фаз [62].

У той самий час сполуку SnS_2 вважають перспективним матеріалом для створення буферних шарів СЕ завдяки великому значенню ширини ЗЗ [63]. Вона

має *n*-тип провідності, великий коефіцієнт поглинання та досить високу рухливість носіїв заряду $\mu = (18-230) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [64]. Оптична ширина ЗЗ дисульфиду олова змінюється в інтервалі $E_g = (2,12-2,44) \text{ eV}$ в залежності від структурних особливостей та методу отримання матеріалу [65]. Ці характеристики роблять її перспективною для використання у сенсорній техніці та при створенні тонкоплівкових СЕ, де SnS_2 розглядається як альтернативний матеріал для заміни традиційного буферного шару CdS .

Крім того протилежний тип провідності сполук SnS та SnS_2 відкриває можливості для формування гетероструктур *p-SnS/n-SnS₂*, на основі яких можуть бути створені ФЕП [66].

Одночасно бінарні сполуки Sn_xS_y , як і кестеритні сполуки, не містять рідкісних (In, Ga) та екологічно небезпечних (Cd) елементів, що входять до складу традиційних буферних і поглинальних шарів СЕ – CdTe , CuInSe_2 (CIS), Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS), CdS . Однак рекордна ефективність СЕ на основі поглинальних шарів SnS на сьогодні становить лише 4,4% [67], що пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу, великою кількістю рекомбінаційних центрів та утворенням вторинних фаз (SnS_2 і Sn_2S_3). Ще одним важливим фактором, який обумовлює низьку ефективність приладів, є те, що при їх створенні використовують конструкції й технології, характерні для традиційних плівкових СЕ (наприклад, *n-CdS/p-CdTe*). Таким чином, підвищення ефективності СЕ на основі плівок Sn_xS_y вимагає комплексного дослідження впливу фізико-технологічних умов нанесення і після ростового оброблення на структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні характеристики таких шарів і розроблення концептуально нових підходів до створення гетероструктур на їх основі.

Слід відзначити, що плівки вказаних сполук нанесені на гнучкі підкладки дають можливість створювати гнучкі СЕ, детектори ультрафіолетового випромінювання, газові детектори, тощо.

1.2 Легування кестеритних сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ домішками магнію (Mg) та германію (Ge)

Твердий розчин $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ перспективний напівпровідниковий матеріал для створення гнучких тонкоплівкових СЕ третього покоління, оскільки він містить тільки широко поширені в земній корі та екологічно безпечні хімічні елементи [51]. Для зниження вартості ФЕП потрібно наносити поглинальні шари дешевими енергоощадними хімічними методами. При цьому слід зазначити, що найвищі значення ефективності СЕ на основі кестеритних сполук були отримані саме при використанні шарів нанесених хімічним шляхом [68].

Згідно з аналізом Шоклі-Квайссера, максимальна теоретична ефективність тонкоплівкових СЕ з поглинальним шаром на основі кестеритних сполук наближається до (30,4–33,8)% [69]. Однак підтверджена експериментальна ефективність таких приладів виміряна в умовах освітлення AM1,5 становить лише 11,3 % [70]. Однією з причин низького ККД СЕ на основі шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ є вузька область гомогенності сполук, що зумовлює появу великої кількості структурних дефектів і вторинних фаз під час росту плівок, та, як результат, їх низьку структурну якість.

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

Однак, ключовим обмеженням ефективності приладів на основі кестеритних сполук залишається низька напруга холостого ходу (V_{oc}) порівняно з шириною ЗЗ матеріалу [71]. При цьому було встановлено, що ключовим фактором цього є дефекти, які створюють глибокі рівні та стани на хвостах дозволених зон матеріалу. Наприклад, в об'ємі сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ може виникати багато видів точкових дефектів, таких як Cu_{Zn} , V_{Cu} , Cu_{Sn} і Sn_{Zn} . Щоб

зменшити дефіцит напруги холостого ходу i , зрештою, збільшити ефективність СЕ на основі кестеритних матеріалів, необхідно виявити основні структурні дефекти у поглинальних шарах, що знижують ефективність приладів і надалі знайти відповідний спосіб їх пасивування. В ранніх роботах [72] дефекти, пов'язані з розупорядкуванням у підгратках Cu-Zn, розглядалися як основна причина великого дефіциту V_{oc} . Вважалося, що саме низька енергія утворення дефектів Cu_{Zn} та Zn_{Cu} , пов'язана з близькістю хімічних властивостей та радіусів атомів Zn і Cu, призводить до високої концентрації антиструктурних дефектів Cu/Zn у сполуці Cu_2ZnSnS_4 . У зв'язку з цим, було запропоновано низку стратегій для зменшення розпорядкування у підгратках Cu-Zn, наприклад, часткове заміщення іонів Cu^+ на Ag^+ [73], Zn на Cd, Mn або Ba [74,75], Sn на Ge [76]. При цьому у ряді робіт був продемонстрований позитивний ефект катіонного заміщення для поліпшення фотоелектричних характеристик СЕ.

Нещодавно інші точкові дефекти Sn_{Zn} були визнані, як особливо шкідливі для зменшення V_{oc} СЕ на основі сполуки Cu_2ZnSnS_4 [53]. В подальшому було встановлено, що антиструктурні дефекти Sn_{Zn} не лише дають глибокі донорні стани у ЗЗ матеріалу, але і утворюють дефектні комплекси з дефектами Cu_{Zn} , що мають високу концентрацію. Більш того, складний дефект $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$, що утворюється при цьому, вважається джерелом станів на хвостах дозволених зон напівпровідника, які скорочують ЗЗ Cu_2ZnSnS_4 . Таким чином, зменшення високої концентрації дефектів Sn_{Zn} є складним завданням та важливим кроком до створення високоефективних СЕ на основі кестеритних сполук. Виготовлення плівок кестеритів з низьким вмістом Sn є відомим способом зменшення концентрації дефектів Sn_{Zn} [53], який, однак серйозно погіршує кристалічну якість поглинального шару Cu_2ZnSnS_4 . Тому у [76] запропоновано придушувати антиструктурні дефекти Sn_{Zn} шляхом заміни Sn елементом тієї ж групи таблиці елементів – Ge. Більше того, попередні дослідження показали, що введення Ge у

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ дозволяє легше утворювати абсорбуючі шари СЕ з крупнозернистою структурою.

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

Заміна цинку таким елементами як Fe, Mn і Cd з утворенням тонких плівок сполук $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, та $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ недавно була проведена експериментально [82-84]. Зважаючи на те, що ці елементи у більшості є токсичними або можуть викликати небажані явища магнетизму у фотоелектричних приладах, сполуки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ (CMTS) запропоновані як перспективні кандидати для створення поглинальний шарів тонкоплівкових гетероперехідних СЕ [85]. Проте всього в декількох роботах повідомляється про виготовлення і дослідження тонких плівок $\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$, в той час як сполука $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ майже не досліджувалася оскільки вважалася нестабільним матеріалом. Проте недавні теоретичні та експериментальні роботи [85,86]

показали, що $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ може бути термодинамічно стабільним матеріалом придатним для фотоелектричного застосування.

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

1.3 Хімічний склад, структурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок оксидних та кестеритних сплук

1.3.1 Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок Cu_xO , NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

Для нанесення тонких шарів сплук CuO , NiO, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, у наш час, використовуються різноманітні методи [44-49], які умовно можна поділити на вакуумні та безвакуумні (хімічні). При одержанні плівок цих сплук у вакуумі використовують розпилення (магнетронне та пучками іонів) або нанесення речовини з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-променеве, термічне та ін.). До безвакуумних методів належать метод осадження з водних розчинів, електроосадження, золь-гель метод, нанесення з рідкої фази, метод спреї-піролізу, друк принтерами, спін-коатінг та ін. [47-49, 87-89]. При цьому необхідно зазначити, що одержані зразки в

залежності від методу нанесення мають суттєві відмінності у своїх властивостях: хімічному складі, структурних, оптичних та електрофізичних характеристиках. Вказані методи також суттєво відрізняються затратами на виробництво плівок, тому для створення дешевих напівпровідникових шарів, які придатні для використання в гнучкій електроніці та геліоенергетиці необхідно провести вибір методу, який наряду з технологічністю, складністю та невеликою вартістю одержання плівок забезпечить точний контроль їх характеристик.

Останнім часом при нанесенні плівок оксидів металів та кестеритних сполук все більшу увагу науковців почали привертати саме безвакуумні хімічні методи. Вони мають беззаперечні переваги перед вакуумними методами завдяки своїй дешевизні та простоті обладнання, великій швидкості нанесення шарів, низькоенергетичності, можливості одержання плівок на підкладках великої площі, включаючи гнучкі, з різних прекурсорів [90,91]. Вони також дозволяють одержувати наночастинки різної форми та морфології [90].

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

Існує багато методів нанесення плівок оксидних та кестеритних сполук на різні типи підкладок. В наш час як перспективний і дешевий метод одержання, як самих електронних приладів та і їх компонент, розглядається друк принтерами (2D, 3D), що відноситься до хімічних методів [92,93]. Сьогодні запропоновано декілька прийомів такого друку (рис. 1.3): струменевий (inkjet printing), трафаретний (screen printing), друк гравіруванням (gravure printing), лезове покриття (blade coating) та нанесення розпилюванням (spray coating) тощо [94].

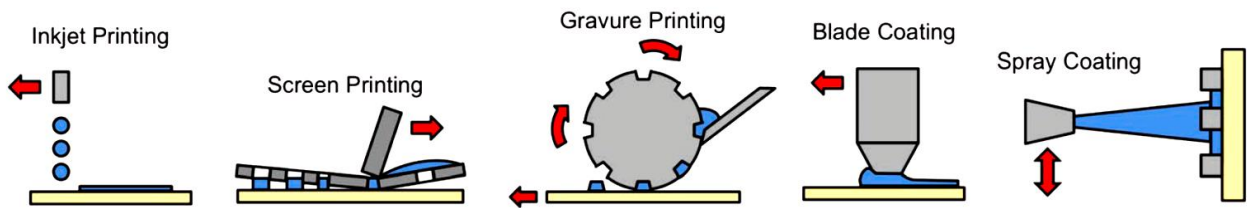


Рисунок 1.3 – Основні методи друку елементів електроніки: струменевий (inkjet printing), трафаретний (screen printing), друк гравіруванням (gravure printing), лезове покриття (blade coating) та нанесення розпилюванням розчинів прекурсорів (spray coating)

Більш докладно схеми процесу, фотознімки п'єзоголівки (екструдери), що використовуються для друку, та готові вироби електроніки, одержані методами струменевого друку, трафаретного друку і друку гравіруванням наведені на рисунку 1.4 [94].

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 багатошарових структур на різноманітних підкладках, включаючи гнучкі, вимагає використання малих крапель чорнил, контрольованого розміру [94].

Таким чином, чорнила для друку повинні задовольняти цілому ряду вимог до динамічних параметрів друку та самої рідини, внаслідок яких відбувається формування крапель [94].

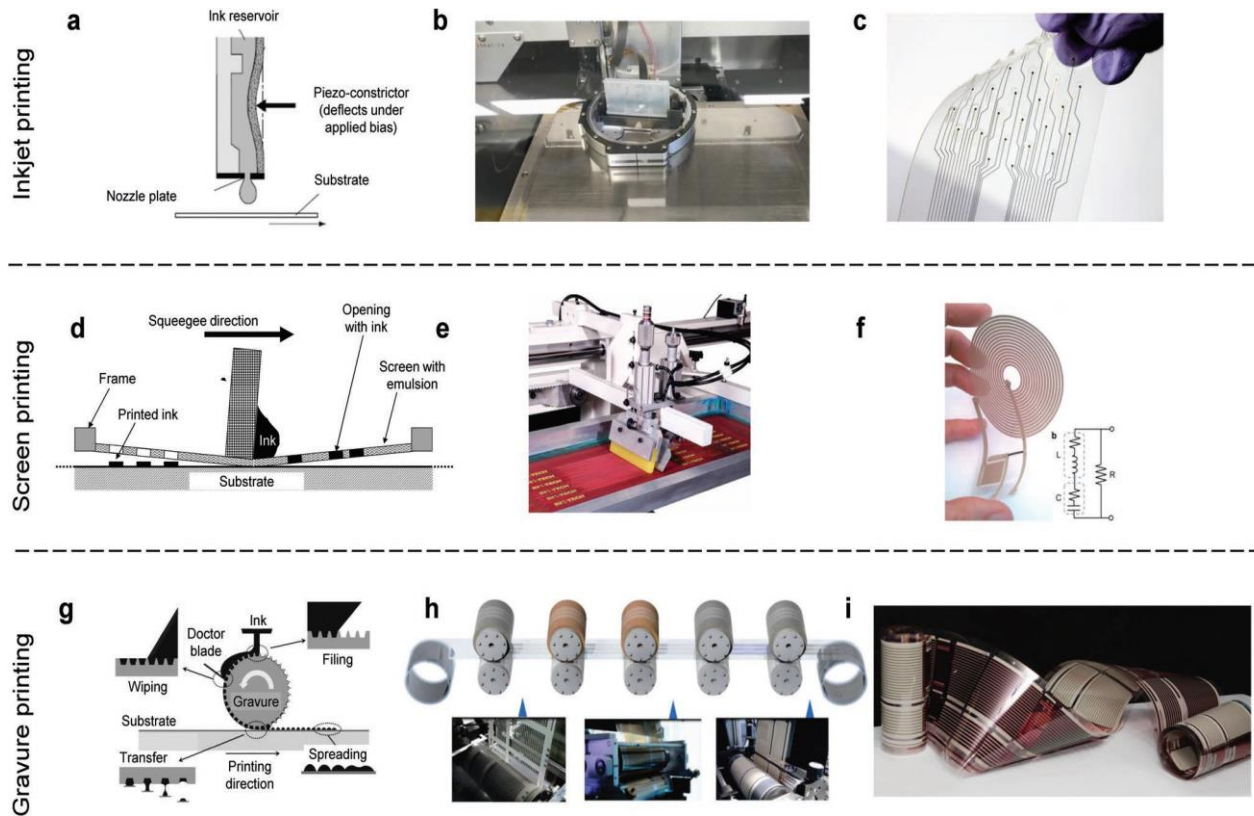


Рисунок 1.4 - Різні методи, що використовуються при друці готових виробів електроніки та її елементів. Схема п'єзоголовки, що використовується для вичавлювання чорнила з робочого об'єму (а), фотознімок головки струменевого принтера під час друку (б), електрична розводка виготовлена струменевим друком із застосуванням наночастинок золота (в); схема ракелі, що використовується для прочавлювання пасти через трафарет та отриманий на підкладці візерунок (г), фотознімок трафаретного принтера під час друку за допомогою ракелі (д) та створений друком пристрій, що складається з резистора, індуктивності і конденсатора (е); схема різних етапів друку виробу гравіруванням (є), фотознімок процесу друку перевернутими масками (ж), рулонний прилад, виготовлений гравірувальним друком (з).

Звичайно струменевий друк може проводитися двома різними способами «безперервним» та «крапля на вимогу» (рис. 1.5). 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.

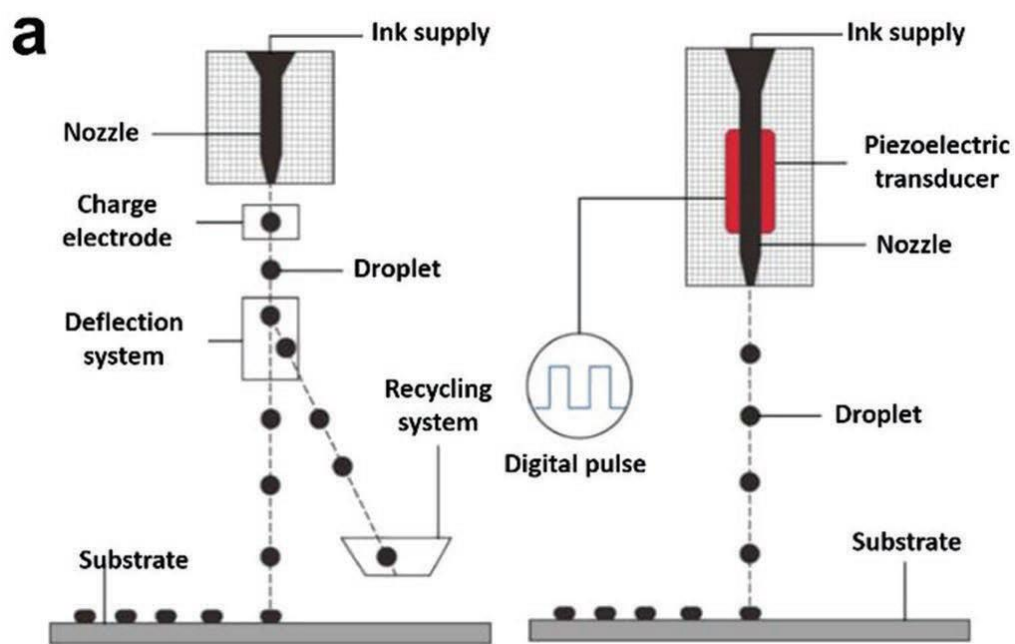


Рисунок 1.5 – Схеми процесів безперервного струменевого друку (а) та струменевого «друку на вимогу» (б)

Суттєвою перевагою другого методу є економічність і менше забруднення навколишнього середовища, оскільки друк стає контрольованим і дозволяє наносити краплі в певних потрібних місцях.

Для реалізації цього методу використовується два основних типи друкуючих головок: п'єзоелектричні і теплові (рис. 1.6). Їх головна відмінність полягає у тому, що п'єзоелектричні використовують тиск замість тепла для виштовхування крапель чорнил з сопла.

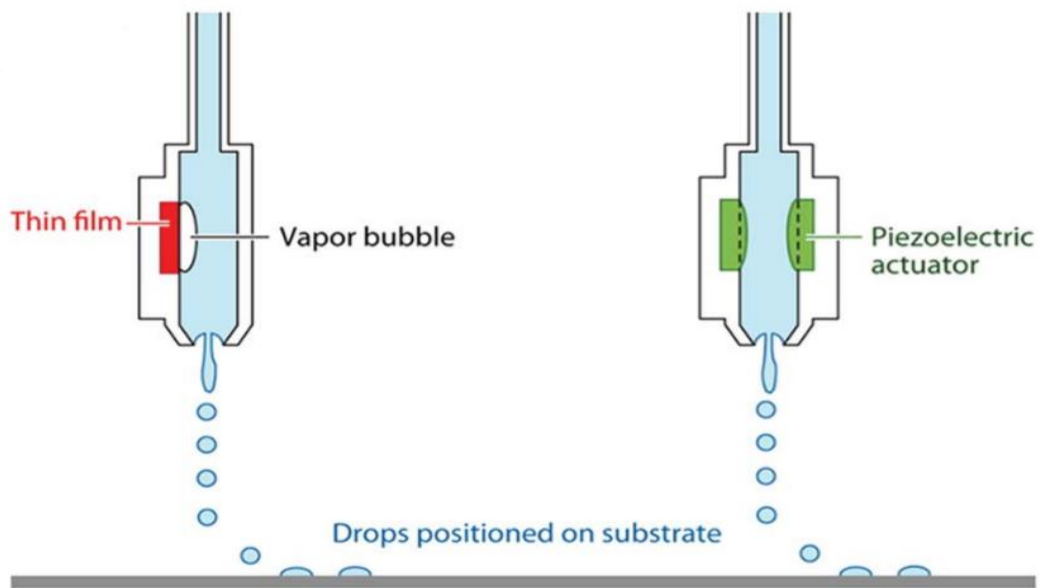


Рисунок 1.6 – Голівки для п'єзоелектричного і термального видів друку

У п'єзоструйному струменевому принтері невелика кількість чорнила розміщується в камері, яка при подачі електричної напруги змінює форму, створюючи тиск, в результаті чорнило покравельно виштовхується через сопло. 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. Крім цього п'єзоголовки менш схильні до засмічення через накопичення залишків чорнил.

Покращеним методом п'єзодруку є метод ЕНД (електрогідродинамічний метод). На рис. 1.7 показані основні елементи системи для 3D друку методом ЕНД. Вона включає в себе такі елементи:

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

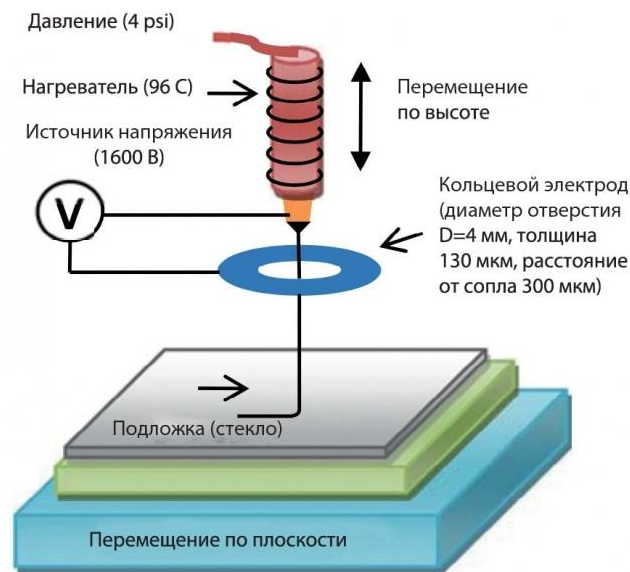


Рисунок 1.7 – Схема 3D друку методом EHD: столик здатний переміщуватися за трьома осями XYZ, система терморегулювання, пневматична система подачі чорнила, джерело високої напруги

Процес EHD 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 екструдера.

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.

Рисунок 1.8 демонструє вплив величини напруги, що прикладається, на процес утворення краплі [95]. В цій роботі вона змінювалася в діапазоні від 8,6 до 10 кВ. Було встановлено, що існує всього 4 режими виштовхування краплі: її викиду не відбувається, виділяється одиночна крапля, так зване веретено, або струмінь. Як результат було визначено, що оптимальною напругою яка формує поодинокі краплі, є така, що змінюється від діапазоні від 8,7 до 8,8 кВ.

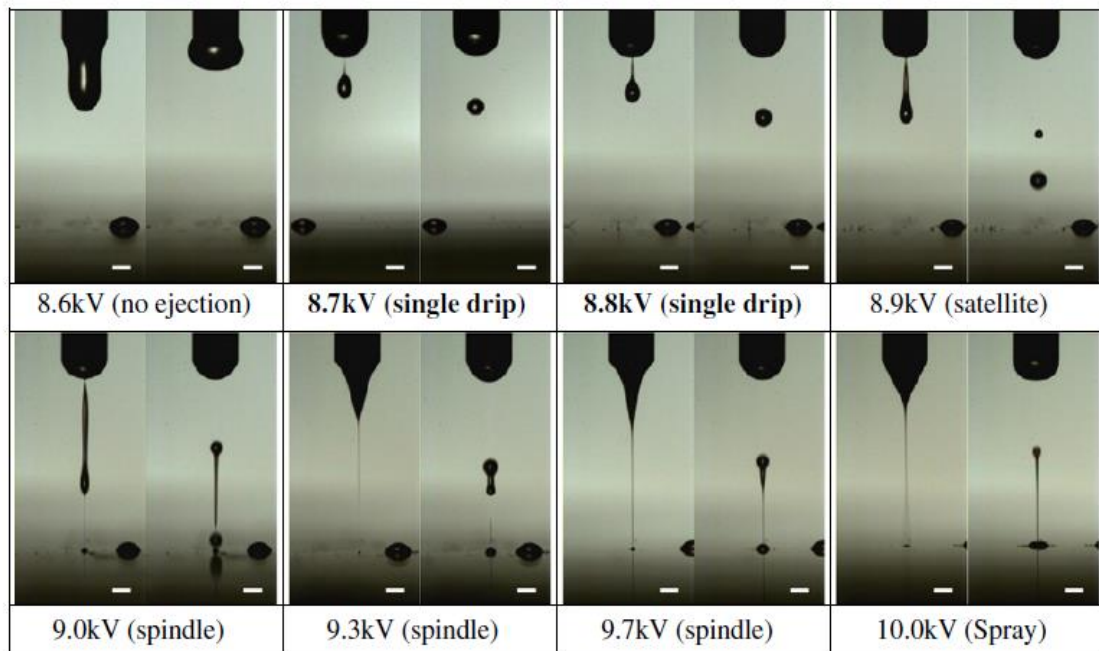


Рисунок 1.8 - Вплив величини напруги на процес утворення краплі

За допомогою зміни частоти сигналу можна домогтися також зміни розміру краплі. Швидкість друку визначається кількістю крапель випущених голівкою в секунду, тому високошвидкісний друк вимагає високої частоти подачі сигналу. На рис. 1.9 показана залежність між формою та розмірами витиснутої краплі і частотою сигналу в діапазоні його зміни від 1 Гц до 30 Гц. Як видно з рисунку більш високі частоти створюють менші краплі, тобто розміри краплі можна контролювати зміною цієї частоти.

Основною перевагою методу EHD є можливість друку об'ємних структур складної форми, що наприклад необхідно при друці об'ємних елементів електроніки.

Було встановлено, що характеристики надрукованих напіпровідникових плівок суттєво залежать від стану поверхні підкладки. Тому обробка підкладки є обов'язковою перед нанесенням тонких шарів та складається з таких етапів:

- очищення в мильному розчині;
- полоскання в деіонізованій воді;
- обробка ультразвуком в ацетоні;

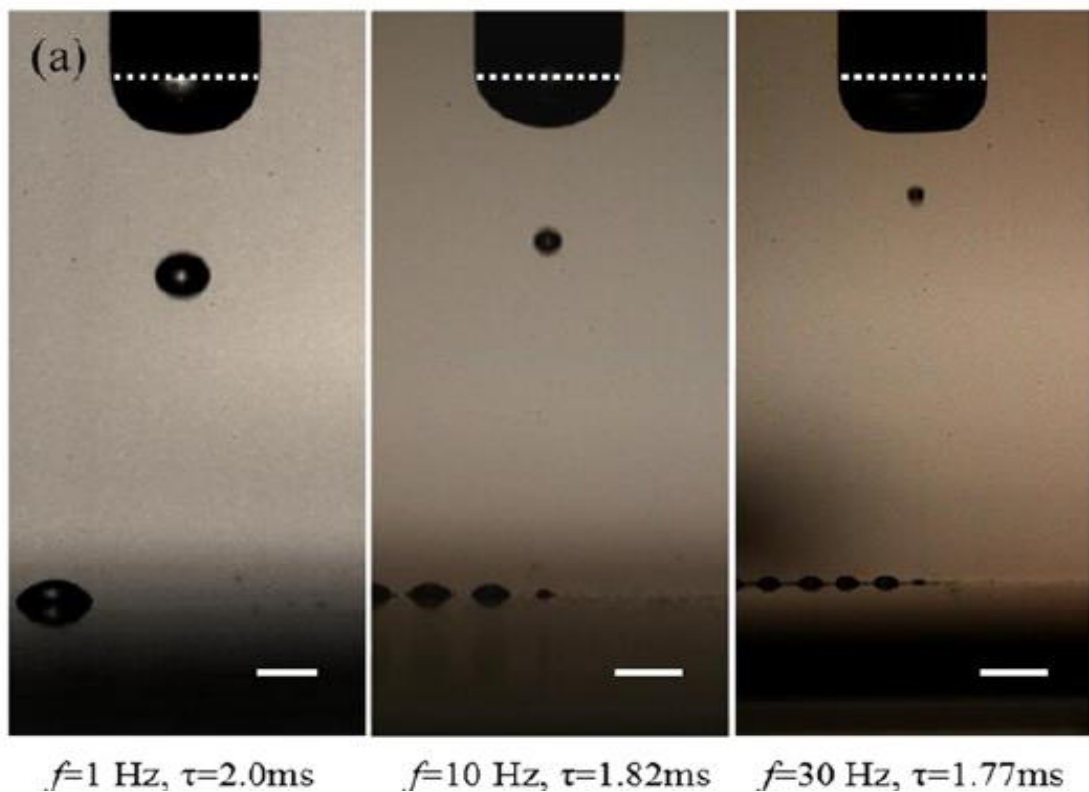


Рисунок 1.9 - Вплив частоти на розмір витиснутої краплі

- обробка ультразвуком в розчині ізопропілового спирту;
- сушка в проточному потоці газу N_2 ;
- обробка УФ-озоном (UVO).

Особливо корисним для видалення органіки є оброблення підкладок ультрафіолетовим випромінюванням та озonom [96]. Як видно з рис. 1.10 а, хоча чорнило було розподілене за поверхнею обох підкладок одночасно, але плівка на підкладці, обробленої UVO, 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. рис. 1.10 б). Вимірювання показали, що УФ та озонна обробка поверхні підкладки з ІТО приводить до зменшення крайового кута змочування краплею поверхні підкладки від $40,8^\circ$ (необроблена поверхня) до $13,3^\circ$ (поверхня, оброблена ультрафіолетом) [97].

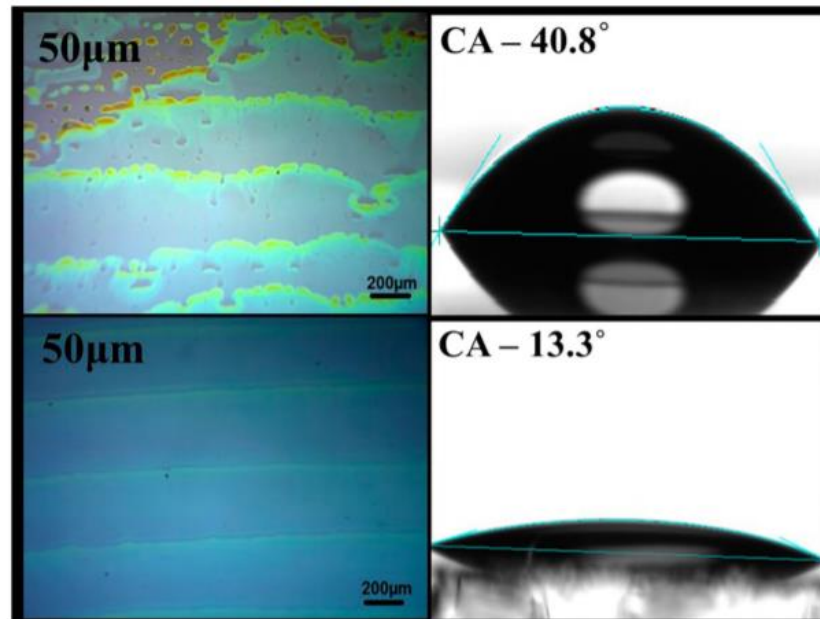


Рисунок 1.10 – Крапля чорнил на неочищеній та озонованій підкладці

Результати, наведені на рис. 1.11 показують, що поверхня плівки нанесеної на підкладку є найбільш однорідною та плоскою при відстані між краплями, що падають з екструдера 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 песуцільної плівки.

Як показано на рис. 1.12 (а), підвищення температури підкладки вище деяких температур призводить до збільшення неоднорідності нанесеної плівки, оскільки воно обмежує розтікання чорнила по поверхні підкладки. Це призводить до неможливості злиття надрукованих ліній через швидке випаровування розчинника, як результат, ні на одній із надрукованих при температурі вище 35 °C плівок лінії не мали тенденції до злиття і формування суцільних шарів.

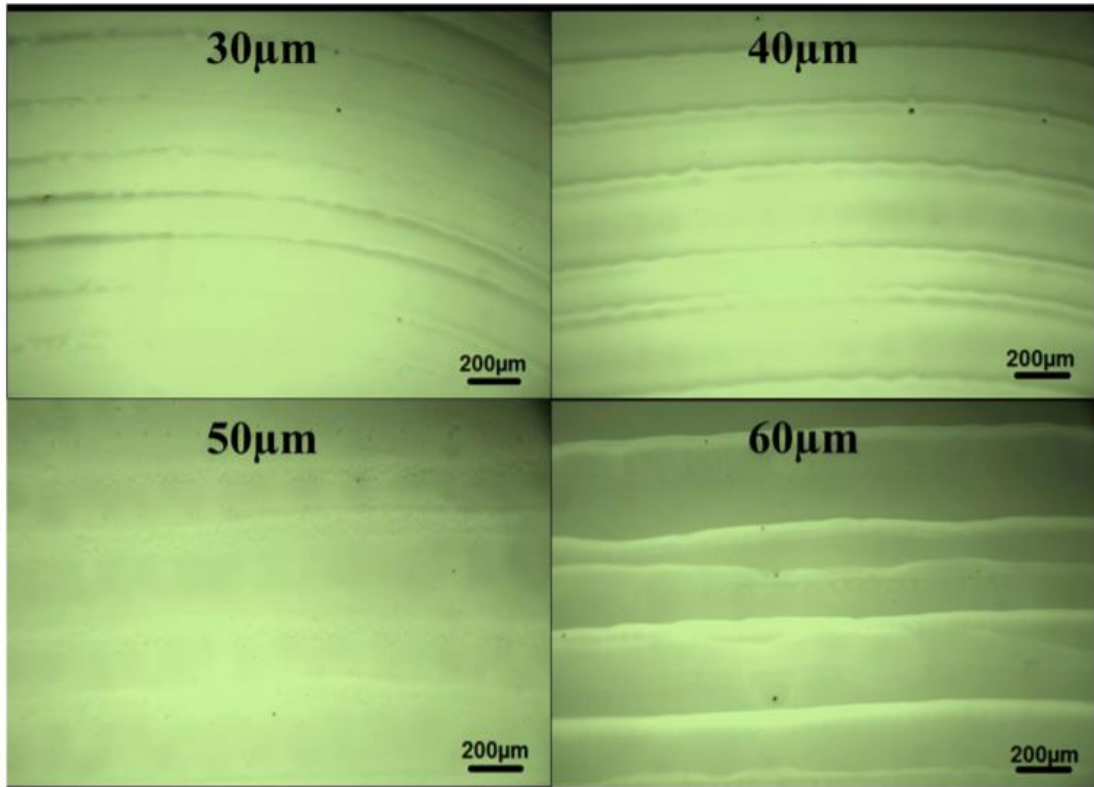


Рисунок 1.11 - Вплив відстані між краплями, що падають на підкладку, на однорідність плівки

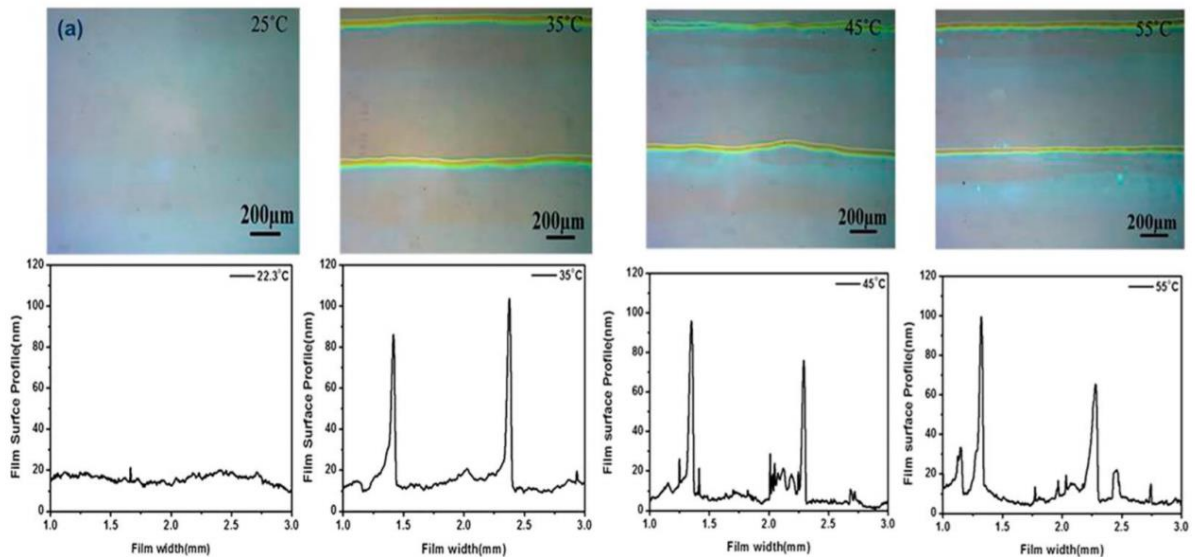


Рисунок 1.12 - Вплив температури підкладки під час друку на однорідність нанесеної плівки

Слід відзначити, що для створення 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 ($We = \rho V^2 d/\sigma$, де σ - поверхневий натяг. Для сферичних крапель, що падають зі швидкістю V , відношення між їх кінетичною енергією та енергією вільної поверхні є $We/6$) та Охнесорге (Ohnesorge, $Oh = \sqrt{We/Re} = \eta/\sqrt{\sigma\rho d}$). Значення числа Охнесорге, що відображає тільки фізичні властивості рідини і розмірний масштаб струменю або краплі, але не залежить від умов руху (які визначають швидкість), виявляється, тісно пов'язаним з поведінкою струменя, що вичавлюється з сопла екструдера, і, таким чином, з умовами друку. Якщо число Охнесорге занадто велике ($Oh > \sim 1$), то сили в'язкості будуть запобігати відриву краплі від сопла, тоді як при занадто малих значеннях його ($Oh < \sim 0,1$), утвориться велика кількість крапель супутників. Деякі автори часто використовують число обернене числу Охнесорге ($Z = 1 / Oh$). Діапазон зміни цього числа для чорнил з оптимізованими параметрами повинен лежати в інтервалі $Z = (1-10)$ [97], хоча інші автори вважають, що більш прийнятним може бути діапазон $14 < Z < 4$ [98,99]. При низьких значеннях Z , в'язкість рідини не дозволяє вичавити краплю із сопла екструдера, в той час як високі значення цієї величини призводять до формування великої та неконтрольованої кількості крапель. Вказані значення Z є визначальними та підбираються комбінацією речовин, що використовуються для утворення чорнил (наприклад, етиленгліколю, води та етанолу) [97-99].

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. Коли крапля вичавлювання з екструдера відбуваються різні фізичні явища, зв'язані з погашенням її кінетичної енергії в момент удару об підкладку, розлітанням частин краплі, зміною її форми та

кінцевою рівноважною формою краплі. Всі ці характеристики, що визначаються швидкістю падіння краплі, поверхневим натягом і капілярною силою, повинні якісно контролюватися при друці. Після контакту краплі чорнил з підкладкою, відбувається деформація її форми внаслідок необхідності компенсації кінетичної енергії, що утворилася при падінні, однак вже через кілька мікросекунд вона починає змінювати свою форму на рівноважну. Після того як крапля досягне рівноважного стану, вона сформує форму близьку до сферичної, оскільки більш високе значення енергії поверхневого натягу починає домінувати над меншим значенням енергії зв'язку між молекулами рідини [98,99].

Слід зазначити, що у процесі друку плівок можуть формуватися краплі супутники, що приводить до погіршення морфології друкованої на поверхні підкладки лінії (рис. 1.13) [100]. Для виготовлення шаблонів або плівкових структур з високою роздільною здатністю та точністю цю проблему необхідно ефективно долати.

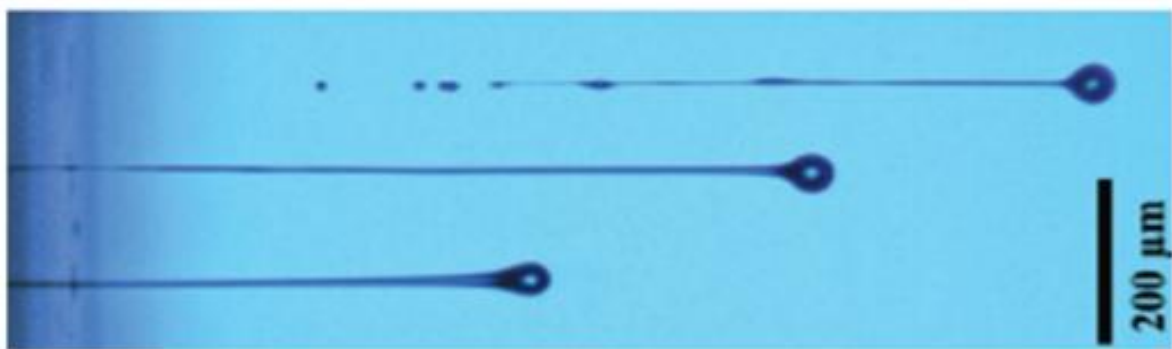


Рисунок 1.13 - Формування крапель супутників під час струменевого друку [100]

Це пов'язано з тим, що при друці, коли крапля вичавлюється із сопла екструдера, можливе утворення довгого хвоста за нею. Довжина хвоста може бути великою, якщо швидкість падіння головки краплі більша швидкості падіння її хвоста. При цьому чим вища швидкість падіння головки краплі відносно хвоста, тим більша ймовірність його утворення і, відповідно, фракції менших

крапель, які виникають при розриві цього хвоста. 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 менший за довжиною хвіст [100].

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.1.14). Він пов'язаний з тим, що під час випаровування розчинника рідина перетікає від центру до країв краплі внаслідок 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.

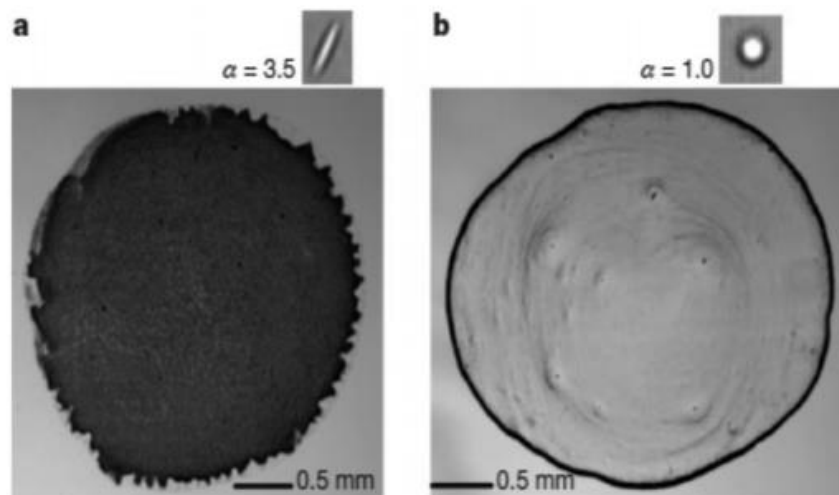


Рисунок 1.14 - Ефект кавового кільця. Вид відбитка капель еліпсоїдної (а) та сферичної (б) форм після випаровування чорнил

Для маніпулювання капілярним потоком проведено багато експериментів. Одним із способів уникнути ефекту кавового кільця є формування потоків Марангоні. Під час цього явища рідина перетікає з області низького

поверхневого натягу до області високого поверхневого натягу. Такий різновид руху рідини називається капілярною конвекцією або конвекцією Марангоні. Цього можна досягти, контролюючи поверхневий натяг розчинників у складі чорнила. При нерівномірному розподілі температури у краплі під час випаровування виникає температурний градієнт. Завдяки ньому на різних її ділянках утворюється градієнт поверхневого натягу, що призводить до появи конвекції Марангоні [101].

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 [101].

1.4 Вибір матеріалів для створення гетеропереходів з характеристиками близькими до ідеальних

Більшість активних приладів мікроелектроніки, таких як детектори випромінювання, СЕ, оптоелектронні прилади, містять у своєму складі *p-n*-переходи або гетеропереходи. При цьому завдяки ряду вагомих переваг прилади на основі гетеропереходів знаходять все більше використання у різних галузях електроніки [102-104].

Відомо, що гетеропереходом називають контакт двох різних напівпровідникових матеріалів, які розрізняються структурними та електрофізичними параметрами: кристалічною структурою, величиною електронної спорідненості, діелектричними сталими, шириною 33 , ефективною масою носіїв заряду тощо [104]. Внаслідок цього їх теоретичний опис і експериментальне дослідження набагато складніші ніж у випадку гомопереходів [105]. Як правило, більшість досліджених у наш час гетеросистем мають монокристалічну структуру та, як правило, складаються з масивного монокристалічного кристалу та нанесеної поверх епітаксимальної плівки [103,104].

Для опису механізму проходження електричного струму через гетероперехід на цей час запропоновано декілька фізичних моделей: дифузійну, емісійну, емісійно-рекомбінаційну, рекомбінаційну, тунельну і тунельно-рекомбінаційну. Відповідно всі струми, що проходять через гетероперехід [106,107] поділяють на теплові і нетеплові. ВАХ ідеального $p-n$ – переходу та гетеропереходу звичайно описується дифузійною моделлю зарядоперенесення або моделлю Андерсона [108]. В цій моделі повністю нехтують присутністю приповерхневих локалізованих станів на інтерфейсі напівпровідників.

Важливою особливістю дифузійної, емісійної та емісійно-рекомбінаційної моделей електроперенесення є те, що вони дають однаковий вираз, який описує ВАХ гетеропереходу. При цьому цей вираз не відрізняється від того, що описує ВАХ $p-n$ -переходів [108].

Для пояснення особливостей проходження електричного струму через деякі реальні гетеропереходи була запропонована модель, що враховує існування на міжфазній границі тонкого прошарку речовини з дуже дефектною кристалічною ґраткою та високою концентрацією міжфазних дислокацій, що обумовлює високу швидкість рекомбінації носіїв заряду на інтерфейсі [109]. Відповідно електрони і дірки досягають локалізованих станів на цій межі за допомогою тунелювання з енергетичних зон матеріалів гетеропари. Фактично у моделі, яка отримала назву тунельно-рекомбінаційної, гетероперехід представлений як два послідовно з'єднані контакти метал напівпровідник.

Реальний механізм електроперенесення через границю гетеропереходу визначається станом інтерфейсної границі, вона в свою чергу обумовлена ступенем невідповідності ґраток контактуючих матеріалів, вибраною технологією отримання гетероструктур, видом зонної діаграми переходу тощо [110]. В гетеропереходах на основі полікристалічних напівпровідників, як у нашому випадку, потрібно враховувати також вплив міжзерених границь на електричні характеристики гетеропереходу [111].

Відстань між поверхневими дефектами, які можуть виникати на гетеромежі внаслідок невідповідності параметрів кристалічної ґратки контактуючих монокристалічних матеріалів (x_N), і мінімальна концентрація приповерхневих станів (N_s) у випадку кубічних ґраток і площини контакту (100) можуть бути розраховані з використанням співвідношень [112]

$$x_N = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{2}(a_1 - a_2)}, \quad N_s = \frac{4(a_1^2 - a_2^2)}{a_1^2 a_2^2}, \quad (1.1)$$

де a_1, a_2 – сталі ґраток контактуючих матеріалів гетеропереходу.

У великій кількості досліджень [113-116] було показано, що при збільшенні концентрації дефектів на гетеромежі відбувається зміна механізму струмоперенесення носіїв заряду через неї. При цьому погіршуються випрямні характеристики та збільшуються струми витoku напівпровідникових приладів. При невідповідності періодів ґратки контактуючих матеріалів меншій 1% відбувається їх гетероепітаксіальне спряження, як результат приповерхневі стани на міжфазній границі не утворюються. У цьому випадку струмоперенесення через гетероперехід добре описується моделлю Андерсона. При більшій невідповідності сталих ґратки напівпровідникових матеріалів (>1%) на гетеромежі виникає дислокаційна сітка, у цьому випадку потрібно брати до уваги присутність додаткових електричних зарядів локалізованих на приповерхневих станах і, відповідно, модель Андерсона тут не працює [108].

Нарешті, при невідповідності періодів ґратки напівпровідникових матеріалів більшій 7% на їх інтерфейсі виникає дуже велика кількість приповерхневих станів ($N_s > 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Рівень Фермі при цьому локалізується поблизу середини ЗЗ напівпровідників незалежно від положення в об'ємі матеріалу. Міжфазна поверхня гетеропереходу стає подібною металічному прошарку, в результаті чого його можна представити у вигляді двох послідовно з'єднаних бар'єрів Шотки.

Таким чином, для створення приладів електроніки з високою ефективністю потрібно підбирати пари контактуючих матеріалів діркового та електронного типу провідності з невеликою невідповідністю періодів та однаковим типом ґраток [117,118]. Ще одним способом покращення випрямних характеристик гетеропереходів є створення перехідних шарів твердих розчинів сполук на інтерфейсі між ними, які зглажують невідповідність сталих ґраток контактуючих матеріалів. Звичайно такі шари формують шляхом післяростових відпалів гетероструктур [119]. Третім методом покращення стану гетерограниці є введення проміжних шарів, які мають характеристики проміжні між двома контактуючими. Прикладом цього є використання прошарку сполуки CdS на межі таких напівпровідникових матеріалів як ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в СЕ [120].

На основі досліджених в роботі матеріалів може бути створена ціла низка гетеропереходів, серед них $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}_x$, $n\text{-ZnO}/p\text{-NiO}$, $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ та інші. Більшість з них є далекими від ідеальних і потребують створення перехідних прошарків на гетеромежі.

Нещодавно [121] була доведена перспективність використання гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ в електроніці. Авторами встановлено, що відповідно до особливостей кристалічних ґраток оксидів цинку (гексагональна, $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм) і міді (моноклінна, $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм) існує можливість створення на їх основі практично бездефектного гетеропереходу. Для цього необхідно здійснити орієнтований ріст шарів CuO на поверхні кристалів ZnO, поєднавши грань (100) CuO з гранню (101) ZnO [121]. Нажаль, виходячи зі значень сталих ґратки контактуючих матеріалів, у багатьох з розглянутих гетеропереходів міжфазна границя скоріше за все залишиться високодефектною. Покращення характеристик таких багат шарових структур може бути здійснено шляхом нанесення сполук хімічними методами з їх наступним післяростовим відпалом. Можливо також, як і у випадку ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$, орієнтоване наростання одного напівпровідникового шару на поверхні іншого в межах зерен, що потребує подальшого вивчення.

1.5 Гетеропереходи n-ZnO/ p-Cu₂ZnSnS₄ та їх використання

Як вже вказувалося, кестеритні сполуки Cu₂ZnSnS₄, p-Cu₂ZnSnSe₄ та їх твердий розчин є перспективними матеріалами поглинальних шарів СЕ третього покоління [55]. Як правило, подібні ФЕП мають конструкцію n-ZnO/n-CdS/p-Cu₂ZnSnS₄, конструкцію n-ZnO/n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄. На рис. 1.15 представлений поперечний переріз СЕ створеного на основі поглинального шару Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, а також наведені функціональні характеристики приладу. Слід відзначити, що до складу СЕ ввійшли: ZnO - як віконний шар, CdS – буферний шар, ITO – струмознімальний шар, Мо – тильний контакт. Подібна конструкція ФЕП є традиційною і використовується багатьма авторами. В роботі [122] також встановлено позитивний вплив процесу легування кестеритного матеріалу атомами Ge.

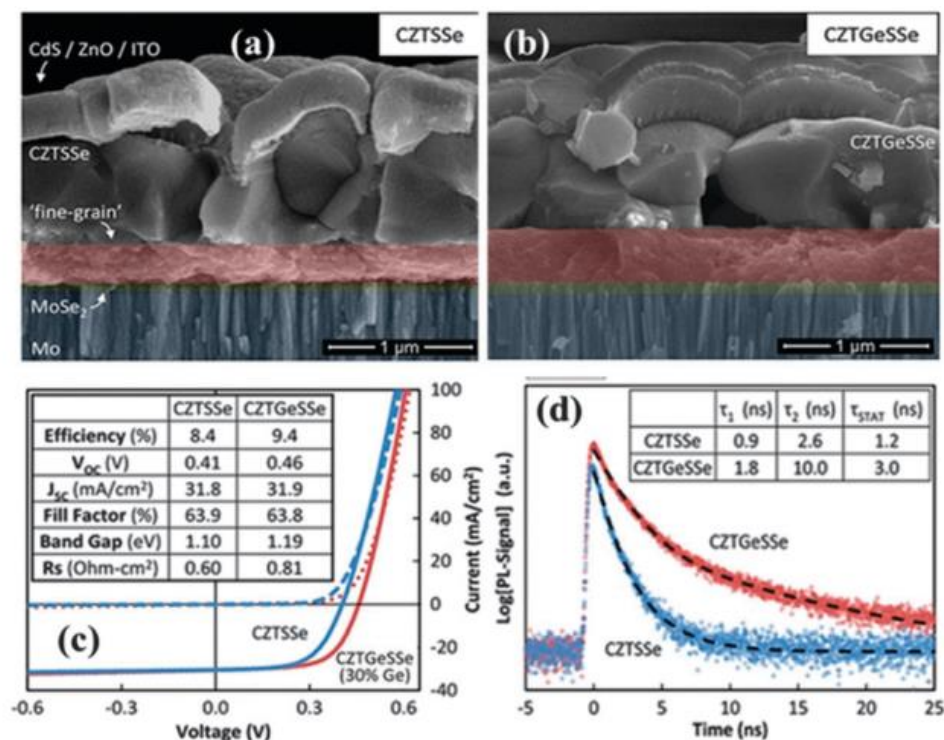


Рисунок 1.15 - Поперечний переріз СЕ з поглинальними шарами Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ (а), Cu₂ZnSn(Ge)(S_xSe_{1-x})₄ (б), його фотоелектричні характеристики (с) та часова фотолюмінесценція (д) [122]

Після нанесення плівок подальший ріст нанокристалів, а також покращення адгезії матеріалу до поверхні підкладки, як правило, досягається за рахунок відпалу зразків. Слід відзначити, що у залежності від матриці у якій розміщені нанокристали, може бути використаний ультрафіолетовий, лазерний або термічний відпал, крім цього матриця може бути сформована за рахунок процесів полімеризації [122].

В роботі [123] досліджено фотодетектор з конструкцією ZnO/Cu₂ZnSnS₄ що містить вертикально орієнтовані шари ZnO (рис. 1.16). Такий фотодетектор дає фотострум, який в десятки разів (в 31) більший за рахунок прояву квантово-розмірного ефекту та поглинання світла нанострижнями. Показано, що коефіцієнт поглинання для сильноорієнтованих наночастинок значно більший ніж для слабкоорієнтованих. Саме наявність сильного поглинання приводить до зростання фотоструму.

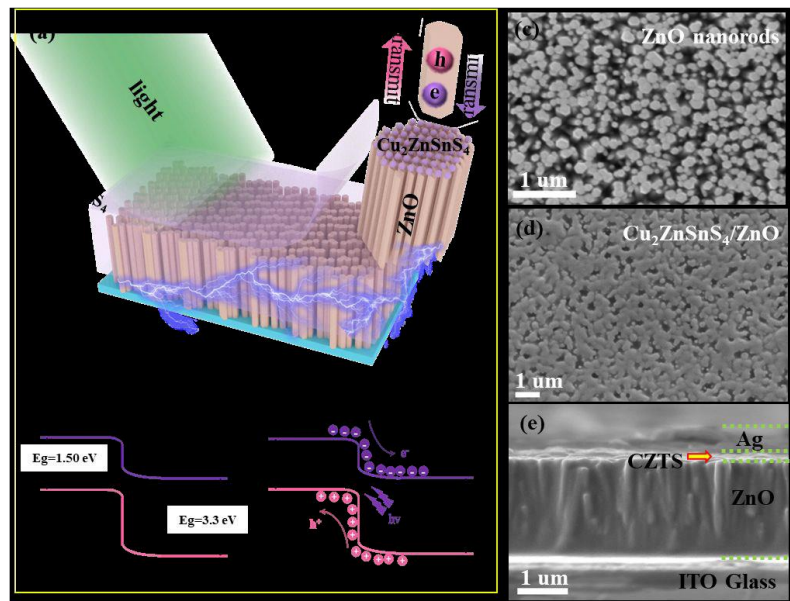


Рисунок 1.16 - Фотодетектор CZTS/ZnO: (a) схематичний вигляд виготовленого фотодетектора, (b) енергетична зонна діаграма цього фотодетектора в темряві та при освітленні, вид зверху SEM-зображення (c) чистої плівки ZnO NRs та (d) плівки CZTS/ZnO, (e) зображення SEM поперечного перерізу виготовлений фотодетектор [123]

В роботі [124] розроблено прилад на основі масивів наночастинок з гетероструктурою $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, де шари ZnO та CdS є монокристалічними, а $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ полікристалічними. Такі гетероструктури охоплюють широку спектральну область поглинання від ультрафіолету до інфрачервоної області, що показано на рис. 1.17.

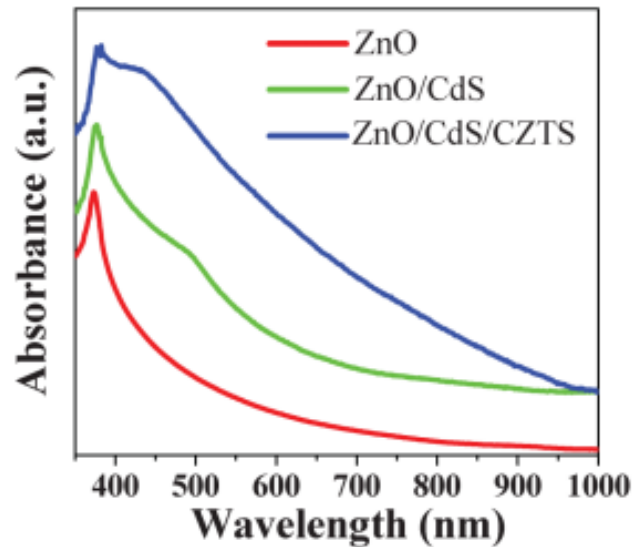


Рисунок 1.17 – Спектри поглинання УФ-видимого діапазону масивів наночастинок ZnO , масивів наночастинок з ядром/оболонкою ZnO/CdS і масиву з гетероструктурою $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [124]

Отримані спектри поглинання ZnO проявляють екситонну смугу при 375 нм, що відповідає об'ємному кристалу. Слабке поглинання оксиду в ближній ІЧ-області спектру пов'язано з переходами з основного глибокого стану дефектів. Для шарів ZnO/CdS поглинання дещо зміщено в довгохвильову область спектру. В той час як поглинання готової гетероструктури $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ проявляє сильне поглинання в широкій спектральній області спектру, включаючи інфрачервоне.

Результати дослідження діодних структур $\text{ITO}/\alpha\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}/\text{Al}$ та $\text{ITO}/\text{ZnO}_2/\text{c-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Al}$, виготовлених методом PLD представлені в роботі

[125]. Плівки α - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і ZnO вирощували пошарово на склі з підшаром ІТО при кімнатній температурі, процес відпалу зразків не проводився. Вивчено морфологію та кристалічну структуру плівок ZnO , α - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Тонкі шари ZnO отримували при різному тиску кисню, а плівки α - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ методом лазерного напилення. Плівки ZnO мали кристалічну структуру, в той час як α - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ були аморфними. Після їх відпалу при 375°C , вони ставали кристалічними - c - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Були визначені оптичні характеристики плівок (рис. 1.18 та 1.19). Встановлено, що плівки α - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і c - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ мали ширину ЗЗ більшу (1,75 еВ) та ідеальну (1,50 еВ) для перетворення сонячної енергії, відповідно. Плівка ZnO поглинала світло у видимій та ультрафіолетовій областях спектру.

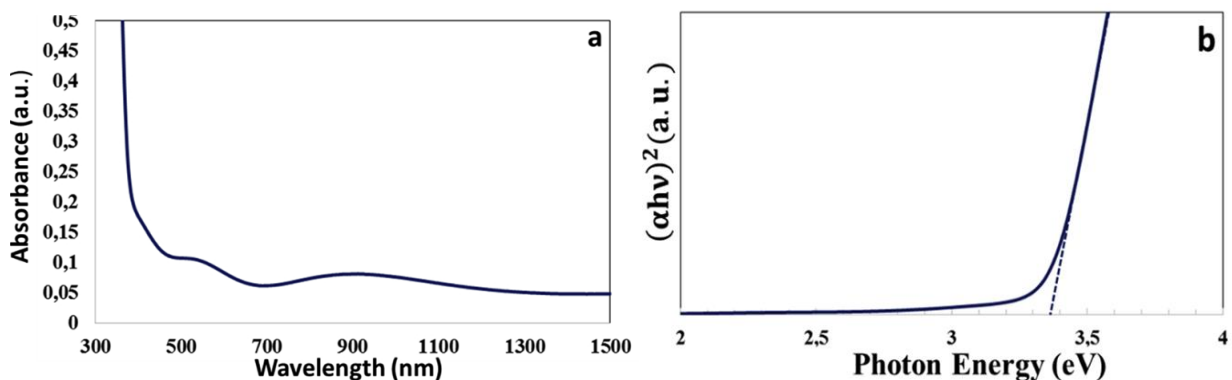


Рисунок 1.18 – Спектральні залежності коефіцієнта поглинання плівки ZnO та визначення ЗЗ матеріала [125]

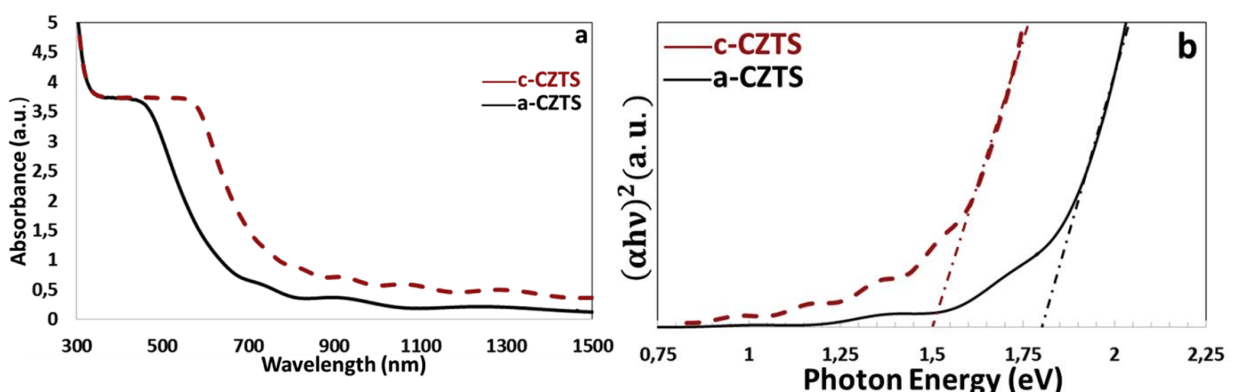


Рисунок 1.19 – Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для плівок a -CZTS та c -CZTS та визначення ЗЗ матеріала [125]

Багатошарова структура ITO/a-Cu₂ZnSnS₄/ZnO1/Al мала діодні властивості в темноті, на прямій гілці ВАХ в напівлогарифмічному масштабі спостерігалось три області з різними коефіцієнтами ідеальності. Структура також мала ділянку негативного диференціального опору і поведилася як тунельний діод у темноті та як ФЕП при освітленні.

В роботі [126] запропоновано важливі наукові ідеї щодо використання нових кестеритових тонкоплівкових матеріалів CZTSSe для широкосмугових, недорогих, високоефективних тонкоплівкових фотодетекторів наступного покоління для різноманітних оптоелектронних застосувань, включаючи діагностику розмноження вірусів.

1.6 Гетеропереходи n-ZnO/p-CuO та їх використання

Останнім часом проводиться активний пошук нових матеріалів для створення СЕ нового покоління. Одним із таких матеріалів є оксид міді – CuO, який має високий коефіцієнт поглинання і характеризується р-типом провідності. У поєднанні з широкозонним напівпровідником, таким як оксид цинку можна сформувати гетероперехід ZnO/CuO, який може бути використаний для виготовлення ФЕП з теоретично досяжним ККД близько 20%. На даний момент для СЕ на основі гетеропереходу ZnO/CuO вже досягнуто значення ефективності 4,1% [127]. Зростання інтересу до гетеропереходів на основі оксиду цинку пов'язане з широкими можливостями їх практичного застосування.

Токсичні барвники, навіть у невеликих кількостях, можуть завдати шкоди екосистемам. Видалення органічних, неорганічних і мікробіологічних забруднень зі стічних вод за допомогою гетерогенного фотокаталізу є перспективним методом. В роботі [128] повідомляється про оптимізацію зонної структури нанокompозитів ZnO/CuO для посилення фотокаталітичної активності. Нанокompозити були синтезовані хімічним методом з використанням

поетапної імплантації напівпровідника р-типу CuO до напівпровідника n-типу ZnO. Для дослідження кристалічної структури, морфології поверхні, елементного складу та оптичних властивостей використовували різні методи визначення фізичних характеристик матеріалів, такі як рентгенівський дифракційний аналіз (XRD), польова емісійна скануюча електронна мікроскопія (FESEM), енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX) та УФ-спектроскопія. Зі збільшенням вмісту CuO від 10% до 50% у нанокompозитах ZnO/CuO ширина ζ матеріалу зменшувалася від 3,36 до 2,14 еВ. Фотокаталітичну активність зразків оцінювали відносно деградації метилена синього (МБ) під впливом видимого випромінення. Знайдено, що гетероперехід CuO/ZnO на основі 10 мас. відсотків CuO демонструє чудову фотокаталітичну активність і може розглядатися як новий оксидний фотокаталізатор.

Встановлено, що зразок чистого ZnO має край поглинання в області менших довжин хвилі через його велику ширину ζ . Для нанокompозитів ZnO/CuO поглинальна здатність поступово зміщується у видимий діапазон, що вказує на те, що ширина ζ нанокompозитів ZnO/CuO менша, ніж у чистого ZnO. Відповідні енергії ζ нанокompозитів визначалися за допомогою апроксимацій Тауца. Для чистого ZnO, зразків C-1, C-2, C-3 і чистого CuO ці значення становлять 3,37, 2,71, 2,28, 2,14 і 1,6 еВ, відповідно.

Зміщення краю поглинання в бік довшої довжини хвилі (червоний зсув) свідчить про те, що додавання CuO може змінити оптичні властивості чистого ZnO, роблячи його ідеальним для фотокаталітичного застосування. Досліджено також спектри фотолюмінесценції цих матеріалів, які наведені на рис. 1.20.

В роботі [129] гетероперехідні CE на основі неорганічних напівпровідників були виготовлені методом осадження з парової фази та відпалені при різних температурах. Активний елемент складався з багатошарової структури, що містила дірковий CuO і електронний ZnO та струмопровідні контакти. Спочатку осаджували плівки CuO товщиною 200 нм на очищений підшар ІТО за допомогою термічного випаровування у високому вакуумі при постійній

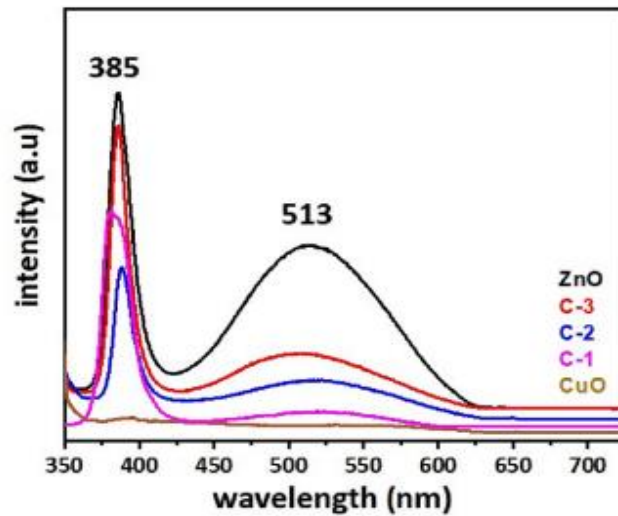


Рисунок 1.20 – Спектри фотолюмінесценції нанокompatитів C-1, C-2, C-3 та наночастинок ZnO, CuO [128]

швидкості випаровування (0,05 нм/с). Осаджені плівки відпалювали при температурі 400 і 500 °С протягом 1 години відповідно.

Після відпалювання плівок на них осаджувалися шари ZnO товщиною 100 нм електронно-променевим випаровуванням і відпалювалися при 400 і 500 °С на повітрі. Нарешті, верхні контакти з алюмінію (Al) товщиною 100 нм осаджувалися термічним випаровуванням. Схематичне зображення одержаної гетероструктури p-CuO/n-ZnO представлено на рис. 1.21

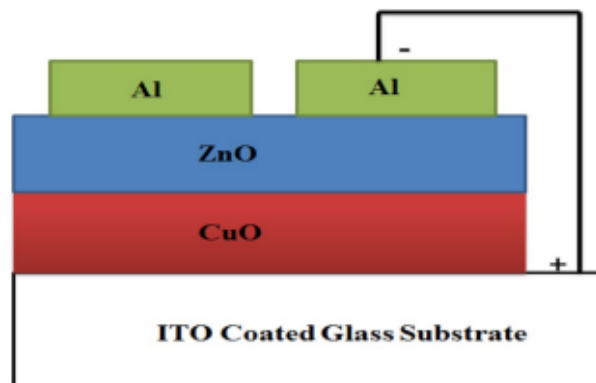


Рисунок 1.21 – Схематичне зображення гетероструктури p-CuO/n-ZnO [129]

Спектри пропускання осаджених плівок представлено на рис. 1.22 а,b. Збільшення поглинання у видимій області спостерігалось для шарів CuO відпалених при 500 °С. Його можна пояснити зростанням висококристалічних і щільно упакованих наночастинок, як це видно з результатів XRD і SEM. Спектр поглинання двошарової структури показує піки поглинання як в УФ, так і у видимій областях, що підтверджує присутність CuO та ZnO у структурі.

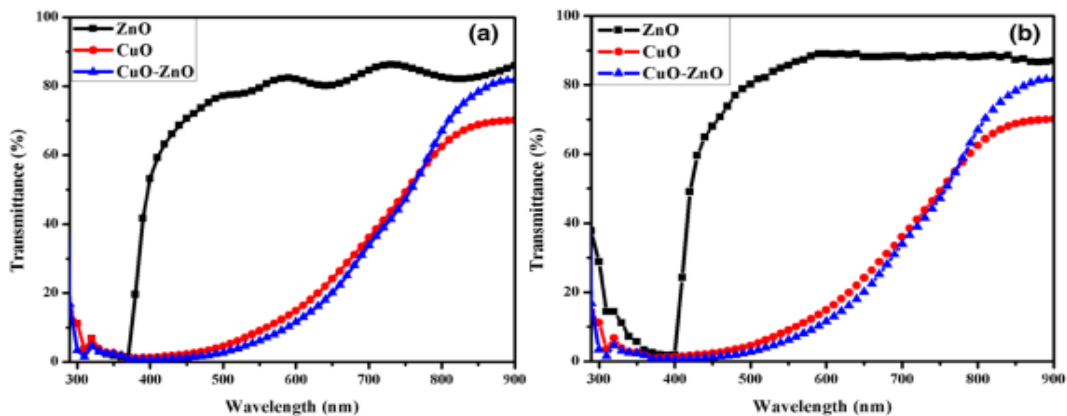


Рисунок 1.22 – Спектри пропускання при 400 °С (а) та 500° С (b) [129]

Спектр поглинання бішару вказує на значне збільшення вікна поглинання світла порівняно з індивідуальними спектрами плівок CuO та ZnO. Розрахована ширина ЗЗ для сполук CuO, ZnO та двошарової структури становить 1,61, 3,23 та 1,70 еВ відповідно (рис. 1.23).

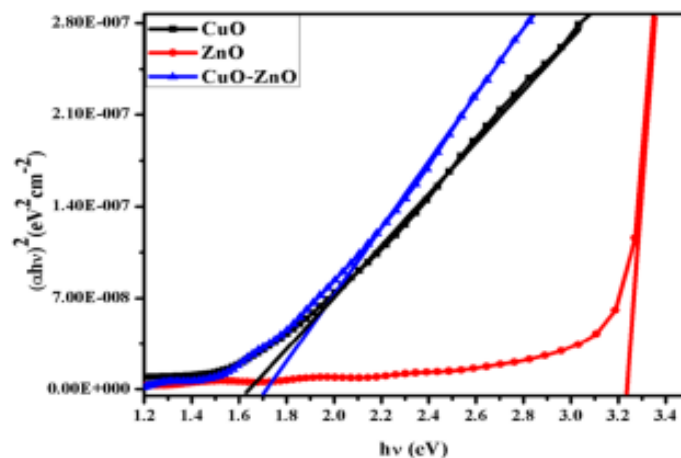


Рисунок 1.23 – Визначення ширини ЗЗ плівок CuO, ZnO та гетеропереходу CuO/ZnO [129]

У роботі [130] методом ультразвукового розпилювального піролізу при 300°C під атмосферним тиском виготовлено гетеропереходи p-CuO/n-ZnO та p-CuO/n-ZnS. Досліджено вплив товщини плівки CuO на електричні властивості гетеропереходів. Рентгенівська дифракція показує, що тонкі плівки CuO та ZnO мають полікристалічну структуру, тоді як плівки ZnS є квазіаморфними.

ВАХ при різній температурі (I–U–T) і ємність-напруга (C–U) показують, що гетеропереходи CuO/ZnS є різкими, тоді як гетеропереходи CuO/ZnO є розмитими. На електричну поведінку переходу сильно впливає присутність дефектних станів на інтерфейсі. Процеси рекомбінації, через інтерфейсні стани є переважальними при низькому прямому зміщенні ($U < 0,5\text{ В}$). Параметри переходу (коефіцієнт ідеальності, коефіцієнт випрямлення, висота контактного бар'єра тощо) мають однаковий порядок величини для обох гетеропереходів ZnO/CuO та ZnS/CuO.

Спектри пропускання плівок ZnO та ZnS представлені на рис. 1.24. Середній коефіцієнт пропускання світла перевищує 80% у видимому діапазоні, тоді як шар CuO (рис. 1.24, вставка) має низький коефіцієнт пропускання.

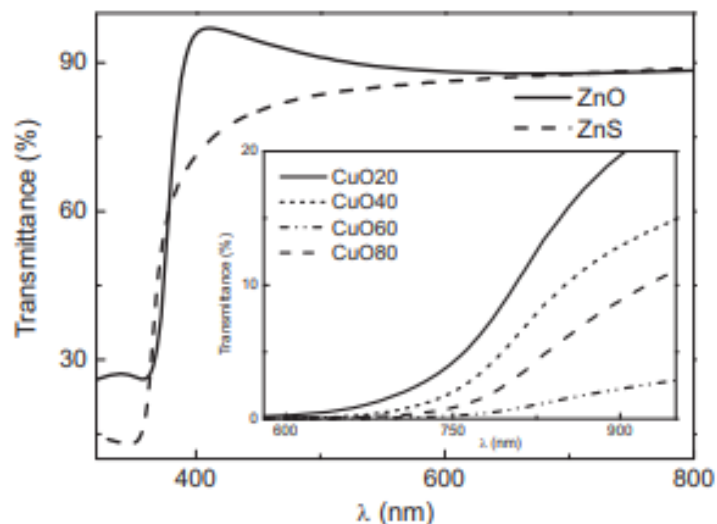


Рисунок 1.24 – Спектри оптичного пропускання тонких плівок ZnO, ZnS та CuO різної товщини (вставка) [130]

Дослідження електричних характеристик (концентрації носіїв, рухливості, питомого опіру) плівок оксиду цинку, нанесених на скляні підкладки методом (LPCVD) проведені в роботі [131]. Термічний відпал на повітрі показав, що ідеальна температура відпалу становить близько 250 °С. Плівки оксиду міді (CuO) і CE (CuO/ZnO) були виготовлені шляхом вакуумного осадження плівок міді з наступним їх термічним відпалом. Структурні властивості плівок CuO та ВАХ структур були вивчені після термічних відпалів, вони показали, що найбільш фоточутливий гетероперехід n-ZnO/p-CuO може бути отриманий шляхом термічної обробки при температурі близько 500 °С.

Дослідження структурних та оптичних властивостей гетеропереходів CuO/ZnO, отриманих методом електроосадження проведено в роботі [132]. Схематичне зображення дослідженої структури наведено на рис. 1.25.

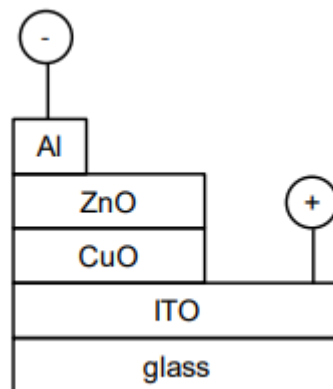


Рисунок 1.25 – Схематичне представлення гетероструктури CuO/ZnO [132]

Спектральна залежність оптичного поглинання шарів CuO та ZnO представлена на рис. 1.26, а пропускання плівок CuO та апроксимація краю поглинання на рис. 1.27. Як видно з цих рисунків тонкі плівки CuO та ZnO демонструють високе оптичне поглинання в діапазоні 400 нм та 800 нм. Апроксимація краю поглинання дозволила виміряти ширину ЗЗ CuO, яка склала 2,1 еВ.

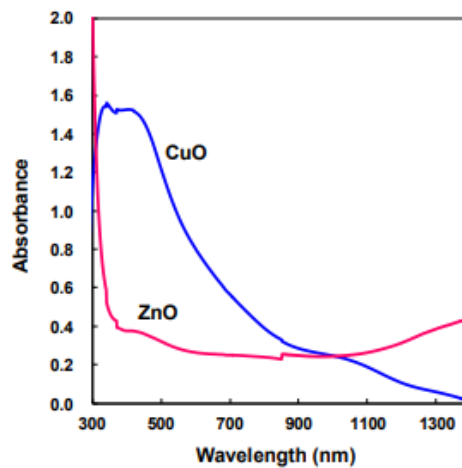


Рисунок 1.26 – Спектри поглинання шарів CuO та ZnO [131]

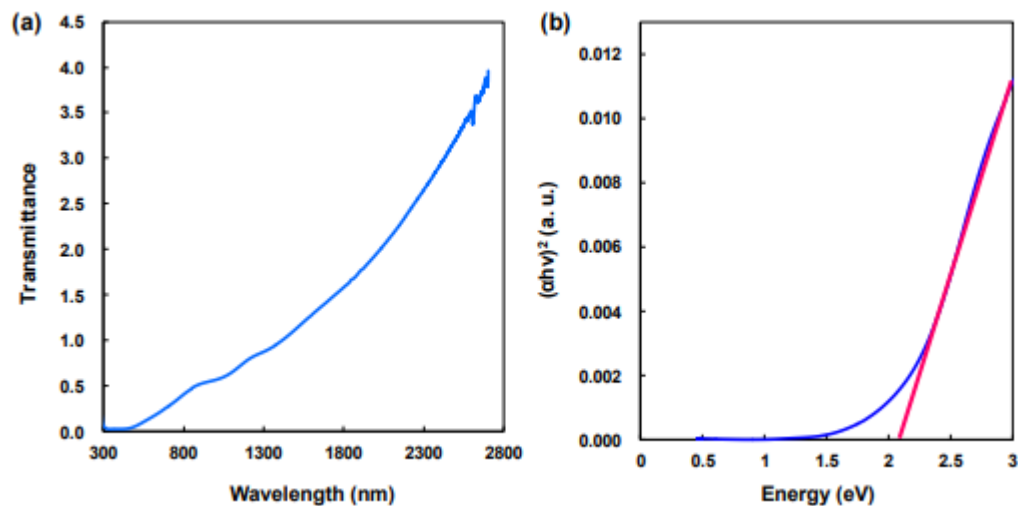


Рисунок 1.27 – Спектри пропускання та апроксимація краю поглинання для плівок CuO [132]

У роботі [133] термічним випаровуванням були отримані плівки ZnO та CuO, а потім аналогічні композити CuO/ZnO були отримані механічним подрібненням сумішей CuO та ZnO. Проведено дослідження морфології, структури та оптичних властивостей зразків з використанням скануючої електронної мікроскопії, раманівської спектроскопії, спектроскопії поглинання в УФ-області та фотолюмінесцентної спектроскопії. Спектри раманівського розсіювання показують, що ZnO має високу кристалічну якість, тоді як композити CuO/ZnO мають внутрішнє напруження. Порівняно з ZnO край

поглинання композитів CuO/ZnO демонструє червоне зміщення, а інтенсивність поглинання у видимій області значно збільшується. Чистий ZnO демонструє сильне ультрафіолетове (УФ) та слабе зелене випромінювання. Що стосується композитів CuO/ZnO, то зі збільшенням вмісту CuO інтенсивність УФ-випромінювання поступово зменшується, а УФ-пік поступово переміщується в бік довшої довжини хвилі. Зменшення інтенсивності УФ-випромінювання слід віднести до ефектів пов'язаних інтерфейсом матеріалів, а червоний зсув піків УФ-випромінювання може бути спричинений неконтрольованим легуванням Cu.

У роботі [134] отримано новий 0D/3D гетероперехід CuO/ZnO шляхом осадження наночастинок CuO *in situ* на квіткоподібну поверхню ZnO за допомогою методу вологої хімії. Після осадження наночастинок CuO на ZnO одержаний гетероперехід CuO/ZnO демонструє покращене збирання видимого світла та ефективне розділення фотогенерованих електронно-діркових пар порівняно з тим, що спостерігається в чистому ZnO. Цей композит також демонструє гарну довговічність і стабільність при розкладанні фенолу в фотокаталітичних реакціях.

Як видно з рис. 1.28, ZnO проявляє край смуги поглинання при ~ 390 нм. Енергія оптичної ширини ЗЗ при цьому оцінюється як $\sim 3,18$ еВ. Для порівняння, наночастинки CuO мають край поглинання при ~ 1020 нм, що відповідає енергії фотона $\sim 1,21$ еВ. Гетероперехід CuO/ZnO значно покращує збір видимого світла порівняно з вихідним ZnO, що є досить вигідним для виробництва більшої кількості фотогенерованих носіїв заряду.

В роботі [135] наноккомпозити CuO/ZnO були виготовлені простим низькотемпературним гідротермальним методом з подальшою технікою анодування на підшарі оксиду олова, легованого індієм (ITO), нанесеному на скляну підкладку. Створений зразок був охарактеризований за допомогою автоемісійної скануючої електронної мікроскопії (FE-SEM), рентгенівської дифракції (XRD), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) та УФ-спектроскопії.

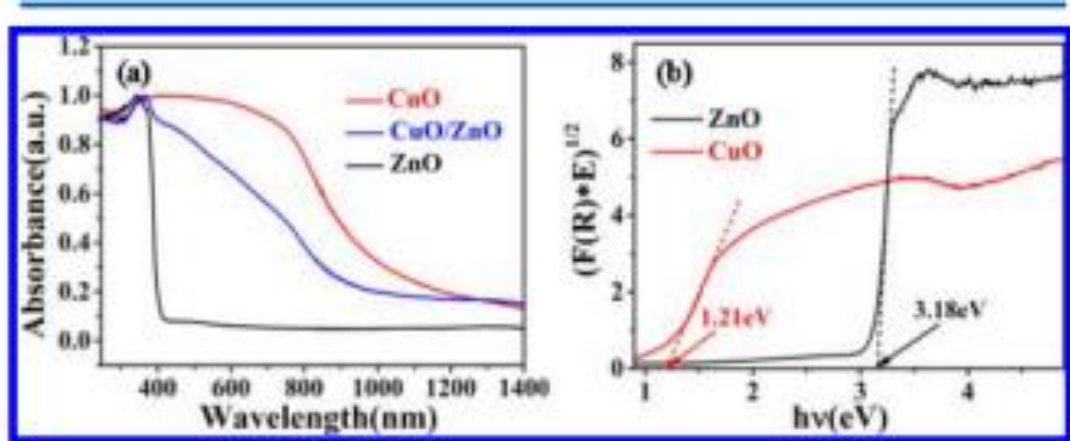


Рисунок 1.28 – Спектри поглинання плівок CuO, ZnO та гетеропереходів CuO/ZnO [134]

УФ-фотодетектори на основі нанокompatитів CuO/ZnO характеризували методом зняття ВАХ. Як показали дослідження нанокompatитні пристрої CuO/ZnO продемонстрували високу чутливість, підсилення фотоструму та добру надійність порівняно з пристроями на основі чистого нанострижня ZnO. Таким чином, нанокompatитні пристрої з гетеропереходом CuO/ZnO демонструють хороші перспективи для використання в якості УФ-фотодетекторів.

Автори роботи [136] досліджували вплив концентрації Mg в складі твердого розчину на напругу холостого ходу СЕ на основі гетеропереходів $Mg_xZn_{1-x}O/Cu_2O$. Плівки твердого розчину з $(0 \leq x \leq 0,13)$, вирощені методом метал-органічного хімічного осадження з пари. Вони використані як напівпровідниковий шар *n*-типу, що утворює електричний перехід з електроосадженим шаром оксиду міді *p*-типу (Cu_2O). Як результат, авторами одержана фоточутлива структура зі структурою скло/(FTO)/ $Mg_xZn_{1-x}O/Cu_2O/Ag$. Тут Ag і FTO використані як верхній (фронтальний) та нижній (тильний) електроди відповідно. Виявлено явище підвищення значень напруги холостого ходу U_{xx} створених ФЕП із збільшенням кількості Mg в твердому розчині від 251 мВ при $x = 0$ до 570 мВ при $x = 10 \%$.

На основі даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) авторами [136] була побудована схематична зонна діаграма гетеропереходу ZnO / Cu₂O та Mg_{0,1}Zn_{0,9}O / Cu₂O, яка наведена на рис. 1.29.

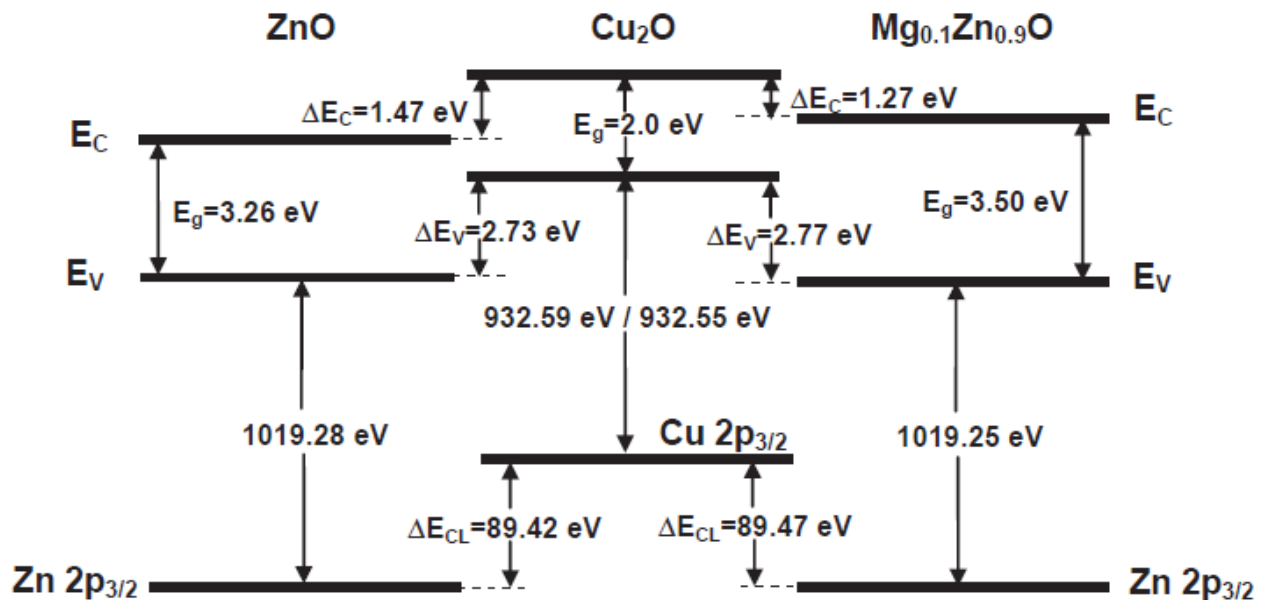


Рисунок 1.29 – Зонні діаграми гетеропереходів ZnO / Cu₂O та Mg_{0,1}Zn_{0,9}O / Cu₂O, побудовані за даними вимірювань XPS [136]

Одержані ВАХ досліджених гетероструктур наведені на рис. 1.30. Автори відмічають, що подальше збільшення ефективності СЕ при збільшенні частки Mg у твердому розчині, може бути реалізовано за рахунок збільшення опору шунтування (R_{sh}) приладів (вставка на рис. 1.30). Збільшення U_{xx} та R_{sh} ФЕП дозволило авторам одержати відносно високу ефективність перетворення сонячної енергії в електричну ($\eta_{AM1.5} = 0,71\%$) для СЕ з шаром Mg_xZn_{1-x}O при $x = 10\%$.

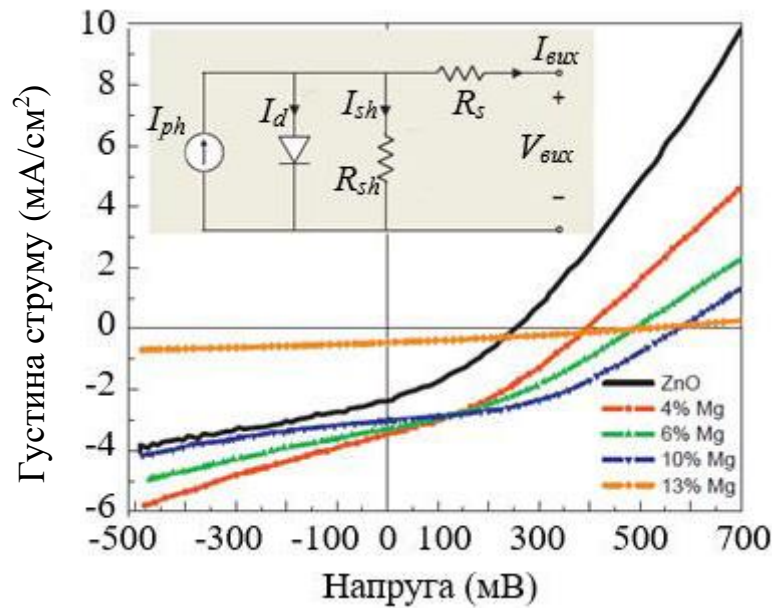


Рисунок 1.30 – ВАХ ФЕП з конструкцією $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{FTO}$, в умовах освітлення АМ 1,5. На вставці показана еквівалентна схема прилада, де I_{ph} , I_d і I_{sh} це струм фотогенерації, темновий струм та струм шунтування, відповідно [136]

Завдяки меншому значенню E_g ніж у Cu_2O і високому коефіцієнту поглинання, CuO є більш привабливим для застосування в геліоенергетиці. Однак ефективність відповідних ФЕП все ще не перевищує 1%. У 2011 році була одержана ефективність майже 0,1 % ($U_{xx} = 0,37$ В і $J_{кз} = 0,63$ mA/cm^2) для СЕ на основі нанодротів CuO , вирощених з мідної фольги термічним окисленням з нанесеним поверх шаром $n\text{-ZnO}$ [136].

СЕ на основі поглинального шару CuO , одержаного методом імпульсного лазерного напилення (PLD), та віконного шару $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ створено в [136], прилад мав конструкцію скло / ITO / CuO / ZnMgO / Ag. Найбільша ефективність СЕ ($\eta=0,253$ %) була одержана при вмісті атомів Mg в твердому розчині 10 %, при цьому струм короткого замикання та напруга холостого ходу набували значень - $J_{кз} = 2,13$ mA/cm^2 і $U_{xx} = 0,326$ В. Збільшення ефективності СЕ було пов'язане зі зменшенням невідповідності зон провідності між оксидами

CuO і ZnO під час внесення домішки Mg, як це спостерігалось і для приладів на основі шару Cu_2O .

Таким чином, як показано в роботах [128-136], один із шляхів покращення характеристик СЕ на основі плівок оксидів цинку і міді є узгодження фізичних характеристик контактуючих шарів, що утворюють гетероперехід. Для цього потрібно легувати оксид цинку ізовалентною домішкою Mg з оптимальною концентрацією.

1.7 Гетеропереходи p-NiO/n-ZnO та їх використання

Наноструктури на основі NiO мають ряд важливих новітніх застосувань в оптиці, оптоелектроніці, біомедицині, сенсоріці тощо. Так, NiO розглядається як перспективний матеріал для розробки гетеропереходів, оскільки це один з небагатьох хімічно стабільних широкозонних матеріалів ($E_g = (3,6-4,0)$ eV), що має p-тип провідності. З'ясовано, що гетеропереходи p-NiO/n-ZnO можуть бути використані, зокрема, для розробки портативних ультрафіолетових та газових детекторів, високоефективних світловипромінювальних діодів (LED), прозорих у видимій області спектру СЕ.

Розробка високоефективних наноматеріалів, здатних швидко виявляти слідові концентрації молекул газу при кімнатній температурі, є ключем до розробки наступного покоління мініатюрних хімічних сенсорів. В роботі [137] представлено високоефективну схему наногетеропереходів для швидкого хімічного визначення летких органічних сполук при кімнатній температурі при концентрації до десяти частинок на мільярд. Макет пристрою складається з тривимірної мережі напівпровідників NiO/ZnO із розміром зерен ~ 20 нм нанометрів і пористістю $\sim 98\%$. Слід зазначити, що утворення гетеропереходів збільшує відгук датчика більш ніж у чотири рази, одночасно покращуючи нижню межу виявлення. Під сонячним освітленням оптимальні мережі наногетеропереходів NiO/ZnO демонструють сильну та вибіркочувливу реакцію при

кімнатній температурі на ацетон і етанол. Крім того, ці наногетеропереходи демонструють зворотну реакцію на ацетон порівняно з реакцією, що спостерігається для всіх інших молекул відновного газу (тобто етанолу, пропану та етилбензолу).

Гетероперехідні діоди NiO/ZnO було виготовлено в [138] за допомогою технології магнетронного розпилення на постійному струмі та проведена оцінка їх ефективність в якості ультрафіолетових датчиків. Сконструйована конфігурація пристрою ITO/ZnO/NiO/Ag продемонструвала відмінні характеристики випрямлення струму при кімнатній температурі. Досліджено структурні, оптичні та спектроскопічні властивості оксидних шарів. Крім того, діоди ITO/ZnO/NiO/Ag були випробувані при ультрафіолетовому освітленні з довжиною 365 нм. Створений гетероперехідний фотодетектор n-ZnO/p-NiO продемонстрував свою здатність виявляти слабке ультрафіолетове світло в режимі автономного живлення. На рис. 1.31 представлено спектри пропускання та апроксимацію краю поглинання шарів NiO, ZnO та гетероструктури NiO/ZnO. Встановлено, що ширина ЗЗ півки NiO становила 3,55 еВ, а півки ZnO – 3,33 еВ.

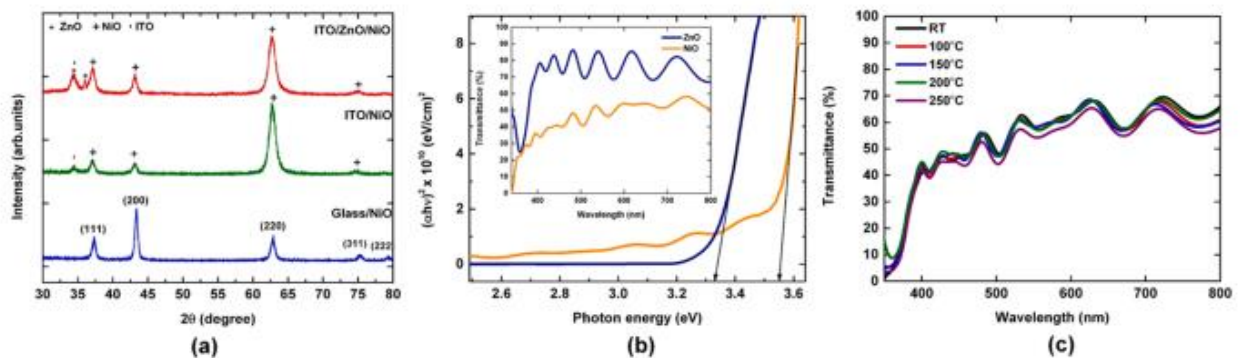


Рисунок 1.31 – Спектри пропускання та апроксимація краю поглинання NiO, ZnO та гетероструктури NiO/ZnO [138]

Нанокмпозитна двошарова структура NiO-ZnO виготовлена методом розпилювального піролізу при температурі 350 °C на скляній підкладці в [139].

Досліджено її структурні та оптичні властивості в порівнянні з властивостями тонких плівок NiO та ZnO. Результати XRD досліджень показують, що нанокompatитні плівки є полікристалічними, де ZnO має гексагональну структуру вюрциту та NiO кубічну структуру. Вторинні фази авторами не спостерігалися. Розмір зерна нанокompatитної плівки, визначений за допомогою метода SEM, показує меншу зернистість порівняно з зернами плівок чистого ZnO, що свідчить про те, що NiO діє як інгібітор росту зерна. Було також виявлено, що найбільше значення ширини ЗЗ спостерігалось для плівок NiO-ZnO (3,6 eV) та зменшувалося для чистих плівок ZnO та NiO. Спектри пропускання плівок ZnO та NiO, а також гетеропереходу NiO-ZnO представлено на рис. 1.32.

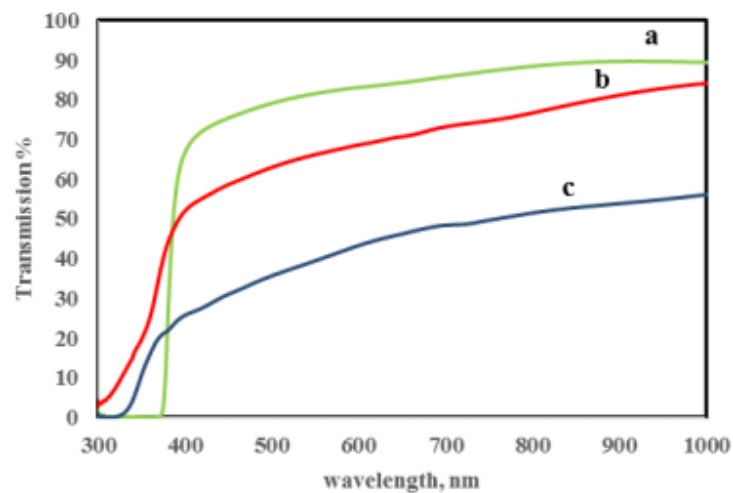


Рисунок 1.32 – Спектри пропускання плівок ZnO та NiO, а також гетеропереходу NiO-ZnO [139]

У роботі [140] досліджено вплив товщини плівки ZnO на фотокаталітичні характеристики гетероструктур n-ZnO/p-NiO. Плівки ZnO та NiO були виготовлені методом нанесення золь-гелевого покриття зануренням, а товщина плівки ZnO змінювалася шляхом зміни кількості занурень від 2 до 12. Утворення гетероструктури p-NiO/n-ZnO підтверджено рентгенівським методом (XRD). Отримані плівки ZnO мають структуру вюрциту з переважною орієнтацією вздовж напрямку (002), тоді як плівка NiO містять кубічну структуру, сильно

орієнтовану вздовж напрямку [200]. Спектри пропускання отриманих гетероструктур показали хорошу прозорість у видимій області. Фотокаталітичні властивості гетероструктур n-ZnO/p-NiO були досліджені шляхом вимірювання швидкості деградації метилена синього. Усі зразки виявляють хорошу фотокаталітичну активність під дією сонячного світла. Фотокаталітична активність гетероструктур p-NiO/n-ZnO сильно корелювала з товщиною ZnO. Найвища фотокаталітична активність була отримана при 6 зануреннях зі швидкістю деградації метилена синього 98.67% за 4,5 години опромінення.

На рис. 1.33 представлено спектри пропускання різних зразків на основі гетероструктури p-NiO/n-ZnO, де спостерігається відносно висока пропускна здатність плівок у видимій області. Крім того, спостерігається також наявність плечей, розташованих між 250 і 300 нм. Відзначено, що зі збільшенням кількості покриттів ZnO висота плеча зменшується. Наявність цих плечей у спектрах пропускання гетероструктур p-NiO/n-ZnO пояснюється внеском фундаментального поглинання ZnO при низькій енергії та фундаментального поглинання NiO при вищій енергії. Крім того, помічено зміщення краю поглинання в бік більшої довжини хвилі. Цей червоний зсув вказує на зменшення значень λ_{33} із збільшенням товщини плівки ZnO і, звичайно, низький коефіцієнт пропускання через збільшення товщини плівки. Встановлено, що коли товщина плівки збільшується, розмір зерна також збільшується.

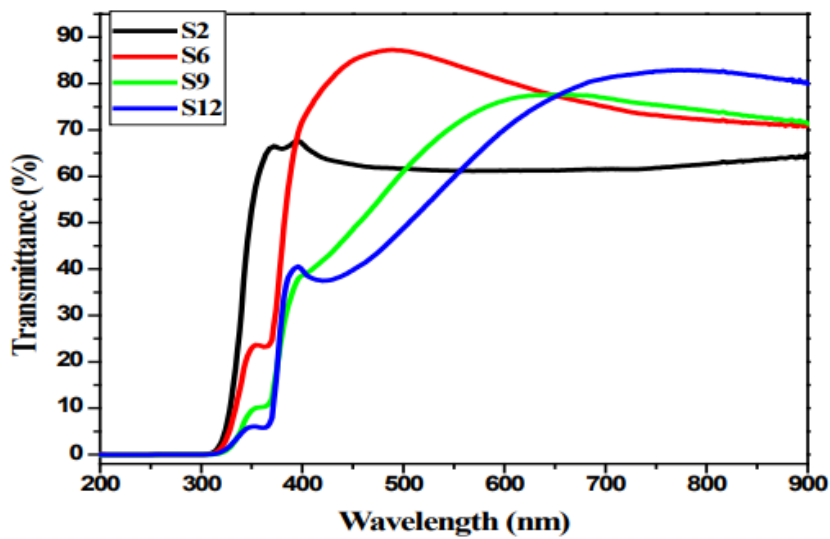


Рисунок 1.33 – Спектри пропускання різних зразків на основі гетероструктури p-NiO/n-ZnO [140]

Тонкі плівки оксиду цинку і оксиду нікелю були виготовлені в [141] за допомогою техніки розпилювального піролізу з використанням трьох різних кількостей розчину 5, 10 і 15 мл. Показано, що ширина ЗЗ та прозорість NiO та ZnO зменшуються зі збільшенням кількості розчину. Плівки дуже прозорі, що робить їх придатними для оптоелектронних застосувань. Варто зазначити, що NiO має низьку швидкість росту порівняно з ZnO через більшу ширину ЗЗ. Показано, що зі збільшенням кількості розчину покращуються як електричні характеристики, так і чутливість фотодіодів на основі створених гетеропереходів. На рис. 1.34 наведено спектри пропускання NiO та ZnO для різних концентрацій розчину при нанесенні.

Спектральний відгук, а саме квантову ефективність (EQE) пристрою ZnO/NiO досліджено в діапазоні довжин хвиль від 320 нм до 470 нм, він наведений на рис. 1.35 [142]. Цікаво, що пікове значення EQE при $\lambda = 378$ нм прозорого пристрою відповідає лінії екситону, пов'язаного з нейтральним донором ($D^{\circ}X$) ZnO. Пікова енергія фотона (3,28 eV) дуже близька до ідеального значення ширини ЗЗ (3,3 eV) оксиду ZnO.

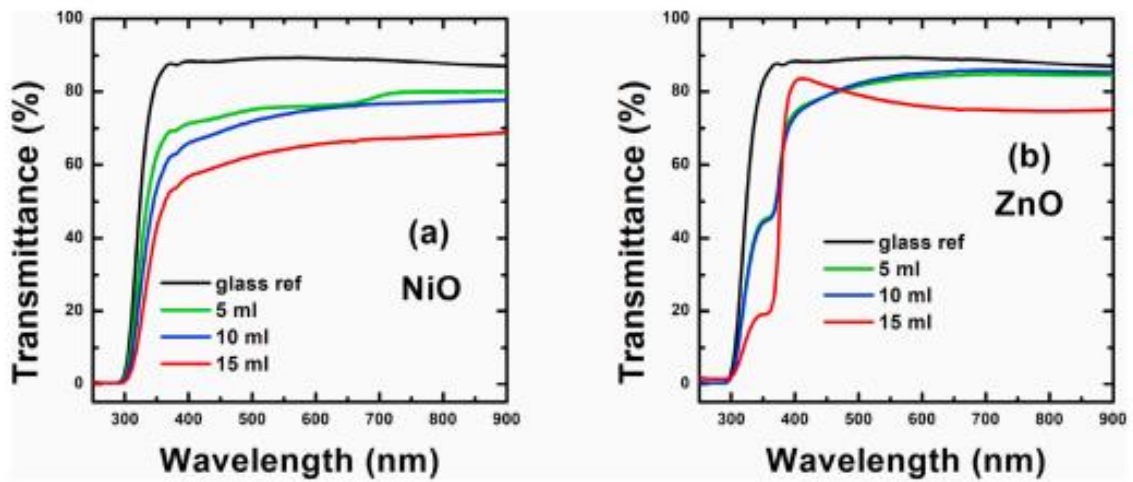


Рисунок 1.34 – Спектри пропускання NiO та ZnO для різних концентрацій розчину [141]

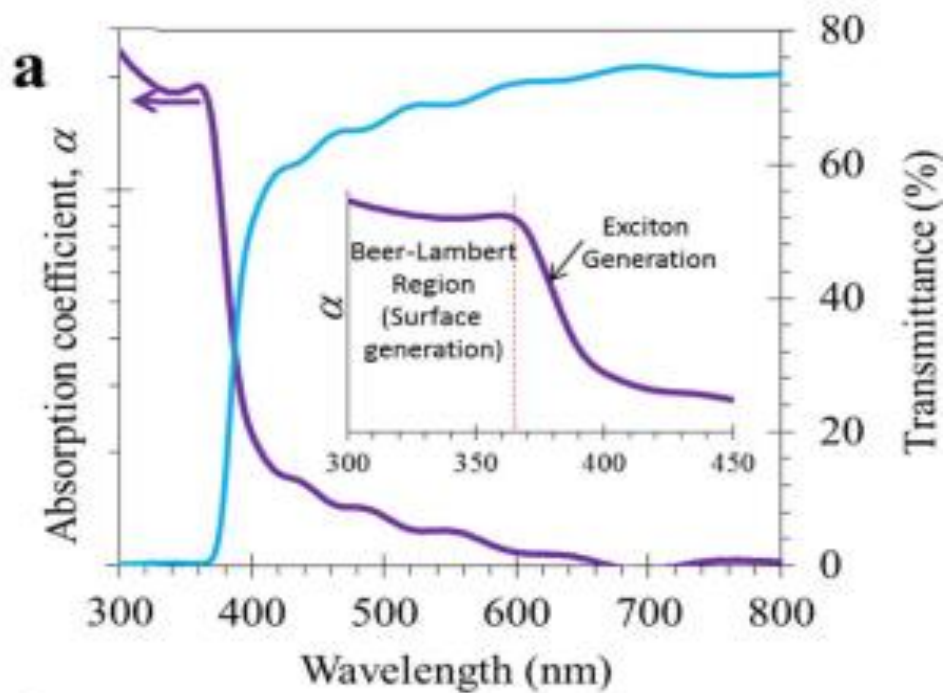


Рисунок 1.35 – Спектри пропускання та поглинання гетероструктур ZnO/NiO [142]

Права сторона пікової точки QE вказує на зв'язану екситонну лінію та фононне повторення, що свідчить про сильну екситон-фононну взаємодію. Враховуючи найслабший пік ФЛ ($D^{\circ}X-3LO$) при 3,06 eV (що відповідає довжині хвилі $\lambda = 405$ нм) отримано нормалізоване значення QE 20%. Це високе значення вказує на існування зв'язаних екситонів у ZnO та ефективну генерацію фотоструму за рахунок нанокристалічного NiO. Примітно, що вільні екситони виявляються менш ефективними, ніж зв'язані екситони, як видно з лівої сторони пікової точки QE. Екситон, що генерується поблизу поверхні, зрештою перетворюється на вільний електрон і дірку за допомогою іонізації поля, що викликає енергоємний процес термалізації, це призводить до деградації QE.

Оптично прозорий гетероперехідний пристрій, що складається з плівок p-NiO та n-ZnO, виготовлено радіочастотним методом напилення в роботі [174]. Структурні та оптичні властивості гетеропереходу були охарактеризовані за допомогою метода XRD, оптичної спектроскопії, вимірювання ефекту Холла та вимірювання фотоструму. XRD показує, що плівки ZnO є висококристалічними за своєю природою з переважною орієнтацією вздовж напрямку (002). Гетероперехідний пристрій p-NiO/n-ZnO мав середній коефіцієнт пропускання світла понад 80% у видимій області.

Висновки до розділу 1

1. Проведений літературний огляд показав, що наночастинки та плівки оксидних і кестеритних сполук знаходять широке застосування у приладах мікро- та наноелектроніки, оптоелектроніки, сенсорики, геліоенергетики. Так кестеритові матеріали *p*-типу провідності є перспективними як поглинальні шари SE третього покоління, оскільки вони виготовляються із використанням поширених у земній корі та недорогих у видобутку хімічних речовин. Широке застосування у електронних приладах також знаходять оксиди металів (ZnO, NiO, Cu_xO), оскільки вони є стійкими в атмосфері та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих і дешевих методів. Важливим при цьому є те, що складові елементи вказаних вище сполук є нетоксичними.

2. Вибір для дослідження екологічно безпечних сполук із електронною (ZnO, SnS₂) та дірковою (Cu_xO, NiO, Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄, SnS) провідністю дозволяє одержувати багат шарові структури на основі гетеропереходів, придатні для подальшого використання при створенні різноманітних фоточутливих елементів гнучкої електроніки, оптоелектроніки та геліоенергетики.

3. Серед методів нанесення плівок особливу увагу останнім часом привертає друк принтерами як перспективний дешевий хімічний метод виготовлення одношарових та багат шарових структур для приладового використання. Для покращення структурної якості таких шарів та видалення залишкових домішок їх, як правило, піддають післяростовим відпалам. Такий відпал повинен покращувати характеристики гетеропереходів між різними напівпровідниками створюючи перехідні шари на інтерфейсах. Для одержання наночастинок, що використовуються при виготовленні чорнил принтерів, перспективними є метод їх колоїдно-поліольного синтезу.

4. Для підвищення ефективності приладів електроніки плівки оксидних і кестеритних сполук, мають бути однофазними з великим розміром кристалітів та областей когерентного розсіювання (ОКР) (L) та контрольованим елементним складом, вони повинні мати низький рівень мікродеформацій (ε) і, відповідно, мікронапружень (σ), малу концентрацією дислокацій (ρ). Однак реально такі шари, звичайно, є високодефектними та містять вторинні фази з різною шириною ЗЗ, що є неприпустимим. Покращення структурних і оптичних характеристик функціональних шарів, досягають у наш час за рахунок оптимізації фізико-технологічних умов нанесення плівок дешевими невакуумними методами та їх післяростовою обробкою. Однак наночастинки синтезовані колоїдно-поліольним методом та плівки оксидних і кестеритних матеріалів, отримані методом друку, на цей час вивчені недостатньо.

5. Завдяки ряду вагомих переваг перед гомопереходами, прилади на основі гетеропереходів знаходять все більше використання у різних галузях електроніки. Для створення високоефективних гетеропереходних приладів потрібно підбирати пари контактуючих матеріалів з однаковим типом ґраток та близькими періодами ґратки. Одним з ефективних способом покращення випрямних характеристик гетеропереходів є створення перехідних шарів твердих розчинів сполук на інтерфейсі між контактуючими матеріалами. Звичайно такі шари формують шляхом післяростових відпалів гетероструктур. Можливо також введення шарів, які мають характеристики проміжні між двома контактуючими. Шляхом орієнтованого росту однієї плівки відносно іншої можливо створення практично бездефектного гетеропереходу у випадку гетеропари n-ZnO/ p-CuO. Підібний процес можливо реалізувати для інших пар матеріалів з електронною та дірковою провідністю, розглянутих в цьому дослідженні.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу наночастинок кестеритних ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) і оксидних (NiO , CuO , ZnO) сполук та створення чорнил на їх основі

Синтез наночастинок неорганічних матеріалів з однаковими формою, розмірами та хімічним складом є складним технологічним завданням. Перспективним та достатньо дешевим способом синтезу наноматеріалів напівпровідникових сполук, для подальшого виготовлення на основі їх суспензії в різних розчинниках наночорнил, є поліольно-колоїдний метод. Цей метод дозволяє створювати наночастинки нелегованих і легованих домішками матеріалів із наперед заданими характеристиками. В процесі поліольного синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило, солей металів та сірки чи селену, в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах) в інертній атмосфері. При подальшому нагріванні такої реакційної суміші до більш високих температур, відбуваються процеси зародкоутворення і подальшого рісту наночастинок стабілізованих поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Для синтезу наночастинок поліольним методом нами була використана лабораторна установка, що складається з наступних елементів: реакційної колби, термоконтрольного блоку, що регулює температуру в реакційній колбі, колбонагрівача з магнітним перемішувачем, лінії Шленка, вакуумної пастки в колбі Д'юара наповненої рідким азотом, балону з інертним газом та форвакуумного насосу (рис.2.1)

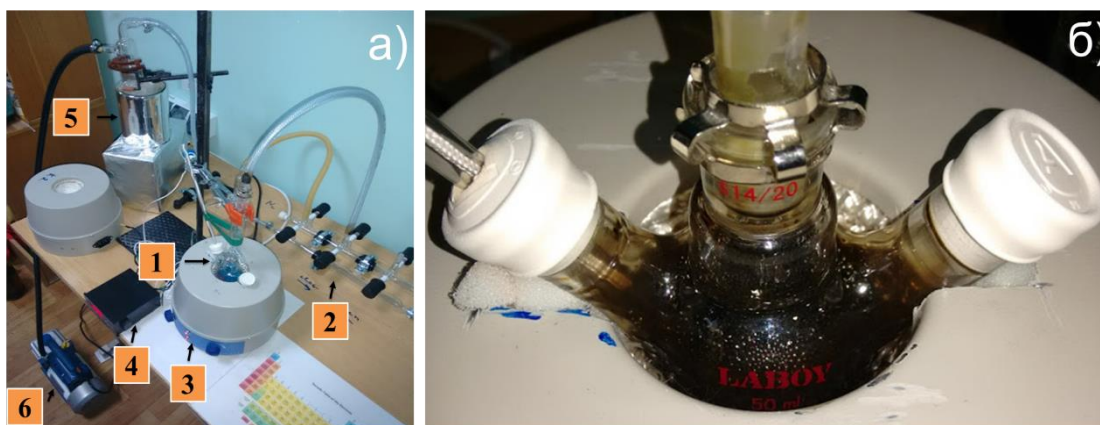


Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд установки для поліольно-колоїдного синтезу наночастинок оксидних і кестеритних сполук. Вона складається з реакційної колби (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Д'юара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи (б) з синтезованими частинками

В свою чергу реакційна система, що використовується для синтезу наночастинок, складається з вихідних прекурсорів, органічних розчинників і ПАР. В залежності від типу ПАР синтезовані частинки можуть демонструвати колоїдну стабільність в полярних (наприклад, етанол, вода, ізопропанол тощо) та неполярних (хлороформ гексан, толуол) розчинниках. Далі, процес відокремлення наночастинок від розчинників за допомогою центрифуги веде до утворення матеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Таким чином, цикл поліольно-колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту наночастинок та процесу очищення їх суспензії від прекурсорів.

Добре відомо, що одержання плівок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а особливо їх твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, заданого однофазного складу пов'язане зі значними складнощами, оскільки компоненти цих матеріалів мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності кестеритних матеріалів є досить вузькою. Крім того можливе формування як станітних так і кестеритних матеріалів. В результаті для нанесення плівок зі структурною якістю, що

дозволяє використовувати їх у гнучкій електроніці чи геліоенергетиці, потрібні багатоетапні процеси, що включають високотемпературні відпали при температурах (560-740) °C [143]. Так, наприклад, тверді розчини $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, як правило, одержують шляхом відпалів тонких шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) у парі Se (S). Як наслідок, шари кестеритів є хімічно неоднорідними, часто містять у складі кілька вторинних фаз з різною шириною ЗЗ, а процес одержання тонких шарів є екологічно небезпечним, багатоетапним, громіздким та дорогим [144]. На останньому етапі він часто включає хімічну обробку зразків для видалення вторинних фаз та покращення структурної якості плівок. 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.

Нами запропоновано одержувати плівки оксидних (NiO, CuO, ZnO) та кестеритних сполук ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) з заданих складом у декілька етапів: спочатку синтезуються їх наночастинки потрібного хімічного складу, потім на основі відповідних суспензій створюються наночорнила, які в подальшому використовуються для друку плівок низькотемпературними методами (друком з використанням принтера). При цьому для нанесення тонких шарів цих матеріалів можливе застосування звичайних побутових струйних принтерів при заміні звичайної фарби на створені наночорнила. Для видалення залишкових органічних домішок та поліпшення структурної якості плівок на завершальному етапі вони відпалюються термічним або лазерним методом 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 до перекристалізації матеріалу тонких шарів з нанокристалічного на мікрокристалічний. Малий розмір кристалітів у плівках (нанометровий) повинен при цьому знизити температуру рекристалізаційного

росту зерна порівняно з шарами, що містять більш крупні мікророзмірні кристаліти.

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

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) синтезовано поліольним методом (рис. 2.2) в реакційних середовищах діетиленгліколю (ДЕГ) і триетиленгліколю (ТЕГ) з використанням двох різних прекурсорів селену (сірки).

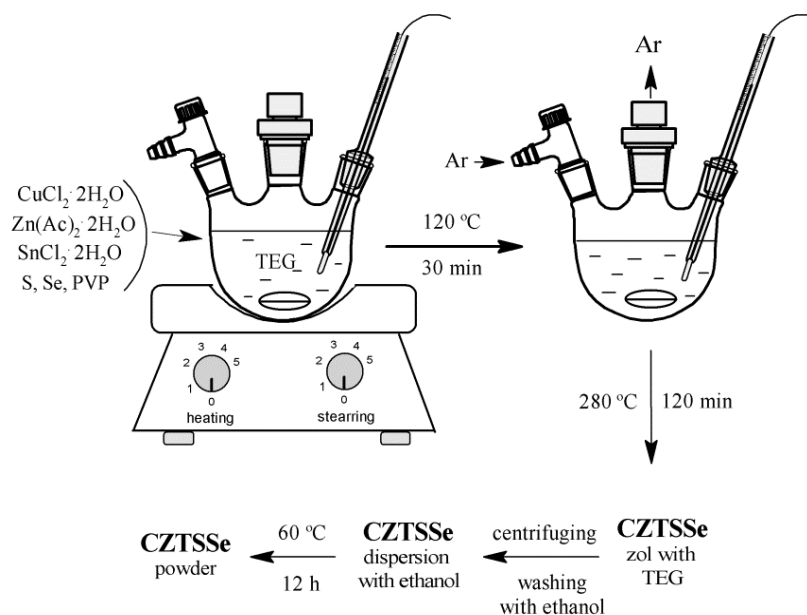


Рисунок 2.2 – Схема синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) методом поліольного синтезу з використанням двох різних джерел Se (S):

Метод 1: Селеномочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ тіомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$;

Метод 2: Аморфний селен (Se), сірка (S)

Для першого підходу спочатку готували розчин полівінілпіролідону (ПВП) у масовому співвідношенні 1:1 до готового продукту. Потім до отриманого розчину додавали суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в різних молярних пропорціях $\text{Cu} : \text{Zn}$ поміщали в тригорлу колбу та нагрівали за допомогою нагрівача з та тефлоновою мішалкою відбувалося інтенсивне

перемішування. Після досягнення температури 120 °С суміш витримували 1 год. до повного розчинення солей. Потім по краплям додавали розчин $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) в ДЕГ. Після цього починали продувку інертним газом аргономю реакційну суміш нагрівали до температури 230 °С. Відбір проб для аналізу здійснювався з інтервалом 15 хв (0, 15, 30, 45, 60 хв.)

За іншим підходом суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а також аморфний селен (сірку), розтертий в агатовій ступці, поміщали в тригорлу колбу на 50 мл. Потім до неї додали 12 мл ТРГ з подальшим нагріванням, як описано в першому підході. Порівняно з першим підходом, де як джерело селену (сірки) використовується селеносечовина (тіомочевина), тобто сполука $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), використання елементарного селену (сірки) дозволило суттєво здешевити синтез кінцевої сполуки. Суміш витримували при цій температурі 30 хвилин і швидко нагрівали до температури синтезу $T = 220, 240, 250, 260, 270, 280$ °С протягом 120 хвилин. У процесі синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) отримано зразки з інтервалом витримки $\tau = 30, 60, 90$ і 120 хв за температури реакційного середовища 260 °С. Початковий молярний вміст елементів у використаних прекурсорах відповідав стехіометричному складу сполук (2:1:1:4), однак, було перевищено необхідну кількість цинку. У першому та другому підходах після синтезу суміш охолоджували до кімнатної температури і центрифугуванням відділяли синтезований продукт від органічної складової (ДЕГ, ТЕГ). Залишки поліольних сполук промивали етанолом при інтенсивному струшуванні з подальшим центрифугуванням. Промиті зразки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ сушили при 60 °С протягом 12 годин.

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ були одержані методом поліольного синтезу в реакційному середовищі ТЕГ при температурі 280 °С 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 ПВП.

Після досягнення температури 120 °С 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 60 °С упродовж 12 год.

Введення таких атомів як Cd, Mg, які заміщують Zn у вузлах кристалічної ґратки, дозволяє покращити електронні властивості кестеритних матеріалів порівняно з нелегованими. При концентраціях домішкових атомів більших 1%, як правило, відбувається утворенні твердих розчинів сполук в результаті чого змінюється ширина ЗЗ матеріалу.

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

фаза ZnS стабільно утворюється при синтезі кестеритної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, але бінарна фаза MgS при цьому є нестабільною. Окрім цього, часткове заміщення Mg на Zn, при невеликій концентрації, у сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ покращує розміри зерен та електричні властивості плівок. Ці переваги роблять заміну Zn на Mg ефективним підходом до покращення властивостей і регулювання ширини ЗЗ кестеритних матеріалів. Саме тому ми використали магній для легування наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ були синтезовані нами методом поліольного синтезу в інертній атмосфері (газ-носіє аргон). ДЕГ був використаний для синтезу наночастинок.

Для нанесення плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ були використані наступні водні розчини прекурсорів: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , SnCl_2 , MgCl_2 та $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ з молярною концентрацією 0,5 моль/л. Для їх створення застосовані наступні хімічні реактиви: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. При одержанні розчину SnCl_2 до нього додавали невелику кількість концентрованої хлороводневої кислоти для попередження виникнення процесу гідролізу. На наступному етапі отримані розчини змішувалися. Для цього було використано магнітну мішалку з тефлоновим стрижнем та скляний стакан на 50 мл. До розчину тіосечовини поступово додавали розчини солей у стехіометричних кількостях $\text{Cu}:\text{Zn}(\text{Mg}):\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ використовуючи градуйовані піпетки. В результаті було одержано прозорі молекулярні розчини з різним відношенням концентрацій атомів Zn : Mg.

Синтез наночастинок SnS здійснювали двома методами: поліольним синтезом та методом осадження у водно-аміачному розчині. Поліольний синтез проводили у ДЕГ. Наважку солі $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,904 г (4 ммоль) розчиняли в 20 мл ДЕГ при нагріванні тригорлою колбі ємністю 50 мл. Колбу продували аргоном для запобігання окисленню іонів олова (II). Розчин осаджувача готували окремо розчиненням 0,304 г тіосечовини в 5 мл ДЕГ при нагріванні на електроплиті. Отриманий розчин тіосечовини потім повільно додавали до

розчину хлориду олова (II). Після цього отриману суміш нагрівали до температури 210 °C та витримували деякий час (20 - 120 хвилин). У цьому варіанті синтезу використовували різні варіанти осаджувачів, наприклад сульфід натрію і тіоацетамід. З цими реагентами синтез проводили при температурі 210 °C витримці 1 годину в інертній атмосфері аргону. Отриманий продукт синтезу збирали і відокремлювали від органічного компонента (ДЕГ) центрифугуванням з подальшим триразовим промиванням ізопропіловим спиртом. Одержаний осад сушили при температурі 60 °C протягом 12 годин на повітрі в сушильній шафі.

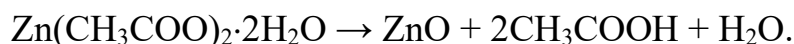
Метод осадження у водно-аміачному розчині проводили на повітрі при температурі 20 °C. Наважку солі $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,904 г (4 ммоль) поміщали у склянку ємністю 50 мл, розчиняли в 10 мл крижаної оцтової кислоти та нагрівали на електроплиті. Після охолодження до розчину додали 10 мл дистильованої води. У склянку об'ємом 250 мл наливали 20 мл 50% розчину триетаноламіну та поміщали на магнітну мішалку з інтенсивним перемішуванням магнітним якорем. Потім до нього повільно додавали розчин хлориду олова (II) в оцтовій кислоті, у результаті утворювалася комплексна сполука олова з органічним лігандом. До отриманого розчину комплексної сполуки додавали 30 мл розчину аміаку до утворення рН розчину 11. Окремо у склянці ємністю 50 мл готували водний розчин осадника у стехіометричному співвідношенні до іонів олова 1:1. Як такі речовини використовувалися сульфід натрію і тіоацетамід. Розчин осаджувача повільно виливали в аміачний розчин комплексної сполуки олова і продовжували інтенсивне перемішування. У випадку використання Na_2S суміш витримували 1 годину, а у випадку $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ – 4 години. Отриманий продукт збирали і відокремлювали від розчину центрифугуванням з подальшим триразовим промиванням дистильованою водою. Потім сушили на повітрі в сушильній шафі при температурі 60 °C протягом 12 годин. В результаті було реалізовано п'ять різних варіантів синтезу:

- 1 – синтез триетаноламіну при 20 °С з осадником $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$;
- 2 – синтез триетаноламіну при 20 °С з осадником Na_2S ;
- 3 – синтез у ДЕГ при 210 °С з осадником $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$;
- 4 – синтез у ДЕГ при 210 °С з осадником Na_2S ;
- 5 – синтез у ДЕГ при 210 °С осадником $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$.

Відповідні зразки надалі ідентифікуватимуться за номером методу синтезу.

Наночастинки ZnO також одержувалися хімічним методом поліольно-колоїдного синтезу. Середовищем для синтезу було обрано етиленгліколь (ЕГ). Різна концентрація (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) вихідної солі використано для проведення синтезу. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 10 мл ЕГ розміщували у тригорлій колбі на 50 мл. В отвори вставляли: по центру зворотний холодильник, збоку термопару яка з'єднувалася з терморегулятором. Останній отвір було використано для відбору проб на аналіз та закривали резиноюю пробкою. Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі згід постійним перемішуванням за допомогою тefлонові мішалки. Після досягнення показника температури 160 °С суміш витримували 1 годину.

Аналогічно проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цінку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 моль в 10 мл ЕГ. Відбір проб НЧ проводили з часом витримки 30, 60, 120, 180 хв. У ході проведення синтезу використовували реакцію розкладання, яка призводила до утворення наноструктурного оксиду цинку (ZnO) за наступною реакцією:



Після реакції суміш охолоджували до кімнатної температури і відділяли синтезований продукт від органічної складової (ЕГ) шляхом центрифугування. Наступним кроком було відмивання залишків етиленгліколю етанолом при інтенсивному збовтуванні і наступному центрифугуванні. Відмиті зразки НЧ ZnO сушили при температурі 60 °С протягом доби. Схематично процес отримання

порошку оксиду цинку можна представити, як показано на рис. 2.3.

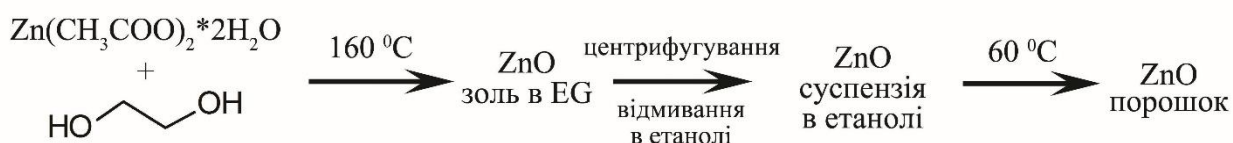


Рисунок 2.3 – Схема створення порошку ZnO

Відомо, що легування ZnO такими домішками як Al, In чи Ga покращує його оптичні та електричні характеристики. Це, зокрема, приводить до збільшення ширини ЗЗ оксиду та збільшення його електропровідності в порівнянні із нелегованим матеріалом. Як показав аналіз літературних даних, найчастіше для легування оксиду цинку використовують такі елементи як Al, In. Тому саме вони були вибрані для легування наночастинок ZnO.

Наночастинки ZnO леговані Al (In) були одержані методом поліольного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь (EG). Наважки солей $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ загальною кількістю речовини 0,01 моль з мольною часткою солі алюмінію (індію) 1,2,3,5,7 та 10 % помішали у двогорлу колбу на 50 мл та заливали 10 мл EG. В центральний отвір було розміщено зворотний холодильник, в боковий – термопару від терморегулятора колбонагрівача.

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

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

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. 2.4.



Рисунок 2.4 – Схема синтезу наночастинок NiO

Відмивання одержаного гелю проводили дистильованою водою методом декантації 3 рази, потім відділяли одержаний осад за допомогою центрифугування. Для одержання наночастинок NiO відмитий гель прожарювали в муфельній печі протягом 1 год. при температурах 300, 350, 400, 450, 500, 550 °C. Для створення чорнил та подальшого одержання плівок NiO гель невідпалених наночастинок гідроксиду нікелю диспергували в 10 мл етанолу (96 %).

Отримання наночастинок CuO проводили методом золь-гель синтезу в середовищі дистильованої води. Наважку солі $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ масою 1,2 г розчиняли в 100 мл дистильованої води та 4,5 г ПВП (полівінілпіролідону) при

нагріванні в тригорлій колбі на 250 мл. Окремо в стакані готували розчин осаджувача, розчинивши 0,72 г натрій гідроксиду в 20 мл дистильованої води. Потім повільно додавали одержаний розчин гідроксиду до розчину ацетату міді. Після цього нагрівали утворену суміш до температури 70 °С і не перегріваючи витримували 60 хв. при інтенсивному перемішуванні. Утворений продукт відділяли від розчину центрифугуванням протягом 10 хв. при 5000 об/хв. з наступною трикратною відмивкою дистильованою водою. Потім отриманий осад доводили дистильованою водою до 4 мл і додали 1 мл ацетону.

Для створення чорнил на основі суспензії наночастинок оксидних і кестеритних сполук їх диспергування проводилося в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-ПВП. Гліколі, які представляють собою клас органічних сполук із двома гідроксильними групами в молекулі, проявляють високу в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння. Вони ефективно розчиняються у воді та різних органічних розчинниках, таких як спирти, кетони, кислоти і аміни. Ці речовини виявляються малотоксичними, якщо не потрапляють в організм. Полівінілпіролідон, або повідон, є водорозчинним полімером, складеним з мономерних одиниць N-вінілпіролідону. Він здатний ефективно зв'язувати токсини, що утворюються в організмі або надходять ззовні. Тому цей компонент знаходить застосування в фармакології для лікування отруєнь різного походження. Іншими словами, ці речовини вважаються екологічно чистими. Зміна концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати такі важливі реологічні характеристики чорнил як змочування поверхні підкладки, в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що в подальшому використовувалися для одержання плівок відповідних сполук. Слід також відзначити, що всі розчинники використані для створення чорнил мають низькі температурами випаровування (звичайно до 150 °С) і при нагрівання випаровуються або розкладаються на воду та летючі гази, які можуть бути легко видалені зі зразків.

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

Приклади суспензії синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ після заміщення ПАВ та краплі чорнил $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, CdS, ZnO на підкладці наведені на рисунку 2.5. Наночорнила на основі суспензій частинок CuO, ZnO, ZnO:In(1%), NiO підготовлені для заливання в інжектор принтера представлені на рис. 2.6.



Рисунок 2.5 – Суспензії синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ після заміщення ПАВ (а) та краплі чорнил $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, CdS, ZnO, ZnO:In на скляній підкладці (б)

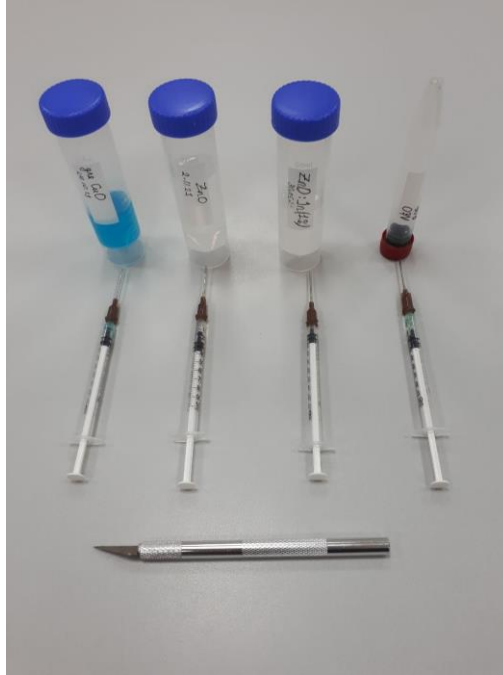


Рисунок 2.6 – Наночорнила на основі суспензій частинок CuO, ZnO, ZnO:In(1%), NiO підготовлені для заливання в інжектор принтера

2.2 Експериментальне обладнання і методика друку плівок оксидних і кестеритних сполук та багатшарових структур на їх основі

В наш час 2D та 3D друк металевих та напівпровідникових плівок розглядаються як перспективні та дешеві методи одержання електронних приладів та їх компонентів. Вони відносяться до розряду хімічних методів, і є доступною, економічною, гнучкою та безвідходною технологією, що дозволяє суттєво спростити процедуру створення таких приладів та знизити їх вартість [145]. 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 [146]. Сьогодні запропоновано декілька технік друку: покrapельний струменевий друк, трафаретний друк, друк гравіруванням, ракельне нанесення (Blade coating), нанесення плівок розпилюванням (спрей метод) тощо. З цих методів для одержання

напівпровідникових плівок нами вибрані покрпельний метод друку та метод розпилення чорнил (спрей метод).

Для покрпельного струменевого друку плівок чорнилами на основі суспензій наночастинок оксидних та кестеритних 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.

Плівки напівпровідникових сполук 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 $T_s = (373)$ °C, для плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ використана температура $T_s = (403)$ °C, а для плівок NiO - $T_s = (300)$ °C. Відстань між шприцем та поверхнею підкладки становила 10 см. Швидкість нанесення тонких шарів складала плівка/хв. 1

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

На підкладки великої площі плівки оксидних і кестеритних сполук наносились методом розпилення наночорнил або молекулярних розчинів (спрей методом). Для цього установка була створена установка представлена на рис. 2.9. Вона складається з розпилювального пістолету з резервуаром для розміщення початкового прекурсору, сопла інжектору для його диспергування, мікроконтролерного блоку, який дає можливість контролювати процес розпилення, а саме задавати кількість циклів, час розпилення та пауз між цими циклами.

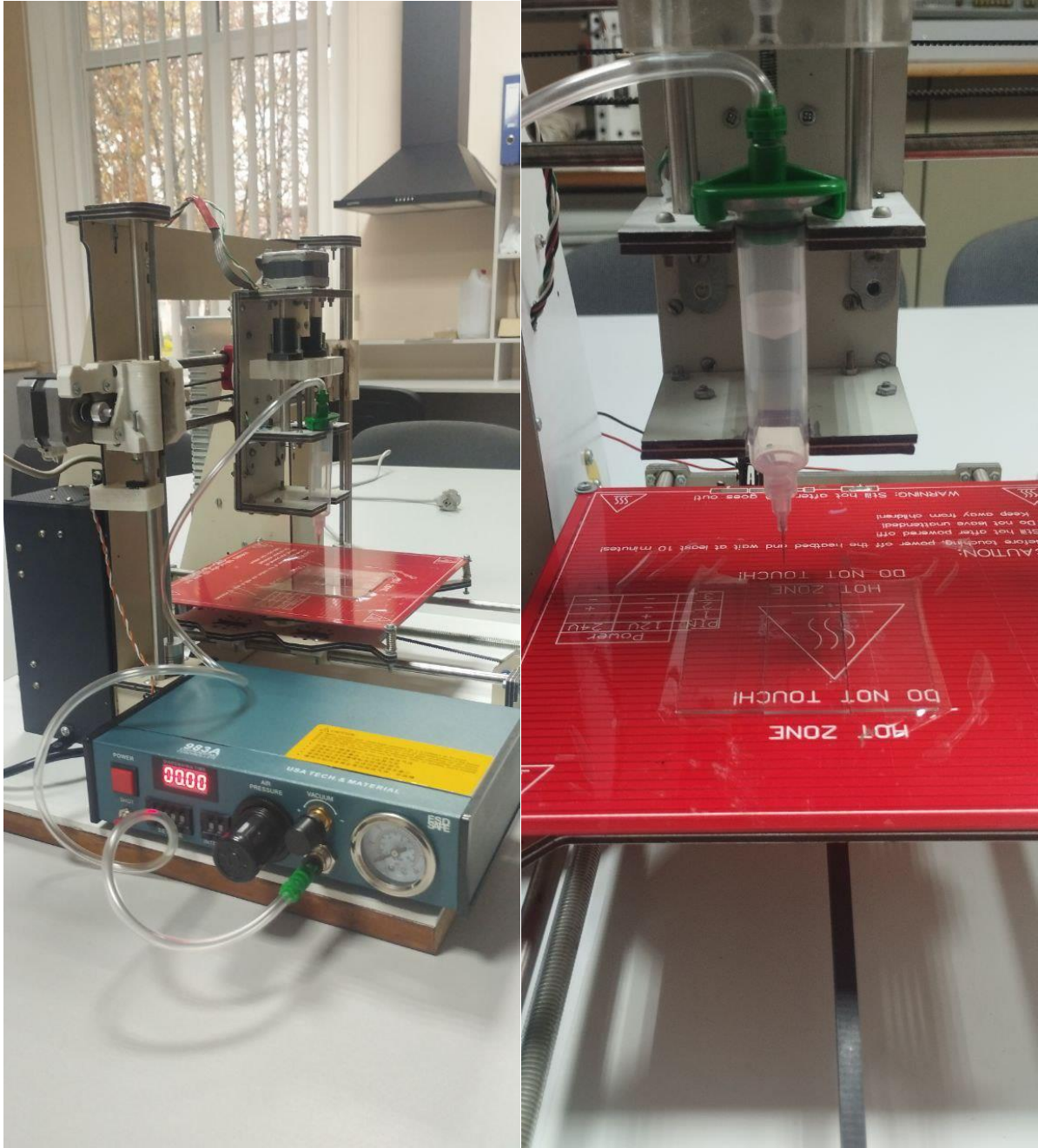


Рисунок 2.7 – 3 D принтер та його екструдер для друку плівок чорнилами на основі суспензій наночастинок кестеритних та оксидних сполук

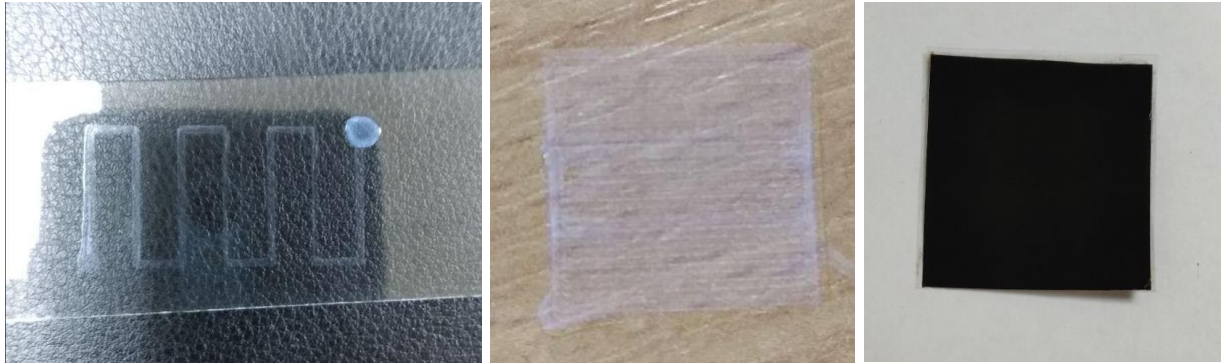


Рисунок 2.8 - Приклад друку елементів електронних схем і суцільних плівок чорнилами на основі наночастинок ZnO на склі та $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ на гнучкій поліамідній підкладці

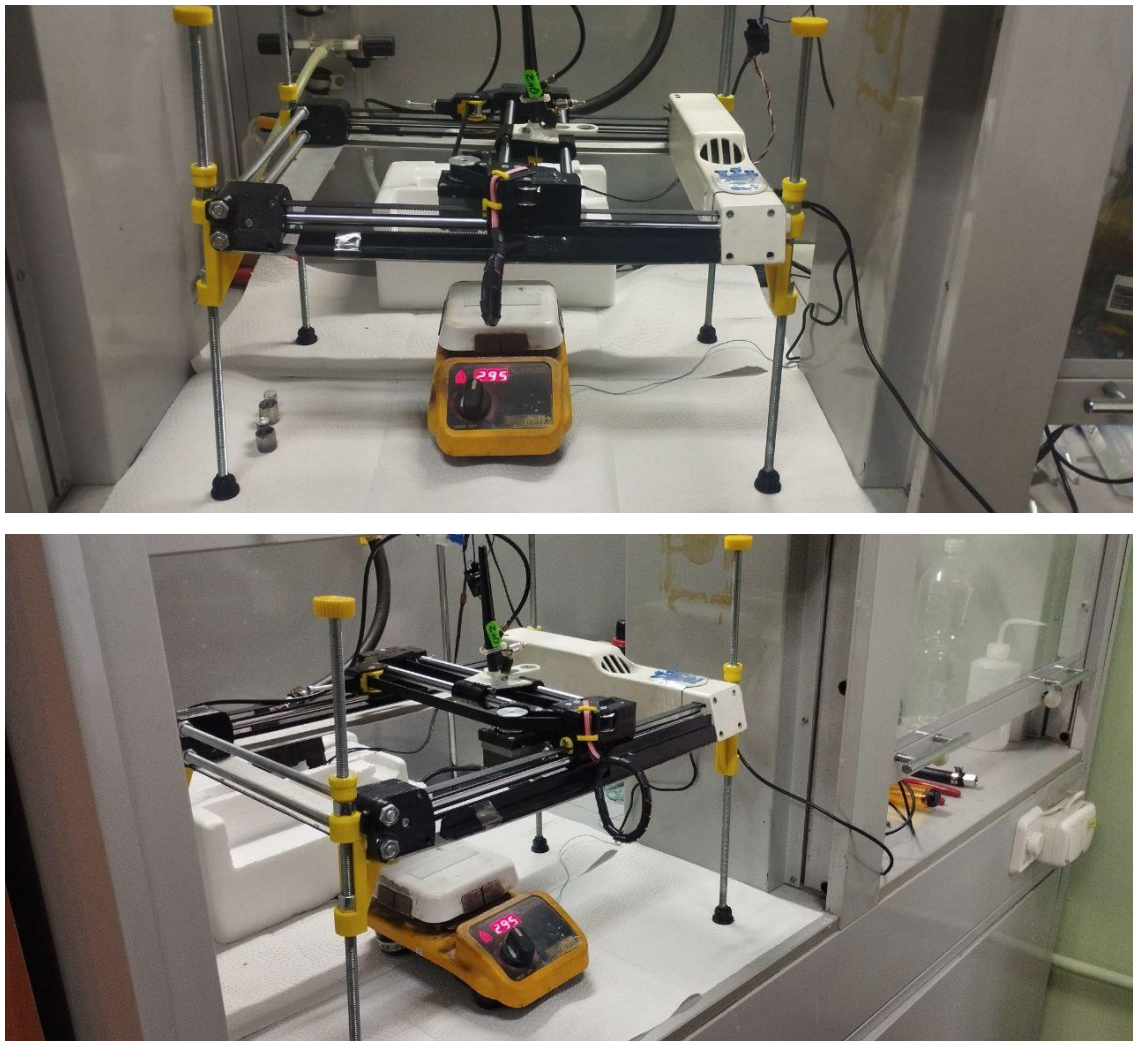


Рисунок 2.9 – Експериментальна установка для нанесення плівок методом пульсуючого розпилення прекурсорів (спрей метод)

До пістолету підключено компресор з регулятором тиску, що створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсору до поверхні нагрітої підкладки. Як правило, для перенесення крапель прекурсору використовувався аргон. Між пістолетом та компресором встановлений електромагнітний клапан, в якому режими відкриття/закриття контролюються за допомогою мікроконтролерного блоку. Нагрів підкладки до встановлених температур здійснювався за допомогою лабораторної плитки з керамічним покриттям, при цьому температура підкладки реєструвалася за допомогою вбудованої в плитку термопари. Розміщення інжектора на 2D принтері дозволяло розпилювати чорнила (прекурсор) на великі площі.

Розпилення розчинів прекурсорів проводилось на неорієнтованій скляній плитці розміром (25x25x1) мм³ або гнучкій (поліамід) підкладці, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні за допомогою етилового та ізопропилового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв. Підкладки також очищувалися озоном. Відстань між соплом розпилювача та поверхнею підкладки визначалася експериментально та становила 10 см. Для транспортування диспергованих частинок прекурсору до підкладки нагрітої до 350 °C використовувався потік аргону з тиском 0,2 МПа. Слід відмітити, що для формування плівки без перенасичення прекурсору біля поверхні підкладки розпилення проводилося циклічно. Плівки наносилися при швидкості розпилення 3 мл/хв, часі розпилення – 3 с та паузах між циклами – 10 с.

Крім одношарових структур нами створювалися багатшарові з гетеропереходами між оксидними і кестеритними сполуками (рис. 2.10). Для цього молекулярні розчини розпилювалися на очищені скляні підкладки з підшаром ІТО. Першим шаром такої структури наносився легований оксид цинку ZnO:In(1%), він виступав в ролі провідного контакту разом з ІТО. Кількість циклів нанесення складала - 80, відстань до підкладки -20 см, температура підкладки була $T_s = 400$ °C. Наступним шаром наносився нелегований ZnO з електронним типом провідності. Для цього використано 100

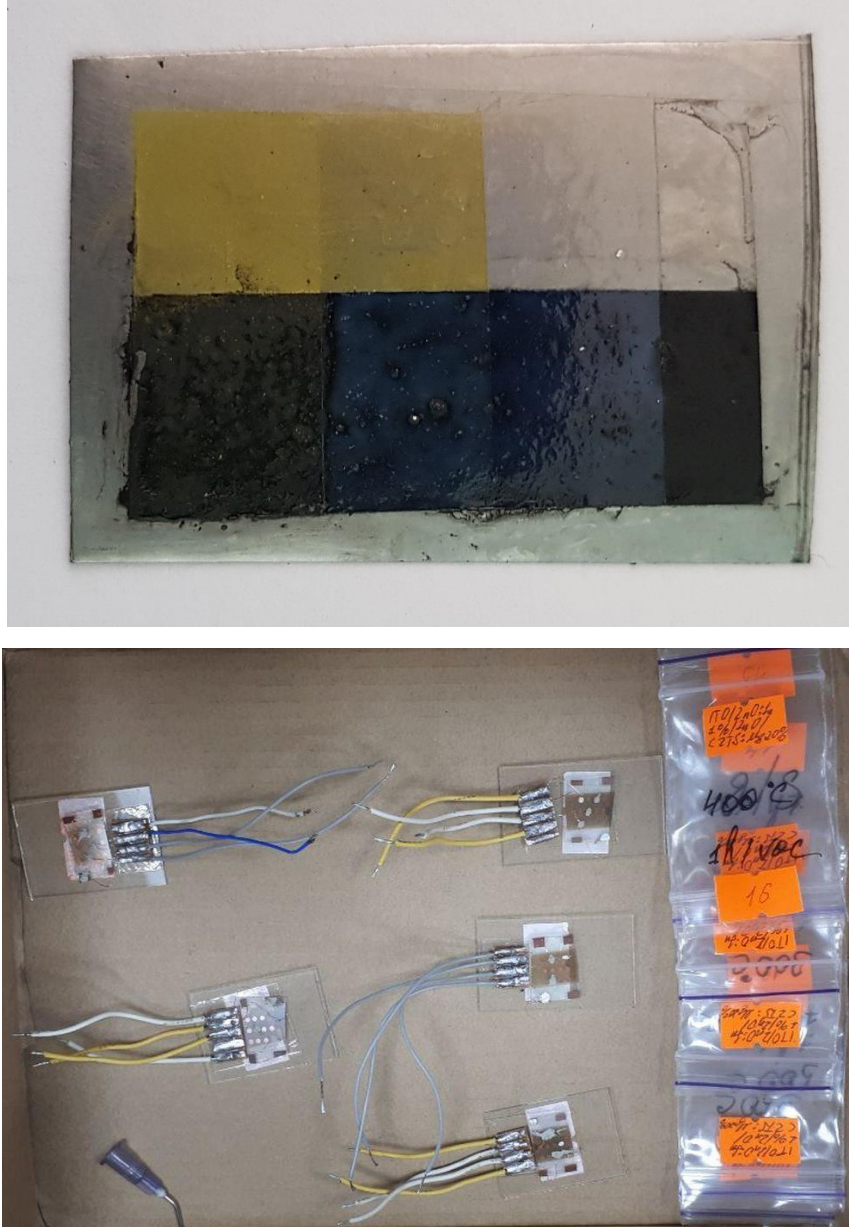


Рисунок 2.10 - Створені одношарові та багатошарові структури (а), показана послідовність нанесення шарів; зразки з гетеропереходами підготовлені для електровимірювань (б).

циклів розпилення, відстань до підкладки та температура столу залишалася незмінною. В якості поглинальних шарів прототипів СЕ наносилися плівки NiO , CuO або CZTS:Mg(20\%) з дірковим типом провідності. Для одержання плівок CuO та CZTS:Mg(20\%) використані наступні параметри: циклів нанесення - 60, відстань до підкладки - 20 см, температура підкладки $T_s = 400^\circ\text{C}$. Для нанесення

шарів NiO були вибрані дещо змінені параметри: кількістю циклів - 60, відстань до підкладки - 20 см, температура підкладки - 550 °С. Для нанесення кожного шару використаний свій окремий інжектор.

Для видалення залишкових домішок та покращення структурної якості нанесені плівки відпалювали в різних середовищах, як правило, в середовищі аргону при п'яти різних температурах (250, 300, 350, 400, 450, 500 °С) протягом 1 години (30 хв). Після цього зразкам давали охолонути до кімнатної температури природним шляхом, щоб запобігти розтріскуванню плівок від термічних напружень. Для лазерного відпалу плівок була створена установка наведена на рис. 2.11, на жаль, на даному етапі вона пропалювала плівки.

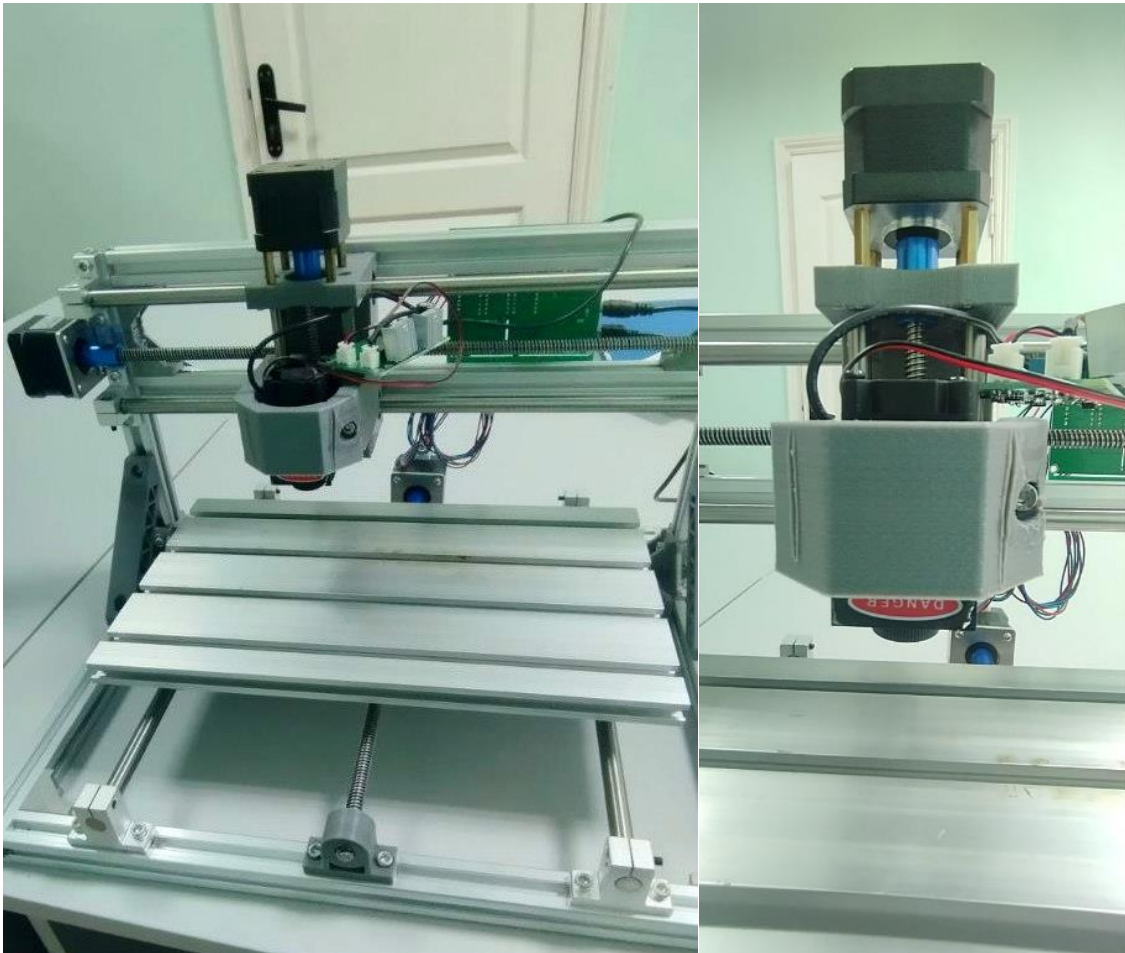


Рисунок 2.11 - Установка для лазерного відпалу плівок великої площі

2.3 Методика визначення кута змочування поверхні підкладки наночорнилами та визначення поверхневого натягу рідини

При попаданні на підкладку наночорнило повинно її добре змочувати. Відомо, що коли крапля рідини починає розтікатися по поверхні, її контактний кут стає $< 90^\circ$. Повне змочування відбувається, коли крапля плоска, або іншими словами, коли контактний кут з поверхею підкладки рівний нулю. Для вимірювання пливу обробки підкладки та складу чорнил на змочуваність, нами використано гоніометр контактного кута фірми Ossila (Ossila Contact Angle Goniometer). Прилад складається з кількох ключових компонентів: столика, що нахиляється, монохроматичного джерела світла, камери високої роздільної здатності та програмного забезпечення для аналізу контактного кута.

Прилад оснащений камерою з високою роздільною здатністю 1920 x 1080, яка знімає до 30 кадрів на секунду, що, з використанням програмного забезпечення приладу, дає змогу детально вивчити процес змочування та отримати більш детальне уявлення про формування плівки. Об'єктив з ручним фокусуванням дозволяє повністю контролювати різкість зображення. При цьому програмне забезпечення приладу дозволяє точно визначити крайовий кут за допомогою алгоритму виявлення країв Canny. До системи гоніометра контактного кута Ossila також входить скляний шприц об'ємом 25 мкл зі знімною голкою та тупим кінчиком, який призначений для точного дозування крапель під час вимірювання кута контакту рідина-підкладка, так і для вимірювання поверхневого натягу рідини за зміною форми краплі в момент відриву від голки. Зображення приладу та процесу вимірювання крайового кута та поверхневого натягу рідини наночорнил наведені на рис.

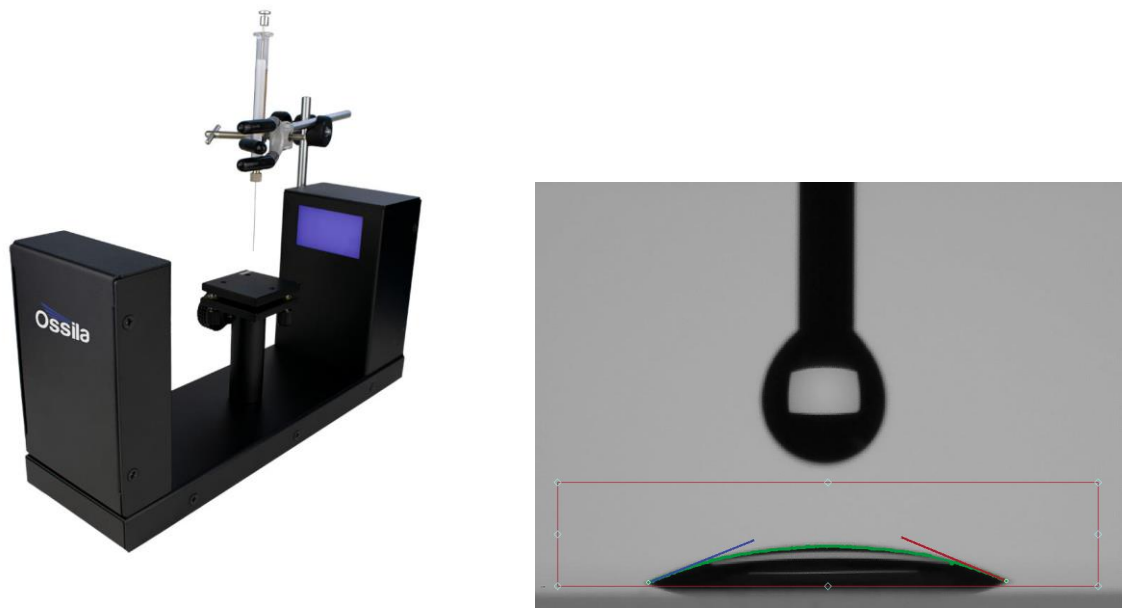


Рисунок 2.12 - Гоніометр контактного кута фірми Ossila (Ossila Contact Angle Goniometer) та приклад вимірювання крайового кута та поверхневого натягу рідини (прилад придбаний за кошти НФДУ)

Для очищення підкладки на кінцевому етапі нами використовувався УФ озоновий очищувач поверхонь атомарного рівня (UV Ozone Cleaner). За рахунок очищення озоном очищувач може створити атомарно чисту поверхню підкладки всього за кілька хвилин. Однак її поверхня повинна бути очищена номінально попередньо. Швидкість очищення озоном, отриманим за рахунок ультрафіолетового опромінювання атмосферного кисню в умовах навколишнього середовища, залежить від природи молекул забруднення, але зазвичай становить близько 0,01–0,1 нм/с. Час очищення у нашому випадку звичайно складав 30 хвилин. Фотокартка очищувача наведена на рисунку 2.13.



Рисунок 2.13 - Озоновий очищувач поверхонь атомарного рівня (UV Ozone Cleaner). (прилад придбаний за кошти НФДУ)

2.4 Дослідження морфології, хімічного складу та стехіометрії наночастинок і плівок оксидних і кестеритних сполук

Морфологічні характеристики отриманих наноматеріалів були проаналізовані за допомогою різних видів мікроскопії, зокрема просвічувальної електронної мікроскопії (мікроскоп СЕЛМІ ПЕМ-125), скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп Tescan, модель Vega) та атомно-силової мікроскопії (мікроскоп Bruker, модель ICON у напівконтактному режимі). Хімічний склад наночастинок було визначено за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B, обладнаного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром AZtecOne та детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc). Для оцінювання відхилень складу плівок від стехіометрії використовувалися відношення атомних концентрацій компонентів C_i / C_j , і

дослідження проводилося в не менше ніж п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів.

2.5 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження наночастинок і плівок оксидних та кестеритних сполук виконувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 використовуючи Ni-фільтроване K_{α} випромінюванні мідного анода при наступних режимах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання дифрактограм проводилося в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського випромінювання за Брегом-Брентано. Одержані криві нормувалися у випадку дослідження наночастинок і плівок з кестеритною структурою – на інтенсивність піку (112), ZnO з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002), кубічної фази NiO – на інтенсивність піку (200), CuO моноклінної фази - на інтенсивність піку (11-1). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносної інтенсивності від досліджуваних зразків та еталона (JCPDS, ZnO – № 01-089-1397, CuO - No. 00-048-1548, Cu₂O No. 00-005-0667, NiO – № 00-047-1049, Cu₂ZnSnSe₄ – № 01-070-7623, Cu₂ZnSnS₄ – № 01-075-4122) за методикою описаною у [147].

Якість текстури зразків оцінювалась за методом Харріса [148,149]. Полюсна густина при цьому визначалась з використанням наступного співвідношення:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

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

N – вказує на кількість ліній, присутніх на дифрактограмі.

Далі будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, У цих залежностях (hkl) - індекси Міллера. Кути обчислювалися для кубічної, гексагональної, тетрагональної та орторомбічної ґраток за виразами, наведеними у [149]. Вісь текстури має такі індекси Міллера, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор був визначений за допомогою наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.2)$$

Як еталон нетекстурованого зразка використовувалися довідникові данні.

Розрахунок сталих a і c різних матеріалів (кубічного NiO, гексагонального ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з кестеритною структурою) проводився за формулами [149]:

$$a_{\text{NiO}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.3)$$

$$a_{\text{ZnO}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad c_{\text{ZnO}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.4)$$

$$a_{\text{CZTSSe}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad c_{\text{CZTSSe}} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.5)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

h, k, l – індекси Міллера;

θ – кут дифракції.

У випадку оксиду цинку відношення c/a вважалося сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$;

При дослідженні наночастинок та плівок напівпровідникових сполук значення сталих ґратки уточнювалося з використанням метода Нельсона – Рілі у відповідності з методикою викладеною у [149]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2\cos^2\theta(1/\sin(\theta)+1/\theta)$.

2.6 Методики вивчення субструктури наночастинок і плівок оксидних і кестеритних сполук

Рентгендифрактометричний метод був також використаний нами для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) L і рівня мікродеформацій ε у наночастинках та плівках досліджених матеріалів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Гауса та Коші [150]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР і мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла-Вільямсона, оскільки ці параметри різним чином залежать від кута дифракції рентгенівських променів. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин отриманих прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис дозволяє визначити рівень мікродеформацій у зразках [150].

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

У випадку дослідження наноматеріалів з ґраткою де відбивання від систем паралельних кристалографічних площин були відсутні середній розмір (L) ОКР та рівень мікродеформацій (ε) в одержаних зразках були розраховані за фізичним уширенням найбільш інтенсивних дифракційних піків за формулами [151]:

$$L = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}, \quad (2.6)$$

β – значення фізичного розширення відповідного дифракційного максимуму.

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

Згідно з [152], за величиною мікродеформації і середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у матеріалі.

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

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.7)$$

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

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

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.8)$$

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 (2.7), (2.8) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [153]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.9)$$

Таким чином, співвідношення (2.7) – (2.9) дозволяють зробити деяку оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

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

2.7 Методики дослідження оптичних характеристик наночастинок і плівок

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

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [154].

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.10)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [155]

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + ((1-R)^4 + 4T^2 R^2)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.11)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.12)$$

Для визначення оптичної ширини ЗЗ E_g матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [156]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2.13)$$

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

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

Вимірювання спектрів поглинання зразків в автоматизованому режимі в діапазоні довжини хвилі $\lambda = (190-1110)$ нм проводилось з використанням оптоволоконного спектрометра SILVER-Nova USB (рис. 2.14). В приладі використана технологія композитної решітки для забезпечення високої ефективності як в ультрафіолетовій так і в ближній ІЧ областях спектру. Він має CCD детектор з покращеною чутливістю в УФ області.



Рисунок 2.14 - Фотознімок спектрометра SILVER-Nova USB фірми SELTOK PHOTONICS (придбаний за кошти НФДУ)

Вбудований TE-кулер та вмонтована оптична колімаційна лінза гарантують високу чутливість та більш ніж на 65% нижчий рівень шуму при довготривалій експозиції.

2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів наночастинок та плівок

Дослідження раманівських спектрів зразків проводились з використанням мікроспектрометра RENISHAW inVia Reflex (рис. 2.15) при кімнатній температурі. Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося два твердотільних лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 532$ нм та $\lambda = 785$ нм і максимальною вихідною потужністю не менше 50 мВт.

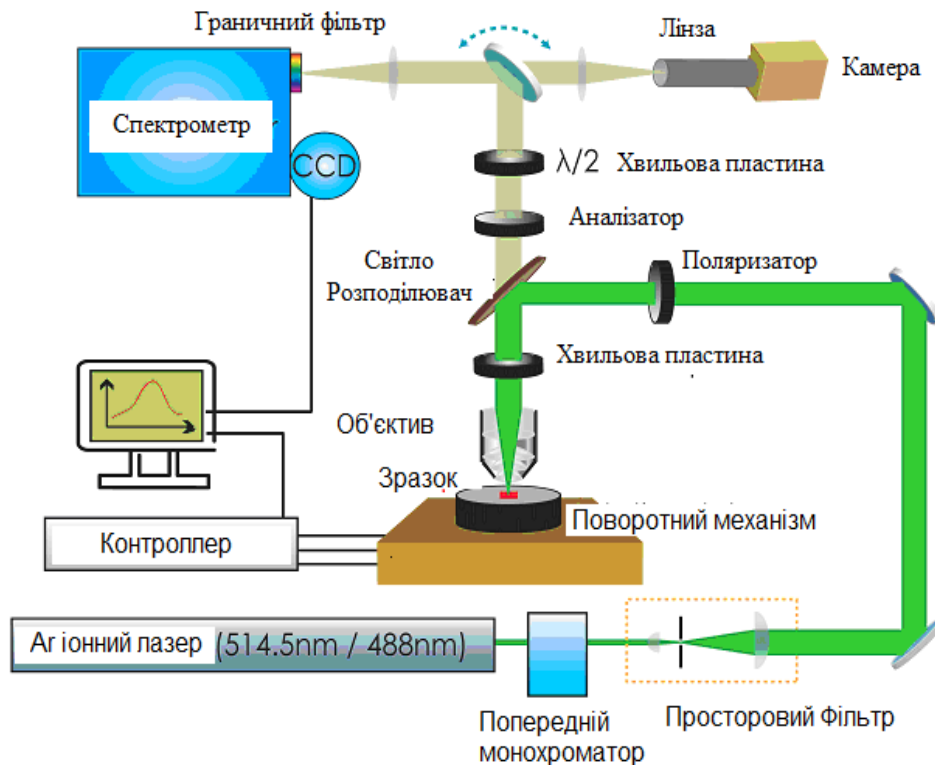


Рисунок 2.15 – Принципова схема мікроспектрометра RENISHAW inVia Reflex, що використовувався для вимірювання спектрів Раманівського розсіювання наночастинок та плівок

Спектрометр оснащений дифракційними решітками на 1200, 1800 та 2400 ліній. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий гелій. Спектр кожного зразка вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

2.9 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. 2.16, де монохроматор СДЛ-1 позначений цифрою 9.

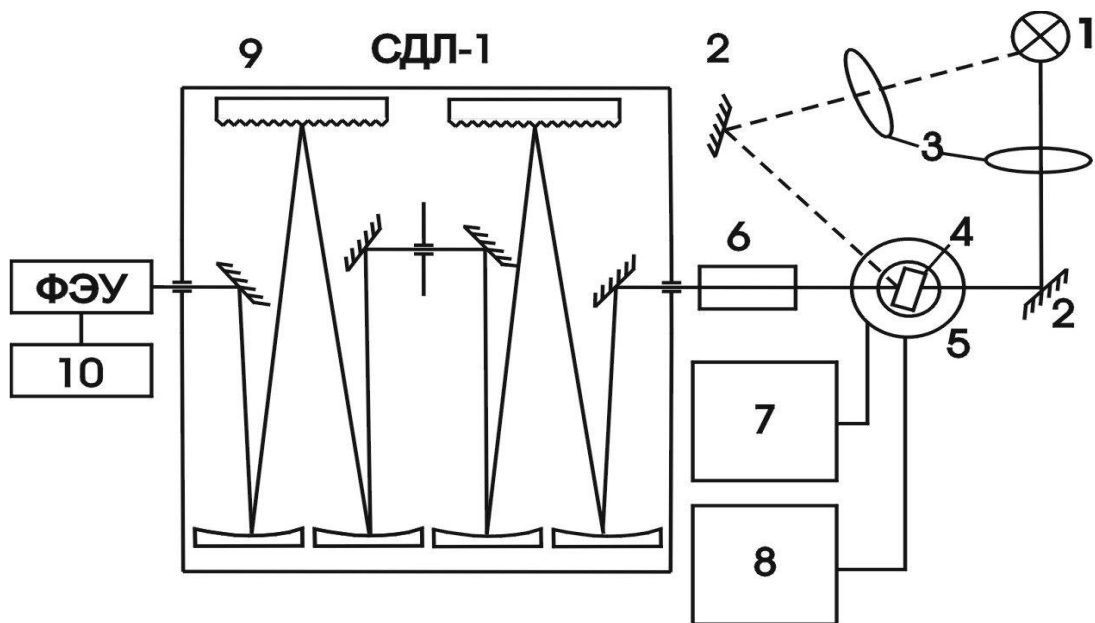


Рисунок 2.16 – Блок-схема установки для вимірювань спектрів ФЛ та поглинання на базі спектрофотометра СДЛ-1

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

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

монтаж з використанням радіатора і вентилятора забезпечував стабільну роботу світлодіодів.

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

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

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

2.10 Методика електричних вимірювань багатошарових зразків на основі оксидних і кестеритних матеріалів

Вимірювання темнових ВАХ багатошарових структур з гетеропереходами проводились за стандартною методикою (рис. 2.17) [157]. Темнові ВАХ знімались за прямої та зворотної напруги з кроком $U = 0,05$ В. Діапазон прикладеної до зразка напруги зміщення залежав від мети дослідження. Наприклад, для дослідження контактних явищ на гетеропереходах використовувався діапазон зміни напруги $U = (-1,5) - (+1,5)$ В.

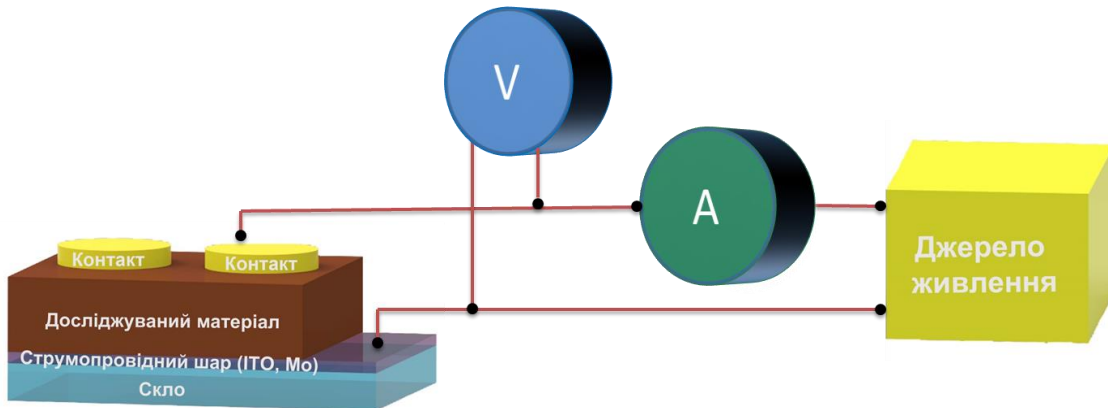


Рисунок 2.17. - Блок-схема електровимірювань для дослідження ВАХ одержаних зразків

Як нижні струмознімальні контакти до гетероперехода, використовувались підкладки зі скла з підшаром ITO. Верхні струмознімальні контакти були виготовлені з In або Cu, в залежності від типу провідності матеріалу, методом вакуумної конденсації з використанням змінних масок. Контакти до шарів наносилися безпосередньо після осадження плівок щоб запобігти їх окисленню. Вимірювання електрофізичних характеристик отриманих зразків проводилося на повітрі за допомогою автоматизованої система вимірювання VAX CE Ossila Solar Cell IV System. Відповідний прилад та системи кріплення зразків наведена на рис. 2.18.

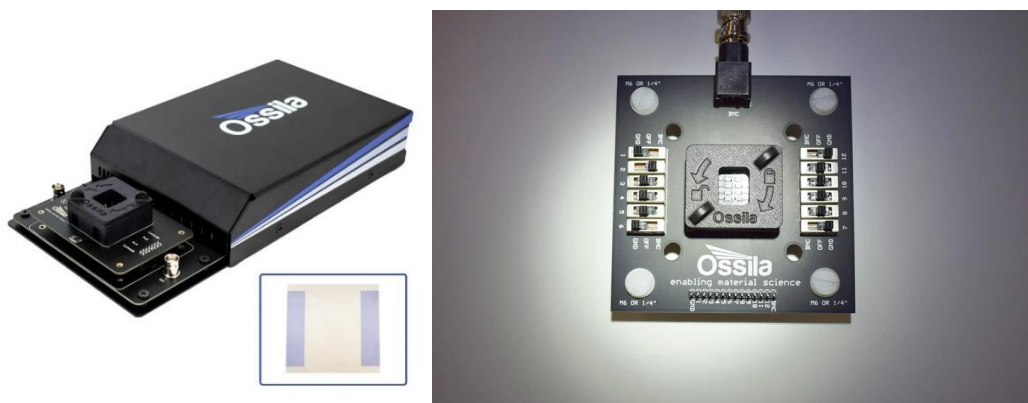


Рисунок 2.18 – Автоматизована система вимірювання VAX CE Ossila Solar Cell IV System (a) та поворотний замок, що забезпечує утримання вимірюваних приладів у тримачі (придбаний за кошти НФДУ)

Питомий опір зразків вимірювався стандартним чотиризондовим методом [158, 159] з використанням автоматизованої 4-точкової системи вимірювання електричних властивостей та опору матеріалів (Ossila). Прилад здатний подавати на зразок струми від 1 мкА до 200 мА та може вимірювати напругу від 100 мкВ до 10 В. Система спроможна вимірювати поверхневий опір у діапазоні від 100 мОм/□ до 10 МОм/□, що дозволяє характеризувати широкий спектр матеріалів.

Для вимірювання рухливості та концентрації вільних носіїв в матеріалах використаний метод Холла (система вимірювання характеристик Холла, HCS, виробник Linseis (Німеччина)) [160].

Конструкція прототипів приладів на основі створених багат шарових структур з гетеропереходами та фотознімок реального зразка наведені на рис. 2.19.

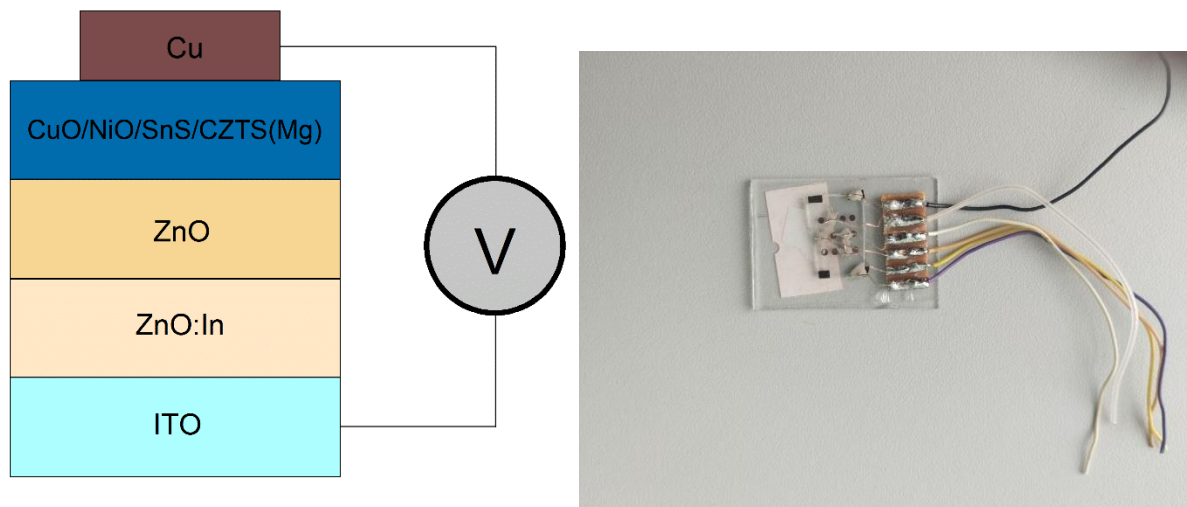


Рисунок 2.19 – Схематична конструкція створених прототипів приладів з гетеропереходами (а) та фотознімок реального багат шарового зразка (а)

РОЗДІЛ 3

ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ОКСИДНИХ СПОЛУК ZnO, CuO, NiO

3.1 Хімічний склад, структурні та оптичні характеристики плівок CuO, одержаних друком

В цьому розділі наведені результати дослідження наноструктурованих плівок CuO надрукованих 3D принтером на скляних підкладках з використанням чорнил на основі суспензії наночастинок CuO розчинених в ацетоні. Методика синтезу наночастинок докладно описана в методиці. Нанесені плівки сушилися в сушильній шафі протягом 5 хвилин. Нарешті, отримані плівки відпалювали в атмосфері аргону при п'яти різних температурах (250 ° C, 300 ° C, 350 ° C, 400 ° C, 450 ° C і 500 ° C) протягом 30 хвилин. Після цього зразкам давали можливість охолонути до кімнатної температури природним шляхом, щоб запобігти розтріскуванню плівок під дією термічних напружень. Для якісного порівняння характеристик зразків один з них не відпалювався.

Результати дослідження відпалених плівок CuO методом рентгенівської дифракції (XRD) наведені на рисунку 3.1. Встановлено, що дифрактограми від зразків відпалених при температурах $T_a = (250-400)$ °C, містять відбиття від кристалографічних площин (11-1), (111), (20-2), (202), (11-3), (31-1), (113), (004), які відповідають однофазній моноклінній структурі CuO (JCPDS No. 00-048-1548). Домінуючими на дифрактограмах є відбиття від площин (11-1) та (111). Як свідчить аналіз, зі збільшенням температури відпалу від 400 °C до $T_a = (450-500)$ °C дифрактограми змінюють свій вигляд. На них з'являються відбивання від площин: (110), (111), (200), (220), (311), (222), які відповідають кубічній фазі Cu₂O (JCPDS № 05-0667).

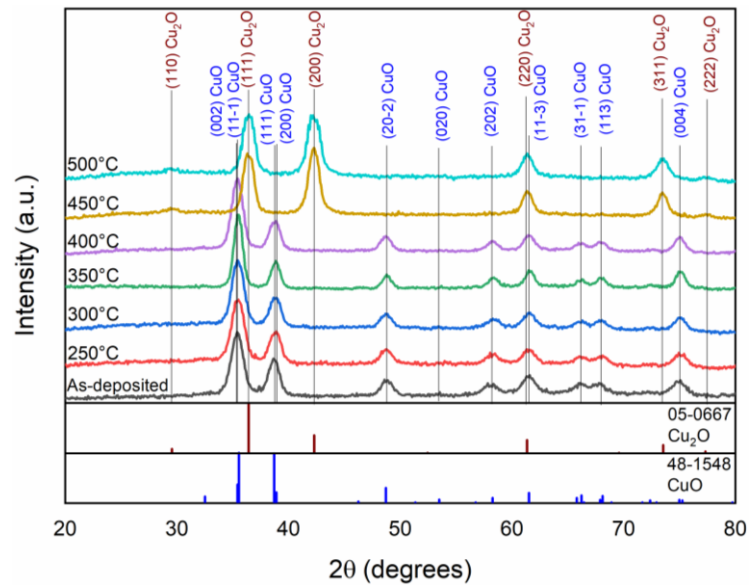


Рисунок 3.1. - Дифрактограми від плівок оксиду міді відпалених у аргоні при різній температурі

Це вказує на те, що процес відпалу в аргоні дозволяє ефективно перетворювати CuO у Cu₂O, коли температура відпалу зростає до 450 °C і вище. Подібне явище спостерігали автори роботи [161] при підвищенні температури відпалу у вакуумі 2 · 10⁻⁶ Торр протягом 2 годин від 500 до 600 °C для плівок CuO нанесених методом спін-коатінга на підкладках з SiO₂/Si. Автори [162] виявили, що процес утворення кристалів фази Cu₂O у матриці з CuO у плівках нанесених катодним розпиленням при відпалі електронним пучком у вакуумі починається вже при 450 °C.

При цьому кінетика росту нової фази визначається дифузією кисню по межах зерен вихідної фази. У роботі [163] наведена фазова діаграма переходу CuO→Cu₂O, яка свідчить що ця температура залежить від тиску кисню при відпалу та при його підвищенні збільшується. При низьких тисках кисню ця температура дорівнює 450 °C, що відповідає даним отриманим в цій роботі. Втім методом RBS та рентгенівської дифракції в роботі [163] було показано, що перехід однієї фази в іншу починає відбуватися навіть при більш низькій температурі відпалу (350 °C), а співіснування двох фаз все ще спостерігається

при часі відпалу зразків 12 годин у вакуумі. При цьому окремі зерна Cu_2O з'являються в дрібнодисперсній матриці CuO , а потім їх розміри ростуть лінійно з часом відпалу. Тобто початок переходу однієї оксидної фази в іншу розпочинається вже при температурах відпалу $T_a = 350^\circ\text{C}$.

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити нам у плівках CuO аксіальну текстуру росту $[002]$ (рис.3.2 а) в той час як у шарах Cu_2O спостерігається текстура $[111]$ (рис.3.2 б). Залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу T_a , що наведена на вставці рис. 3.2., вказує на вплив цієї температури на якість текстури зразків. Як видно з рисунку, текстурованість відпалених шарів незначно погіршується відносно невідпаленого при збільшенні температури T_a до 300°C (вставка на рис. 3.2). При більших температурах якість текстури плівок стрімко покращується, що, очевидно, пов'язано з початком процесів рекристалізації матеріалу та початком утворенням зерен фази Cu_2O . При цьому процес перетворення моноклінної фази в кубічну веде до зміни осі текстури зразків з текстури $[002]$ до текстури $[111]$.

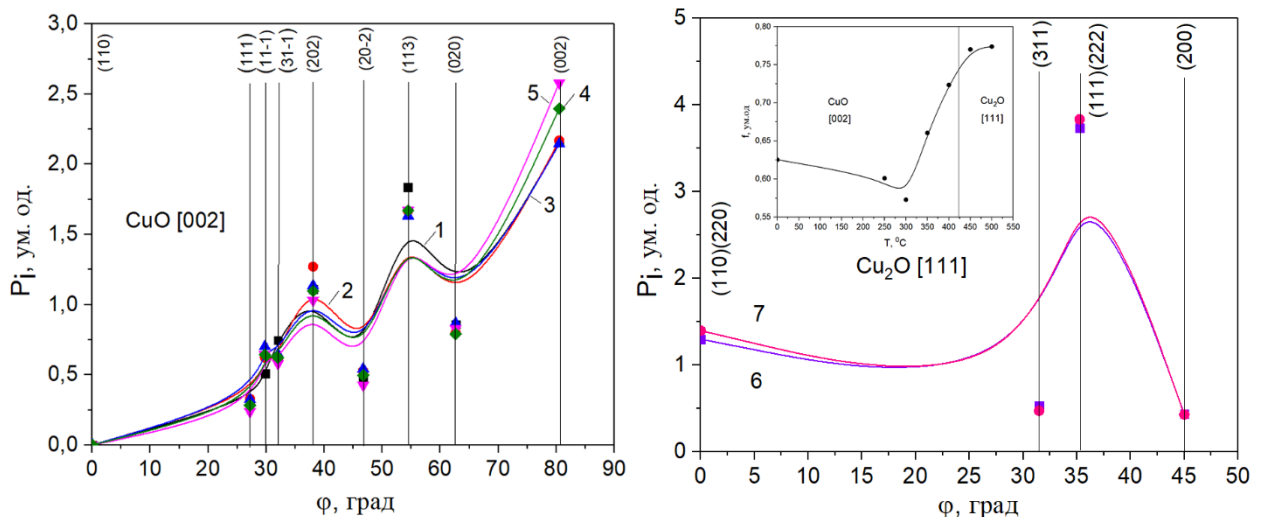


Рисунок 3.2. - Залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок CuO та Cu_2O . T_a $^\circ\text{C}$: 0 (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 (7). Залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу зразків T_a (на вставці)

Для оцінки впливу відпалу в аргоні на кристалічну ґратку плівок оксиду міді були розраховані її сталі (a , b , c , β) та об'єм елементарної комірки (V), розмір ОКР (L) та рівень мікродеформацій (ε) в зразках. Одержані результати наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Результати розрахунку структурних та субструктурних характеристик плівок оксидів міді

Зразок T_a , °C	a , нм	b , нм	c , нм	β , °	V_{CuO} , 10^3 нм ³	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
						(20-2)	(202)	(11-3)	(20-2)	(202)	(11-3)
CuO											
Щойно нанесений	0,47079	0,34216	0,51283	99,25	81,53	7,5	6,43		4,8		
250	0,47399	0,34233	0,51329	99,84	82,06	6,8	7,2	6,6	5,3	5,0	5,5
300	0,46866	0,34279	0,51276	99,54	81,23	7,2	6,6	7,5	5,1	5,5	4,8
350	0,46872	0,34117	0,51340	99,70	80,92	10,4	8,4	9,5	3,5	4,3	3,8
400	0,46990	0,34212	0,51354	99,69	81,37	7,1	7,2	7,1	5,1	5,0	5,1
JCPDS 48- 1548	0,46880	0,34230	0,51320	99,51	81,22						
Cu ₂ O											
						(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
450	0,42724	-	-		77,99	7,4	7,5	8,1	4,9	4,8	4,4
500	0,42741	-	-		78,08	6,4	6,5	8,2	5,6	5,6	4,4
JCPDS 05-0667	0,42696	-	-		77,83						

Розраховані з використанням програми UnitCell сталі ґратки (a , b , c , β) матеріалу плівок, відпалених при температурах $T_a < 400$ °C, виявилися достатньо близькими до еталонних значень характерних для CuO з фазою тенориту. При цьому встановлено, що під час збільшення температури відпалу до $T_a = (250-300)$ °C величина цих сталих збільшується, однак при подальшому зростанні T_a спостерігається різке зменшення цих величин. Це свідчить про початок структурної перебудови кристалічної ґратки матеріалу при даних температурах.

Важливо, що при цьому при $T_a = 300$ °С кут елементарної комірки сполуки стає за величиною найбільш близьким до табличного значення. Слід відзначити, що при цій же температурі нами спостерігався початок покращення якості текстури матеріалу. При подальшому збільшенні температури T_a вище 350 °С сталі a , b , c знову починають зростати. Аналогічним чином при зміні температури відпалу веде себе об'єм елементарної комірки оксиду.

Після підвищення температури відпалу до (450-500) °С значення сталої ґратки матеріалу та об'єму елементарної комірки (a , V) значно змінюються і стають близькими ($a = 0.42724-0.42741$ нм, $V = 77.99-78.08$ нм³) до еталонних даних Cu_2O (картка № 00–05–0667, $a = 0.42696$ нм, $V = 77.83$ нм³) з фазою куприту. Подальше підвищення температури відпалу при цьому веде до збільшення даних параметрів.

Як вже вказувалося, розрахунок параметрів субструктури плівок CuO проводився нами в напрямках [20-2] [202], [11-3] кристалічної ґратки моноклінної фази (за відбиваннями від кристалографічних площин (20-2) (202) та (11-3)). Після зміни структури плівок на кубічну фазу Cu_2O зі збільшенням температури відпалу параметри її субструктури розраховували у напрямках [111], [200], [220] кристалічної ґратки (за відбиваннями від площин (111), (200) та (220)). Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікродеформацій плівок відразу після осадження та в процесі відпалу наведені в таблиці 3.1.

Як видно з таблиці, досліджені плівки містили області ОКР, що за розміром не перевищували $L = (6,2-7,5)$ нм. До температури відпалу 300 °С цей розмір залишається практично незмінним, однак при збільшенні T_a ще на 50 градусів від починає суттєво зростати у всіх кристалографічних напрямках сягаючи $L = (8,4-10,4)$ нм. При цьому збільшення розмірів у різних кристалографічних напрямках відбувається нерівномірно, найбільше L зростає у напрямі (20-2) сягаючи значень 10,4 нм. За температури $T_a = 400$ °С відбувається різке зниження розмірів ОКР до (7,1-7,2) нм, що свідчить про початок процесу утворення в плівках нової

фази. Однак дифрактометрично це ще не фіксується, що пов'язано з низькою чутливістю метода.

Для досліджених тонких шарів характерним був достатньо низький рівень мікродеформацій $\varepsilon = (4,8-5,8) \cdot 10^{-3}$, який слабо знижується до температури відпалу $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подальше збільшення цієї температури до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводить до різкого зменшення рівня мікродеформацій до $(3,5-4,3) \cdot 10^{-3}$. Ситуація принципово змінюється при $T_a = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли рівень мікродеформацій зростає до $\varepsilon = (5,0-5,1) \cdot 10^{-3}$.

При температурі відпалу $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, як показано дифрактометрично, відбувається зміна кристалографічної фази в матеріалі з CuO до Cu_2O . При цьому спостерігається слабкий ріст розмірів ОКР в плівках до $(7,4-8,1)$ нм, в той час як рівень мікродеформацій дещо знижуються. Подальше збільшення температури відпалу веде до збільшення розмірів ОКР перш за всього в напрямі $[220]$, в той час як в інших напрямках цей розмір дещо навіть зменшується. Тобто ріст субструктурних елементів йде вибірково, що і обумовлює виникнення у шарах текстури росту. Цей процес супроводжується зростанням рівня мікродеформацій перш за все у напрямках $[111]$ та $[200]$.

Результати визначення хімічного складу відпалених плівок оксиду міді наведені на рис. 3.3.

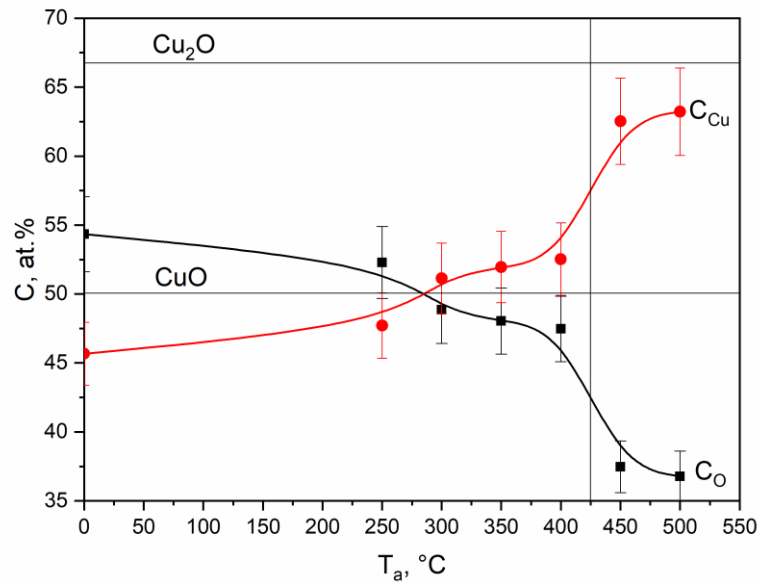


Рисунок 3.3 – Залежність хімічного складу плівок Cu_xO від температури відпалу

Встановлено, що вихідні плівки містили 54.34 ат.% кисню та 45.66 ат.% міді, тобто були збагачені киснем порівняно зі стехіометричним складом матеріалу ($\gamma = C_{Cu}/C_O = 0,84$). Відпал тонких шарів приводив до стрімкого зменшення в них концентрації кисню та відповідно збільшенню концентрації міді. Вже при $T_a = 300$ °C вони містили більше міді (51,14 ат.%) ніж кисню (48,86 ат.%), а відношення цих концентрацій складало $\gamma = 1,05$. Саме ці плівки були найбільш близькі за складом до стехіометричного матеріалу. Подальше збільшення температури відпалів приводило до слабого збільшення концентрації міді у шарах ($C_{Cu} = 52,53$ ат. %, $C_O = 47,47$ ат. %, $\gamma = 1,11$ при $T_a = 400$ °C). Ситуація принципово змінювалася при температурі відпалу $T_a > 400$ °C. Такі плівки ставали суттєво збагаченими міддю ($C_{Cu} = 37,48- 36,78$ ат.%), що підтверджує дані рентгенівського аналізу про фазовий перехід $CuO \rightarrow Cu_2O$. При цьому збільшення температури відпалу вело до покращення стехіометрії плівок ($\gamma = 1,72$ при $T_a = 500$ °C). Однак такі шари були збіднені киснем відносно стехіометричного складу матеріалу, що, очевидно, свідчить про вміст в них крім Cu_2O малої кількості фази CuO .

Дослідження раманівських спектрів плівок проводилось нами при кімнатній температурі в діапазоні частот (100-700) см^{-1} . Відповідні залежності представлені на рис. 3.4. Як видно з рисунку, на спектрі від невідпаленого зразка присутній інтенсивний пік при частоті 298 см^{-1} та більш слабкі піки при частотах 347 см^{-1} та 620 см^{-1} , які відповідають фононним модам A_{1g} , B_{1g} і B_{2g} кристалічної структури моноклінного CuO , відповідно. Ці частоти добре корелюють з наведеними в літературі, так у роботах [164] автори спостерігали піки з частотами (296-298), (346-350), 621-636 см^{-1} що належали оксиду міді.

Під час відпалів плівок до температури $T_a \leq 400$ $^{\circ}\text{C}$ вигляд раманівських спектрів суттєво не змінювався. Встановлено, що при цьому найбільш інтенсивний пік обумовлений фононною модою A_{1g} монотонно зменшував свою півширину порівняно з невідпаленими шаром ($\text{FWHM} = 16,6$ см^{-1}) до температури $T_a = 350$ $^{\circ}\text{C}$ ($\text{FWHM} = 13,5$ см^{-1}), після цього ця напівширина дещо збільшувалася ($\text{FWHM} = 15,0$ см^{-1}).

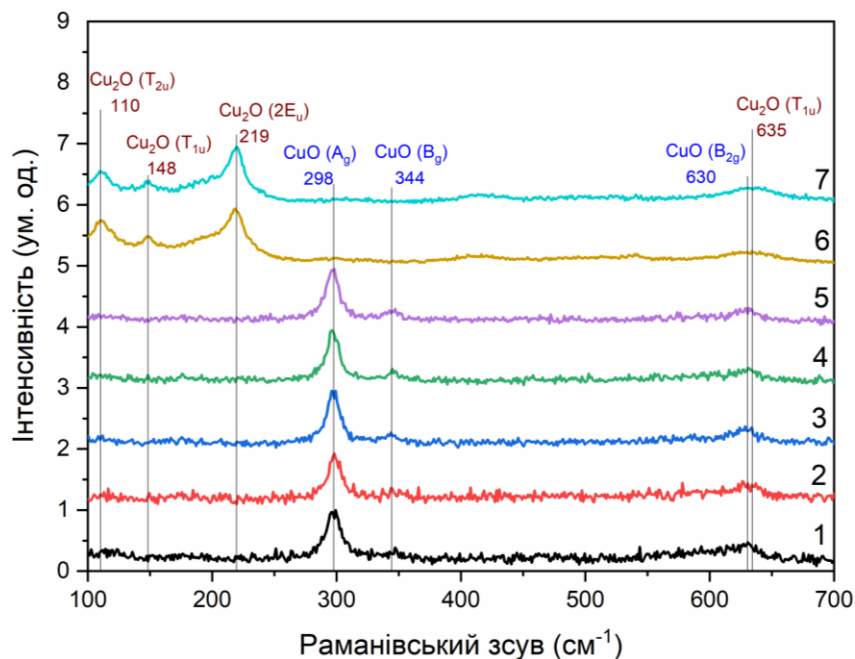


Рисунок 3.4. – Раманівські спектри від шарів CuO нанесених при різних температурах підкладки, $^{\circ}\text{C}$: невідпалений зразок (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 700 (7).

Одночасно відпал вів до зміщення положення цього піку відносно початкового положення (298 см^{-1}) спочатку в сторону збільшення частоти (299 см^{-1}) а при подальшому рості цієї температури в сторону її зменшення (297 см^{-1}). Відомо, що інтенсивність раманівських піків та їх півширина залежать від розміру зерна та якості структури шарів. Тому при підвищенні температури відпалів структурна якість плівок покращувалась до $T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ а потім дещо погіршувалася, що свідчить про початок процесів перебудови кристалічної ґратки. Зсув піків за частотою у різних зразках вказує на зміну рівня мікронапружень у матеріалі, що відповідає результатам рентгеноструктурних досліджень.

При підвищенні температури відпалу до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ піки з частотами ($297\text{-}299$) см^{-1} , ($344\text{-}347$) см^{-1} та ($620\text{-}628$) см^{-1} у раманівських спектрах зникають, а замість них утворюються нові при інших частотах. Згідно з теоретичним аналізом спектр раманівського розсіювання ідеального кристалу Cu_2O повинен містити один фононних пік, що відповідає тричі виродженій T_{2g} симетрії (the threefold-degenerate T_{2g} mode). Однак типовий спектр раманівського розсіювання закису міді набагато багатший та містить декілька сигналів, які були віднесені до різних процесів однофононного розсіювання, крім фону пов'язаного з двофононним розсіюванням. Це пов'язано з тим, що коливальні моди, які були заборонені в ідеальному кристалі можуть стати раманівськими через зниження його симетрії, спричиненого присутністю великої кількості точкових дефектів [165].

Нами були ідентифіковані чотири раманівські активні фононні моди, їх частоти становили ($110\text{-}111$) см^{-1} , ($149\text{-}150$) см^{-1} , ($216\text{-}218$) см^{-1} та ($628\text{-}633$) см^{-1} відповідно. Найбільш інтенсивний пік при частоті ($216\text{-}218$) см^{-1} є характерним для фази Cu_2O [166]. Велика інтенсивність піку свідчить про високовпорядковану кристалічну структуру плівки. Це одна із заборонених раманівських мод фази Cu_2O , яка стає активною через порушення правил відбору. Вона виникає через дозволене раманівське розсіювання $2\Gamma_{12}^-$ -моди Cu_2O другого порядку. Наряду з інтенсивним піком при частоті ($216\text{-}218$) см^{-1} ,

піки (110-111) cm^{-1} , (149-150) cm^{-1} , (628-633) cm^{-1} відображають існування в об'ємі матеріалу міді зі ступенем окислення Cu^+ [42]. Пік з частотою (110-111) cm^{-1} повинен був бути неактивним, але стає активним через велику кількість дефектів у ґратці, можливо, через кисневі вакансії, тоді як пік близько 148 cm^{-1} виникає через раманівське розсіювання на фонах симетрії F_{1u} . Широкий пік близько (628-633) cm^{-1} неможливо віднести до певної фази, оскільки як фаза CuO , так і Cu_2O мають спектральні особливості при цьому хвильовому числі.

На рис. 3.5 наведено спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ плівок CuO , відпалених за різних температур. Видно що щойно осаджена плівка має найнижчий коефіцієнт відбиття. Коли температура відпалу підвищується, цей коефіцієнт також зростає. Збільшення коефіцієнта відбиття стає особливо помітним при температурах $T_a \geq 450$ $^\circ\text{C}$. Подібний ефект на нашу думку може бути викликаний зменшенням шорсткості поверхні плівки.

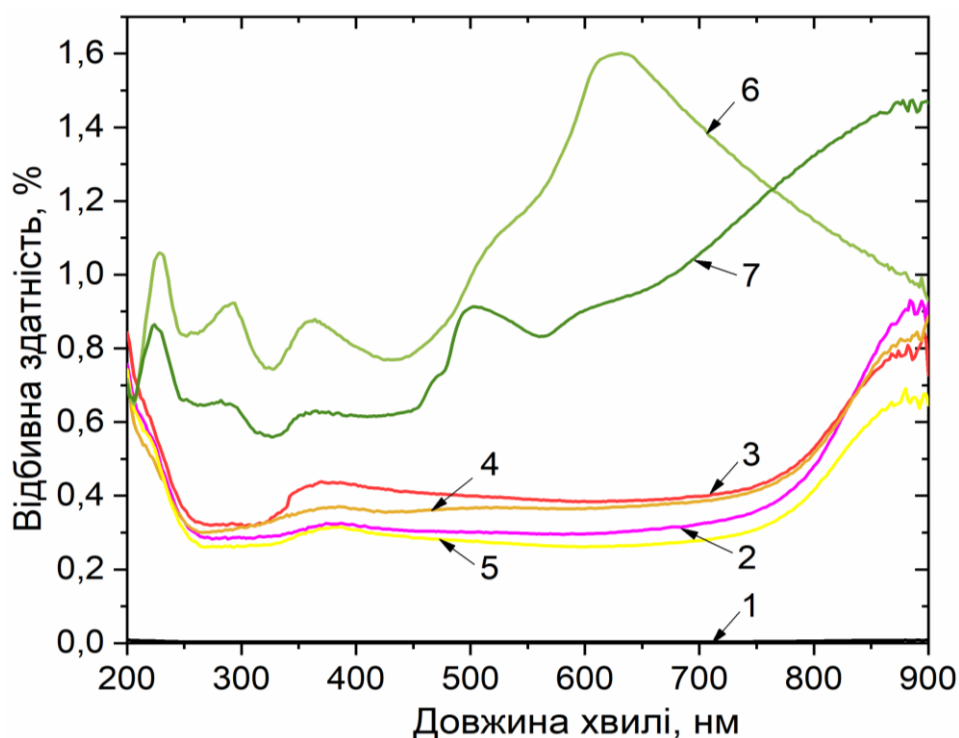


Рисунок 3.5. – Спектри відбиття $R(\lambda)$ (а) щойно нанесеної (1) та відпалених плівок оксиду міді за температури $T_a, ^\circ\text{C}$: 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 (7)

Цей висновок підтверджується спостереженням інтерференційної картини для спектрів $R(\lambda)$ зразків відпалених при температурі (450–500) °С. З урахуванням положення інтерференційних максимумів і мінімумів у спектрі, може бути точно визначена товщина плівки. Вона виявилася рівною $d = 0,443$ мкм.

На рис. 3.6 а (крива 1) наведено спектральну залежність коефіцієнта поглинання щойно отриманих наноструктурованих плівок оксиду міді. З рисунка видно, що край поглинання плівки починається приблизно з 1,40 еВ. Беручи до уваги особливості енергетичної структури цього матеріалу [167], можна зробити висновок, що поглинання в довгохвильовій області спектра матеріалу очевидно обумовлене непрямыми дозволеними оптичними переходами. Саме для них енергія близька до 1,4 еВ.

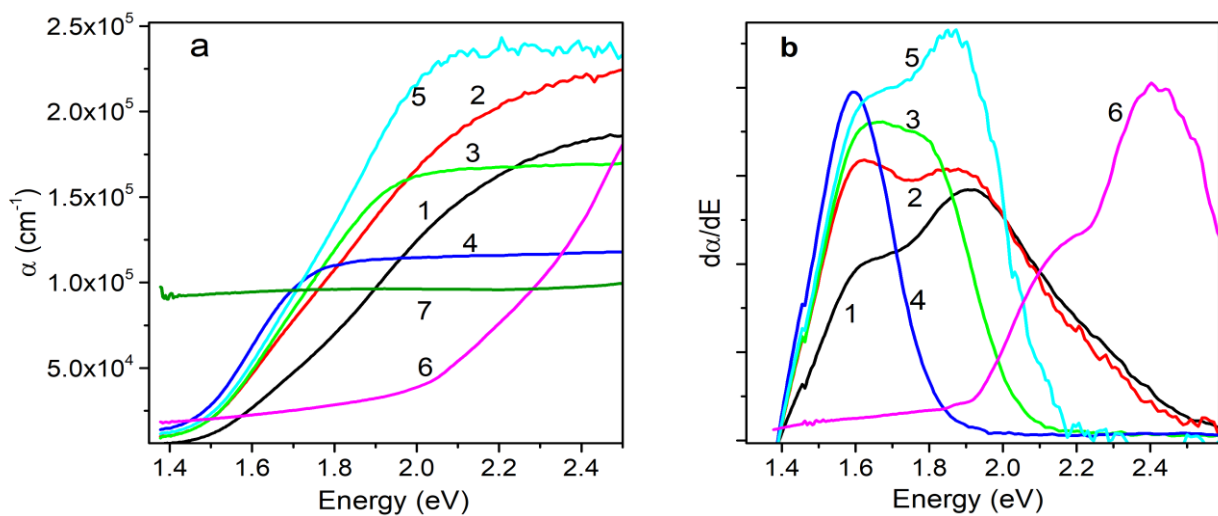


Рис. 3.6. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання (а) та його першої похідної (б) для плівок Cu_xO , щойно нанесених та відпалених при температурах (криві 1-7), $T_a = 0, 250, 300, 350, 400, 450$ та 500 °С відповідно.

У короткохвильовій області спектра ($> 1,5$ еВ) крутизна краю поглинання значно зростає, що вказує на наявність поглинання за рахунок інших, а саме прямих оптичних переходів. Як відомо [168], значення E_g для прямих оптичних переходів для CuO становить 1,91 еВ.

У цій роботі ми використовували метод Таука для визначення енергій ЗЗ оксиду [168]. У цьому випадку спектральну залежність перебудували в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$, $(\alpha h\nu)^{2/3} - h\nu$, а також $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, а лінійну ділянку графіків екстраполювали на енергетичну вісь. Значення ЗЗ матеріалу, отримані методом Таука, представлені в таблиці 3.3.

В результаті дослідження оптичних характеристик плівок оксиду міді встановлено, що підвищення температури відпалу призводить до зменшення інтенсивності поглинання світла. Таким чином, відпал плівок Cu_xO покращує їх кристалічну та оптичну якість. Слід зазначити, що найкращу оптичну якість мають плівки, відпалені при температурі 350 °С. Подальше підвищення температури відпалу до 450 °С викликає утворення фази Cu_2O , яка стає визначальною. Про це свідчить і зміна ширини ЗЗ матеріала. Значення $E_g = 1,46$ - $1,63$ еВ є характерними для фази CuO .

Таблиця 3.2 - Значення ширини ЗЗ плівок Cu_xO , відпалених при різних температурах

Тип зонно-зонних переходів / T_a	T_a , °С					
	Невідпалений	250	300	350	400	450
Матеріал	CuO					Cu ₂ O
Непряма ЗЗ, E_g , еВ	1,63	1,50	1,50	1,46	1,51	2,17
Пряма ЗЗ зона, E_g , еВ	1,81	1,75	1,67	1,55	1,74	2,41

У той же час значення ширини ЗЗ матеріала $E_g = 2,17$ еВ і 2,41 еВ відповідають прямим забороненим і прямим дозволеним переходам в сполуці Cu_2O [168]. Слід зазначити, що результати отримані в процесі вимірювання спектрів поглинання досліджуваних плівок Cu_xO добре узгоджуються з результатами структурних досліджень. Зокрема, дані рентгеноструктурного та раманівського досліджень, теж свідчать про фазовий перехід від фази CuO у Cu_2O при температурі відпалу трохи вище 400 °С.

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

У цьому підрозділі наведені результати вивчення структурних характеристик наночастинок NiO, одержаних золь-гель методом, та плівок надрукованих з використанням чорнил створених на основі їх суспензії. Оскільки наночастинки і плівки містили залишкові органічні домішки досліджувався вплив відпалів на їх структурно-фазовий склад. Для цього зразки відпалювалися в атмосфері протягом години при температурі $T_a = 300, 350, 400, 450, 500, 550$ °C.

На рис. 3.7 наведені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок NiO, відпалених при різній температурі, та розподіл елементів за поверхнею відпаленого при 400 °C зразка. Як свідчать проведені дослідження, плівки були наноструктурованими, вони містили атоми нікелю та кисню, при цьому розподіл цих елементів за площею шарів був рівномірним (рис.3.7 (г)).

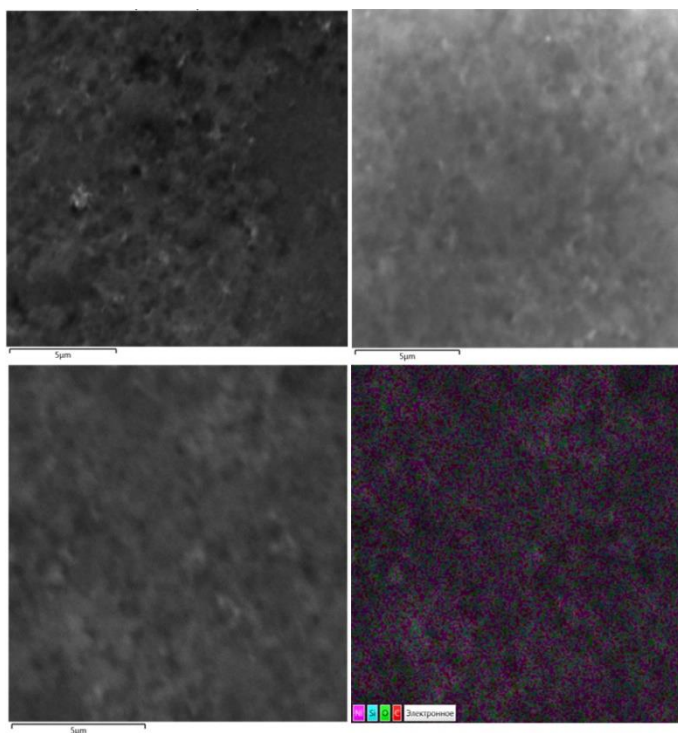


Рисунок 3.7 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок NiO відпалених при різній температурі T_a , °C: 300 (а), 350 (б), 400 (в) та розподіл елементів за поверхнею зразка відпаленого при 400 °C (г)

Крім основних складових матеріалу - нікелю і кисню, методом EDAX в плівках також фіксується вуглець. У ряді випадків, оскільки нанесені шари були тонкими, на спектрах спостерігаються піки від елементів Ca, Na, Si, що належать скляній підкладці (рис. 3.8). 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.

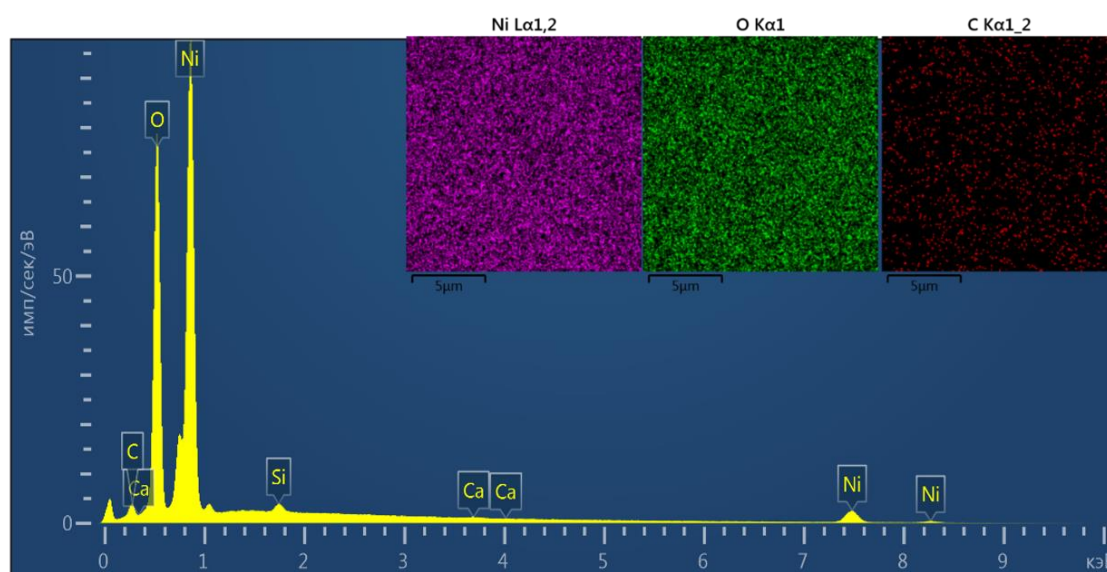


Рисунок 3.8 – Хімічний склад плівки NiO, відпаленої при температурі T_a , °C: 300 (а). На вставці карти розподілу елементів Ni (а), O (б), C (с) за поверхнею зразка

Результати визначення хімічного складу плівок в залежності від температури відпалу наведені на рис. 3.9. Встановлено, що при збільшенні температури відпалу концентрація кисню в плівках стрімко зростає з $C_O = 52,28$ ат.% ($T_a = 300$ °C) до $C_O = 72,67$ ат.% ($T_a = 400$ °C), однак при $T_a = 450$ °C, вони вже містять деякий надлишок нікелю ($C_O = 49,33$). При подальшому збільшенні температури відпалу ($T_a > 450$ °C) стехіометрія матеріалу знову зміщується у сторону надлишку кисню і склад плівок практично стабілізується на рівні ($\gamma_1 = C_O/C_{Ni} = (1,32-1,29)$, $\gamma_2 = C_{Ni}/C_O = (0,76-0,78)$).

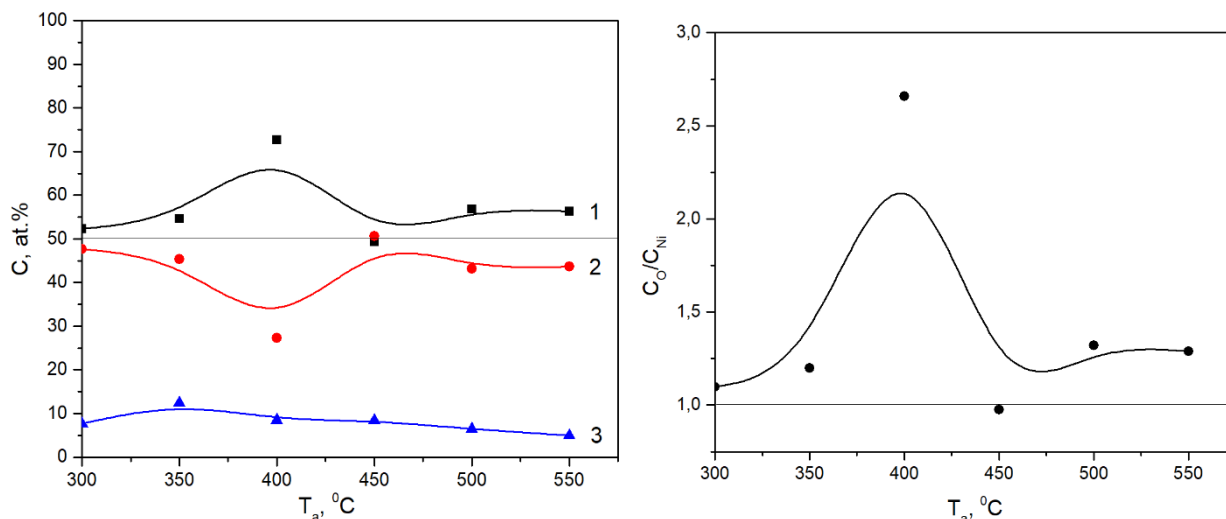


Рисунок 3.9 – Залежність хімічного складу плівок NiO від температури відпалу: атомні концентрації C_O (1), C_{Ni} (2), C_C (3) (а), відношення C_O/C_{Ni} (б)

Склад найближчий до стехіометрії має зразок відпалений при $T_a = 450$ °C ($\gamma = C_O/C_{Ni} = 0,97$). Таким чином, в плівках, за виключенням зразка відпаленого при 450 °C, спостерігався суттєвий надлишок кисню над нікелем. Згідно з літературними даними [169] це приводить до виникнення в матеріалі вакансій за підґраткою Ni.

Оскільки для виготовлення наших плівок використано гідроксид нікелю скоріше за все шари відпалені при низьких температурах містили деяку кількість $Ni(OH)_2$, яка, однак, була меншою чутливості рентгенівського методу (<3-5% за масою [170]). Однак це впливало на їх хімічний склад.

Слід відзначити, що всі вивчені плівки містили вуглець, який утворився в результаті розкладання органіки використаної при синтезі наночастинок та тієї, що входила у склад чорнил. При збільшенні температури відпалу концентрація вуглецю у тонких шарах зменшувалася. Так якщо в плівках відпалених при 350 °C його вміст складав $C_C = 12,46$ ат.%, то після відпалу за температури 550 °C тільки 4,98 ат.%. Однак результати дослідження свідчать, що нам не вдалося повністю випалити весь вуглець, який попав у плівки з органіки, тому час їх відпалу в майбутніх роботах потрібно збільшувати.

Слід відзначити, що при відпалюванні адгезія плівок до скляної підкладки різко погіршувалася, що, очевидно, пов'язано з виникненням великих термічних деформацій у системі оскільки коефіцієнти лінійного розширення матеріалів суттєво різняться ($\alpha_{\text{скло}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{NiO}} = 13,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) [171]. Таким чином, нанесення плівок з хорошою адгезією потребує вибору відповідної до оксиду за лінійним коефіцієнтом підкладки.

На рис. 3.10 представлені дифрактограми від наночастинок і плівок NiO, відпалених при різних температурах. На дифрактограмах від досліджених зразків спостерігалися відбиття на кутах $(37,05\text{-}37,35)^\circ$, $(42,8\text{-}43,4)^\circ$, $(62,45\text{-}63,1)^\circ$, $(75,1\text{-}75,45)^\circ$, $(78,9\text{-}79,55)^\circ$, 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.

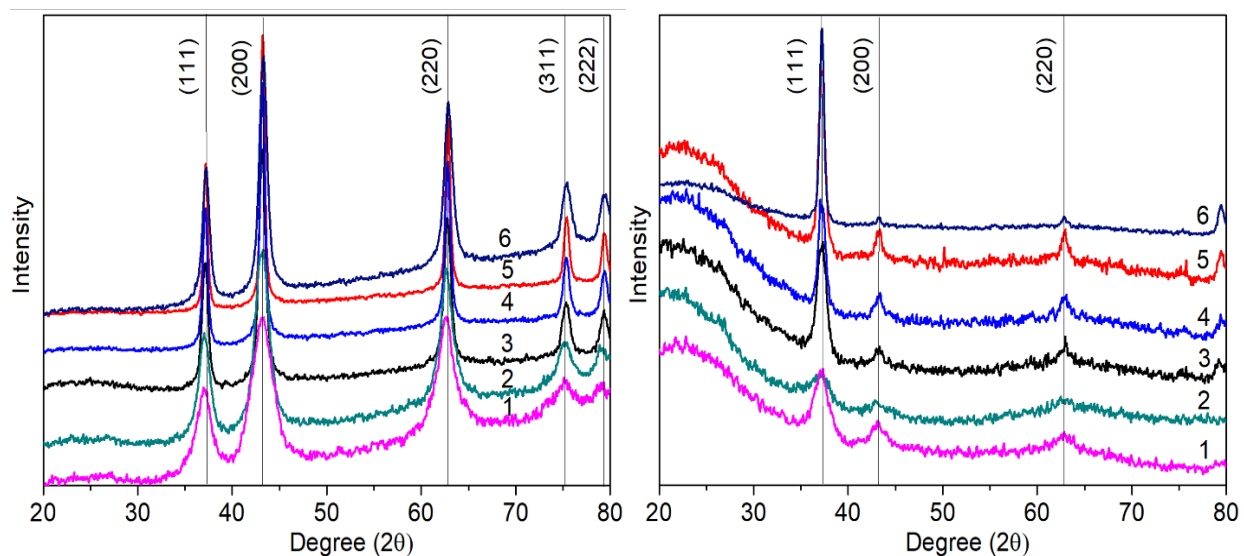


Рисунок 3.10 – Дифрактограми від наночастинок (а) та плівок (б) NiO відпалених при різній температурі T_a , $^\circ\text{C}$: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6)

Розрахунки полюсної густини $P_{(hkl)}$ за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках NiO слабо виражену текстуру росту [111] (рис. 3.11 а). Подальший розрахунок орієнтаційного фактору дозволив встановити вплив відпалів на якість текстури. Відповідні залежності орієнтаційного фактору від температури відпалу зразків T_a наведені на рис. 3.11 б.

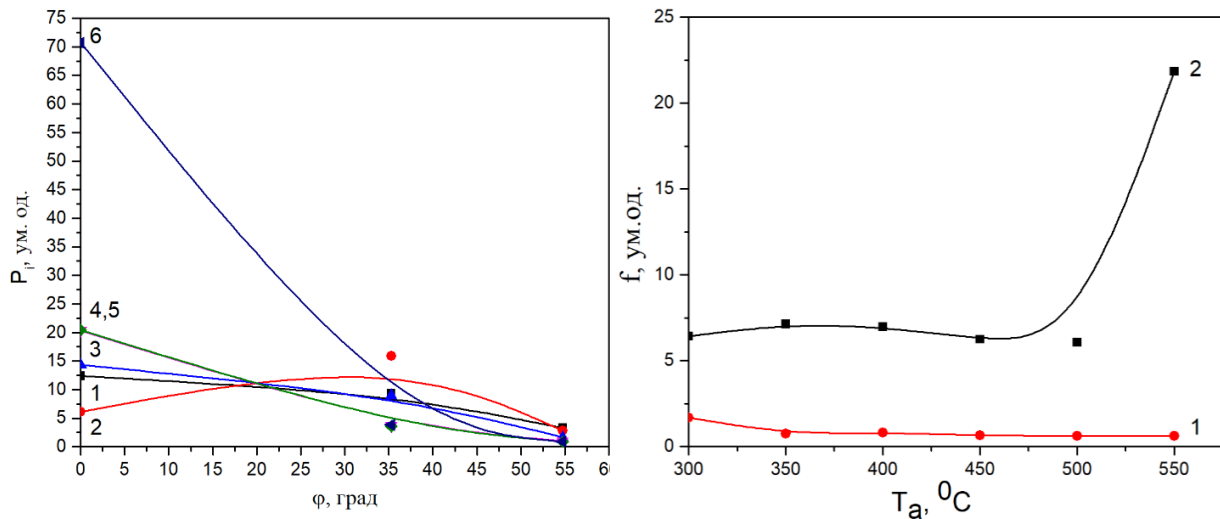


Рисунок 3.11 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини плівок NiO T_a , °C: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6) (а) та залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу наночастинок (1) та плівок (2)

Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є низькою та майже не покращується при збільшенні їх температури відпалу. Однак у плівці відпаленій при температурі $T_a = 550$ °C якість текстури суттєво покращується, хоча нічого подібного при відпалі наночастинок не спостерігається. На нашу думку, подібне явище обумовлено процесами рекристалізації у дослідженому шарі, що відбуваються при цих критичних температурах.

На рис. 3.12 та в таблиці 3.3 наведені результати визначення періоду ґратки наночастинок та плівок NiO методом Нельсона – Рілі. 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.

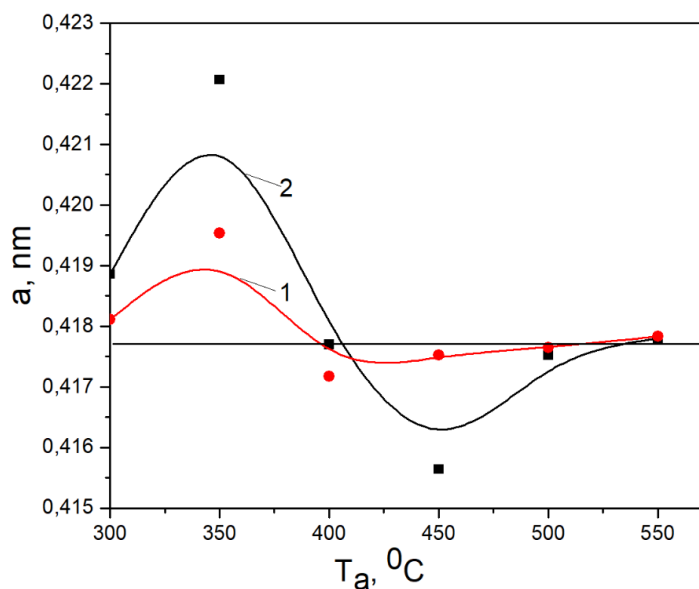


Рисунок 3.12 – Залежність сталої ґратки a наночастинок (1) та плівок NiO (2), визначеної за методом Нельсона – Рілі, від температури відпалу.

Горизонтальна лінія – довідникові дані [172].

При цьому після стабілізації за температури $T_a = (400-450)$ °C період ґратки матеріалу для всіх зразків у подальшому монотонно зростає під час збільшення температури відпалу. Найбільш близький до стехіометричного період ґратки мали наночастинок відпалені при температурі $T_a = 500$ °C, та плівки відпалені при температурі $T_a = 550$ °C.

Нами також визначався об'єм елементарної комірки оксиду нікелю (таблиця 3.3). Виявилось, що для наночастинок він змінюється від $72,60 \cdot 10^{-3}$ до $73,84 \cdot 10^{-3}$ нм³ в той час як для плівок в більш широкому інтервалі $71,80 \cdot 10^{-3}$ - $75,19 \cdot 10^{-3}$ нм³. Тенденції зміни об'єму елементарної комірки зі зміною температури відпалу були аналогічними залежності $a - T_a$.

Таблиця 3.3 – Структурні і субструктурні характеристики наночастинок та плівок NiO

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

Особливості субструктури наночастинок та плівок NiO на наш час досліджені слабо, однак вони можуть суттєво впливати на функціональні характеристики приладів створених на основі таких зразків. Відомо, що дислокації, які утворюють малокутові границі областей когерентного розсіювання (ОКР) та приводять до виникнення мікродеформації у наночастинках і плівках, можуть виступати як пастки чи глибокі рекомбінаційні центри для носіїв заряду, визначаючи електрофізичні характеристики матеріалу, зокрема час життя зарядносіїв [173].

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

Для визначення розміру ОКР та рівня мікродеформацій в зразках нами вибрано рентгенівський метод. Відомо, що у фізичне уширення рентгенівських ліній, крім інструментальних ефектів, свій внесок вносять малі розміри ОКР (L), присутність мікродеформацій ($\varepsilon = \Delta d/d$) та такі структурні недосконалості кристалічної ґратки, як дефекти пакування. Звичайно у відомих дослідженнях вважається, що фізичне уширення дифракційних піків обумовлене або тільки дисперсністю ОКР або присутністю мікродеформацій, тоді для визначення L та ε використовується співвідношення Дебая-Шерера. Для розділення цих ефектів звичайно використовують класичний метод апроксимації Вілліамсона-Холла (рис.3.13) та ще більш точний метод, що базується на поданні рентгенівської лінії потрійною згортокою функцій [174]. Для визначення субструктурних характеристик наночастинок та плівок NiO нами були використані обидва ці методи. У цьому випадку для розрахунку L , ε були взяті відбиття від кристалографічних площин (111) та (222). Оскільки для плівок відпалених при низьких температурах відбиття від кристалографічних площин (222) не спостерігалися і метод Вілліамсона-Холла використати було неможливо, розрахунок характеристик субструктури зразків проведено також за допомогою співвідношень Дебая-Шерера. Для визначення форми ОКР розрахунок цих величин проведено за відбиваннями (111), (200) та (220).

Результати розрахунків L і ε в наночастинок та плівках NiO з використанням різних методів систематизовані у таблиці 3.4, та на рис. 3.14.

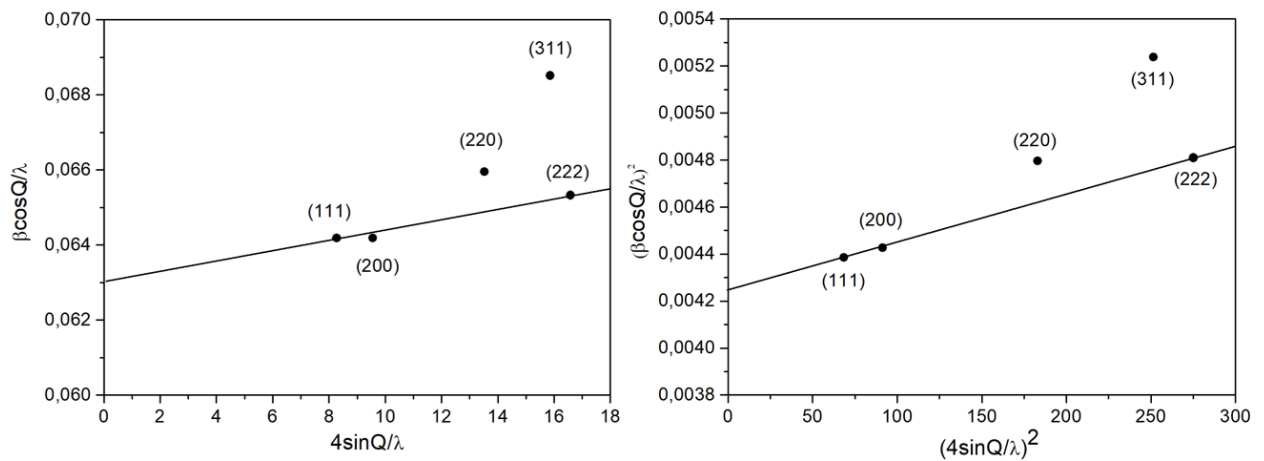


Рисунок 3.13 – Графіки Хола побудовані за дифрактограмою від наночастинок, відпалених при $T_a = 500$ °C. Апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б)

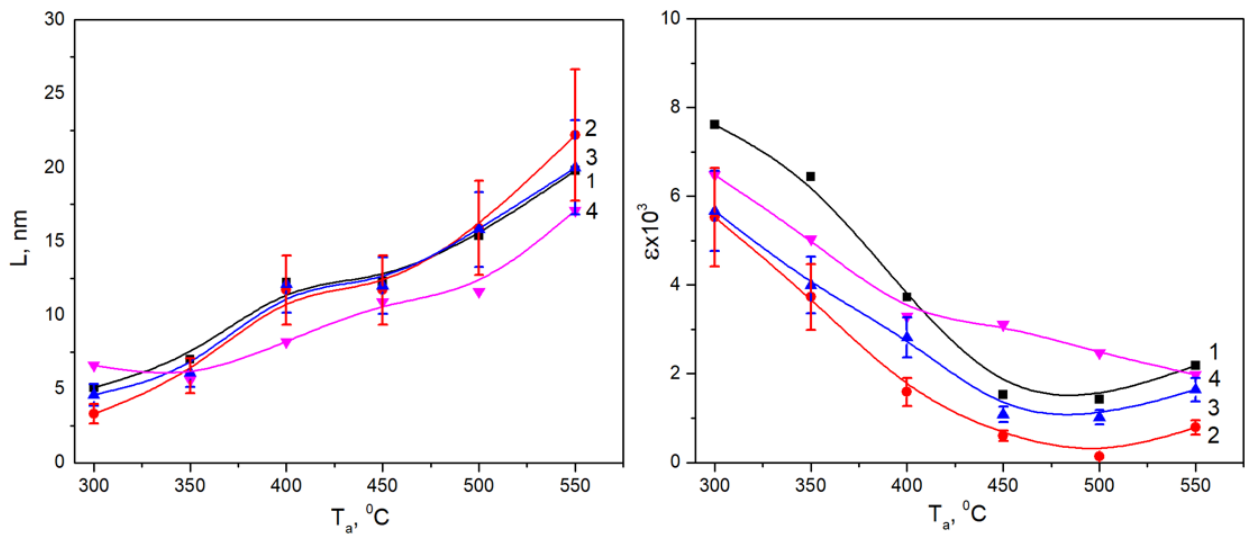


Рисунок 3.14 – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР L (а) і рівень мікрдеформацій ϵ (б) наночастинок NiO відпалених при різній температурі T_a , °C: 300 (1), 350 (2), 400 (3), 450 (4), 500 (5) 550 (6) (а)

Таблиця 3.4 – Субструктурні особливості плівок NiO, отримані з використанням різних апроксимацій форми рентгенівської лінії

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

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 лежать між значеннями знайденими методом Гауса та Коші.

Оскільки, згідно з [175], точність визначення розмірів ОКР та рівня мікродеформацій в матеріалі методом потрійної згортки є набагато кращою (не гіршою ніж (11-16)% в залежності від умов знімання рентгенограм) ніж методом Холла (20-25%) і тим паче знайдених з використанням співвідношень Дебая-Шерера, в подальшому будуть обговорюватися саме ці результати.

В результаті досліджень було встановлено (таблиця 3.4), що при збільшені температури відпалу розмір ОКР у напрямі перпендикулярному площинам (111) в наночастинках NiO монотонно зростає від $L \sim 4,6$ нм до $L \sim 20,0$ нм. При цьому рівень мікродеформацій у напрямі [111] зменшується від $\varepsilon \sim 6,67 \cdot 10^{-3}$ (300 °C) до $\varepsilon \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$ (500 °C). При подальшому збільшені температури відпалу до 550 °C рівень мікродеформацій у наночастинках дещо зростає до $1,64 \cdot 10^{-3}$ (500 °C). Подібна тенденція фіксується для параметрів субструктури визначених всіма трьома методами (Гауса, Коші та потрійної згортки).

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

За визначеними значеннями мікродеформацій, з використанням добре відомого виразу $\sigma = E\varepsilon$, нами був розрахований рівень мікронапружень у досліджених зразках (таблиця 3.5). При цьому було взяті значення модуля Юнга ($E = 2,83 \cdot 10^8$ Па), отримані в результаті розрахунку через константи пружної жорсткості. Показано, що у наночастинках NiO значення мікронапружень

змінювалися в інтервалі $\sigma = (0,29-1,89)$ МПа, в той час як у плівках в інтервалі $\sigma = (0,49-1,22)$ МПа.

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

Результати розрахунків концентрації дислокацій на межах ОКР, в їх об'ємі та повної, проведені з використанням виразів наведених у методиці, представлені у таблиці 3.5. 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 дислокацій, особливо відпалені при низьких температурах. Розрахунки свідчать, що вони в основному зосереджені на межах ОКР, об'єм частинок та плівок практично вільний від дислокацій.

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

Розрахунки повної концентрації дислокації в зразках за співвідношенням (2.9) дають результати проміжні між даними отриманими з використанням виразів (2.7) і (2.8), але загальна тенденція зменшення кількості ρ при збільшенні T_a при цьому зберігається.

Таблиця 3.5 – Субструктурні характеристики та концентрація дислокацій в наночастинках та плівках NiO. Величини L і ε отримані з використанням методу потрійної згортки

T_w , °C	L , нм	$\varepsilon 10^3$	$\sigma 10^{-6}$, Па	$\rho_L 10^{-16}$, ліній/м ⁻² співвідн. (2.7)	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-16}$, ліній/м ⁻² співвідн. (2.8)	$(\rho_L + \rho_\varepsilon) \cdot 10^{-16}$, ліній/м ⁻²	$\rho_{\varepsilon L 2} 10^{-16}$, ліній/м ⁻² співвідн. (2.9)
Наночастинки							
300	4,6	6,27	1,89	14,20	1,22	15,41	5,21
350	6,1	4,00	1,13	8,06	0,44	8,50	2,35
400	12,1	2,82	0,80	2,05	0,22	2,27	0,84
450	12,0	1,08	0,31	2,08	0,03	2,12	0,32
500	15,8	1,02	0,29	1,20	0,03	1,23	0,23
550	20,0	1,64	0,46	0,75	0,07	0,82	0,29
Плівки							
300	-	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	-
450	9,6	4,32	1,22	3,26	0,51	3,77	1,62
500	11,3	2,03	0,57	2,35	0,11	2,46	6,45
550	18,6	1,73	0,49	0,87	0,08	0,95	3,34

3.3 Вплив термічного відпалу на морфологічні та структурні характеристики плівок ZnO, нанесених на поліімідні підкладки

У цьому розділі викладені результати вивчення структурно-фазового складу наночастинок та плівок ZnO, нанесених розпиленням чорнил на гнучкі поліімідні підкладки, та вплив відпалів при (200-400) °C протягом 10 хв і 60 хв в атмосфері навколишнього середовища на їх характеристики.

На рис. 3.15 представлені рентгенограми наночастинок ZnO (а), а також осаджених та відпалених плівок ZnO (б). Аналіз дифрактограм показав, що всі зразки містять тільки гексагональну фазу оксиду цинку. Вторинні фази рентгендифрактометрично не виявлялися. Слід зазначити, що інтенсивність ліній на дифрактограмах від наночастинок зростала, а їх півширина зменшувалася, при збільшенні часу росту в інтервалі $t_g = 30-120$ хв. Однак при $t_g = 180$ хв інтенсивність піків зменшилася, а їх півширина збільшилася. Це свідчить про те, що наночастинок спочатку ростуть і покращують свою кристалічну якість ($t_g = 30-120$ хв) і згодом зменшують свій розмір та погіршують кристалічну якість ($t_g = 180$ хв).

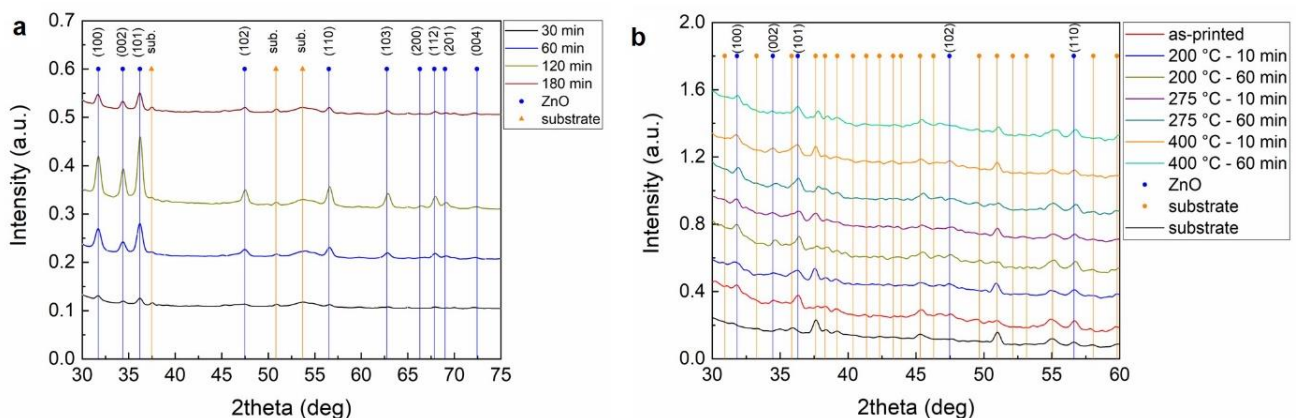


Рисунок 3.15. - Дифрактограми наночастинок ZnO в різні періоди росту (помаранчеві лінії відповідають підкладці; синя вертикальна лінія - ZnO (а); плівки ZnO під різними термічними обробками (помаранчеві вертикальні лінії - поліімідна підкладка).

Для визначення впливу умов росту наночастинок і плівок на їх властивості ми визначили наступні кількісні структурні характеристики фази ZnO: розміри ОКР (L), параметри ґратки та об'єм елементарної комірки (a , c , c/a , V_{unit}). Результати розрахунків наведені на рис. 3.16 та в таблиці 3.6.

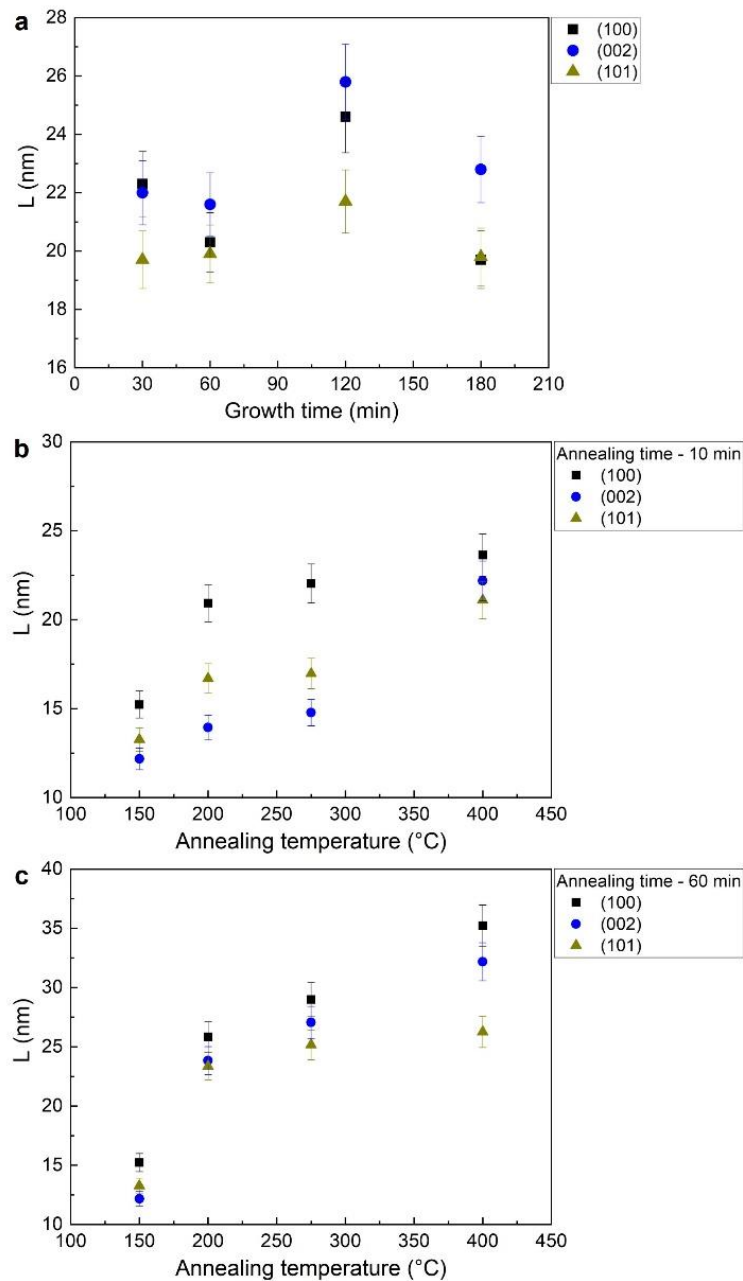


Рисунок 3.16. - Вплив часу росту наночастинок (а), тривалості та часу відпалу плівок (б, с) на розмір ОКР (L) у кристалографічних напрямках, перпендикулярних площинам (100), (002), (101). Розрахунок проводився за формулою Шерера

Як видно з рис. 3.16 а, збільшення часу росту наночастинок до 120 хв приводить до збільшення значень L з 12 нм до 16 нм у напрямі, перпендикулярному кристалографічній площині (002). Однак при подальшому збільшенні t_g до 180 хв цей розмір зменшується до $L = 13$ нм. Аналогічні тенденції спостерігаються для L у напрямках, перпендикулярних площинам (100) та (101). Підвищення температури відпалу плівок ZnO до (200-400) °C також приводить до збільшення розмірів ОКР з $L = 12$ нм до 35 нм. Аналіз даних показує, що наночастинок в першу чергу ростуть у кристалографічному напрямі (002).

Як видно з таблиці 3.7 знайдені значення a , c , c/a , V_{unit} для досліджених зразків близькі до еталонних значень, що вказує на створення матеріалу зі складом близьким до стехіометричного. Було встановлено, що період ґратки наночастинок ZnO змінюється в діапазоні $a_{ZnO} = (0,32375-0,32445)$ нм, $c_{ZnO} = (0,51716-0,52686)$ нм, $c/a_{ZnO} = (1,55971-1,6273)$. Об'єм елементарної комірки наночастинок монотонно зменшується від $V_{unit} = 0,0476$ нм³ ($t_g = 30$ хв) до $V_{unit} = 0,0474$ нм³ ($t_g = 180$ хв) наближаючись до еталонних значень.

Таблиця 3.7. - Результати розрахунку параметрів ґратки оксиду цинку.

Час росту t_g , (хв)	1 ітерація			5 ітерація			V_{unit} , нм ³
	a	c	c/a	a	c	c/a	
30	0.32464	0.52156	1.6066	0.32454	0.52186	1.6080	0.0476
60	0.32476	0.52095	1.6041	0.32472	0.52105	1.6046	0.0476
120	0.32582	0.52157	1.6008	0.32588	0.52139	1.6000	0.0478
180	0.32509	0.52199	1.6057	0.32502	0.52221	1.6067	0.0480
Температура відпалу, (°C)	Час відпалу, 10 хв						
Щойно осаджена	0.32411	0.52500	1.61980	0.32375	0.52686	1.6273	0.0478
200	0.32411	0.52500	1.61980	0.32445	0.52007	1.6029	0.0474
275	0.32399	0.51898	1.60183	0.32402	0.51886	1.6014	0.0472
400	0.32372	0.51759	1.59889	0.32381	0.51716	1.5971	0.0469
Температура відпалу, (°C)	Час відпалу, 60 хв						
Щойно осаджена	0.32411	0.52500	1.61980	0.32375	0.52686	1.6273	0.0478
200	0.32437	0.52069	1.60526	0.32432	0.52094	1.6063	0.0475
275	0.32453	0.52064	1.60427	0.32450	0.52078	1.6049	0.0475
400	0.32416	0.52048	1.60564	0.32410	0.52077	1.6068	0.0474
Довідникові данні	$a = 0.32535$ нм; $c = 0.52151$ нм; $c/a = 1.6029$; $V_{unit} = 0.0478$ нм ³ , JCPDS № 01-080-0074						

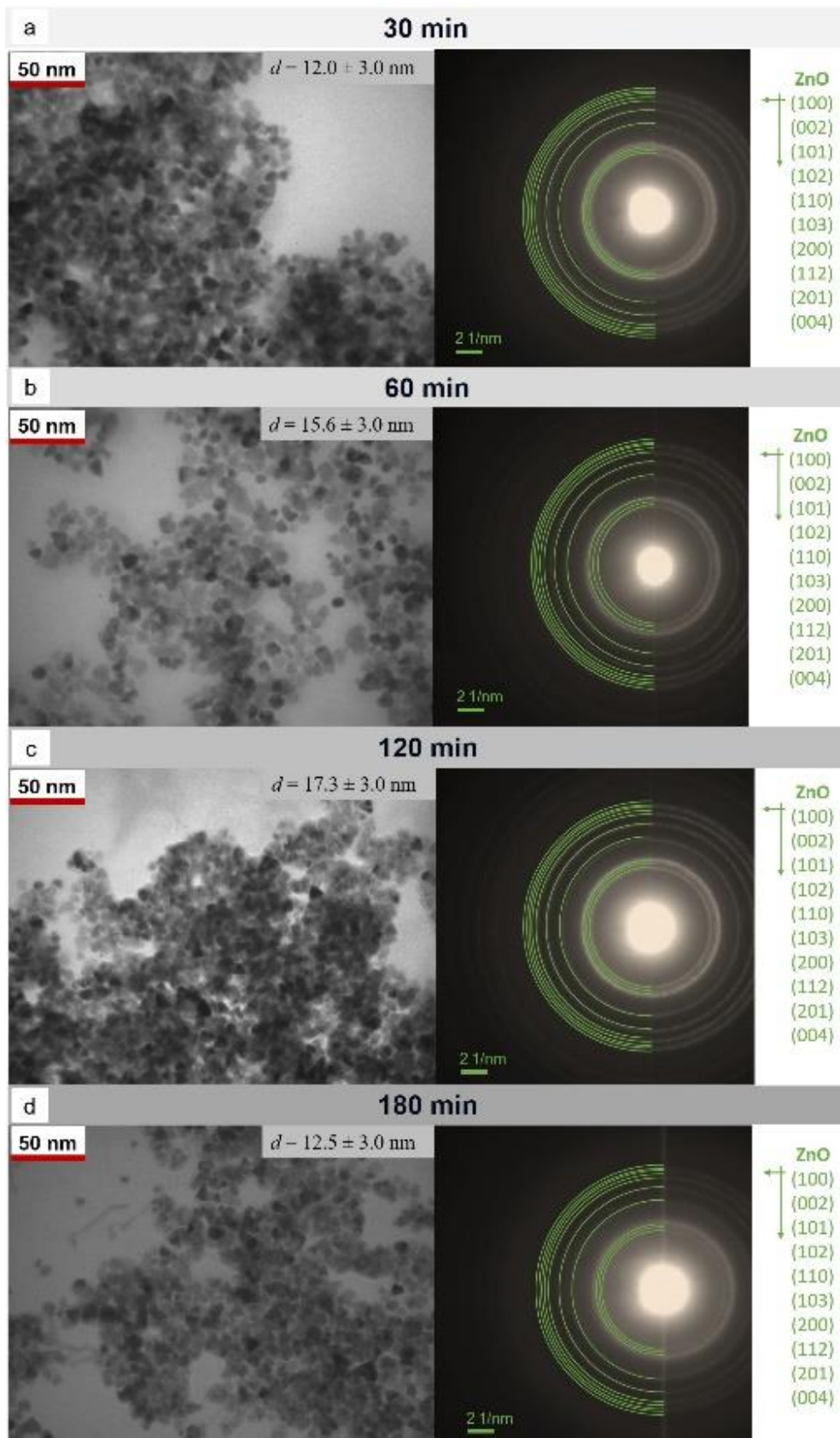


Рисунок 3.17 - ПЕМ-зображення та електронограми нанокристалів ZnO, синтезованих за різний час (а-г).

Нанорозмірний характер та однофазний склад синтезованих наночастинок ZnO підтверджуються аналізом їх електронно-мікроскопічних знімків та електронограм (рис. 3.17, а-г). Зі збільшенням часу росту кристалів їх розмір спочатку збільшується з $12,0 \pm 3,0$ нм ($t_g = 30$ хв) до $17,3 \pm 3,0$ нм ($t_g = 120$ хв), а потім дещо зменшується до $12,5 \pm 3,0$ нм ($t_g = 180$ хв). Така поведінка росту обумовлена тим, що наночастинок входять в режим дозрівання Оствальда при $t_g > 120$ хв. Форма наночастинок була близькою до квазісферичної. Незалежно від часу росту синтезовані частинки були однофазними, що підтверджує раніше наведені дані дифрактометрії. Розміри частинок, визначені методом просвічувальної електронної мікроскопії, добре корелюють із розрахованими значеннями L за формулою Шерера. Це підтверджує той факт, що вони складаються з однієї ОКР.

Морфологічні характеристики наночастинок та плівок ZnO також досліджувались за допомогою атомно-силової мікроскопії. Як видно з рис. 3.18, осаджені плівки ZnO містять нанокристали розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшується в міру збільшення температури відпалу та його часу.

Параметри, що характеризують шорсткість поверхні зразків, наведені в таблиці 3.8. Слід зазначити, що значення середнього арифметичного (середньоквадратичного) відхилення профілю поверхні від серединної лінії R_{ms} (R_a) виявилися порівняно невеликими, що вказує на те, що поверхня плівок ZnO розвинена слабо. Встановлено, що значення R_{ms} плівок збільшуються від 12,1 нм до 54,1 нм (R_a від 8,9 нм до 37,9 нм) в міру збільшення температури і часу їх відпалу. Це можна пояснити збільшенням розміру нанокристалів та випаровуванням органічного матричного матеріалу з об'єму плівки.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень (метод сканувальної мікроскопії) та хімічного складу зразків представлені на рис. 3.19 та в таблиці 3.8. Середня товщина плівок становила $1,5 \pm 0,5$ мкм. Було встановлено, що осаджені та відпалені плівки були наноструктурованими та залишалися однорідними після 50 вигинів у області сканування 10×10 мкм.

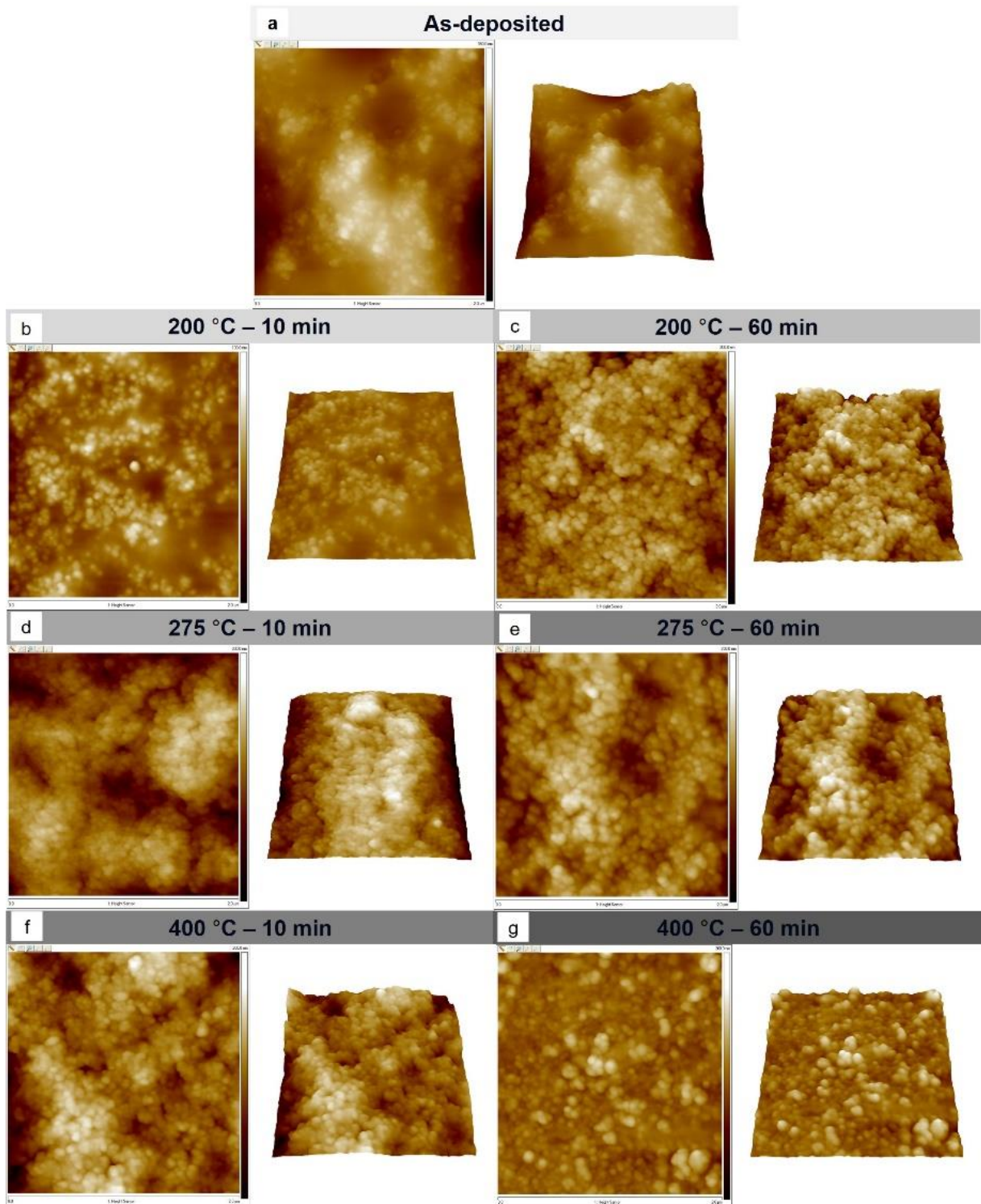


Рисунок 3.18. - AFM-зображення щойно осаджених (а) та відпалених (b-g) плівок ZnO. Висота та площа поверхні були встановлені відповідно 200 нм та 2 x 2 мкм

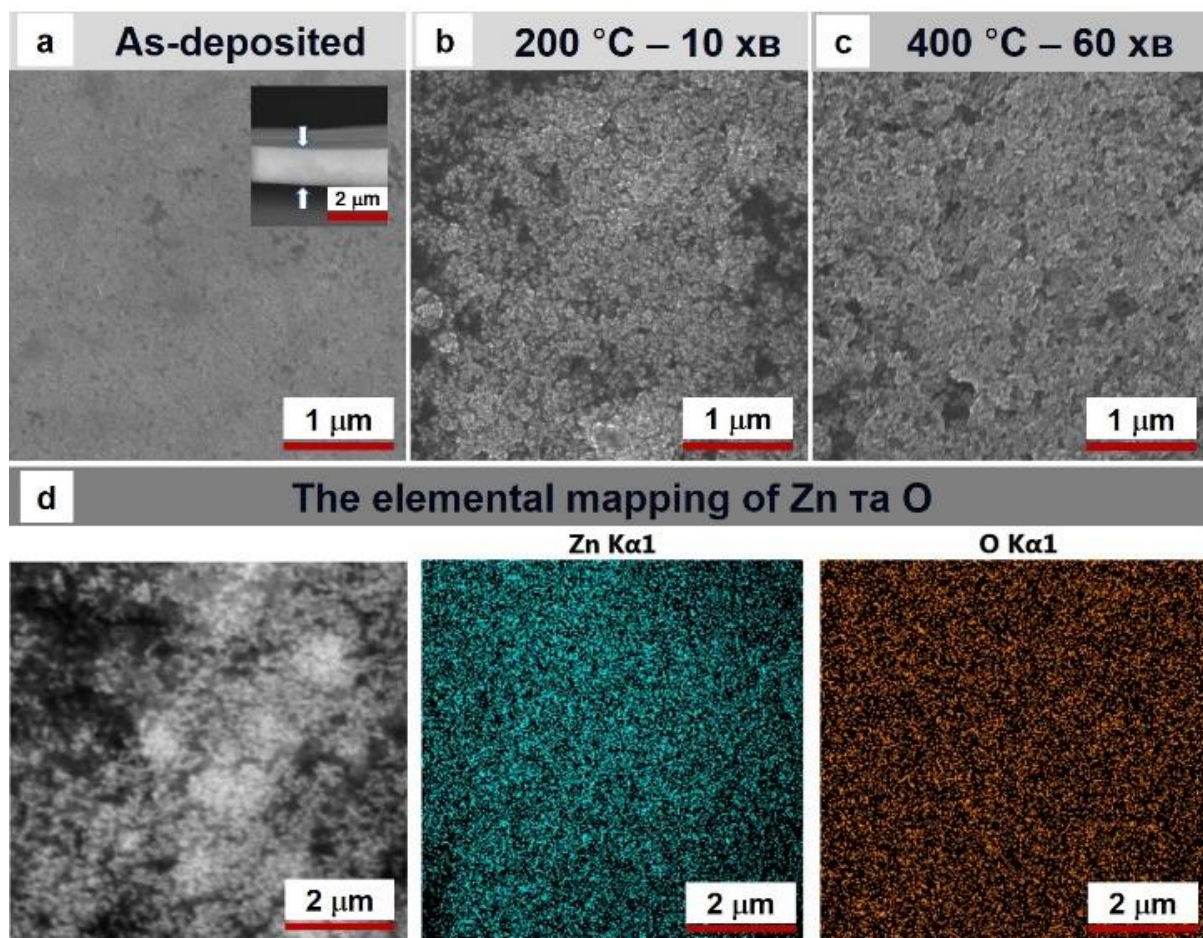


Рисунок 3.19. – Електронно-мікроскопічне зображення поверхні щойно нанесених (а), відпалених (b, c) плівок ZnO та картування їх хімічного складу (d)

Ці властивості свідчать про те, що отримані плівки ZnO придатні для застосування в мікроелектронних пристроях, особливо для створення гнучкої електроніки, СЕ і термоелектричних генераторів. Слід зазначити, що синтезовані наночастинки, осаджені та відпалені плівки ZnO містили надлишок кисню. Підвищення температури і часу відпалу дозволило поліпшити стехіометрію плівок ($\gamma_{\text{Zn/O}}$) з 0,68 до 0,84. Це можна пояснити збільшенням розмірів кристалітів та відповідним зменшенням площі адсорбції атомів кисню поверхнею наногранул, а також видаленням прекурсорів, що містять кисень, з об'єму плівки.

Таблиця 3.8. - Усереднений хімічний склад, шорсткість поверхні та оптичні характеристики нанокристалів ZnO, щойно осаджених та відпалених плівок

Зразок	C_{Zn} , ат.%	C_O , ат.%	$\gamma_{Zn/O}$	Шорсткість поверхні		E_g , eV	T , %	
				R_{ms} (нм)	R_a (нм)			
Наночастинки	45,6	54,4	0,84	12,1	8,9	$3,2 \pm 0,1$	70-85	
Плівки	46,4	53,6	0,87	14,6	10,4			
Параметри відпалу T_a , °C; t_a , хв	200, 10	40,5	59,5	0,68	26,2			16,4
	200, 60	41,3	58,7	0,70	22,5			15,8
	275, 10	41,5	58,5	0,71	30,1			22,4
	275, 60	43,4	56,6	0,77	34,6			24,3
	400, 10	45,8	54,2	0,85	48,4			34,2
400, 60	45,6	54,4	0,84	54,1	37,9			

Картування поверхні плівок (рис. 3.19 г) дозволило встановити, що атоми цинку та кисню розподіляються рівномірно по її поверхні. Вивчення оптичних характеристик тонких шарів дозволило визначити, що їх коефіцієнт пропускання становить $T = 75-85\%$, ширина ЗЗ матеріалу становила $E_g = 3,2 \pm 0,1$ eV.

Для виявлення залишкових домішок у наночастинках та плівках було проведено вимірювання їх FTIR спектрів, які представлені на рис. 3.20.

3.4 Структурні характеристики нанокристалів ZnO легованих алюмінієм і індієм

3.4.1 Вплив легування Al на структурні характеристики оксиду цинку

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

На рисунку 3.21 наведені результати дослідження рентгендифрактометричним методом нанокристалів ZnO синтезованих з прекурсору, що мав різний вміст алюмінію та індію. На цьому графіку нанесені також положення ліній оксиду взяті з довідника (JCPDS 36-145) [171].

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

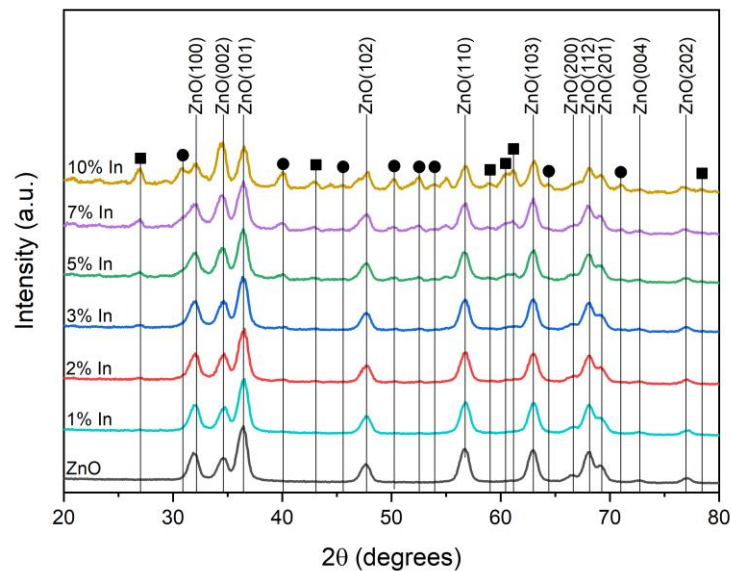
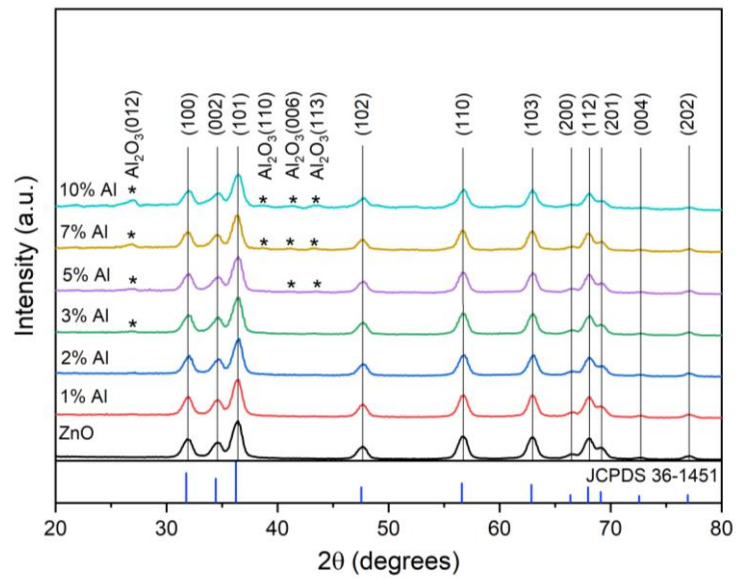


Рисунок 3.21 – Дифрактограми від наночастинок ZnO, легованих Al (а) та In (б) в залежності від кількості домішки у прекурсорі. Вертикальні лінії відповідають довідниковим даним (картка JCPDS № 36-145). Зірочками позначені відбивання від вторинної фази Al_2O_3 (а), вертикальні лінії з квадратом позначають відбивання від вторинної фази InOOH, з колом - In_2O_3 .

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

Аналіз дифрактограм від ZnO легованого In свідчить, що зразки одержані з прекурсору з вмістом індію менше 2% були однофазними та не містили вторинних фаз. На дифрактограмах частинок з більшим вмістом індію, на дифрактограмах почали виникати нові піки на кутах $(26,95-27,00)^{\circ}$, $(42,75-42,95)^{\circ}$, $(58,80-58,85)^{\circ}$, $(60,65-60,75)^{\circ}$, $(61,15-61,20)^{\circ}$, $(78,3-78,45)^{\circ}$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (110), (120), (301), (221), (030), (231) ромбоєдричного $InOOH$ (JCPDS 01-071-2283), а також на кутах $(30,90)^{\circ}$, $(40,00-40,35)^{\circ}$, $(50,15-50,50)^{\circ}$, $(52,45-52,70)^{\circ}$, $(53,90-54,15)^{\circ}$, $(64,10-64,30)^{\circ}$, $(70,85-71,15)^{\circ}$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (104), (202), (116), (122), (118), (208), (306) ромбоєдричного In_2O_3 (JCPDS 00-022-0336). Також були присутні лінії, які не вдалося ідентифікувати, на кутах $(20,30-20,95)^{\circ}$, $(23,25-23,35)^{\circ}$, $(25,30)^{\circ}$, $(29,25-29,55)^{\circ}$, $(44,40-44,45)^{\circ}$, $(54,95-55,00)$. Для зразків ZnO легованих індієм ситуація була аналогічна зразкам легованим алюмінієм, а саме збільшення концентрації легуючої домішки приводило до збільшення значення інтенсивностей піків від вторинних фаз та зменшення інтенсивності піків основної фази ZnO.

За дифрактометричними даними ми розрахували структурні характеристики синтезованих нанокристалів ZnO:Al, а саме сталі ґратки матеріалу (a , c , c/a), об'єм елементарної комірки (V_{unit}), розміри області

когерентного розсіювання (ОКР) (L), рівень мікродеформацій (ε) та повну густину дислокацій в зразках.

Результати проведених розрахунків наведені в таблиці 3.9. Показано, що при збільшенні концентрації алюмінію у зразках період ґратки a збільшувався від значень $a = 0,3245$ нм до $a = 0,3257$ нм, в той же час стала c змінювалася слабо ($c = 0,5214 - 0,5211$ нм) і була дещо більшою ніж довідникові значення.

Таблиця 3.9 – Структурні та субструктурні характеристики наночастинок ZnO:Al

Конц. у прекурс., ат. %	a , нм	c , нм	c/a	V_{unit} , нм ³	(hkl)	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	ρ , $10^{15} \cdot \text{лін}/\text{м}^2$
0	0,3245	0,5214	1,606	0,0475	(100)-(200)	8,5	1,40	8,78
					(101)-(202)	8,5	1,75	12,47
1	0,3247	0,5214	1,605	0,0476	(100)-(200)	8,9	1,15	6,89
					(101)-(202)	9,1	1,52	10,12
2	0,3250	0,5216	1,604	0,0477	(100)-(200)	9,1	0,97	5,68
					(101)-(202)	9,5	1,67	10,65
3	0,3250	0,5215	1,604	0,0477	(100)-(200)	9,1	1,03	6,03
					(101)-(202)	9,0	1,81	12,18
5	0,3252	0,5224	1,606	0,0478	(100)-(200)	9,2	1,33	7,71
					(101)-(202)	9,1	1,88	12,52
7	0,3250	0,5221	1,607	0,0478	(100)-(200)	9,3	1,32	7,56
					(101)-(202)	9,2	1,87	12,31
10	0,3257	0,5211	1,599	0,0478	(100)-(200)	8,4	1,57	9,96
					(101)-(202)	7,8	2,25	17,48
Довідник	$a = 0,3253$ нм, $c = 0,5213$ нм, $c/a = 1.603$, $V_{unit} = 0,0478$ нм ³ [JCPDS № 01-089-1397]							

Результати розрахунків субструктурних характеристик свідчать про збільшення розміру ОКР в напрямі [100] в легованих зразках до вмісту алюмінію 7% (від $L = 8,5$ до $9,3$ нм), після цього цей розмір починає зменшуватися (до $L = 8,4$ нм). Зворотна тенденція характерна для мікродеформацій. При збільшенні концентрації Al рівень мікродеформацій в зразках спочатку зменшується від $\varepsilon = 1,40 \cdot 10^{-3}$ до $0,97 \cdot 10^{-3}$ (до вмісту Al 2%), а потім починає зростати до $1,57 \cdot 10^{-3}$. Аналогічним чином ведуть себе субструктурні характеристики наночастинок у кристалографічному напрямі [101] (див. таблицю 3.10).

З використанням значень L та ε нами була визначена густина дислокацій в наноматеріалі. Ці данні також наведені у таблиці 3/104. Відомо, що дислокації, будучи зарядженими, є ефективними рекомбінаційними центрами в напівпровідникових матеріалах, які у значній мірі визначають час життя носіїв заряду в них. Тому їх концентрація повинна бути мінімізована.

Встановлено, що наночастинки містять високу концентрації дислокацій ($\rho = 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Ця концентрація при збільшенні вмісту алюмінію спочатку зменшується, а потім починає рости. Подібні тенденції спостерігаються як для кристалографічного напрямку [100] так і для напрямку [101].

На рис. 3.22 наведено електроннограми від наночастинок ZnO синтезованих при різній концентрації Al: (a) 1,0 %, (b) 2,0 %, (c) 3,0 %, (d) 5,0 %, (e) 7,0 %, (d) 10,0 %. На них спостерігалися відбивання від тих же кристалографічних площин ZnO (окрім (004), (202)) та Al_2O_3 , що і при рентгенівських дослідженнях. Таким чином, результати отримані при обробці електроннограм збігається з результатами отриманими під час дифрактометричного аналізу. Вони додатково підтверджують присутність в ноночастинках легованого ZnO оксиду алюмінію.

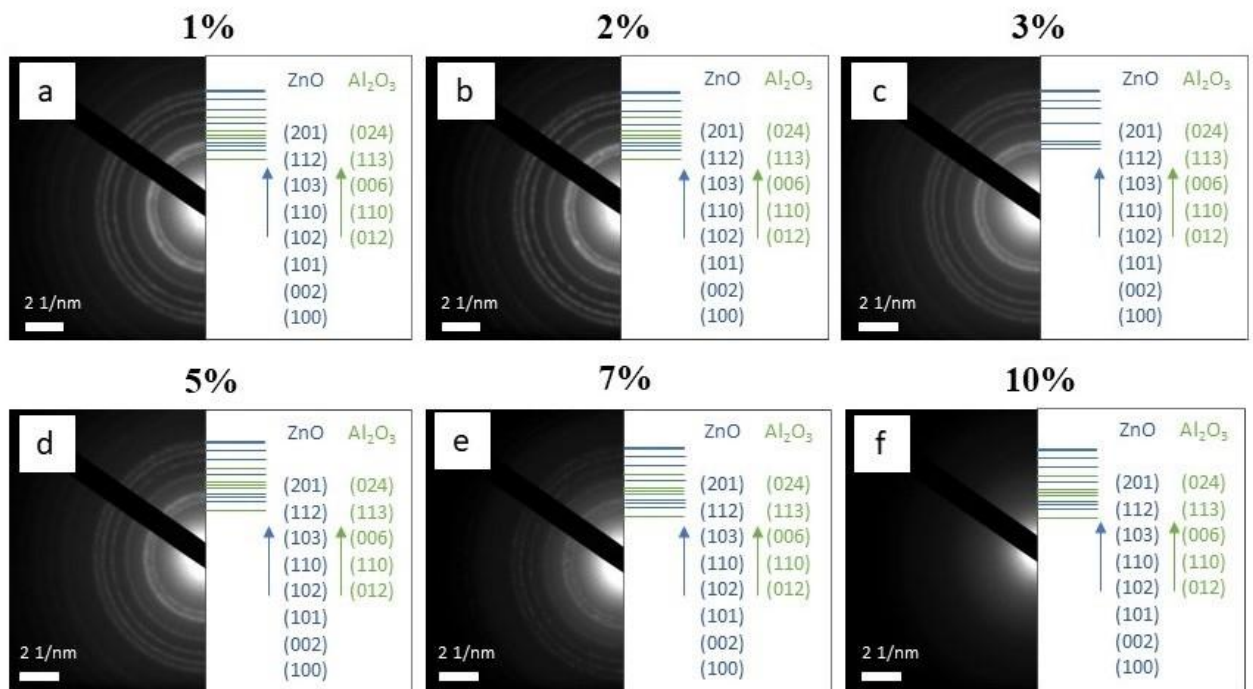


Рисунок 3.22 – Електронограми від наночастинок ZnO з різною концентрацією Al у прекурсорі: 1,0 % (a), 2,0 % (b), 3,0 % (c), 5,0 % (d), 7,0 % (e), 10,0 % (f).

На рис. 3.23 представлено зображення синтезованих наночастинок ZnO з різним вмістом Al зроблене з використанням просвічувального електронного мікроскопу. За результатами цих досліджень встановлено, що зі збільшенням вмісту Al відбувається збільшення розміру наночастинок від $D = (16 \pm 3)$ нм для зразка з вмістом Al - 1,0% до $D = (27 \pm 3)$ нм для зразка з вмістом Al - 10,0%.

Визначення хімічного складу синтезованих наночастинок було проведено методом EDX. Отримані результати систематизовано у таблиці 3.10. Встановлено, що при збільшенні концентрації алюмінію у прекурсорі його кількість у матеріалі зростає майже лінійним чином (крива 1, рис. 3.24). При цьому зразок отриманий з розчину, що містить 10% Al, у своєму складі має 8,04% алюмінію.

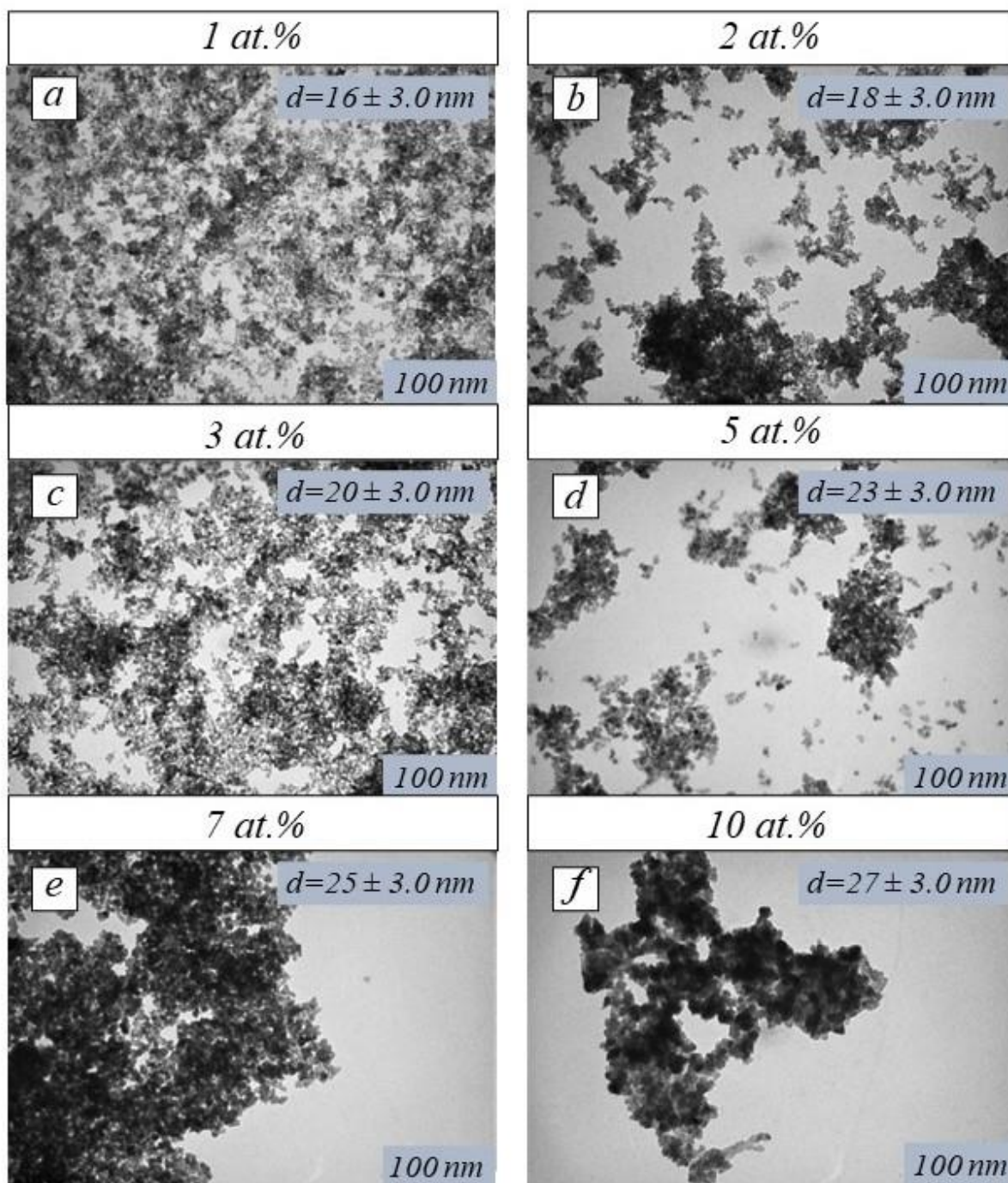


Рисунок 3.23 – Електронно-мікроскопічні знімки (метод ПЕМ) від ZnO наночастинок синтезованих з прекурсорів з різним вмістом Al: 1,0 % (a), 2,0 % (b), 3,0 % (c), 5,0 % (d), 7,0 % (e), 10,0 % (f).

Таблиця 3.10 – Аналіз хімічного складу нанокристалів ZnO, легованих Al

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

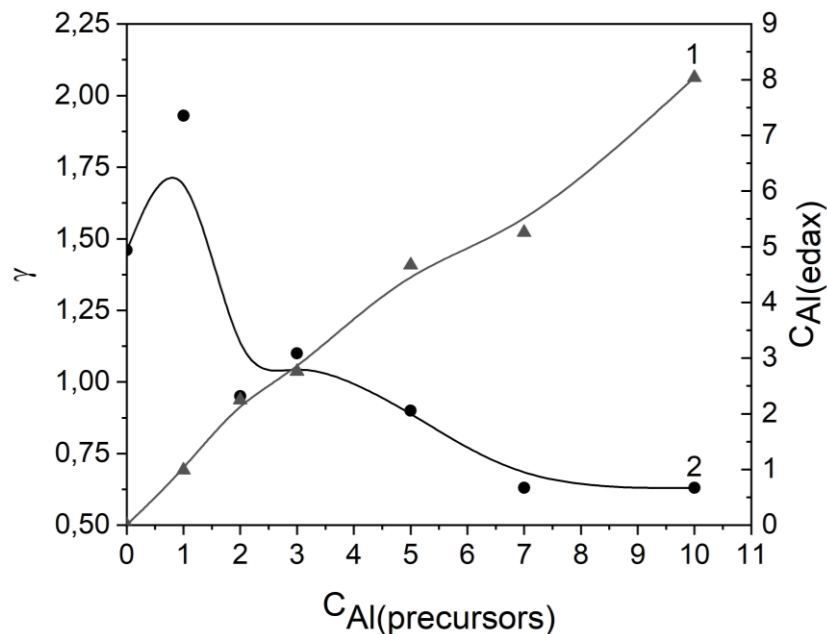


Рисунок 3.24 – Залежність складу матеріалу від вмісту алюмінію у прекурсорі: вміст Al у наночастинках (1), стехіометрія зразків (2)

Як видно з рисунку при зміні концентрації легуючої домішки у матеріалі змінюється його стехіометрія (крива 2, рис. 3.24). Відповідно до отриманих результатів нелегований зразок (0 % Al) має високе значення відхилення від стехіометрії ($\gamma = C_{Zn}/C_O = 1,47$) та містить високу концентрацію атомів металу (вакансій кисню). При підвищенні рівня легування атоми алюмінію заміщують

атоми цинку в кристалічній ґратці, що приводить до погіршення стехіометрії синтезованих наночастинок до 1,930 (для зразка з вмістом Al 1,0%). При подальшому збільшенні концентрації легуючої домішки у прекурсорі стехіометрія зразків покращується стаючи близькою до одиниці ($\gamma = 0,95-1,10$, для зразків з вмістом Al (2-3)%). Однак збільшення кількості алюмінію у прекурсорі до 5% і більше зміщує стехіометрію у сторону надлишку у матеріалі атомів кисню. Це співпадає з утворенням у сполуці ZnO вторинної фази Al₂O₃.

Результати картування вмісту елементів у плівках ZnO:Al методом EDS-аналізу наведені на рис. 3.25. За допомогою нього можна побачити розподіл елементів Zn, Al, O у плівках нанесених шляхом капання чорнил створених на основі суспензії синтезованих нанокристалів.

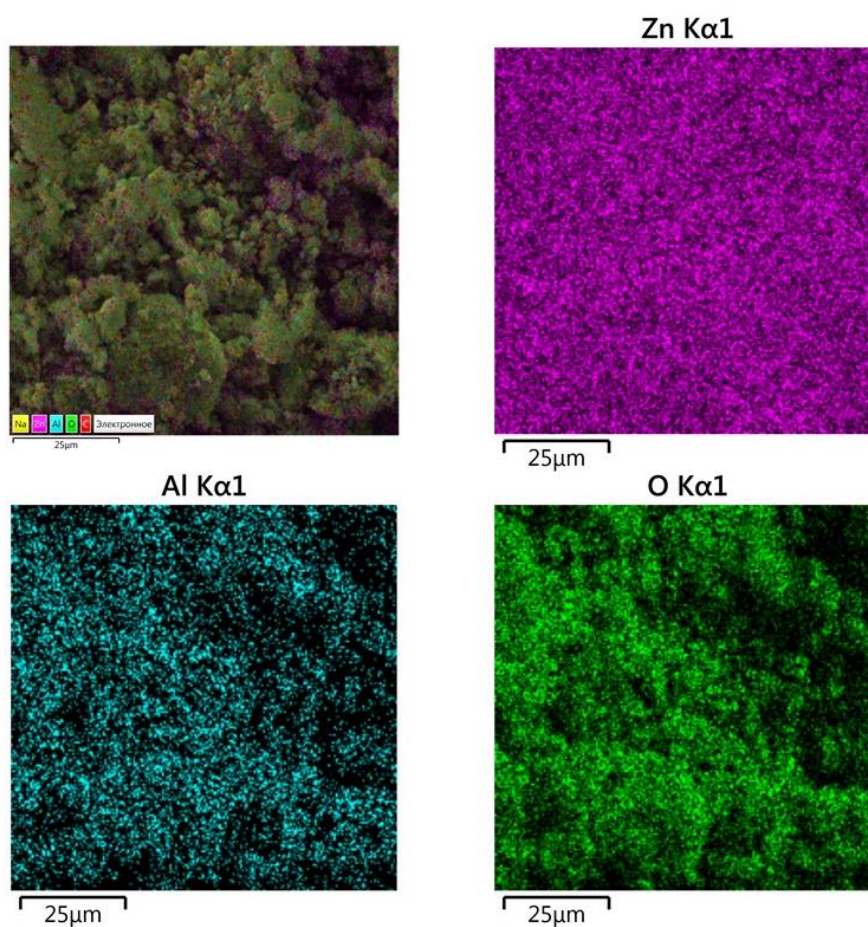


Рисунок 3.25 – Карти розподілу елементів за поверхнею плівки, отриманої капанням чорнил на основі синтезованих наночастинок. Зразок отриманий з прекурсорю що містить 5 мас.% Al.

Ці результати свідчать про успішне включення іонів Al у ґратку ZnO. Аналогічні результати отримані для плівок легованих In. Присутність у плівках такого елемента як Na пояснюється тим, що в якості підкладки при дослідженні тонких шарів використовувалося скло, яке його і містить.

3.4.2 Вплив легування Al на оптичні та фотоелектричні властивості оксиду цинку

На рис. 3.26 представлено спектр ФЛ від нелегованих наночастинок ZnO отриманий при $T = 77$ К.

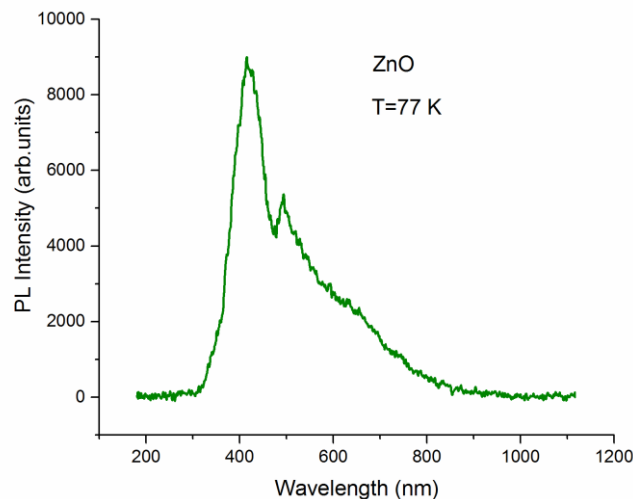


Рисунок 3.26 – Спектр ФЛ від нелегованих наночастинок ZnO знятий при $T = 77$ К

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

рекомбінаційними процесами із участю електронів низу зони провідності та дірок верху валентної зони.

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

На рис. 3.27 наведено спектри ФЛ від наночастинок ZnO легованих алюмінієм з різною концентрацією (1%, 2%, 3%, 5%).

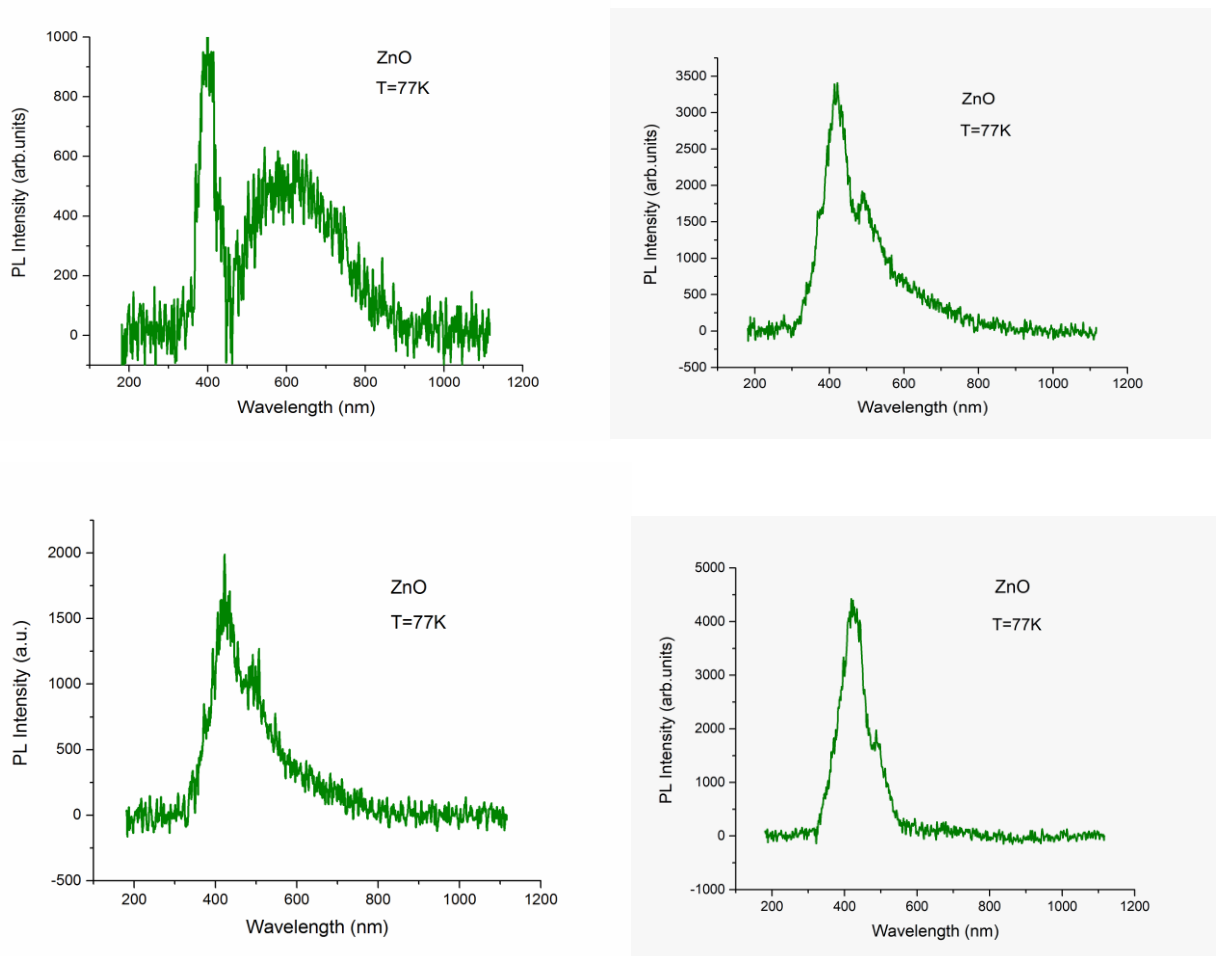


Рисунок 3.27 – Спектри ФЛ від наночастинок ZnO одержаних з прекурсору, що містив концентрацією Al - 1% (а), 2% (б), 3%(в), 5 % (г)

Найбільш інтенсивною в спектрі ФЛ від зразка одержаного з прекурору з 1% Al є лінія при довжині хвилі 397,5 нм (рис. 3.27 а). Слід відмітити, що така лінія при 395 нм спостерігалась для наночастинок, легованих Al у. Вона приписувалась рекомбінації електронів із локалізованих рівнів, що лежать нижче зони провідності, та дірок валентної зони. Окрім цього, в спектрі ФЛ спостерігається широка смуга при 620 нм, яка, як вже відмічалось раніше, відповідає рекомбінаційним процесам із участю вакансії кисню. Не виключена присутність в даній області також іншої смуги при 550 нм, яка пов'язана із іншим структурним дефектом, а саме міжвузельним атомом кисню.

Спектр ФЛ від наночастинок, легованих Al з більшою концентрацією (2%) наведений на рис. 3.27 б, тут найбільш інтенсивна лінія знаходиться при довжині хвилі 419,5 нм. Слід відмітити, що така лінія ФЛ також проявлялась для нелегованих наночастинок ZnO (при 416 нм). Різниця в енергетичному положенні даної лінії для різних наночастинок може свідчити про те, що таке свічення визначається участю в рекомбінаційних процесах поверхневих станів, енергія яких залежить від деформації наночастинок. При легуванні алюмінієм домішкові атоми розташовуються не лише в об'ємі наночастинок, оскільки розчинність елементів III групи в напівпровідниках групи A^2B^6 складає менше 1 %. Тому, при більш високих рівнях легування значна кількість домішкових атомів розташовується на поверхні наночастинок або на границях кристалічних зерен. Це, безумовно, повинно приводити до деформації ґратки наночастинок, величина якої буде визначатися концентрацією домішкових атомів алюмінію, що, в свою чергу повинно впливати на енергію поверхневих станів. Спостереження смуги при 495 нм зумовлене рекомбінаційними процесами з участю акцепторного рівня, а саме вакансії цинку. Смуга ФЛ в області 600 нм в явному виді не спостерігається, що може свідчити про меншу концентрацію вакансій кисню в досліджуваному зразку в порівнянні із наночастинками, легованими 1% алюмінію.

На рис. 3.27 в представлено спектр ФЛ від наночастинок ZnO легованих Al (3%), де найбільш інтенсивною є смуга ФЛ при 423,5 нм. Це свідчить про те, що для всіх досліджуваних зразків, як нелегованих, так і легованих алюмінієм, поверхневі стани є визначальними в прояві рекомбінаційних процесів. Смуга ФЛ при 492,5 нм має незначну інтенсивність, що свідчить про наявність в даних зразках відносно невеликої кількості дефектів типу вакансій цинку. Також в спектрі проявляється вузька смуга при 373,5 нм (3,33 eV). Як було відмічено в роботі [177], природа такої лінії випромінювання залишається все ще не до кінця з'ясованою. Вона може відповідати зв'язаним на донорі екситонам, переходам із участю власних точкових дефектів та екситонам зв'язаним на протяжних дефектах типу дислокацій. В результаті всесторонніх досліджень було встановлено, що інтенсивність даної лінії сильно залежить від наявності бар'єрів між інтерфейсами. Тому, враховуючи це автори [177] пояснили дану лінію як таку, що зумовлена випромінюванням екситонів за'язаних поблизу поверхні та границь розділу кристалічних зерен.

На рис. 3.27 г показано спектр ФЛ від наночастинок, легованих 5% Al. У даному випадку спектр визначається практично однією смугою при 422,5 нм. Інша більш слабка за інтенсивністю смуга спостерігається при 486,5 нм (2,549 eV). Слід вважати, що поява цієї смуги зумовлена присутністю вакансій цинку. Також слід вказати на можливу присутність лінії ФЛ при 372 нм.

Спектр ФЛ для наночастинок ZnO, легованих 7 % Al наведений на рис. 3.28 а, тут проявляється лінія при довжині хвилі 371,5 нм та смуга при 420,5 нм. На рис. 3.28 б представлено спектр ФЛ від наночастинок ZnO, одержаних з прекурсору що містив 10 % Al. На спектрі проявляється відносно вузька найбільш короткохвильова лінія випромінювання при 370,5 нм, яка, аналогічно деяким попереднім зразкам, може бути пов'язана із випромінюванням екситонів локалізованих на поверхні наночастинок або на границі кристалічних зерен. Деяка відмінність в енергетичному положенні даної лінії, можливо, свідчить про зміну енергії зв'язку таких екситонів або

енергії їх формування в результаті сильного легування атомами алюмінію, оскільки останні, в основному, розташовуються саме в цих кристалічних областях.

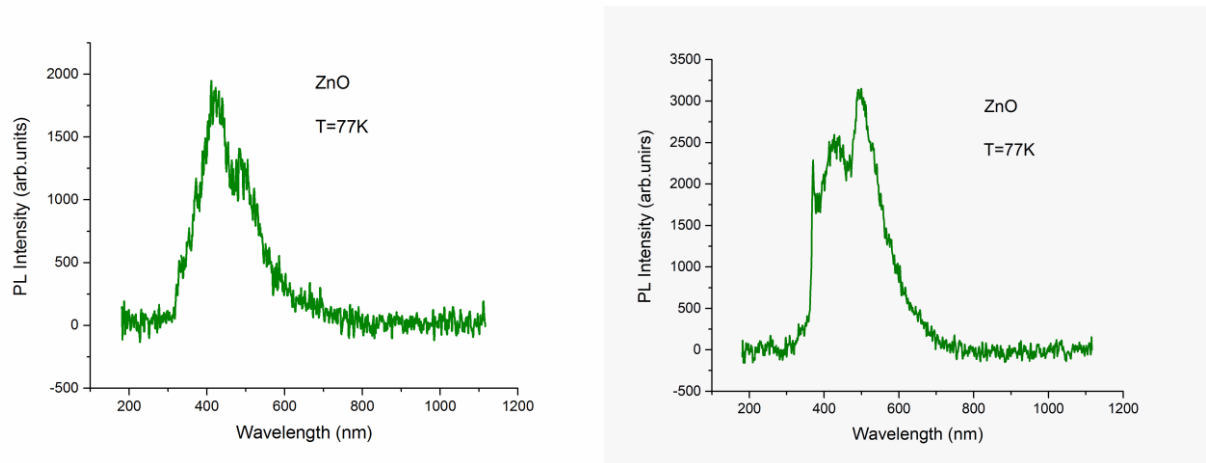


Рисунок 3.28 - Спектри ФЛ від наночастинок ZnO одержаних з прекурсору, що містив концентрацією Al - 7% (а), 10% (б)

РОЗДІЛ 4

ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК КЕСТЕРИТНИХ СПОЛУК $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

4.1 Морфологія, структура, субструктура наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням тіосечовини і селеносечовини як джерел S і Se

Сьогодні такі багатокомпонентні сполуки з кестеритною структурою, як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ почали використовувати як поглинальні шари СЕ третього покоління [178]. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються на цей час з даною метою, ці матеріали не містять рідкісних і екологічно небезпечних компонентів, навпаки, елементи, що входять до їх складу, широко поширені в земній корі, а вартість їх виробництва відносно невисока [179]. Крім того, змінюючи концентрацію сірки і селену в твердому розчині $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, можна регулювати ширину його ЗЗ від $E_g = 1,0$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) до $E_g = 1,5$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), точно підлаштовуючи її до максимуму теоретичної ефективності ФЕП Шоклі-Квайссера [180].

Однією з причин низької ефективності СЕ з поглинальними шарами $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ є вузький діапазон гомогенності сполуки, що спричиняє при створенні кристалів і плівок виникнення великої кількості власних дефектів і вторинних фаз і, як наслідок, призводить до їх низької структурної якості. Ефективною стратегією осадження плівок кестеритних сполук з контрольованою кристалічною якістю і мінімальним вмістом вторинних фаз є їх одержання у три стадії: хімічний поліольно-колоїдний синтез наночастинок з потрібним хімічним складом з наступним нанесенням чорнил на основі суспензії частинок на підкладки з використанням невакуумних методів, наприклад, друком принтерами і, нарешті, низькотемпературний термічний

відпал одержаних зразків після вирощування з метою оптимізації характеристик [182, 183]. При такому підході структурно-фазовий стан плівок, їх текстура, параметри ґратки та розмір ОКР, інші параметри, що відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик СЕ, в основному залежать від умов синтезу наночастинок, фізико-технологічних умов осадження плівок та їх післяростової обробки. У цьому підрозділі наведені результати проведення оптимізації процесу синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, з використанням як джерела сірки та селена $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ або $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$, дослідження їх морфологічних і деяких структурних властивостей в залежності від часу синтезу.

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. 4.1. 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.

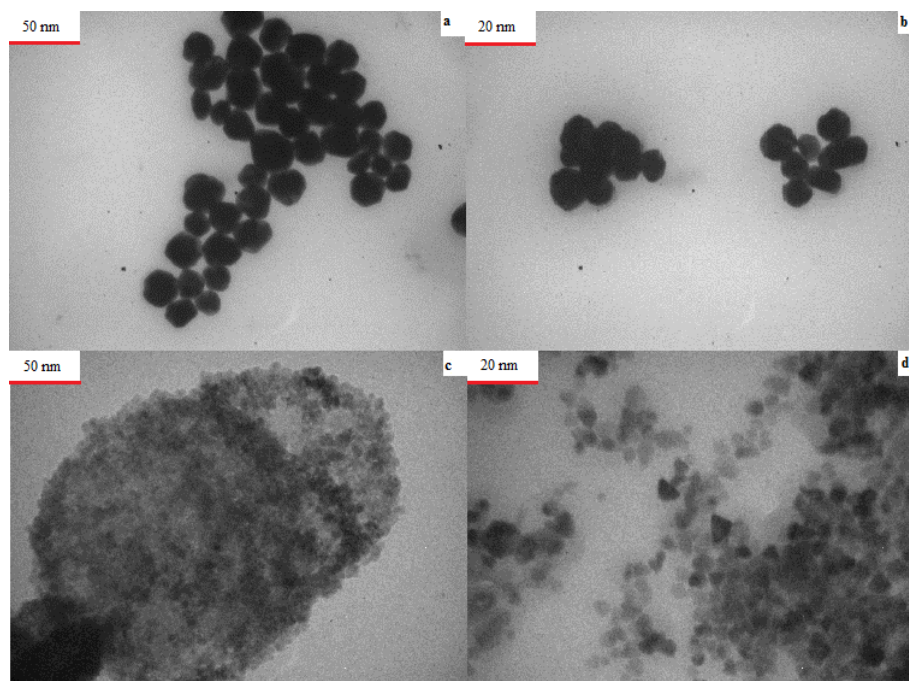


Рисунок 4.1 - Електронно-мікроскопічні знімки одержаних конгломератів наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

На рис. 4.2 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 дифрактограмах від $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ можна побачити, що домінують за інтенсивністю є лінії 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 площин сполуки (220), (312) та (332).

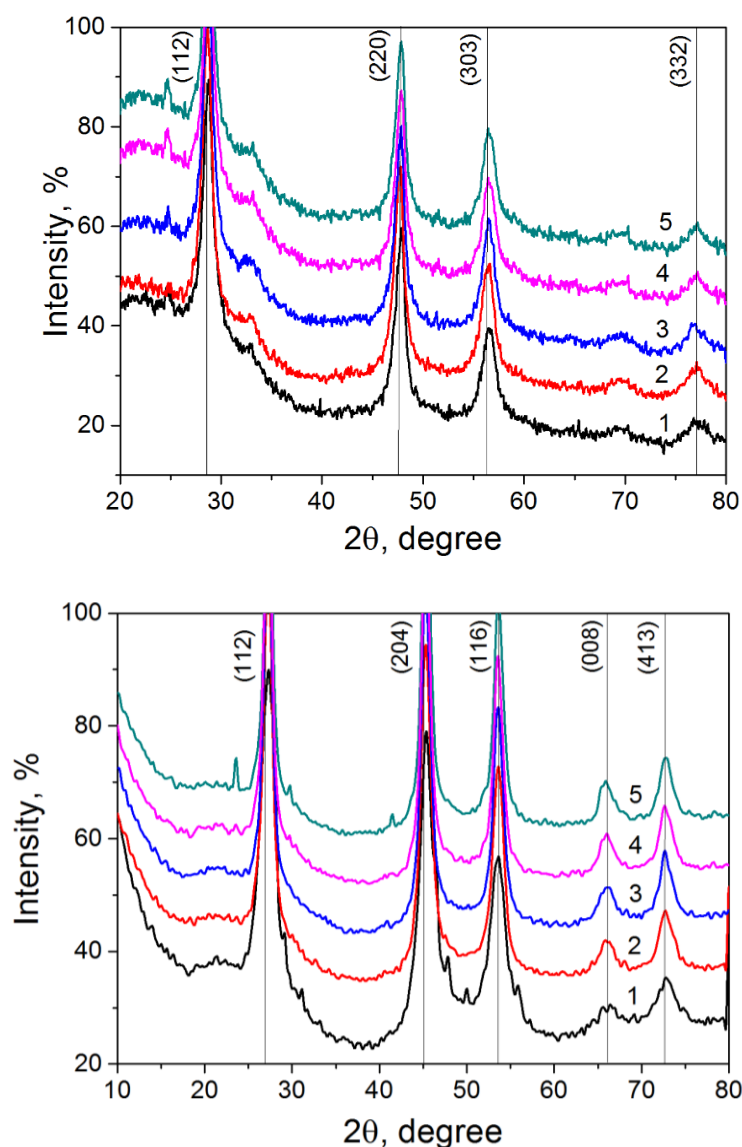


Рисунок 4.2 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а) та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б) синтезованих з використанням тіосечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ і селеносечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ при температурі 240°C та часі τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

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 перевищує виявної здатності рентгенівського методу (3-5 % за масою). В той же час слід відзначити, що згідно з літературними даними, відбивання від деяких фаз, що можуть бути присутніми в напівпровідниковому матеріалі співпадають з відбиваннями від основної фази $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) [183], 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 покращення 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 , $V_{\text{рам.}}$), розміри областей когерентного розсіювання (L) та рівень мікродеформацій (ε). Відповідні значення розрахованих фізичних величин наведені у таблиці 4.1, там же представлені 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. 4.3. Показано, 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 4.1 - Структурні та субструктурні характеристики синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

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

Слід відзначити, що розмір ОКР практично співпадає з розміром наночастинок кестеритів визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії (рис.4.1). Це свідчить про те що ці частинки, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу в частинках обох чотирикомпонентних сполук зменшується рівень 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 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

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.

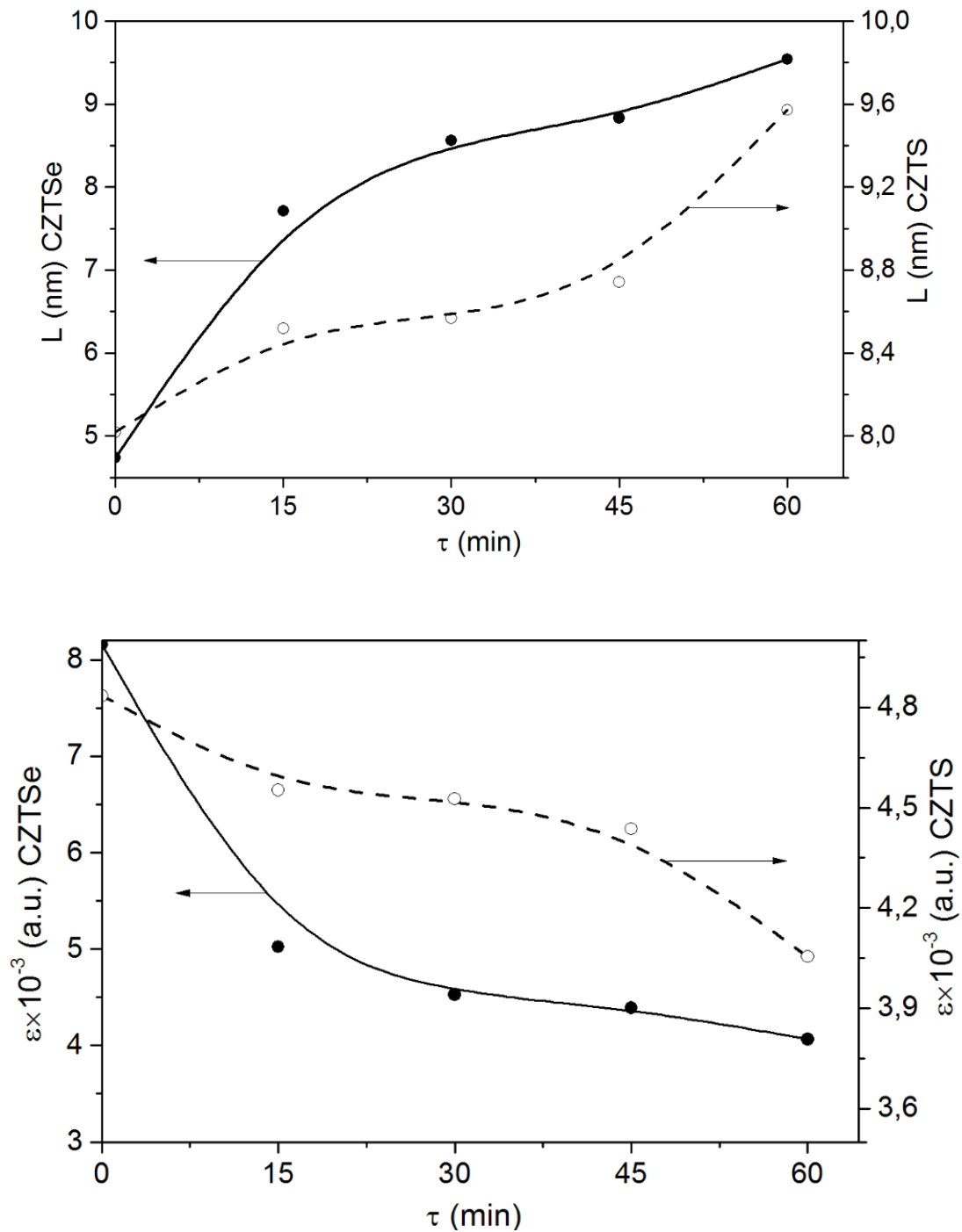


Рисунок 4.3 - Залежності розмірів ОКР L та рівня мікрдеформацій ε від часу синтезу наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б)

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ наведені в таблиці 4.1. Аналіз цих результатів показує, що значення сталих ґратки сполук змінюються у інтервалі $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,53568-0,54026)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,04429-1,07039)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}$

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

Нами також розраховано об'єм елементарної комірки вивчених матеріалів. Показано, що його значення лежить в інтервалі $V_{\text{unit}} = (0,300-0,312)$ нм³ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $V_{\text{unit}} = (0,358-0,361)$ нм³ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Ці значення також виявилися меншими ніж наведені у довіднику для масивного кестеритного матеріалу ($V_{\text{unit}(\text{u}_2\text{ZnSnS}_4)} = 0,3195$ нм³, та $V_{\text{unit}(\text{u}_2\text{ZnSnSe}_4)} = 0,3673$ нм³).

Відомо, що відношення інтенсивності деяких дифракційних піків від кристалографічних площин таких фаз як кестерит і станіт є різним. Так згідно [184] відношення $n = I_{(112)}/I_{(204)}$ для фази кестерит складає $n \sim 2,5$, в той час як для фази станіт це відношення порядку 4. Відповідне відношення інтенсивності для піків фаз (112), (312) дорівнює 4 та 9. Таким чином, визначивши відповідні відношення, ми можемо встановити вид домінуючої фази у матеріалі. Слід відзначити, що за шириною 33 саме кестеритна фаза відбовідає оптимуму Шоклі-Квайссера для найбільш ефектиіних СЕ.

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 [184]. 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 складо $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$; 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 саме для кестеритної фази [185]. Таким чином, аналіз отриманих дифрактограм свідчить, що в результаті синтезу нами одержані однофазні (з точністю методу) наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кестериту.

Для створення чорнил синтезовані та відмиті наночастинки розчиняли в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон, створюючи колоїдний розчин. Зміна співвідношення компонент розчину дозволяла одержувати чорнила необхідної густини з високим коефіцієнтом змочування поверхні підкладки. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та одержати плівки даних сполук.

4.2 Порівняння характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням різних джерел S і Se

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 гнучкій електроніці та геліоенергетиці потрібно створити широкомасштабне дешеве виробництво кестеритних 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;
- зробити процес синтезу більш безпечним для здоров'я людини та екології навколишнього середовища, замінивши високотоксичні органічні розчинники та органоселеніди на менш токсичний триетиленгліколь та аморфний селен (сірку).

Саме тому в цьому розділі викладені результати порівняння характеристик наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих з використанням двох різних підходів до створення наноматеріалу, які відрізняються джерелом селену (у випадку сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - сірки).

Згідно з першим підходом спочатку готувався розчин ПВП у масовому відношенні 1:1 до готового продукту. Потім до отриманого розчину додавалась суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з різним мольним відношенням складових $\text{Cu} : \text{Zn}$, яку перемішували магнітною мішалкою при температурі 65°C протягом години.

Відповідно до другого підходу 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 аморфного селену, 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 $((\text{NH}_2)_2\text{CSe})$, використання елементарного селену дозволило значно знизити кінцеву вартість синтезу кестеритної сполуки. Після досягнення температури 120°C з колби відкачували повітря і завантажували інертний газ аргон.

Більш докладно процедура синтезу наночастинок викладена в методиці. За подібними методиками нами синтезовані і наночастинки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

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. 4.4. 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.

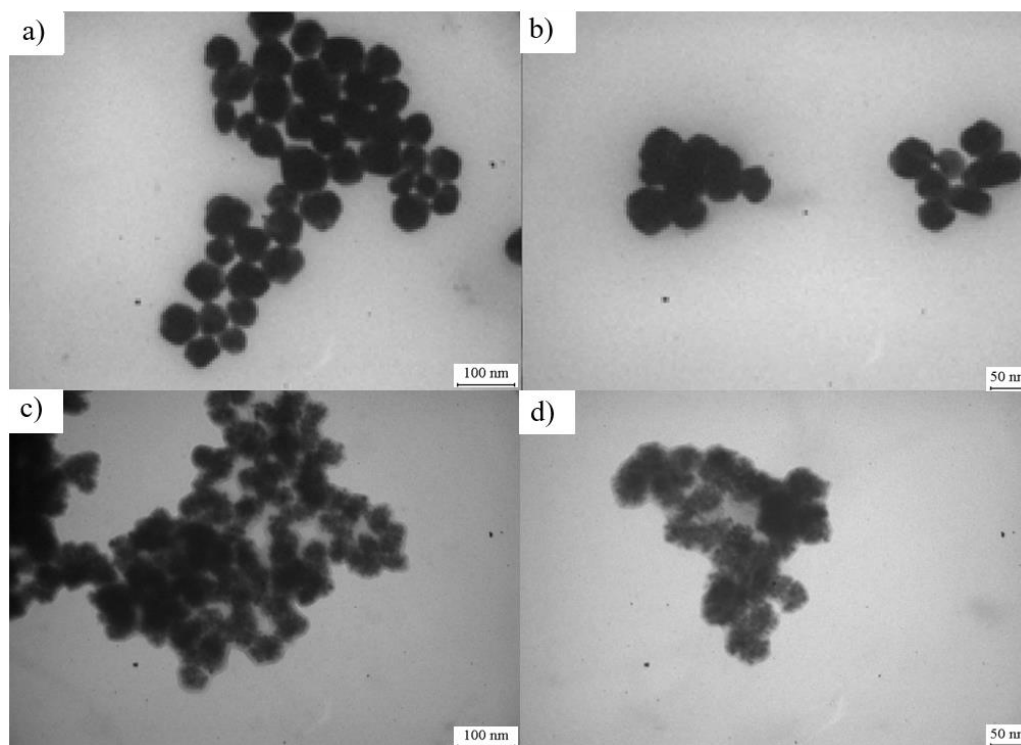


Рисунок 4.4 - Електронно-мікроскопічні знімки від конгломератів наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержаних з використанням Se (склад 2:1,5:1:4, $T = 280\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 120\text{ хв}$) (а, б) та $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ (склад 2:1:1:4, $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 30\text{ хв}$) (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. 4.5. 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) [170].

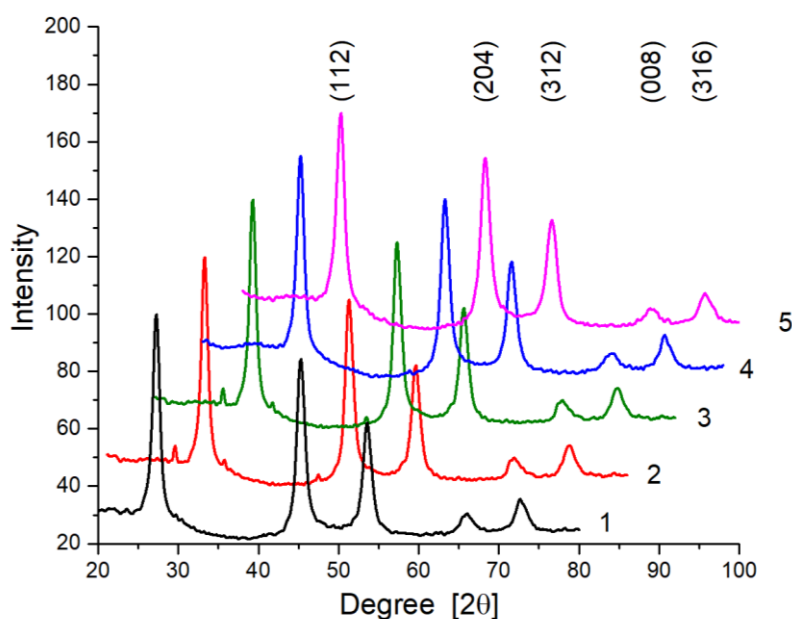


Рисунок 4.5 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ при $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ за час τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

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.

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 : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: SnCl_2 : $\text{Se} = 2:1:1:4$. Дифрактограми одержані від синтезованого осаду наночастинок наведені на рис. 4.6.

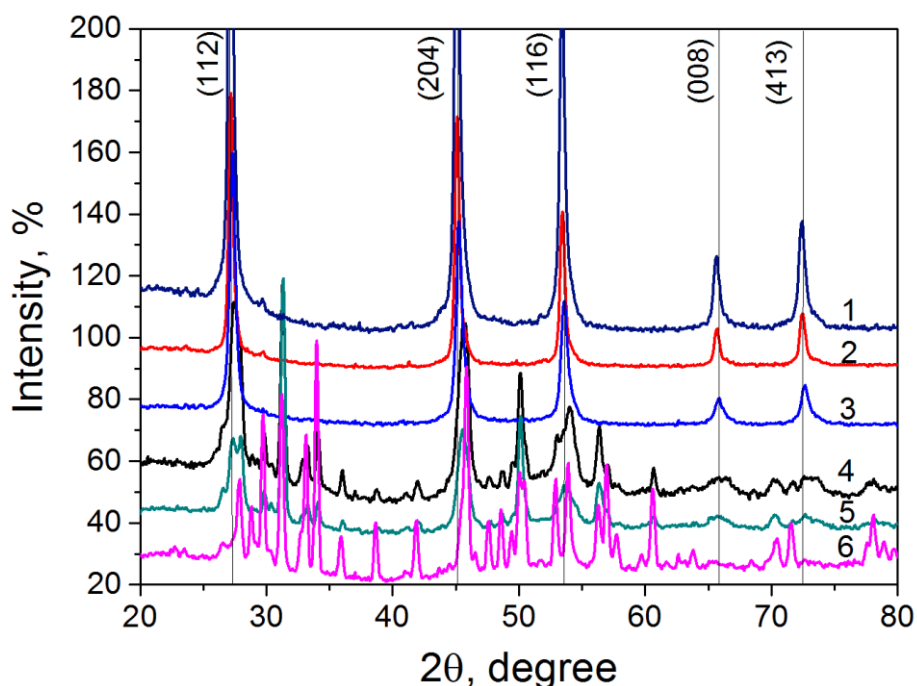


Рисунок 4.6 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням аморфного селену, за час $\tau = 120$ хвилин і різної температури T °C: 220 (6), 240 (5), 250 (4), 260 (3), 270 (2) 280 (1)

Як видно з рисунку, при температурі синтезу 220 °C на дифрактограмах від осаду наночастинок спостерігається велика кількість ліній, що свідчить про те що утворюється суміш різних фаз (крива 6). Згідно з [170,186,187] 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) [188-190].

Встановлено, що при збільшенні температури синтезу кількість піків на дифрактограмах зменшується (криві 4-5), а при температурах $T \geq 260$ °C в реакційному середовищі утворюється продукт або суміш продуктів з

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

На дифрактограмах від речовини синтезованої при $T \geq 260$ °С 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 260 °С, 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. 4.7. Як свідчить аналіз одержаних результатів, оптимальним інтервалом синтезу наночастинок є 120 хв. (рис. 4.7, крива 4).

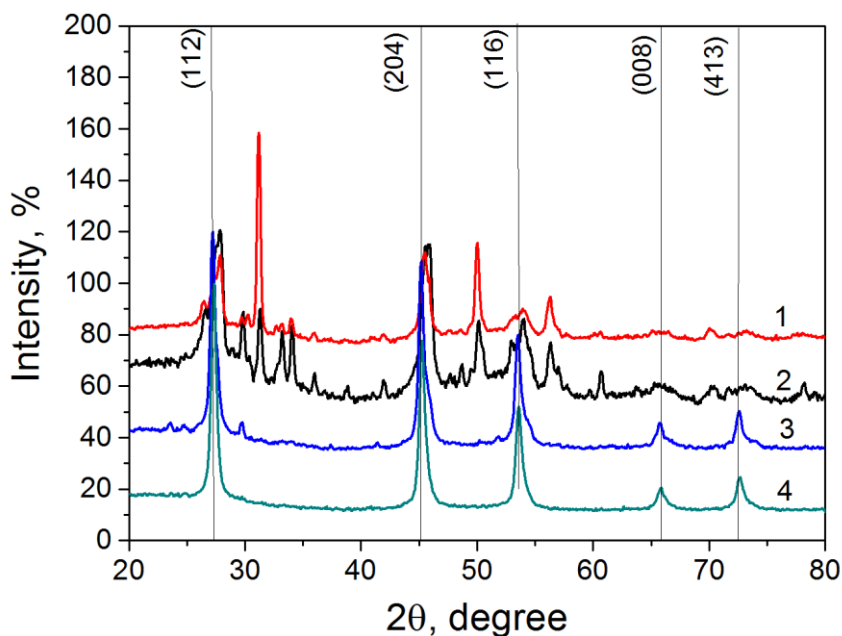


Рисунок 4.7 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих з використанням аморфного селену, за температури $T = 260$ °С та часі τ , хв.: 30 (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4)

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 4.2). Відповідно був підібраний вміст складових сполуки у прекурсорі. Однак визначення складу одержаних зразків свідчить про те, що входження різних елементів у наночастинок відбувається з різною швидкістю. Так при температурі синтезу $260\text{ }^\circ\text{C}$ та часі 30 хв з реакційного середовища у сполуку атоми цинку не вбудовуються (табл.4.2). 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. %.

Таблиця 4.2. Елементний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, одержаних методом 2 з прекурсорів різного складу при різних умовах синтезу

Зразки $T\text{ }^\circ\text{C}; \tau\text{ хв}$	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							
260; 30	45,3	0	9,3	9,3	45,4	4,87	0
260; 60	33,6	1,6	15,5	17,1	49,4	1,97	0,10
260; 90	35,6	1,5	15,1	16,6	47,8	2,15	0,10
260; 120	35,8	2,0	15,8	17,8	46,4	1,97	0,13
270; 120	41,0	3,8	13,3	17,1	41,9	2,40	0,29
280; 120	33,3	8,2	12,9	21,1	45,7	1,58	0,64
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 2:1.5:1:4							
280; 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							
280; 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 створення СЕ	22,22	14,55	13,23	27,78	50	0,80-0,85	1,10-1,20

З'ясовано, що при підвищенні температури синтезу кількість цинку у зразках поступово зростає та складає 3,8 та 8,2 ат.% за температур 270 °С та 280 °С, 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 рентгендифрактометрично вони не виявляються.

Для одержання однофазного продукту під час синтезу за температури 280 °С 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. 4.8) показали, що спектри від таких зразків є аналогічними раніше отриманим спектрам характерним для однофазних зразків.

Аналіз результатів одержаних методом EDX свідчать (таблиця 4.2), що оптимальним складом для синтезу сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ є мольне співвідношення використаних прекурсорів 2:1.5:1:4. У цьому випадку утворюється продукт за хімічним складом 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 ($C_{\text{Cu}} = 25,0$ 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. 4.2).

Для встановлення впливу часу росту на структурні та субструктурні характеристики наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ визначалися їх розміри ОКР (L), рівень мікродеформацій (ε) та сталі кристалічної ґратки матеріалів (a , c , c/a , $V_{\text{ґрат}}$). Відповідні значення розрахованих величин наведені у таблиці 4.3, там же наведені довідникові значення сталих кристалічної ґратки вивчених сполук.

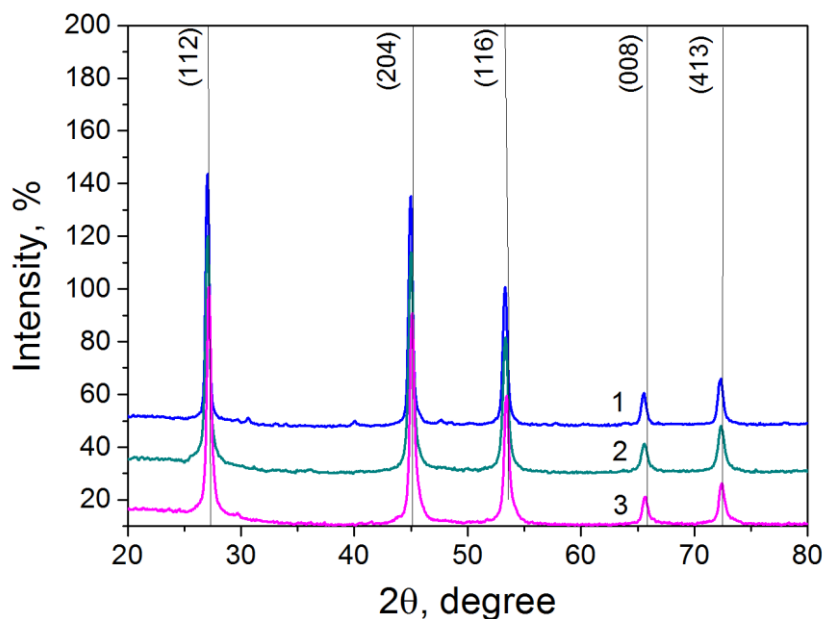


Рисунок 4.8 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, синтезованих за температури $T = 280\text{ }^\circ\text{C}$ та часі $t = 120$, з прекурсорів нестехіометричного складу 2:1:1:4 (1), 2:1.5:1:4 (2), 2:1.8:1:4 (3)

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 4.3). Встановлено, що період ґратки найближчий до масивних матеріалів стехіометричного складу мають наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, 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.

Таблиця 4.3. - Деякі структурні та субструктурні характеристики наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованих різними методами

Температура синтезу, T , °C	Час синтезу τ , хв. Склад прекурсор	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	27,15	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]							

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) [190]. Об'єм елементарної комірки був найближчим до довідникових у наночастинок синтезованих протягом 60 хв.

У випадку синтезів наночастинок з прекурсорі 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), також 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.4.1). 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).

Встановлено, що розміри ОКР наночастинок синтезованих другим методом були суттєво більшими ніж першим і змінювалися в інтервалі $L = (17,4 - 25,3)$ нм. При цьому ці розміри зростали при збільшенні температури синтезу та вмісту цинку у прекурсорі. Одночасно при цих умовах зменшувався рівень мікродеформацій у наночастинок. Встановлено, що при використанні у процесі синтезу нанокристалів аморфного Se рівень мікродеформацій в наночастинок, а отже і кількості дислокацій в їх середині, які є ефективними рекомбінаційними центрами, був суттєво нижчий ($\varepsilon = (1,6 - 2,0) \cdot 10^{-3}$) ніж при використанні селеносечовини ($\varepsilon = (4,1 - 8,2) \cdot 10^{-3}$).

У подальшому синтезовані та відмиті наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ диспергували в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон (ПВП), для створення наночорнил для 3D друку одношарових та багатшарових структур.

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

Після успішного створення наночастинок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 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. 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 наночастинок, отриманих з прекурсорів з різним вмістом сірки та селену, наведені на рис. 4.9 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. 4.9 б де наведено зміну положення кута дифракції від кристалографічної площини (112) твердих розчинів. На дифрактограмах крім ліній кестеритної сполуки присутні декілька ліній малої 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. 4.10). 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 [147]), 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 [147]).

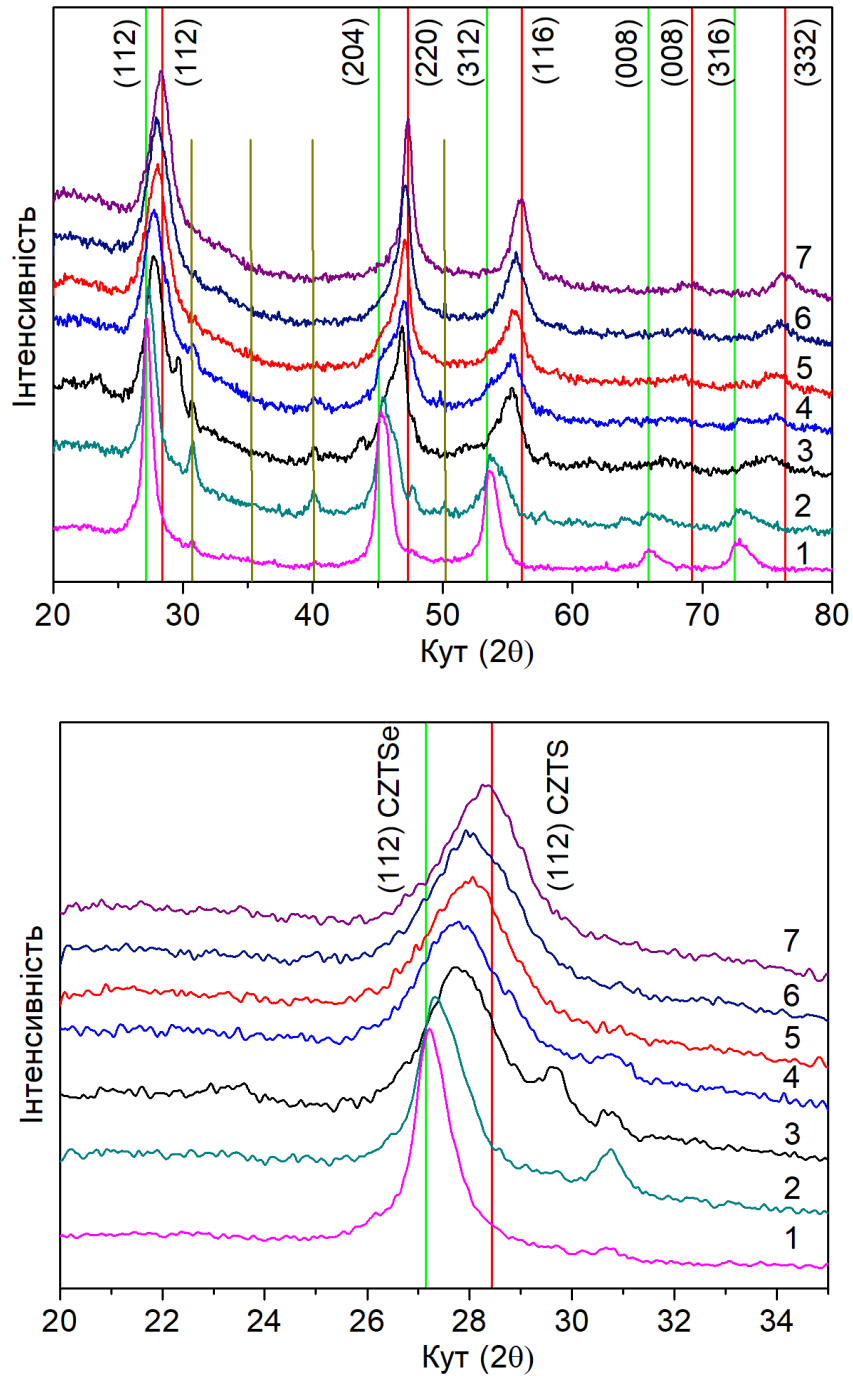


Рисунок 4.9 - Дифрактограми від наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним вмістом S та Se (1-фаза із сіркою (червона вертикальна лінія), 2-фаза з селеном (зелена вертикальна лінія)). Лінії залишкових фаз коричньовим кольором (а); зміна положення кута дифракції від кристалографічної 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)

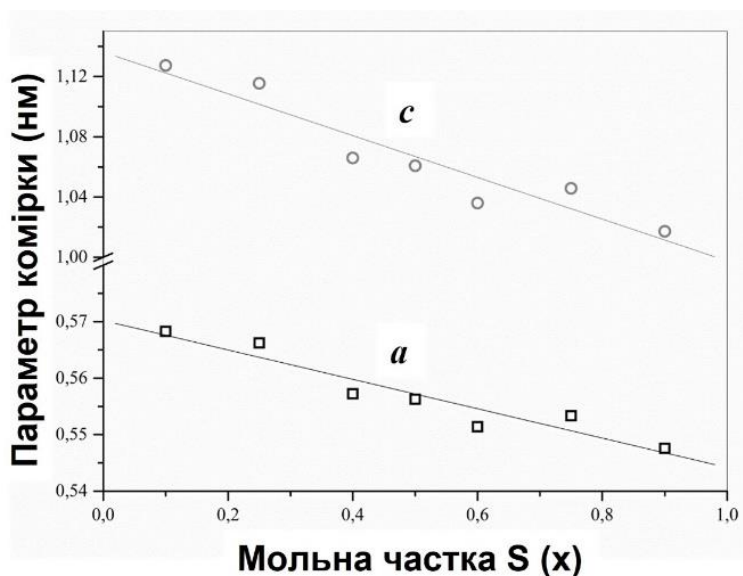


Рисунок 4.10 – Залежності сталих ґратки елементарних комірок синтезованих наночастинок твердих розчинів від вмісту сірки та селену в них

Результати рентгендіфрактометричних досліджень підтверджено шляхом визначення хімічного складу наночастинок методом EDX. Енергодисперсійний спектр твердого розчину з розрахунковим складом $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$, для прикладу, наведено на рис. 4.11 а, а результати обробки цих даних на рис. 4.11 б.

Як видно з рисунку 4.11 б, вміст сірки і селену у наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ змінюється майже лінійно від зміни концентрації цих елементів у прекурсорі. На графіку також горизонтальними лініями представлені значення концентрації міді, цинку та олова у стехіометричному матеріалі. Як впливає з рисунку, ефективність вбудовування цих елементів у частинки залежить від вмісту в них 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 наночастинок з високим вмістом цинку. Як відомо з літературних джерел [191] це звичайно є проблематичним.

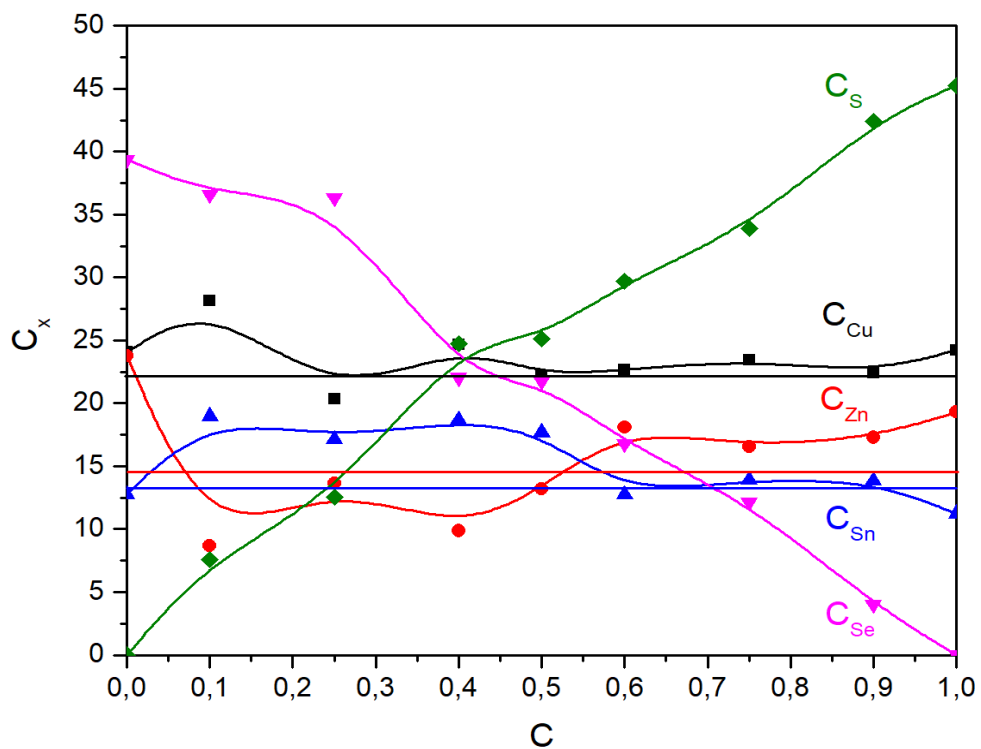
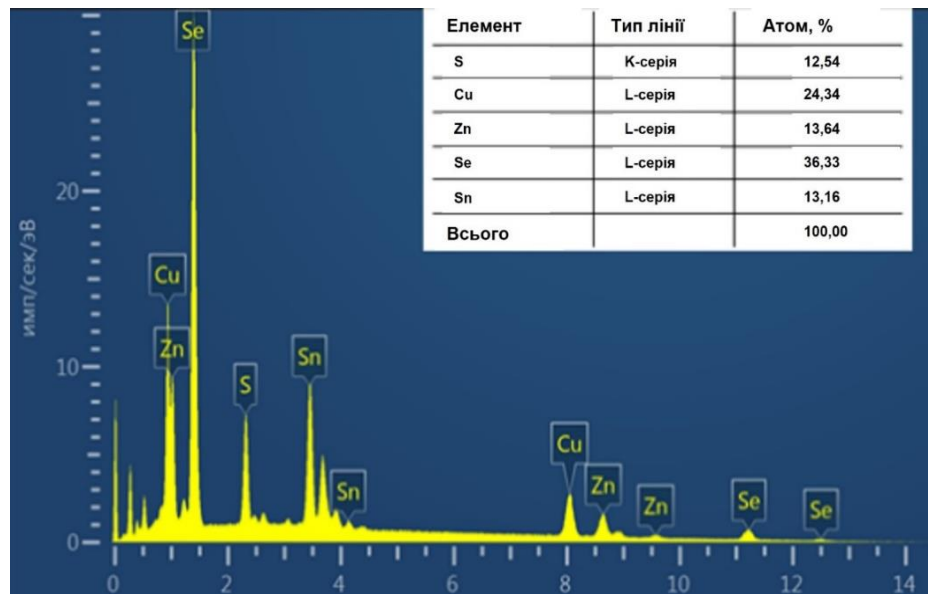


Рисунок 4.11 – Енергодисперсійний спектр твердого розчину з розрахунковим складом $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$ (а); зміна концентрації елементів у наночастинки твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в залежності від вмісту сірки і селену в прекурсорі

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

Наявність чотирьох складових елементів у кестеритних сполуках сприяє тому, що в них можуть утворюватись такі домішкові фази як Cu_2S , ZnS , SnS , SnS_2 та Cu_2SnS_3 (ZnSe , SnSe_2 , Cu_2Se , SnSe , Cu_2SnSe_3). Вони формуються в процесі росту наночастинок, кристалів або плівок, коли має місце відхилення від стехіометрії. Тому дуже важко синтезувати однофазну сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ чи $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Слід відмітити, що навіть при відсутності вторинних фаз в нестехіометричних кестеритах наявні наступні власні структурні дефекти: вакансії Cu, Zn, Sn і S(Se) (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} та V_{Se}), міжвузлові атоми (Cu_i , Zn_i , Sn_i та $\text{S}(\text{Se})_i$), а також антиструктурні дефекти (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Zn}). Окрім того, точкові дефекти з донорними та акцепторними властивостями також можуть взаємодіяти, утворюючи складні дефектні комплекси ($V_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$, $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$, $\text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}$). При цьому *p*-тип провідності матеріалу визначається наявністю акцепторних центрів типу (V_{Cu}) and Cu_{Zn} .

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

ширину 33 кестеритів, а оптимальною для використання у СЕ є $E_g = 1,34$ еВ дослідження проводилися на сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, яка має значення ширини 33 $E_g = 1,50$ еВ. Тобто дія магнію на енергетичні характеристики кестеритних сполук аналогічна дії селену, який він спроможний замінити, будучи значно дешевшим і екологічно безпечнішим.

Для оцінки кристалічної якості та дослідження наявності домішкових фаз, одержані нами плівки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ досліджувалися методом рентгеноструктурного аналізу. Дифрактограми від шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ нанесених з прекурсорів з різним вмістом магнію наведені на рис. 4.12. На них в основному спостерігаються інтенсивні відбивання від кристалографічних площин (112), (220) (116) кестеритної фази (картка JCPDS № 26-0575). Крім дифракційних піків від $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, піків вторинних фаз не виявлено, що вказує на те, що легування Mg не впливав на кристалічну структуру плівки цієї сполуки. Таким чином, нам вдалося отримати плівки твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ у широкому інтервалі зміни їх складу.

На рисунку 4.13 наведено збільшеному масштабі вигляд дифракційних піків (112). Виявлено, що із збільшенням вмісту Mg цей пік дещо зміщується у область менших кутів дифракції, що свідчить про збільшення сталої ґратки твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$. Добре відомо, що введення домішок різного радіуса в сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, зазвичай, веде до зміни параметрів ґратки матеріалу, збільшуючи його, якщо введена домішка має більший діаметр ніж той який вона заміщує, і зменшуючи у протилежному випадку [192-195].

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

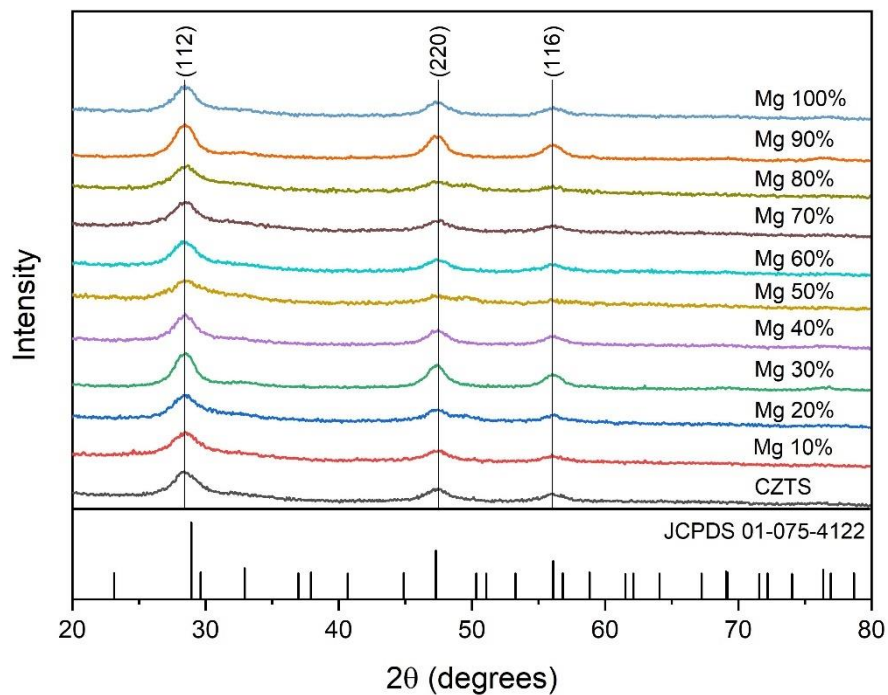


Рисунок 4.12 – Дифрактограми від плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ з різним вмістом магнію

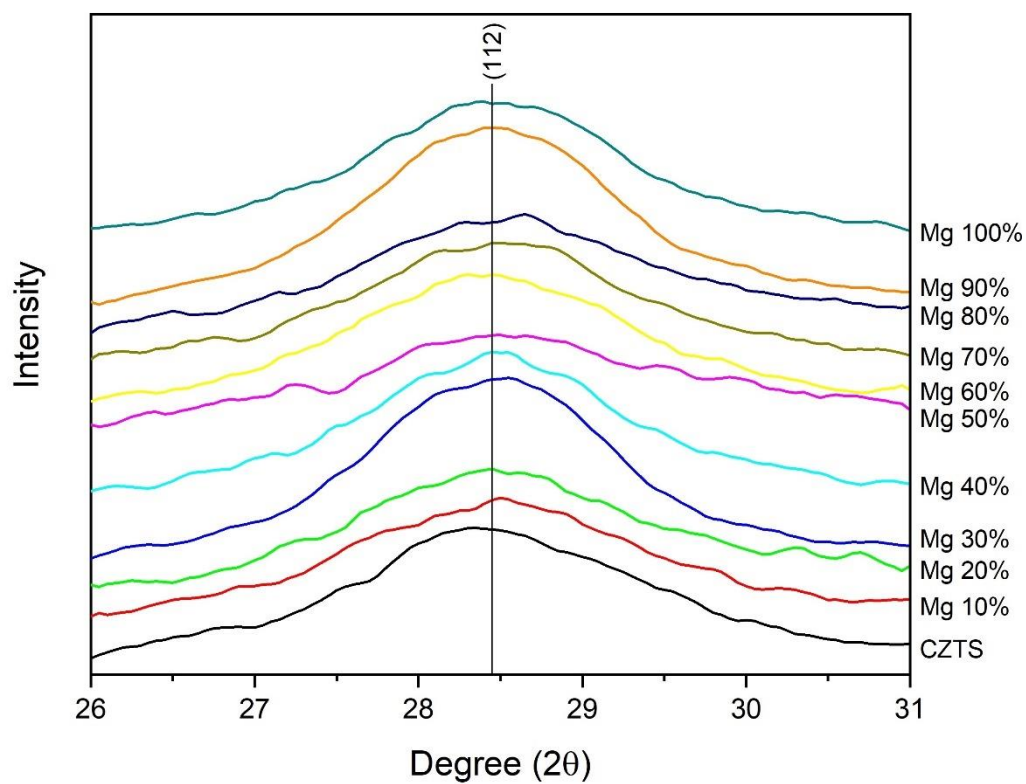


Рисунок 4.13 – Зміна положення кута дифракції від кристалографічної площини (112) твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ з різним вмістом магнію

Про входження у кристалічну ґратку матеріалу магнію свідчать данні визначення хімічного складу плівок, одержані методом EDX. Енергодисперсійні спектри від шарів твердих розчинів нанесених з розчинів різного хімічного складу (0, 30%, 70%, 100% магнію у прекурсорі) для прикладу наведено на рис. 4.14., а результати обробки цих даних в таблиці 4.4.

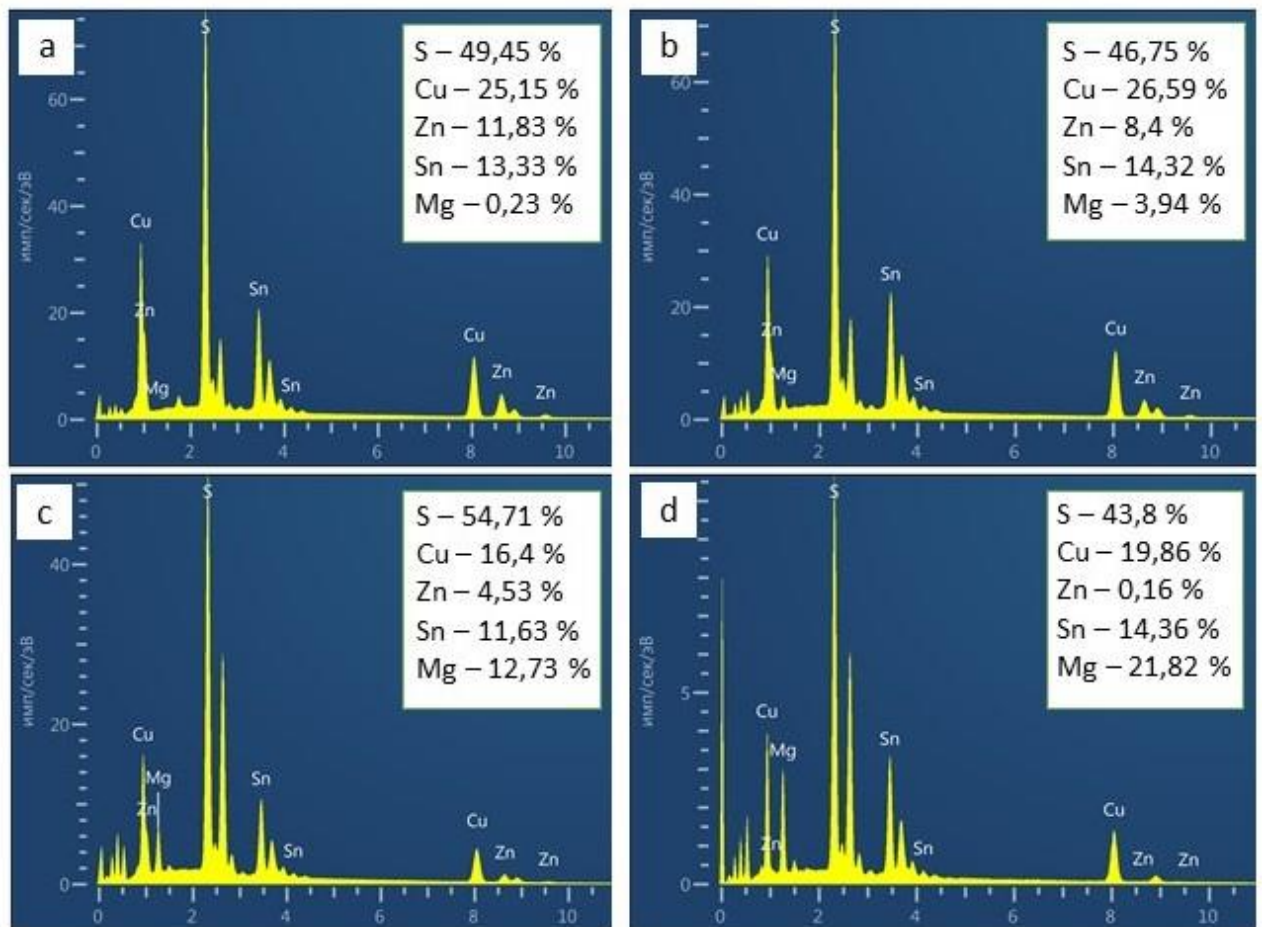
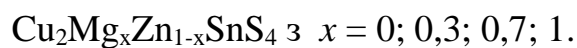


Рисунок 4.14 – Енергодисперсійний спектр від плівок твердих розчинів



Таблиця 4.4 – Концентрації складових елементів у плівках твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ в залежності від складу магнію у прекурсорі

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

Як видно з таблиці, вміст магнію у плівках $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ змінюється майже лінійно при збільшенні концентрації цього елементу у прекурсорі. Він досягає (15-16)% у шарах одержаних з прекурсорів, що містять високу концентрацію магнію. При цьому концентрація цинку в зразках монотонно зменшується. Аналіз результатів EDX свідчить, що ефективність вбудовування таких елементів як Cu, Sn, S у ґратку плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ залежить від вмісту магнію та цинку. Для таких елементів як Cu, Sn вона суттєво погіршується при вмісті магнію в прекурсорі більше 50%. Це потрібно враховувати при подальших нанесеннях плівок. Однак, в цілому нам вдалося одержати матеріал близький за складом до стехіометричного. Ще раз відмітимо, що особливо важливо, що розроблений метод дозволив отримати шари кестеритів з потрібним вмістом цинку.

Утворення чистої кестеритної фази не може бути належним чином встановлене лише методом XRD, оскільки параметри ґратки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і деяких можливих домішкових фаз, таких як тетрагональний Cu_2SnS_3 , кубічний ZnS і Cu_xS подібні [196]. Тому для підтвердження утворення саме чистої кестеритної фази $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, зразки вивчали методом раманівської спектроскопії. На рис. 4.15 наведені спектри раманівського розсіювання від плівок $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ різного хімічного складу.

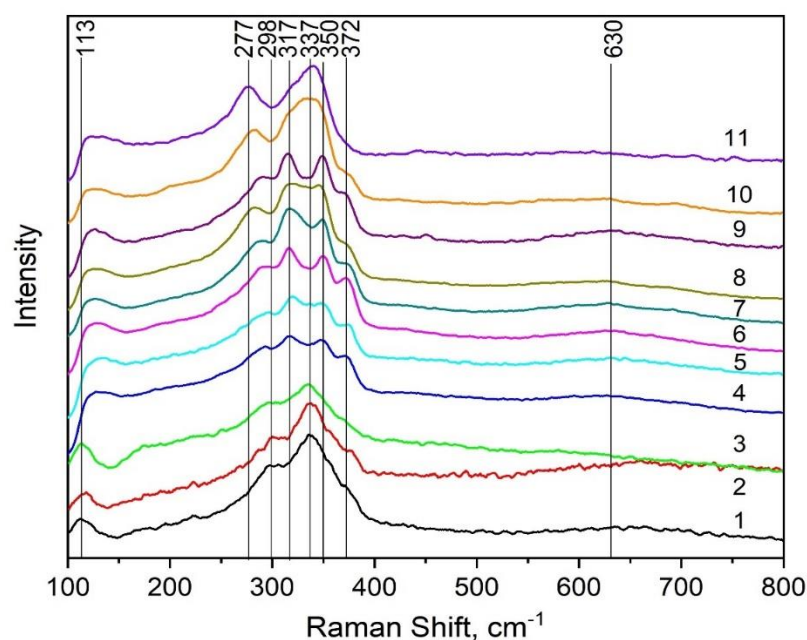


Рисунок 4.15 – Раманівські спектри від плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$: $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (1); $x = 0,10$ (2); $x = 0,20$ (3); $x = 0,30$ (4); $x = 0,40$ (5); $x = 0,50$ (6); $x = 0,60$ (7); $x = 0,70$ (8); $x = 0,80$ (9); $x = 0,90$ (10); $x = 1,0$ ($\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$) (11)

Як видно з рисунку, для зразка зі складом $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) (крива 1) форма спектру повністю відповідає довідниковій. На спектрі від цієї сполуки присутні піки при частотах зміщення 116, 299, 339 та 375 cm^{-1} (таблиця 4.5).

Таблиця 4.5 – Положення піків у раманівських спектрах від плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ в залежності від вмісту магнію у прекурсорі

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

Відомо [197], що для масивних зразків сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на раманівських спектрах в інтервалі частот ($150 - 450$) cm^{-1} спостерігається три піки: найбільш інтенсивний при частотах зміщення 338 cm^{-1} і два менш інтенсивних при частотах 287 cm^{-1} та 368 cm^{-1} . Подібні за частотою зміщення піки при 299 , 339 та 375 cm^{-1} присутні на спектрі від дослідженого зразка $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Ці раманівські піки звичайно відносять до мод коливань A1, A2 і E, відповідно, атома S в кестеритній сполуці [197]. Одержані результати добре узгоджуються з тими, про які повідомлялося раніше в роботах [193,195]. Інших піків потрійних чи бінарних фаз (Cu_2SnS_3 , SnS_2 , SnS , ZnS) у спектрах раманівського розсіювання нами не спостерігалось.

Крім того, як видно з рис. 4.15, зі збільшенням x піки на спектрах раманівського розсіювання, зазнають зміщення за частотою. Так пік, що відповідає режиму A1, при зміні вмісту Mg зміщується від частоти 339 cm^{-1} до 350 cm^{-1} (50-60 ат % Mg), а потім повертається до вихідного значення 343 cm^{-1} (100 ат % Mg). Пік пов'язаний з фонною модою A2 зміщується у свою чергу зі значень 299 cm^{-1} до 279 cm^{-1} . Одночасно пік що відповідає моді E зміщувався слабо від значень 375 cm^{-1} до значень 373 . У поєднанні з результатами рентгенографічних досліджень зміну положення піків можна пояснити розширенням ґратки матеріалу через заміщення менших іонів Zn^{2+} більшими іонами Mg^{2+} в твердому розчині. Червоне зміщення в коливаннях ґратки

звичайно пояснюють нижчою силою зв'язків Mg–S, ніж у Zn–S, внаслідок більшого ковалентного радіусу Mg ніж у Zn. Про подібний зсув раманівського піку, викликаного заміною іонів, повідомлялося раніше, наприклад, у дослідженні [197].

У поєднанні з результатами дифрактометричних досліджень аналіз спектрів раманівського розсіювання дозволяє стверджувати, що вторинні фази в плівках сполуки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ не виявляються. Це свідчить про однофазність такого матеріалу. Таким чином, використаний нами метод нанесення плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ різного складу дає можливість одержати однофазний напівпровідниковий матеріал з контрольованим вмістом цинку та магнію, що дозволяє покращити його електрофізичні та оптичні характеристики.

4.5 Впливу легування Mg на оптичні характеристики кестеритних наноматеріалів

На рис. 4.16 наведено спектр поглинання наноструктурованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманий при кімнатній температурі вимірювання. Видно, що поглинання зразка починає зростати при довжинах хвиль меншій 1000 нм. Край поглинання зразка є досить крутим, що свідчить про достатньо добру кристалічну та оптичну його якість. Легко помітити, що оптична густина плівки в короткохвильовій частині спектру змінюється практично лінійно із зменшенням довжини хвилі. При певному значенні енергії вона виходить практично на насичення в результаті того, що має місце слабе пропускання, яке не може бути зареєстроване. В даному випадку це значення відповідає довжині хвилі 722 нм (1,72 eV). Отже, величина зона-зонного поглинання, очевидно, є не меншою ніж отримана енергія.

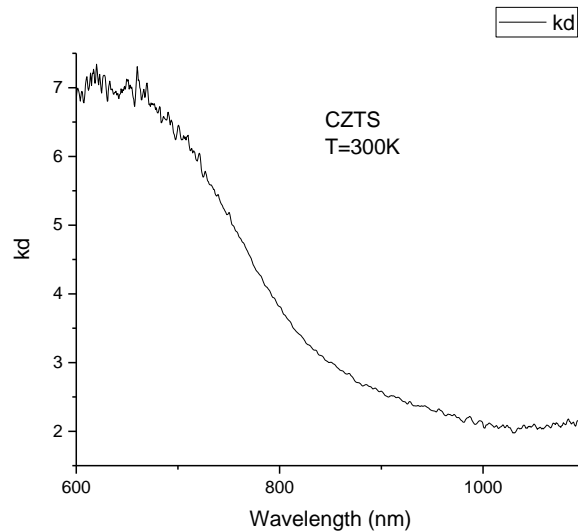


Рисунок 4.16 – Спектр поглинання наноструктурованої плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Слід відмітити, що в літературі наведені різні значення ширини ЗЗ цього матеріалу. Визначення E_g в різних роботах, звичайно, проводиться шляхом апроксимації довгохвильового краю поглинання сполуки методом Тауца, тобто визначається перетином апроксимації краю поглинання спектру з віссю енергій. Ця величина звичайно вважається оптичною шириною ЗЗ, однак як було показано нами раніше в роботі [198], такий підхід є зовсім коректним і дає явно занижене значення ширини ЗЗ матеріалу, яке пов'язане із поглинанням в результаті прояву електрон (екситон)-фононної взаємодії або оптичних переходів з участю енергетичних рівнів різних дефектів.

Теоретичні розрахунки показують, що величина ширини ЗЗ сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ залежить від типу її кристалічної ґратки. Так, у випадку кестеритної структури, ця величина виміряна в різних роботах складає 1,64 еВ [199] та 1,56 еВ [200], в той час як для станітів вона дорівнює 1,33 та 1,42 еВ. Також було теоретично встановлено, що ширина ЗЗ кестеритів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ сильно залежить від величини хімічного зв'язку Sn-S [201]. У випадку зменшення цієї величини на 5% значення E_g зростає до 1,80 еВ. В той же час, збільшення величини такого хімічного зв'язку на 4% приводить до зменшення величини E_g до значення 1,15 еВ. В реальних нанокристалах і плівках завжди

присутня певна деформація кристалічної ґратки, що може приводити до зміни довжини хімічного зв'язку Sn-S. Тому, в реальних зразках значення E_g може залежати від технологічних умов отримання кестеритного матеріалу. Саме це може бути причиною різноманіття значень величини E_g представлених в літературі.

Оскільки в літературних джерелах широко використовується метод визначення ширини ЗЗ напівпровідникових матеріалів шляхом апроксимації довгохвильового краю фундаментального поглинання, то аналогічна апроксимація також була проведена нами для досліджуваних плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Результати апроксимації краю поглинання наведено на рис. 4.17. В даному випадку використовувалась залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів для прямих оптичних переходів, тобто використано співвідношення (2.13).

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

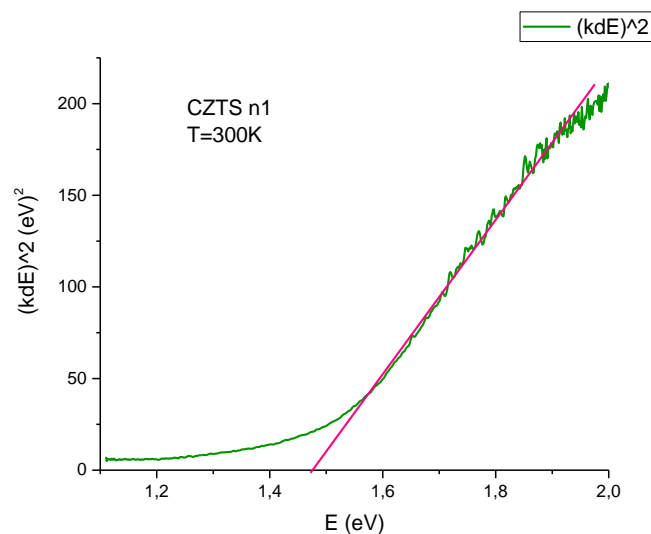


Рисунок 4.17 – Апроксимація краю поглинання спектру нелегованої плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 4.18 представлено спектр поглинання, отриманий для плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 10% магнію та його апроксимація, подібна до тої, що була проведена для нелегованих плівок.

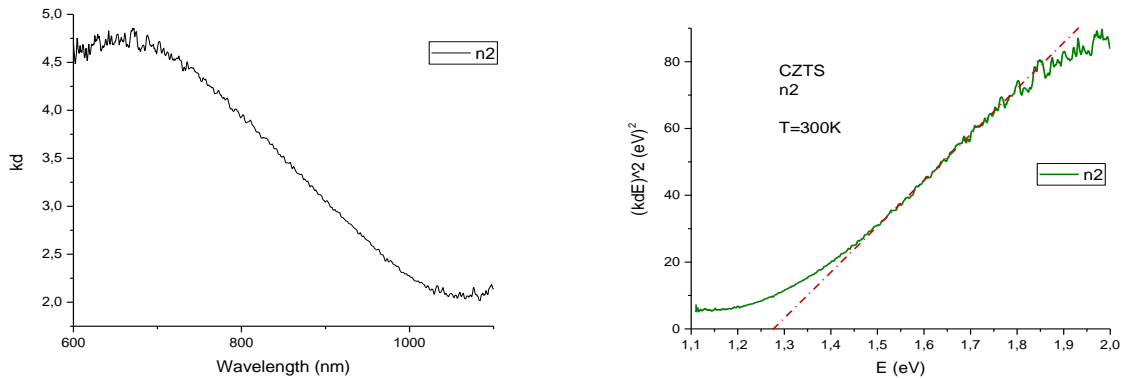


Рисунок 4.18 – Спектр поглинання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 10% Mg (а) та визначення ширини ЗЗ матеріалу апроксимацією краю поглинання (б)

Отримані результати свідчать, що величина E_g для плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 10% Mg дещо зменшується і становить згідно проведеної апроксимації 1,28 еВ. Таке зменшення ширини ЗЗ може бути зумовлено як утворенням твердих розчинів, так і можливою деформацією наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в результаті їх легування Mg, що може привести до зміни хімічних зв'язків Sn-S. Збільшення концентрації магнію до 60 %, як показують результати, представлені на рис. 4.19, приводить до подальшого зменшення величини E_g .

В подальшому нами проводились дослідження низькотемпературних спектрів ФЛ наноструктурованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, які для нелегованих матеріалів представлені на рис. 4.20.

Як видно з рис. 4.20 спектр ФЛ нелегованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при $T = 77$ К проявляє широку смугу з максимумом при 795 нм (1,56 еВ), що дуже близько до значення E_g , отриманого шляхом апроксимації краю поглинання. Якщо враховувати те, що ширина ЗЗ прямозонного напівпровідника відповідає енергії переходу носіїв між дном зони провідності та вершиною валентної зони, то в спектрі ФЛ ця величина повинна визначатись енергією

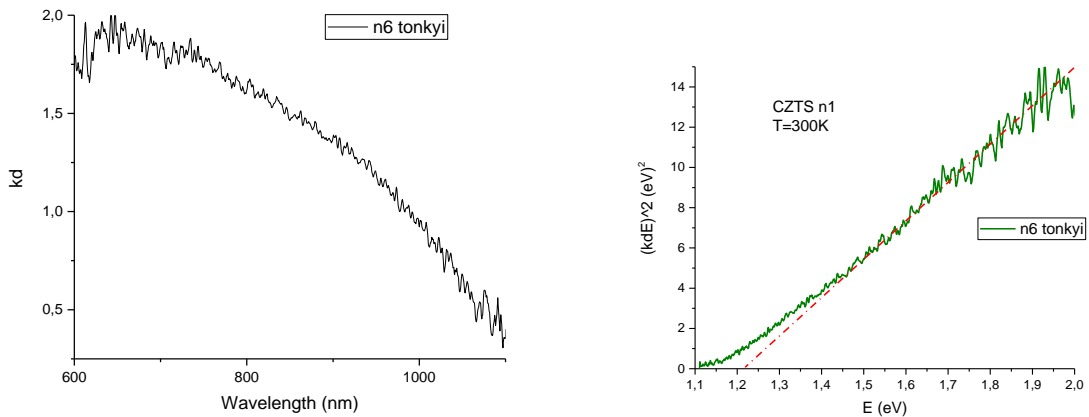


Рисунок 4.19 – Спектр поглинання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, легованих 60% Mg (а) та визначення ширини ЗЗ матеріалу апроксимацією краю поглинання (б)

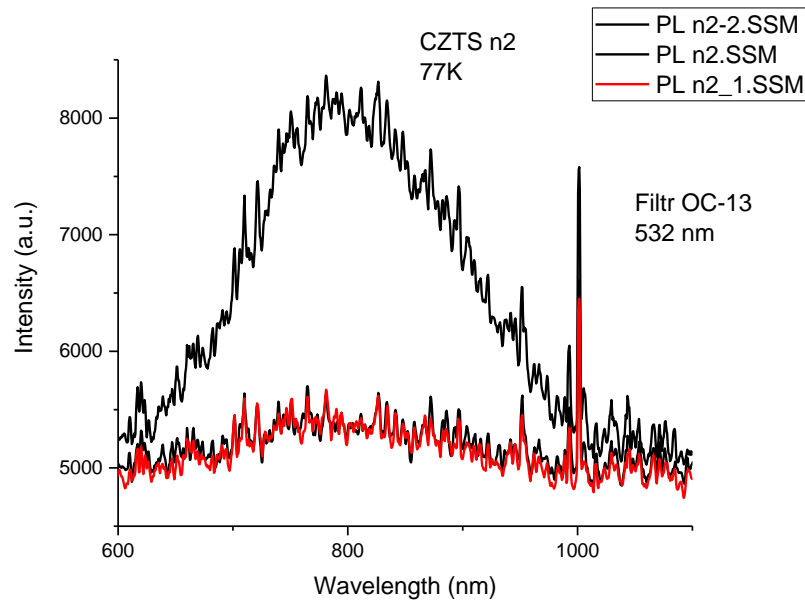


Рисунок 4.20 – Спектр ФЛ від нелегованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ знятий при $T = 77$ К.

короткохвильового краю смуги фотолюмінесценції, тобто бути дещо більшою ніж положення максимуму цієї кривої. Таким чином, для випадку плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ця величина буде складати (1,75 – 1,80) еВ, тобто дуже близька до енергії фотона, при якій експериментально була можливість виміру максимального значення коефіцієнта поглинання для досліджуваних плівок.

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ МІЖ КЕСТЕРИТНИМИ ТА ОКСИДНИМИ СПОЛУКАМИ

5.1 Створення та характеристики прототипів функціональних елементів електроніки на основі гетеропереходів n-ZnO/p-NiO

5.1.1 Структурні характеристики шарів оксидів цинку та нікелю в багат шаровій структурі

В рамках проєкту нами були створені прототипи функціональних елементів електроніки на основі ряду гетероперехід між кестеритними та оксидними структурами. У цьому розділі наведені результати дослідження структурних, оптичних та електричних характеристик багат шарових структур з переходом n-ZnO/p-NiO. Як вказувалося в літературному огляді, такі гетероперехід можуть бути використані для створення детекторів ультрафіолетового випромінювання, прозорих у видимій області СЕ, електрохімічних суперконденсаторів, детекторів газів, тощо [133-142]. Схематичне зображення одержаних багат шарових структур наведено на рис. 4.1.

Напівпровідникові шари наносились на підкладки з очищеного покрівного скла хімічним методом розпилення наночорнил. В результаті одержані структури, що містили шар оксиду цинку легованого індієм (ZnO (1% In)), шар нелегованого оксиду цинку з електронною провідністю (n-ZnO) та шар оксиду нікелю з дірковою провідністю (p-NiO). Для електровимірювань на шар NiO зверху методом вакуумного випаровування наносилися контакти з міді, а в якості нижнього струмознімального шару використовувався шар ZnO (1% In). Для оптимізації характеристик структури відпалювалися у вакуумі при різних температурах протягом години.



Рисунок 5.1 – Схематичне зображення багатошарової структури скла/ZnO(1% In)/n-ZnO/p-NiO

На рис. 5.2 наведені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівки NiO у багатошаровій структурі скла/ZnO(1% In)/n-ZnO/p-NiO та її поперечний переріз. Структура була відпалена при температурі 400 °C в аргоні. В результаті досліджень встановлено, що всі зразки були наноструктурованими, містили атоми нікелю, цинку та кисню, при цьому розподіл цих елементів за їх площею був рівномірним. Товщина шарів ZnO (1% In), ZnO та NiO складала 225 нм, 304 нм та 136 нм відповідно. Ці товщини дещо змінювалися в процесі відпалу зразків, що може бути пов'язано з процесами випаровування залишкової вологи з шарів.

Для отриманої серії зразків було проведено рентгенодифрактометричні дослідження. На рис. 5.3 представлені дифрактограми від багатошарових структур, відпалених при різних температурах. На дифрактограмах від досліджених зразків спостерігалися піки, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (111), (200), (220) та (222) кубічної фази NiO та (100), (002), (101), (110), (103), (004) гексагональної фази ZnO. При цьому домінуючим за інтенсивністю на дифрактограмах був пік (002) оксиду цинку.

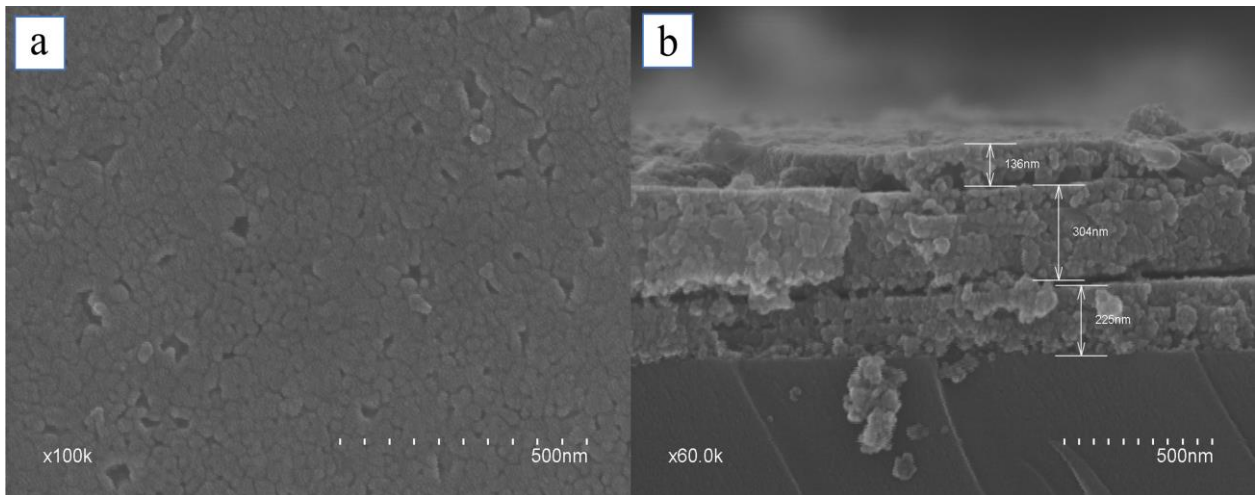


Рисунок 5.2 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні багат шарової структури скло/ $\text{ZnO}(1\% \text{In})/\text{n-ZnO}/\text{p-NiO}$ відпаленої при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (а) та її поперечного перерізу (б)

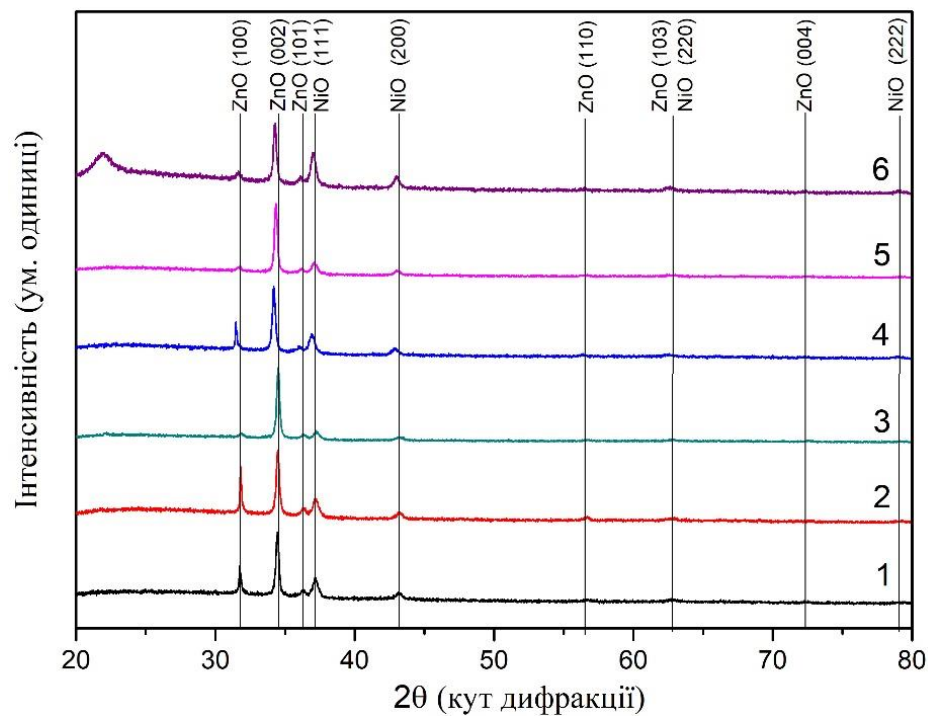


Рисунок 5.3 - Дифрактограми від багат шарової структури скло/ $\text{ZnO}(1\% \text{In})/\text{n-ZnO}/\text{p-NiO}$ відпалених при різній температурі $^\circ\text{C}$: невідпалені (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5), 500 (6)

Відбиття від площини (103) ZnO накладалося на відбиття від площини (220) NiO , що приводило до уширення відповідного піку. Сторонні фази

дифрактометрично в матеріалах багатошарової структури не виявлялися, тобто їх концентрація не перевищувала виявної здатності дифрактометричного методу.

Таким чином, результати електронно-мікроскопічних та дифрактометричних досліджень свідчать про успішне одержання гетеропереходу на основі плівок ZnO з гексагональною структурою та NiO з кубічною.

На основі положення дифракційних піків та їх напівширини нами в подальшому було розраховано структурні та субструктурні характеристики шарів ZnO та NiO в багатошаровій структурі з використанням співвідношень наведених у методиці. Результати визначення періоду ґратки матеріалу плівок NiO за положенням відбивань від кристалографічних площин (111) та (200) наведені на рисунку 5.4. Представлені результати одержані для плівок нанесених безпосередньо на скло (111)_c та у складі гетероперехіду (111)_{ГП}.

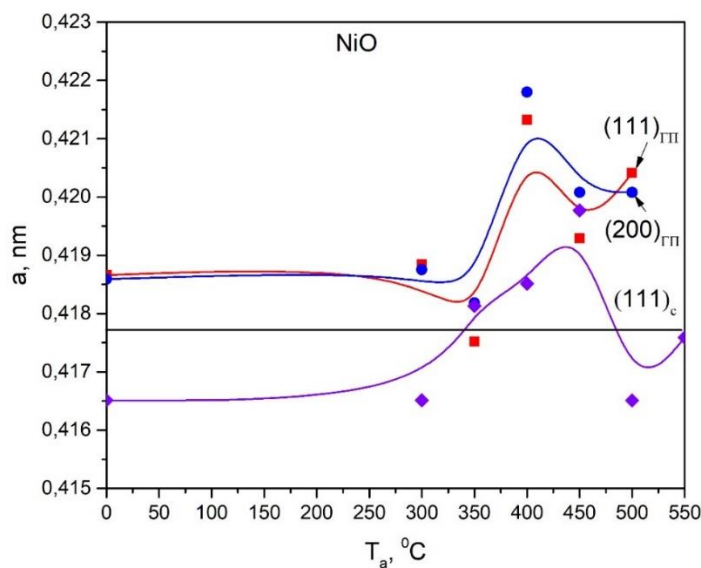


Рисунок 5.4 - Залежність сталої ґратки a шару NiO у складі багатошарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO (1, 2) та на склі (3) від температури відпалу T_a . Значення a визначені за положенням дифракційних максимумів (111) та (200). Горизонтальні лінії довідникові значення характерні для стехіометричного матеріалу

Як видно з рисунку, 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. Період ґратки NiO у складі багат шарової структури був більший ніж у плівках нанесених безпосередньо на скло, однак залежності $a - T_a$ у двох випадках мали подібний характер. Найбільш близький до стехіометричного період ґратки мали шари NiO відпалені при температурі $T_a = 350$ °С.

Залежності сталих ґратки a , c ZnO у складі багат шарової структури мають вигляд наведений на рис. 5.5. З рисунка видно, що значення беріодів ґратки матеріалу знайдені за різними відбиваннями добре корелюють між собою. Склад близький до стехіометричного за даними дифрактометрії мають шари відпалені при 450 °С.

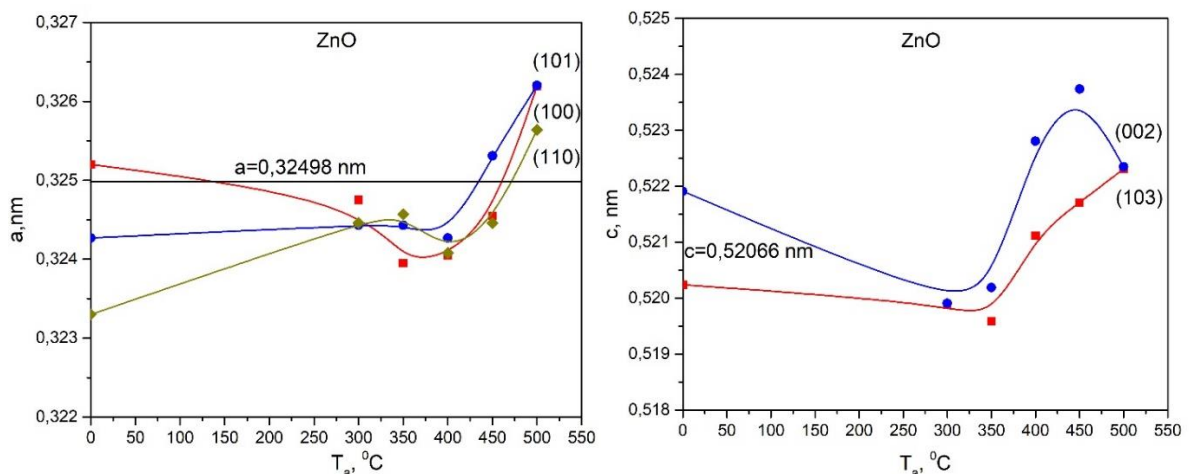


Рисунок 5.5 – Залежність сталої ґратки a (а) та c (б) шару ZnO у складі багат шарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO (1, 2) від температури відпалу T_a . Значення a визначені за положенням дифракційних максимумів (100), (101) та (110).

Залежності розміра ОКР (L) та рівня мікрдеформацій (ε) в шарах NiO надрукованих на склі та у складі багат шарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO в залежності від температури відпалу наведено на рис. 5.6.

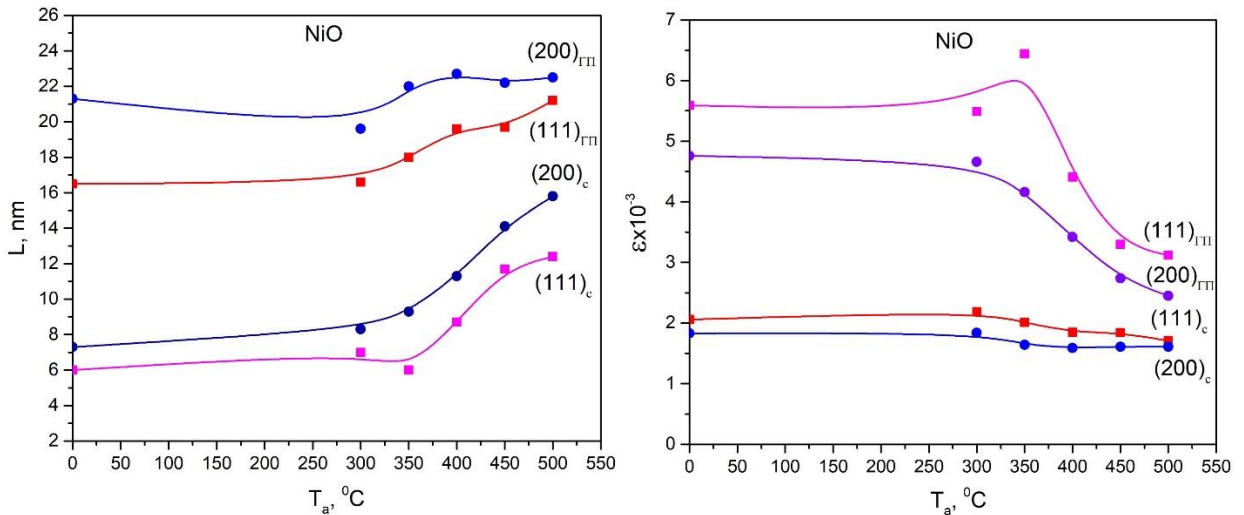


Рисунок 5.6. – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР L (а) і рівень мікрореформацій ε (б) плівок NiO на склі та у складі багатошарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO. Розрахунки проведені за відбиваннями від площин (111) та (200)

Встановлено, що розмір ОКР є дещо більший в напрямі [200], порівняно з кристалографічним напрямом [111]. При цьому розмір L у плівках, нанесених на підшар ZnO, суттєво більший ніж у шарах одержаних безпосередньо на склі.

Показано, що розмір ОКР NiO починає збільшуватися при відпалі зразків при температурі $T_a > 350$ °C. Збільшення цих розмірів більш виражене для шарів нанесених на скло. Одночасно з'ясувалося що рівень мікрореформацій в досліджених багатошарових структурах вищий ніж у шарах на склі. Це може бути обумовлено невідповідністю періодів ґратки двох оксидів, а також коефіцієнту лінійного розширення матеріалів. Одночасно з'ясовано, що рівень мікрореформацій можна ефективно зменшувати, відпалюючи багатошарові структури. Найменший рівень ε мали зразки відпалені при $T_a = 500$ °C.

Аналогічні залежності для шару ZnO у складі багатошарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO наведені на рис. 5.7. Розрахунки проведені за відбиваннями від кристалографічних площин (100), (002) та (101) гексагональної фази. Встановлено, що ОКР були нерівноосними та мали максимальний розмір у напрямі [002]. При відпалі ці розміри збільшувалися у одних напрямках та зменшувалися у інших (напрямок $-[002]$). В результаті форма ОКР ставала більш близькою до рівноосної.

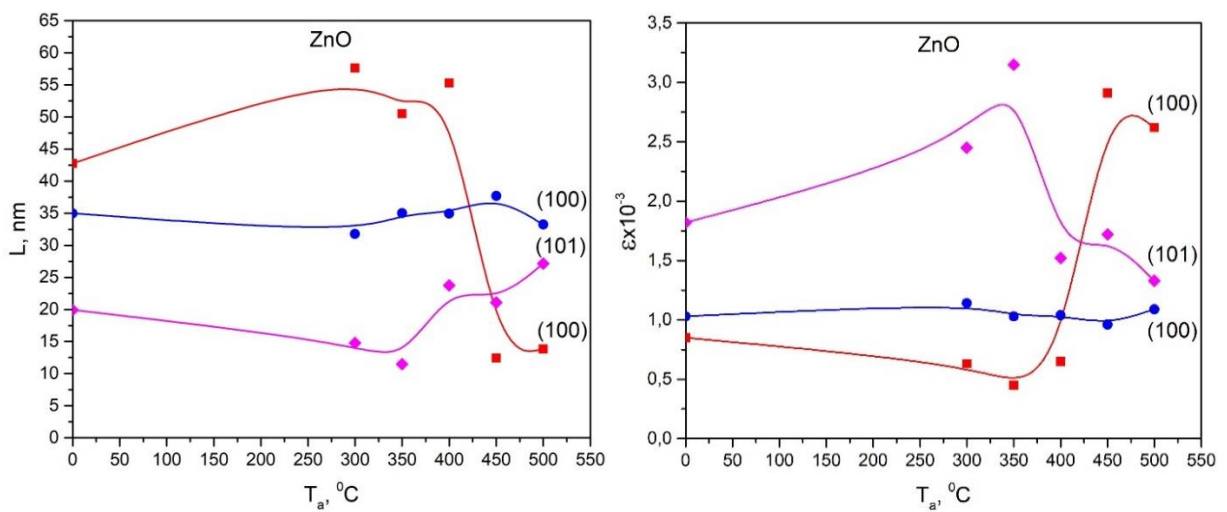


Рисунок 5.7. – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР L (а) і рівень мікродеформацій ϵ (б) плівок ZnO у складі багатошарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO. Розрахунки проведені за відбиваннями від площин (100), (002) та (101)

Відпал по різному впливав і на мікродеформації в різних кристалографічних напрямках (рис. 5.7 б). В одних їх рівень зменшувався, в інших збільшувався, а в напрямі [100] майже не змінювався. Таким чином, показано, що відпал в вакуумі є ефективним методом збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікродеформацій у багатошарових структурах.

Для більшості використань приладів на основі гетеропереходів, наприклад, в сенсориці, геліоенергетиці та оптоелектроніці, важливим є визначення їх оптичних характеристик. Спектри пропускання багатошарових

структур скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO, відпалених при різних температурах, наведені на рис. 5.8 а. На рис.5.8 б представлені залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ необхідні для визначення ширини ЗЗ матеріалів, що входять у склад таких структур методом апроксимації Тауца.

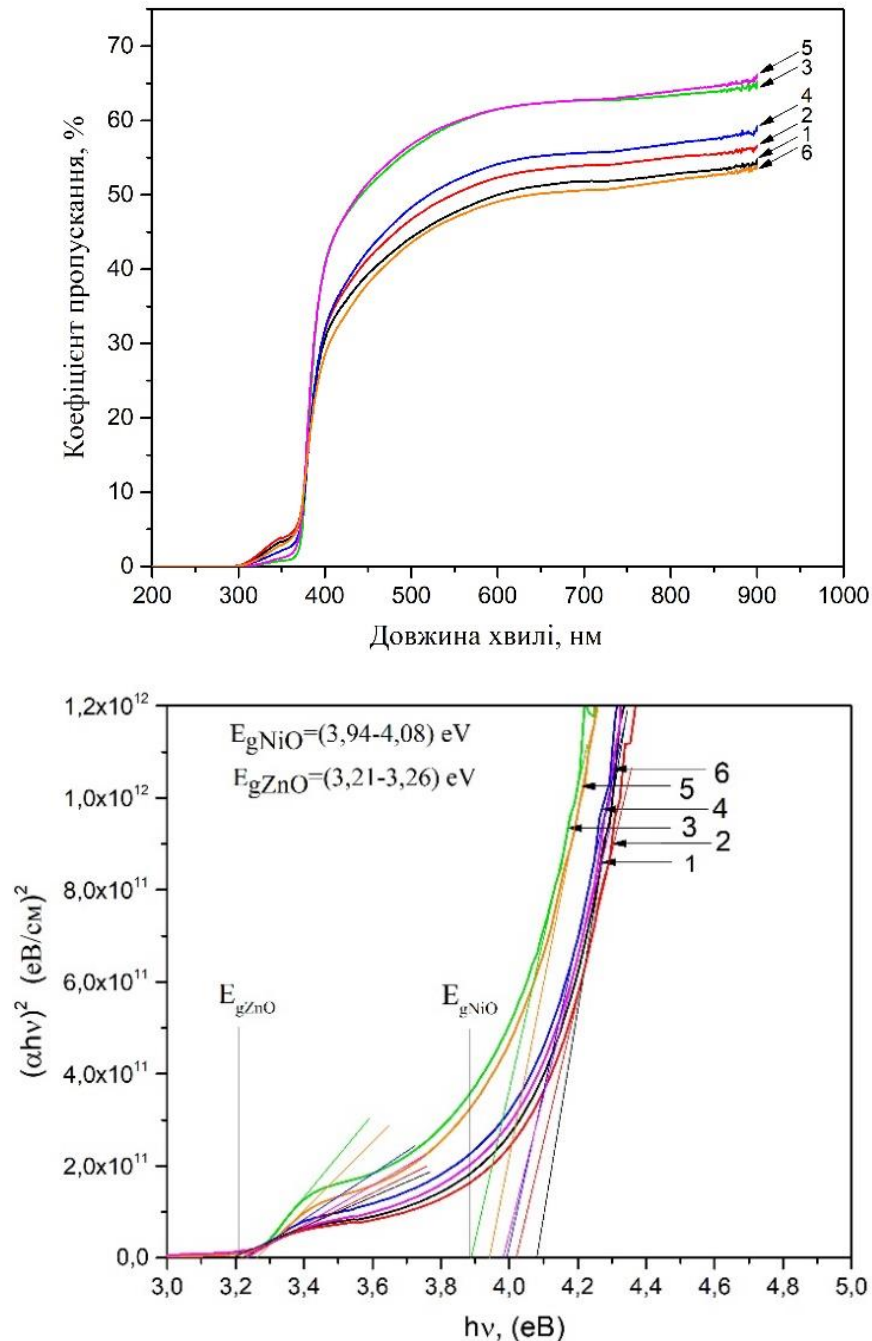


Рис. 5.8. - Спектри пропускання $T(\lambda)$ (а) та визначення ширини ЗЗ (б) методом Тауца матеріалу щойно нанесених (1) та відпалених плівок ZnO, NiO в складі багатошарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-NiO за температур $T_a, ^\circ\text{C}$: 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 (7)

Аналіз отриманих результатів свідчить, що знайдені значення ширини ЗЗ відповідають довідниковим даним для оксидів цинку та нікелю. Таким чином, оптичні вимірювання підтверджують одержання багатошарових структур з гетеропереходом n-ZnO/p-NiO. Тип провідності матеріалів визначався методом Холла з використанням «Системи вимірювань характеристик Холла HCS 1».

Показано, що відпал приводить до зменшення ширини ЗЗ NiO від $E_g=4,08$ до 3,98 еВ, при цьому ширина зони ZnO спочатку збільшувалася від 3,21 еВ до 3,26 еВ, однак, при температурі відпалу 500 °С знову зменшувалася до 3,22 еВ. Відповідні залежності предсталені на рис. 5.9.

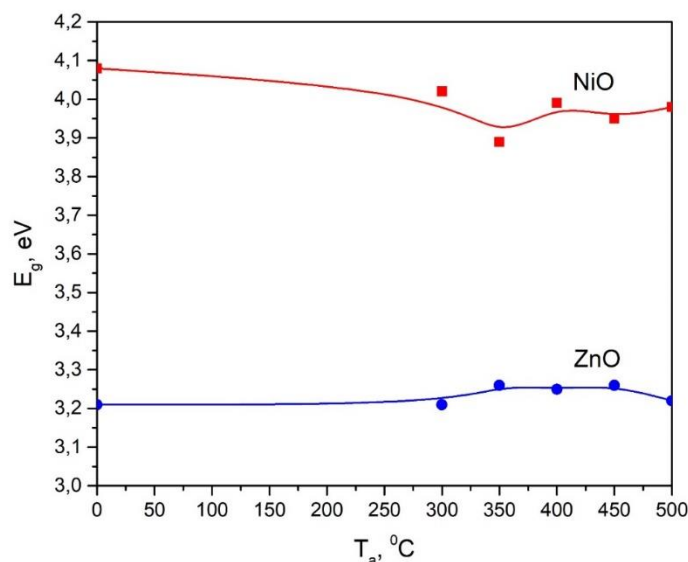


Рисунок 5.9. – Залежність ширини ЗЗ оксидів цинку і нікелю в складі багатошарової структури скло/ZnO(1% In)/n-ZnO/p-NiO від температури їх відпалу

Раманівські спектри багатошарової структури скло/ZnO(1% In)/n-ZnO/p-NiO наведені на рис. 5.10. На рис. 5.11 представлено приклад розділення спектрів на окремі моди, проведений для зразка відпаленого при 500 °С. На спектрах присутні піки характерні, як для сполуки ZnO, так і для NiO.

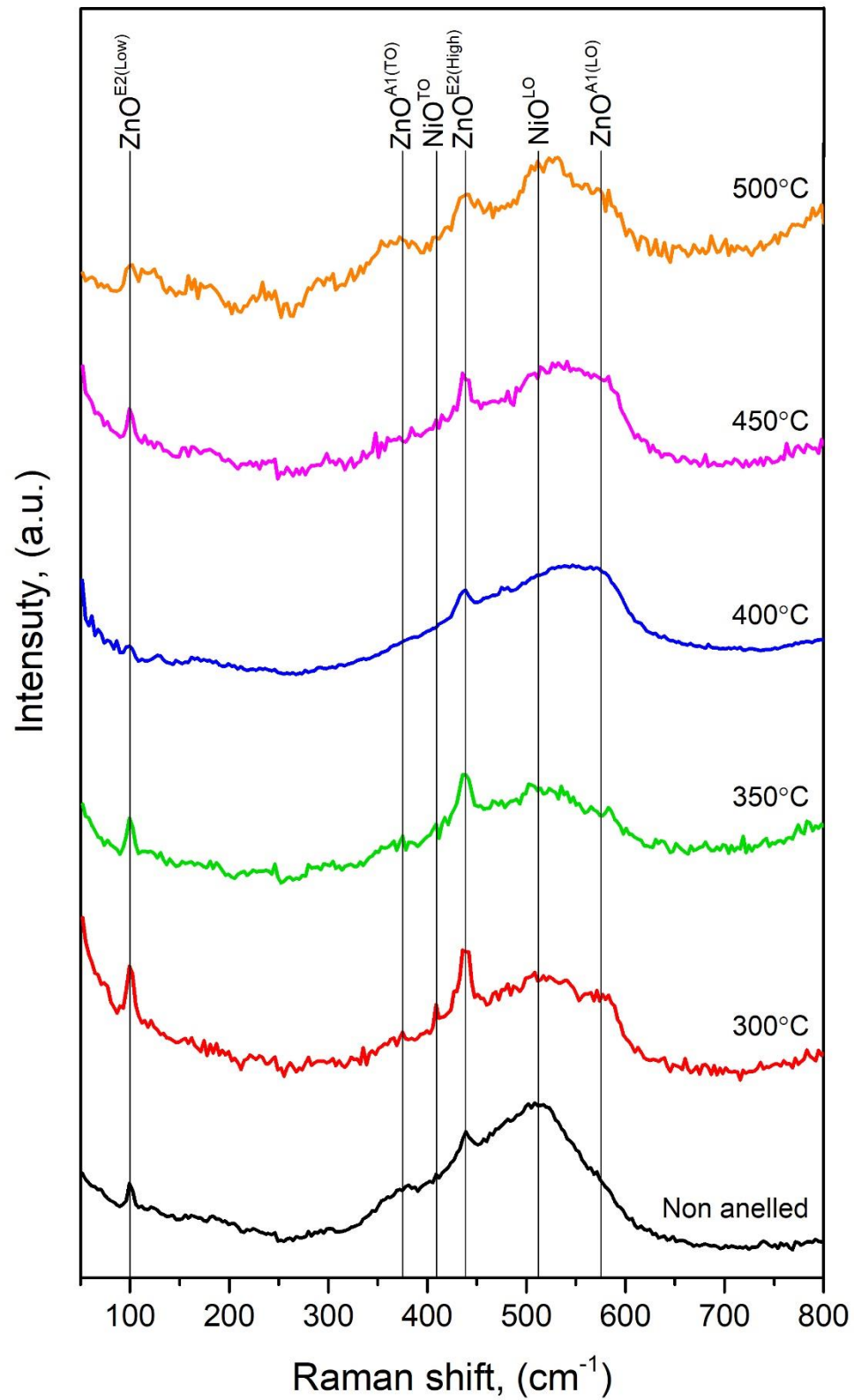


Рисунок 5.10. – Раманівські спектри структури скло/ZnO:In(1%)/ZnO/NiO відпаленої при різній температурі

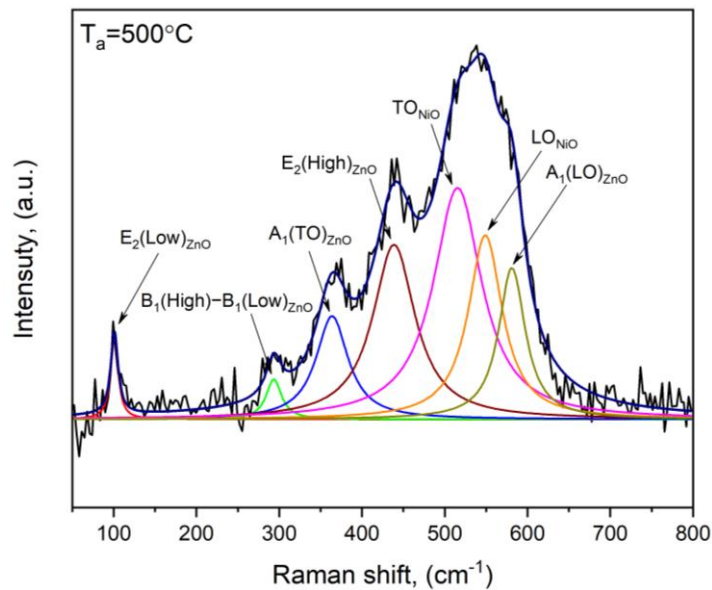


Рисунок 5.11. – Приклад розділення раманівського спектра структури скло/ZnO:In(1%)/ZnO/NiO, відпаленої при температурі 500 °C, на окремі моди

Як показали дослідження, ВАХ гетеропереходу n -ZnO/ p -NiO мали типовий діодний вигляд. При цьому при низькій напрузі зміщення ($U < 1,5$ В) вони описуються типовою для гетеропереходів експоненціальною залежністю. Відповідні криві наведені на рисунку 5.11.

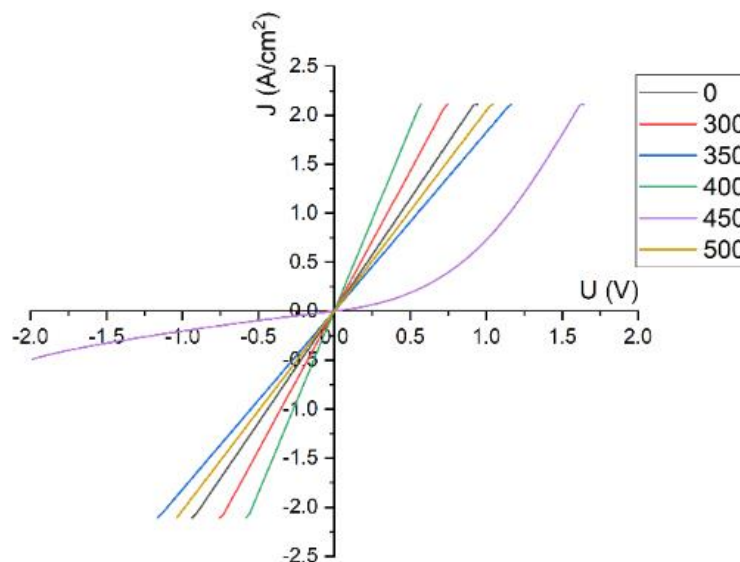


Рисунок 5.12. - ВАХ гетеропереходів n -ZnO/ p -NiO відпалених при різній температурі T_a , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5), 500 (6)

Тип провідності напівпровідникових шарів, отриманих в ідентичних технологічних умовах визначений нами в методом. Було встановлено, що плівки ZnO мають електронну провідність, а плівки CdTe – діркову.

Аналіз сукупності одержаних фактів свідчить про одержання нами багат шарових структур з гетеропереходами, що мають непогані випрямні властивості, і відповідно можуть бути використані для створення приладів гнучкої електроніки, сенсорики та геліоенергетики

5.1.2 Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності гетероструктур ITO/ZnO:In/ZnO/NiO

На рис. 5.13 наведені низькотемпературні (4,2 К) спектри ФЛ гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/NiO як для щойно виготовленого зразку (крива 1), так і зразків, відпалених при температурах 300, 350, 400, 450 та 500 °С (криві 2-6, відповідно). Для невідпаленого зразка (крива 1) спостерігається вузька лінія при 379 нм, яка пов'язана із дисоціацією зв'язаних екситонів. В той час як широка смуга при 422 нм зумовлена присутністю міжвузельного цинку Zn_i.

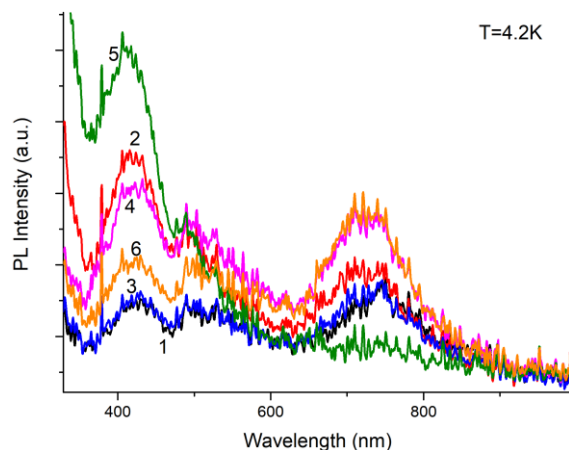


Рисунок 5.13. - Низькотемпературні (4.2 К) спектри фотолюмінесценції гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/NiO. Криві 1-6 відповідають невідпаленому зразку та зразкам відпаленим при температурах 300, 350, 400, 450 та 500 °С, відповідно

Поява смуги при 496 нм може бути пов'язано із участю в процесах випромінювання донорно-акцепторних пар із участю дефектів типу вакансій цинку. Окрім того, в спектрі ФЛ також спостерігається широка смуга при 743 нм, яка асоціюється із наявністю в оксиді цинку антиструктурного дефекту типу O_{Zn} . Відпал гетероструктури ІТО/ $ZnO:In/ZnO/NiO$ при 300 °С приводить до значного відносного зменшення інтенсивності цієї смуги ФЛ, що може свідчити про зменшення концентрації антиструктурних дефектів. Подальше підвищення температури до 400 °С не викликає помітної зміни інтенсивності цієї смуги ФЛ. В той час як подальше підвищення температури (вище 400 °С) приводить до того, що смуга ФЛ при 743 нм значно зменшується за інтенсивністю і майже не проявляється в спектрі ФЛ, що може свідчити про суттєве зменшення концентрації антиструктурних дефектів в результаті відпалу гетероструктури при даній температурі.

5.1.3 Спектри поглинання

На рис. 5.14 представлено спектри поглинання гетероструктури ZnO/NiO . Як і на попередньому рисунку криві 1-6 відповідають невідпаленому зразку та зразкам відпаленим при температурах 300, 350, 400, 450 та 500° С, відповідно.

Як видно з рис. 5.14, спектр поглинання багатошарової структури ІТО/ $ZnO:In/ZnO/NiO$, в основному, охоплює ультрафіолетову частину спектру від 3,0 до 4,5 еВ, оскільки компоненти складу мають великі значення ширини ЗЗ (ZnO близько 3,2 еВ та NiO приблизно 4,0 еВ). Досить чітко спостерігається поглинання шарів $ZnO:In/ZnO$ в області (3,2 – 3,5) еВ. Слід відмітити, що таке поглинання залишається майже незмінним для невідпаленого зразка та зразків, відпалених при температурах $T_a \leq 350$ °С. При подальшому підвищенні температури відпалу поглинання шарів оксиду цинку зменшується. Такі зміни, очевидно, зумовлені змінами поглинання в перехідному шарі в області інтерфейсу між шарами оксиду цинку та оксиду міді.

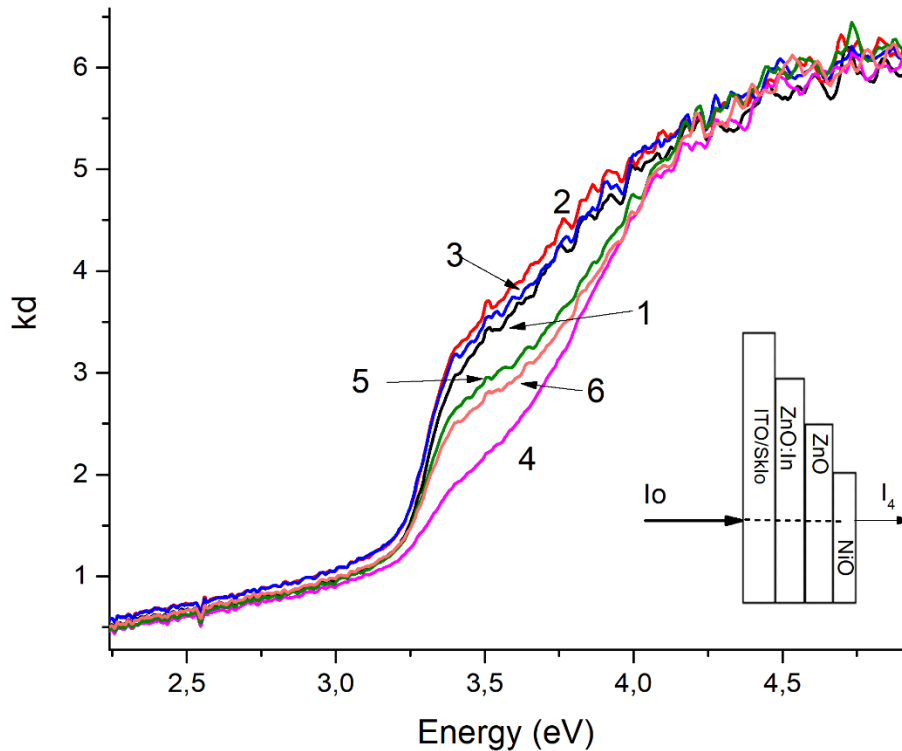


Рисунок 5.14. - Спектри поглинання гетероструктури

ITO/ZnO:In/ZnO/NiO. Криві 1-6 відповідають невідпаленому зразку та зразкам відпаленим при температурах 300, 350, 400, 450 та 500° C, відповідно

Слід також відмітити, що фон поглинання в області прозорості гетероструктури є невеликим і слабо залежить від температури відпалу, що свідчить про достатньо хорошу її оптичну якість.

На рис. 5.31 представлено спектри поглинання для плівки NiO та ITO окремо, звідки слідує, що ITO є прозорим шаром для досліджуваної гетероструктури і ніяк не впливає на форму краю поглинання, пов'язану із цією гетероструктурою. Пік при 4,15 eV, що спостерігається для плівки, очевидно, відповідає зона-зонним переходам для сполуки NiO. Деяка структура, що спостерігається на довгохвильовому краю поглинання плівки NiO в області енергій (2,5-3,5) eV може бути зумовлена присутністю структурних дефектів.

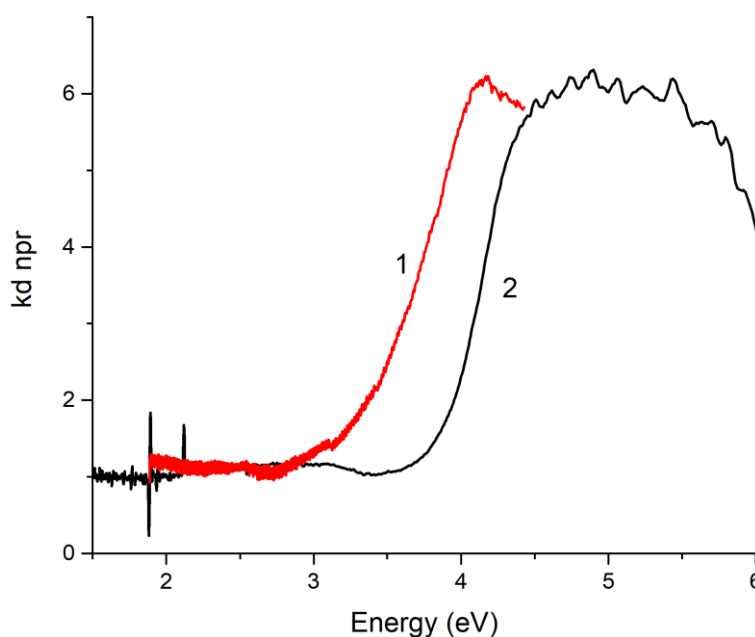


Рисунок 5.15 - Спектри поглинання плівки NiO (крива 1) та ITO (крива 2)

На рис. 5.16 показано спектр поглинання подвійного шару ZnO:In/ZnO. Видно, що форма краю поглинання та фон поглинання слабо змінюються для зразків, відпалених при температурах не вище $T_a = 450$ °C. В той час, як при температурі 500 °C крутизна краю зменшується, а фон поглинання збільшується, що свідчить про погіршення кристалічної та оптичної якості шарів оксиду цинку.

Слід також відмітити, що для зразків відпалених при температурах ≤ 450 °C край поглинання зміщується в довгохвильову область спектру, що може свідчити про збільшення розмірів нанокристалітів. З іншого боку, такі зміни можуть також бути пов'язані із зміною кристалічної орієнтації шарів оксиду цинку коли для відпалених зразків оптична вісь орієнтується до положення близького до перпендикулярного по відношенню до підкладки.

На основі аналізу форми спектру поглинання шарів оксиду цинку та використовуючи апроксимацію Тауца, а також методу першої похідної коефіцієнтів поглинання (ППКП) від енергії фотонів у різних областях поглинання напівпровідників [198] поведено оцінку ширини \mathbb{Z} для шарів оксиду цинку та її залежності від температури відпалу.

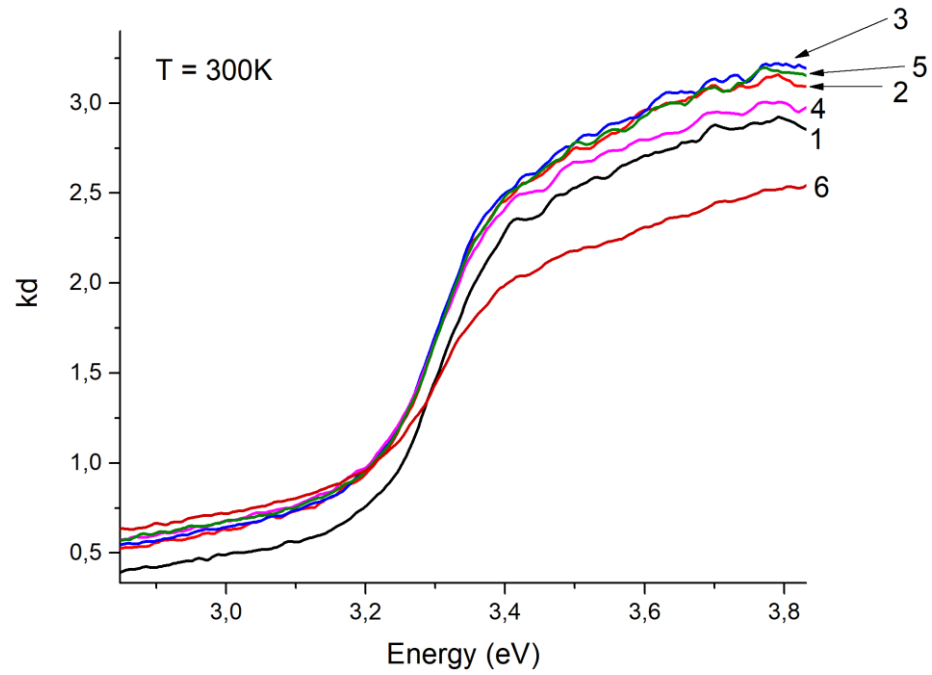


Рисунок 5.16 - Спектри поглинання подвійного шару ZnO:In/ZnO

Такі апроксимації показані на рис. 517 а,б. В таблиці 5.1 приведені значення ширини 33 шарів ZnO:In/ZnO для невідпаленого зразку та зразків, відпалених при різних температурах.

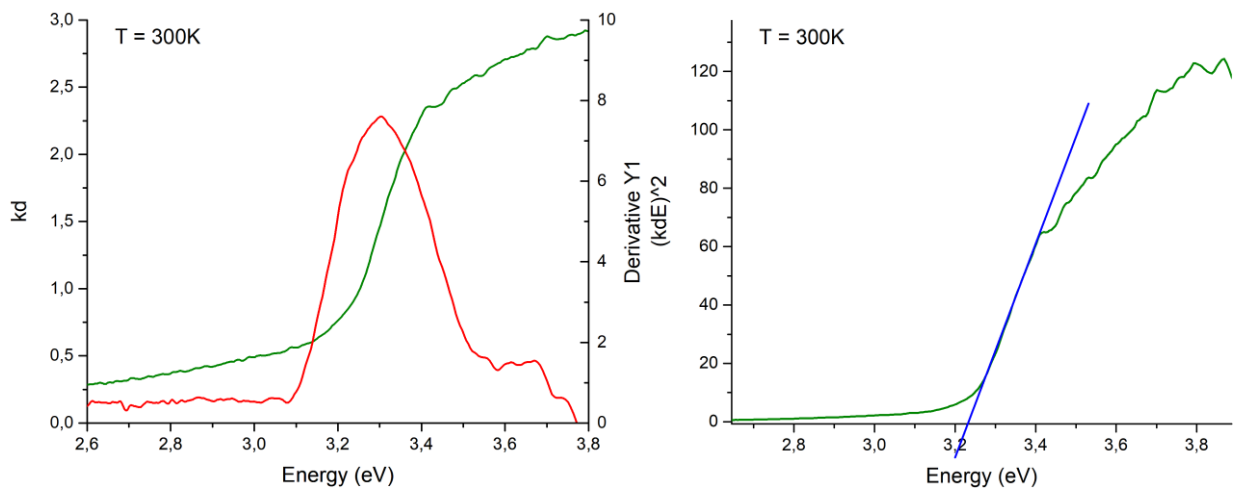


Рисунок 5.17 - Край поглинання шарів ZnO та визначення ширини 33 матеріалу методом ППКП (а) і методом апроксимації Тауца (б) для зразка відпалених при $T_a=350\text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 5.1 - Ширина λ_3 для подвійного шару ZnO гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO для невідпаленого зразку та зразків відпалених при різних температурах.

$T, ^\circ C$	Невід.	300	350	400	450	500
E_g , еВ ППКП	3,301	3,298	3,302	3,288	3,302	3,297
E_g , еВ Тауц	3,233	3,216	3,216	3,220	3,228	3,199

На рис. 5.18 показано край поглинання для шару NiO та границі розділу між шарами оксидів цинку та міді. Видно, що в даному спектрі в області (3,2 - 3,8) еВ проявляється додаткове поглинання, що, очевидно, зумовлено присутністю перехідного шару на границі розділу шарів оксиду цинку та міді.

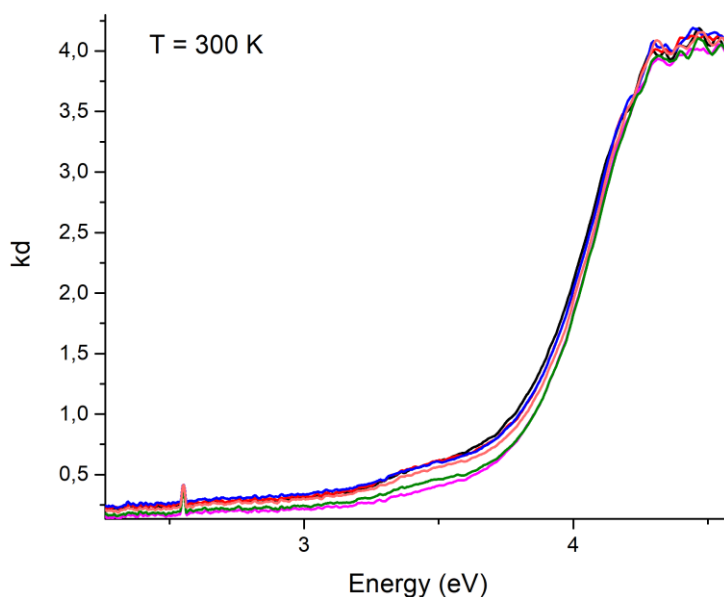


Рисунок 5.18 - Край поглинання для шару NiO та границі розділу між шарами оксидів цинку та нікелю для зразків відпалених при різній температурі

Аналогічно, як у випадку шарів ZnO проведено апроксимацію краю поглинання із використанням згаданих вище двох методів, результати яких представлено на рис. 2.35, 2.36 2.37, а також в таблиці 2.4.

Таблиця 5.2 - Ширина ЗЗ шару NiO та границі розділу між шарами для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO для невідпаленого зразку та відпалених при різних температурах

$T, ^\circ C$	Невід.	300	350	400	450	500
E_g , eВ ППКП	4,019	4,046	4,038	4,045	4,058	4,052
E_g , eВ Тауц	3,915	3,936	3,917	3,942	3,936	3,936

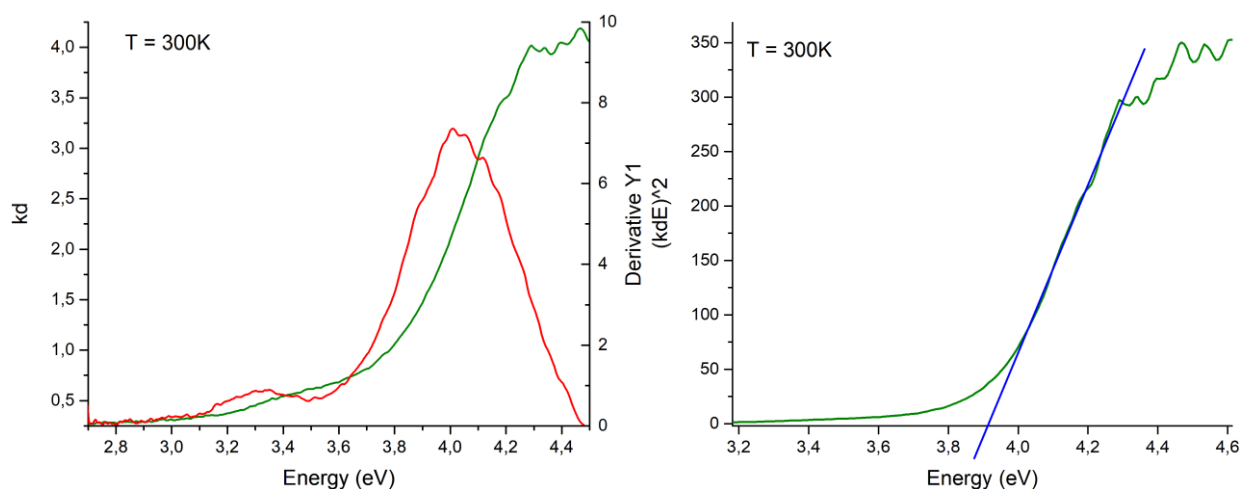


Рисунок 5.19 – Край поглинання шарів NiO та визначення ширини ЗЗ матеріалу методом ППКП (а) і методом Тауца (б) для зразка відпаленого при $T_a=350^\circ C$

5.1.4 Спектри фотопровідності

На рис. 5.20 а показано спектр фотопровідності гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO для випадку невідпаленого зразка. В даному спектрі в короткохвильовій частині спостерігається ряд вузьких ліній при 304,4, 313,4, 326,4 та 346,5 нм. Остання лінія може бути пов'язана із зона-зонними переходами для шарів ZnO. Інша більш короткохвильова лінія, очевидно, відповідає аналогічним фотопереходам для шару NiO. Тому, ширина ЗЗ для шарів ZnO та NiO відповідають енергіям 3,579 та 4,073 eВ.

Величина E_g для NiO знайдена з кривих фотопровідності практично співпадає із значенням, отриманим в результаті апроксимації краю поглинання світла із використанням методу ППКП. Плато поглинання в широкій області спектру від 400 до 800 нм пов'язане із присутністю різного типу дефектів як в шарах ZnO, так і в шарах NiO.

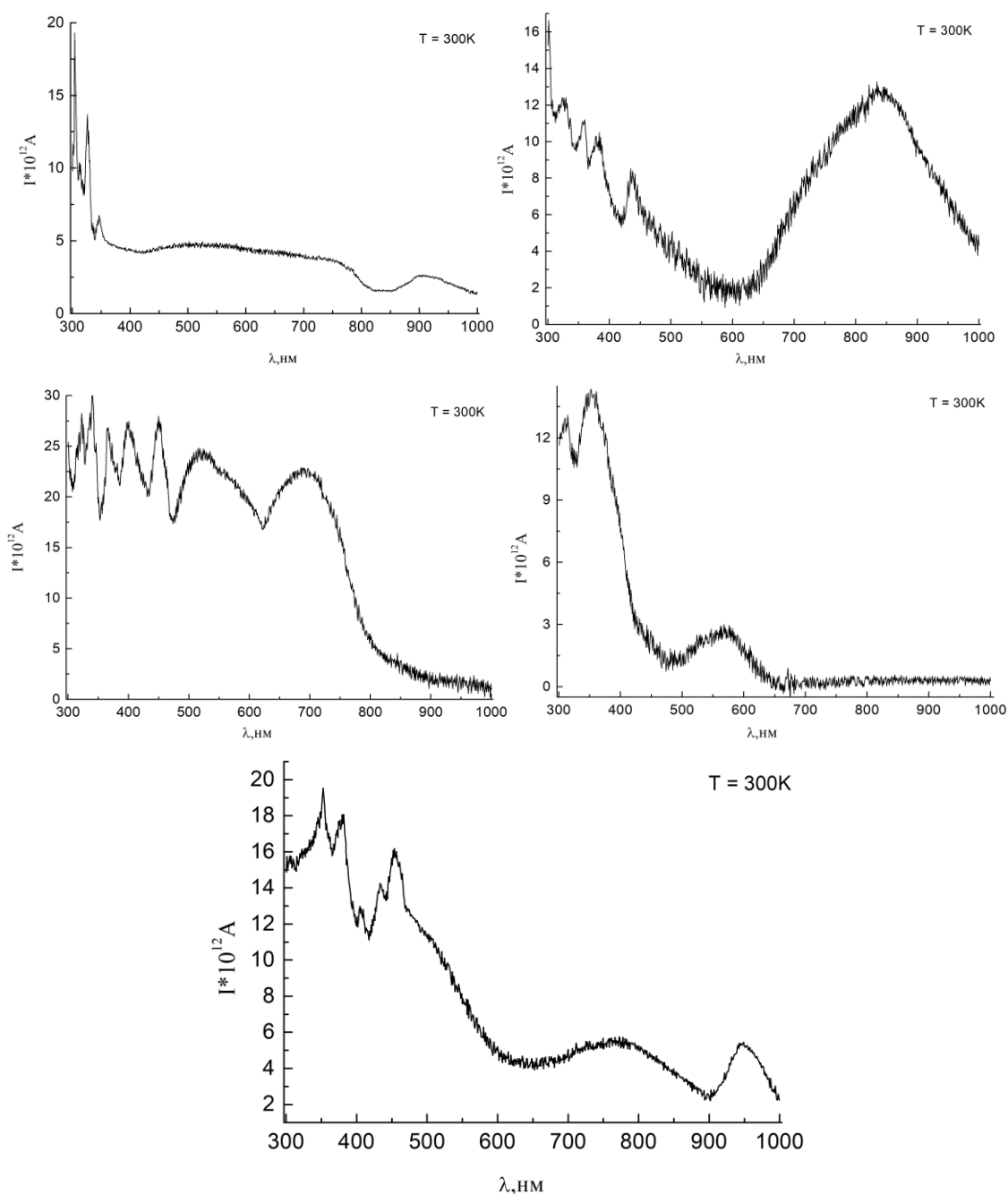


Рисунок 5.20 - Спектри фотопровідності для гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/NiO для невідпаленого (а) зразка та відпалених при $T_a = 300$ (б), 350 (в) 450 (г) 500 (д) °C

Спектр фотопровідності зразка, відпаленого при 300 °С представлений на рис. 5.20 б. В даному спектрі спостерігається ряд відносно вузьких ліній при 324,4 (3,822 еВ), 356,5 (3,478 еВ), 381,5 (3,250 еВ) та 437,6 (2,834 еВ) нм. Остання лінія зумовлена присутністю донорних центрів в ZnO, пов'язаних із наявністю міжвузельних атомів цинку. Лінії при 356,5 (3,478 еВ) та 381,5 (3,250 еВ) можуть бути пов'язані із дисоціацією вільних та зв'язаних екситонів в ZnO. В той час як найбільш короткохвильова лінія при 324,4 (3,822 еВ) може бути зумовлена дисоціацією вільних чи зв'язаних екситонів в NiO, оскільки енергія зв'язку екситонів в даній сполуці складає 110 меВ. В довгохвильовій області спектру спостерігається широка смуга, що покриває широку спектральну область від 600 нм до 1000 нм. Ця смуга має ряд особливостей на довго- та короткохвильовому краю поглинання при 740 та 930 нм. Походження смуги при 740 нм, очевидно, пов'язане із присутністю антиструктурного дефекту O_{Zn} . Природа широкої смуги при 840 нм є невідомою і потребує подальшого вивчення. Однозначним є те, що дана смуга зумовлена присутністю структурних дефектів в ZnO чи NiO.

На рис. 5.20 в показано спектр фотопровідності для гетероструктури, відпаленої при температурі 350 °С. В спектрі спостерігається ряд ліній в короткохвильовій області спектру при 322 (3,850 еВ), 341 (3,637 еВ), 366 (3,388 еВ) та 450 (2,755 еВ). Перші дві лінії можуть бути пов'язані із дисоціацією вільних та зв'язаних екситонів в NiO. В той час як лінія 366 нм, очевидно, відноситься до ZnO. Інша лінія при 450 (2,755 еВ) пов'язана із присутністю в ZnO донорних центрів. Окрім того в спектрі видні також широкі смуги при 539 (2,300 еВ), 564 (2,199 еВ) та 688 (1,802 еВ). Перша смуга може бути зумовлена з участю глибокого рівня вакансії цинку V_{O}^{2+} та мілкового донорного рівня. Смуга при 564 (2,199 еВ) пов'язана з вакансією кисню в ZnO. В той час, як широка смуга при 688 (1,802 еВ), очевидно, пов'язана з антиструктурним дефектом O_{Zn} .

На рис. 5.20 г представлено спектр фотопровідності для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO, відпаленої при $T_a = 400$ °С. В спектрі спостерігається дві смуги в ультрафіолетовій області спектру при 310 та 353 нм, які пов'язані із зона-зонними переходами для NiO та ZnO, відповідно. Широка смуга при 570 нм зумовлена присутністю антиструктурного дефекту. На короткохвильовому краю цієї смуги видно перегин при 530 нм, що, як відмічалось раніше, зумовлений вакансією кисню в NiO. Слід зазначити, що інтенсивність цих смуг є незначною, а також те, що інші смуги в спектрі відсутні. Це, очевидно, свідчить про високу оптичну та кристалічну якість досліджуваних гетероструктур.

На рис. 5.20 д наведено спектр фотопровідності гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO, відпаленої при $T_a = 500$ °С. В спектрі спостерігаються дві смуги в ультрафіолетовій області спектру при 352 та 379 нм, які, очевидно, пов'язані із дисоціацією екситонів в шарах оксиду цинку. Інші дві смуги при 430 та 453 нм відповідають мілкому донорному рівню і вакансії цинку. Смуги при 750 та 950 нм відповідають фотопереходам із участю глибоких рівнів різних структурних дефектів. В даному спектрі не спостерігаються будь-які смуги, які могли б бути асоційовані із присутністю шару NiO.

5.2 Створення та основні характеристики прототипів функціональних елементів електроніки на основі гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$

5.2.1 Структурні характеристики шарів оксидів та кестериту в багат шаровій структурі

Розвиток сучасної сонячної енергетики заснований на розробці гнучких та ефективних плівкових СЕ на основі багат шарових гетероструктур. Коефіцієнт корисної дії таких приладів визначається ефективністю фотоелектричних процесів в напівпровідникових матеріалах та їх електронними властивостями, які, в свою чергу, сильно залежать від оптичної та кристалічної якості як окремих шарів, так і гетероструктури в цілому.

Одним із ефективних методів вивчення електронних процесів в напівпровідникових матеріалах та їх енергетичної і дефектної структури є низькотемпературна фотолюмінесценція. Такі дослідження відкривають можливість встановити природу та енергетичну структуру дефектів, пов'язаних з домішковими атомами, структурними дефектами, поверхнею та інтерфейсом.

В цьому розділі проведено комплексні (структурні, оптичні і фотоелектричні) дослідження багат шарових плівкових гетероструктур $\text{ITO}/\text{ZnO}:\text{In}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ (20% Mg), створених на скляній підкладці методом 3D-друку. В даному випадку в якості матеріалу n -типу використано широкозонний ZnO, а в якості поглинаючого шару - кестерит $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$, тобто напівпровідниковий матеріал p -типу з оптимальною для геліоенергетики шириною ЗЗ (1,4 – 1,5) еВ. Метою проведених досліджень було вивчення природи оптичних спектрів фотолюмінесценції та поглинання, а також оптичної якості як окремих шарів, так і гетероструктури в цілому. Дослідження фотоелектричних властивостей (в даному випадку спектрів фотопровідності) дало можливість отримати інформацію про енергетичну структуру та природу дефектів, а також спектральну фоточутливість гетероструктури в цілому.

Для багат шарової структури ITO/ZnO:In/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ (20% Mg), було проведено рентгенодифрактометричні дослідження. На рис. 5.21 представлені дифрактограми від зразків, відпалених при різних температурах. На дифрактограмах спостерігалися піки, як від гексагональної фази ZnO так і від кестеритної фази Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ (20% Mg). При цьому домінуючим за інтенсивністю на дифрактограмах, як і для інших структур, був пік (002) оксиду цинку.

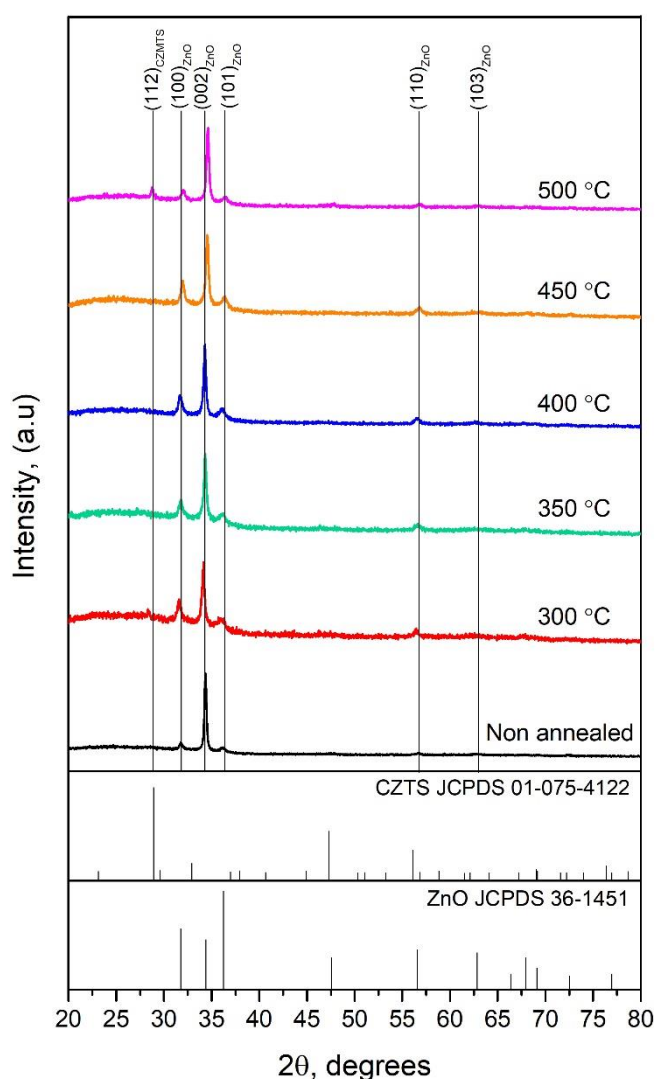


Рисунок 5.21 - Дифрактограми від багат шарової структури скло/ZnO(1%In)/n-ZnO/p-Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ (20% Mg), відпалених при різній температурі °C: невідпалені, 300, 350, 400, 450, 500

Раманівські спектри багатошарової структури скло/ZnO(1% In)/n-ZnO/p-Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ (20% Mg), представлені на рис. 5.22. На рис. 5.23 наведено приклад розділення спектрів на окремі моди, проведений для зразка відпаленого при 500 °С. Видно, що на спектрах присутні піки характерні для сполуки ZnO і Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄. Таким чином, нами дійсно отримано гетероперехід n-ZnO / p- Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄

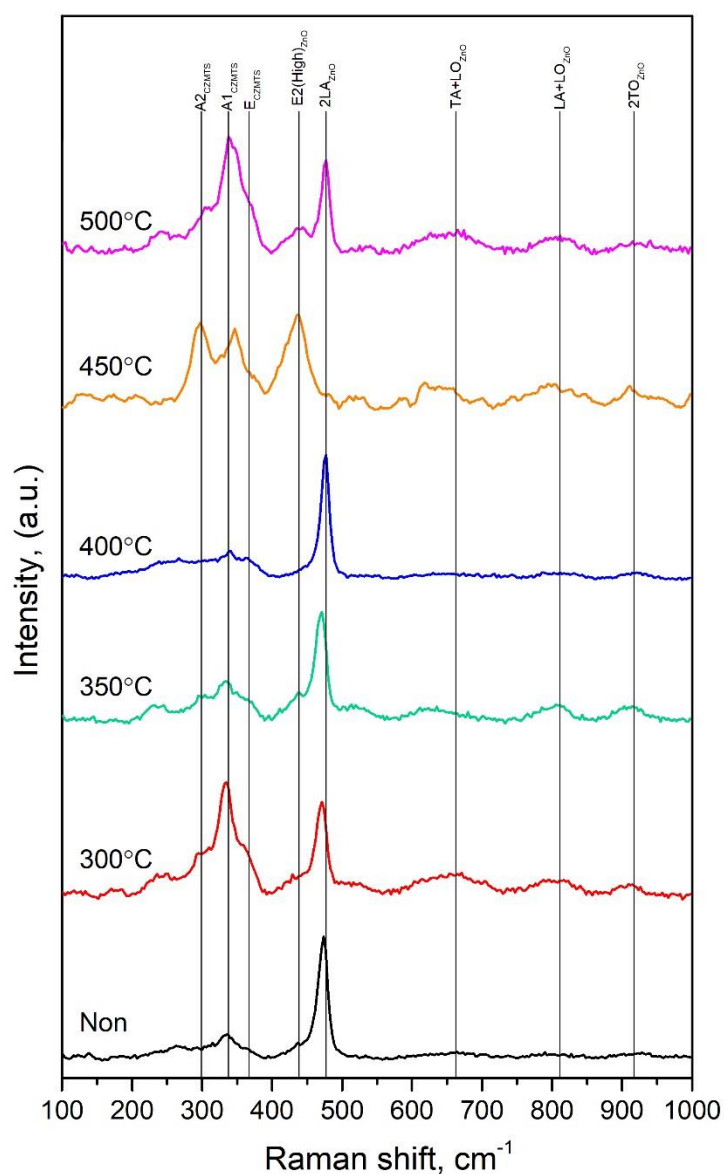


Рисунок 5.22. – Раманівські спектри структури скло/ZnO:In(1%)/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ (20% Mg), відпаленої при різних температурах

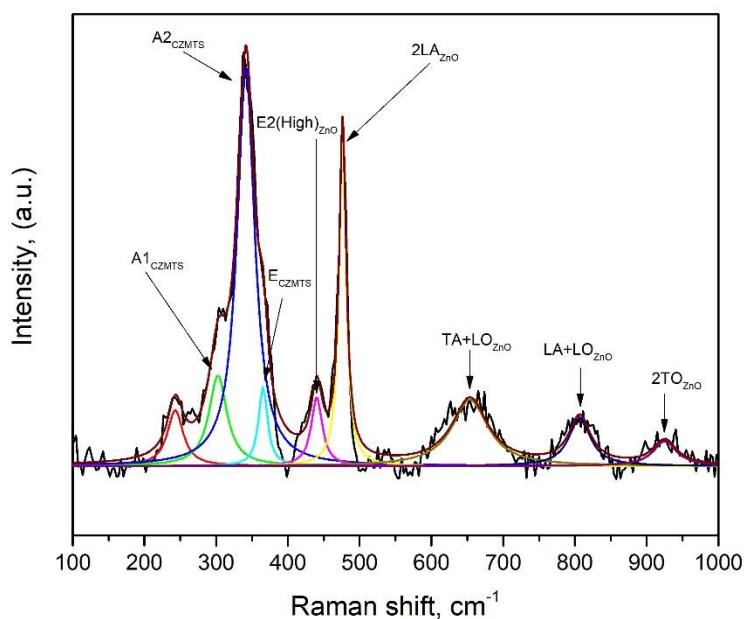


Рисунок 5.23. – Приклад розділення раманівського спектра структури скло/ZnO:In(1%)/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ (20% Mg), відпаленої при температурі 500 °C, на окремі

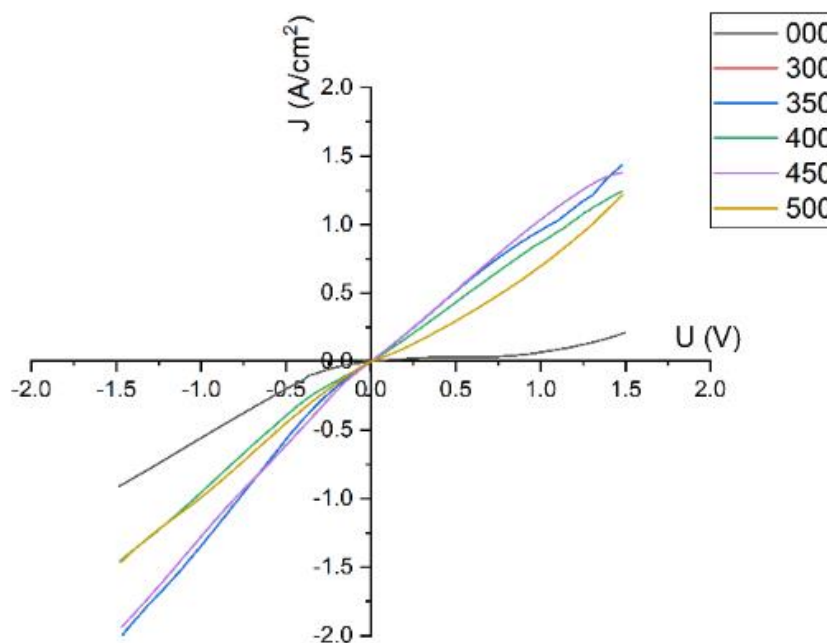


Рисунок 5.24. –ВАХ гетеропереходів *n*-ZnO/*p*- Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ відпалених при різній температурі T_a , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5), 500 (6)

5.2.2 Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/NiO

На рис. 5.25 наведено результати вимірювання низькотемпературних спектрів ФЛ плівкового шару ZnO для щойно виготовлених гетероструктур (крива 1), а також відпалених в умовах вакууму протягом 1 години при температурах 350, 400, 450 та 500 °С (криві 2-5, відповідно).

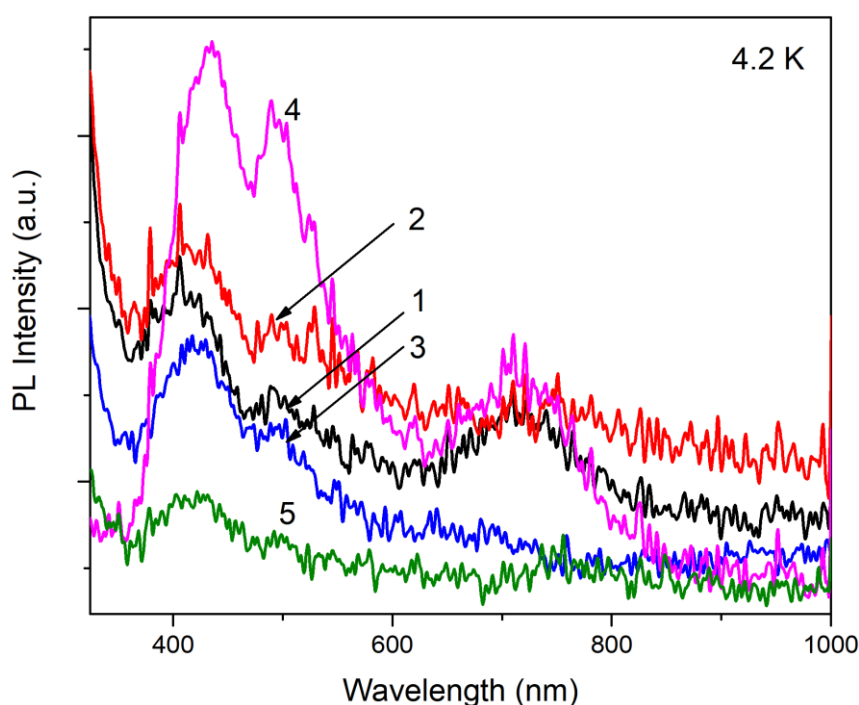


Рисунок 5.25 – Спектри фотолюмінесценції шару ZnO для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄. Криві 1-5 відповідають невідпаленому зразку та зразкам, відпаленим при температурах 350, 400, 450 та 500 °С, відповідно

Як видно з рис. 5.25 (крива 1), в короткохвильовій області спектру спостерігається вузька лінія при 379,5 нм, яка може бути зумовлена випромінюванням зв'язаних екситонів. Інша смуга при 406,5 нм, як було показано нами раніше при дослідженні наноструктурованих плівок ZnO, може бути пов'язана із наявністю в таких плівках органічних складових, зумовлених специфікою синтезу наночастинок колоїдно-поліольним методом та їх

відпалом в звичайній атмосфері. З іншої сторони, в разі відпалу плівок ZnO у вакуумі широка смуга в області близько 410 нм не спостерігалась, що очевидно свідчить про те, що в цьому випадку органічні складові не затримуються на поверхні плівки, оскільки є летучими. В нашому випадку відпал проводився в умовах вакууму, а тому поява випромінювання при 406,5 нм може бути пов'язана із рекомбінаційними процесами з участю дефектних станів наночастинок ZnO, які, можливо, відповідають поверхневим станам.

Як відмічено в роботі [87], піки при 400 та 425 нм приписуються вакансіям цинку (V_{Zn}) та міжвзельному цинку (Zn_i). У випадку досліджених нами плівок, піки проявляються при 406 нм для невідпаленого зразка та відпалених при температурі 350 °C. В той же час, для зразків, відпалених при температурах 400, 450 та 500 °C спостерігається смуга при (420-425) нм. Це може свідчити про те, що для шарів ZnO, відпалених при температурах 400 °C і вище кількість міжвузельних атомів цинку зростає в порівнянні із невідпаленим зразком. Смуга ФЛ при 490 нм проявляє на довгохвильовому краю структуру при довжині хвилі 503, 526, 545, та 563 нм, яка найбільш чітко спостерігається для зразків, відпалених при температурі 450 °C. Поява такої смуги може бути пов'язана із участю в процесах випромінювання донорно-акцепторних пар із участю дефектів типу вакансій цинку. В спектрах ФЛ шарів ZnO також спостерігається широка смуга, максимум якої знаходиться близько 710 нм. Відносна інтенсивність даної смуги зменшується із ростом температури відпалу. Поява даної смуги може бути зумовлена участю в рекомбінаційних процесах глибокого домішкового рівня з енергією іонізації близько 1,5 eV. Утворення такого рівня в ZnO може бути пов'язано із присутністю дефекта O_{Zn} , тобто наявністю домішкових атомів кисню, які замішають вузли цинку [87]. Слід відмітити, що при температурах відпалу вище 400 °C відносна інтенсивність смуги ФЛ зменшується, що свідчить про зменшення концентрації дефектів типу O_{Zn} .

5.2.3 Спектри поглинання

Оптичні переходи між валентною зоною та зоною провідності напівпровідникових матеріалів супроводжуються проявом сильного поглинання, яке при низьких температурах зумовлено формуванням зв'язаних станів електронів і дірок, тобто проявом екситонного збудження. У цьому випадку довгохвильовий край фундаментального поглинання зумовлений процесами екситон-фононої взаємодії. Окрім того, в області не дуже великих коефіцієнтів поглинання форма краю поглинання сильно залежить від присутності в напівпровідниках різного типу дефектів, які утворюють енергетичні рівні в ЗЗ напівпровідників. Тому, в даному випадку екситонне поглинання частково перекривається із домішковим поглинанням. Отже, дослідження форми фундаментального поглинання дає можливість отримати інформацію щодо присутності в напівпровідниках різного типу дефектів, як власних, так і домішкових, а тому при проведенні таких досліджень можна отримати інформацію, зокрема, щодо оптичної якості напівпровідникових матеріалів.

Зазвичай оптичні переходи між валентною зоною і зоною провідності призводять до появи крутого фундаментального краю поглинання. Однак наявність дефектних рівнів призводить до прояву оптичних переходів за участю таких рівнів і енергетичних зон напівпровідника. Тому в цьому випадку край поглинання зсувається в довгохвильову область спектра. Крім того, певне розмиття краю поглинання може бути викликано також деформацією енергетичних зон напівпровідників внаслідок розупорядкування кристалічної ґратки в результаті утворення в енергетичних зонах хвостів густини станів.

Отже, дослідження форми краю поглинання відкриває можливість отримання інформації про особливості електронних процесів у напівпровідникових наноматеріалах та їх зміни при зміні кристалічної структури наноструктурованих плівок. У випадку наноматеріалів дослідження

форми та енергетичного положення краю поглинання також дозволяє отримати інформацію про прояв квантово-розмірного ефекту в таких низькорозмірних напівпровідникових матеріалах. Особливістю прояву квантово-розмірного ефекту є короткохвильовий зсув краю фундаментального поглинання, який пов'язаний зі збільшенням ЗЗ наночастинок у разі, коли їх розмір близький або менший за радіус екситону в досліджуваних наночастинках.

На рис. 5.26 наведено спектри поглинання багат шарових структур ІТО/ZnO:In/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄. Видно, що вони охоплюють широку спектральну область поглинання від ультрафіолету до інфрачервоної області спектру (від 1,0 до 4,0 еВ). Поглинання в ультрафіолетовій області зумовлене оптичними переходами із участю ZnO та ІТО. В той же час, поглинання в ближній інфрачервоній області пов'язано із кестеритним матеріалом Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄.

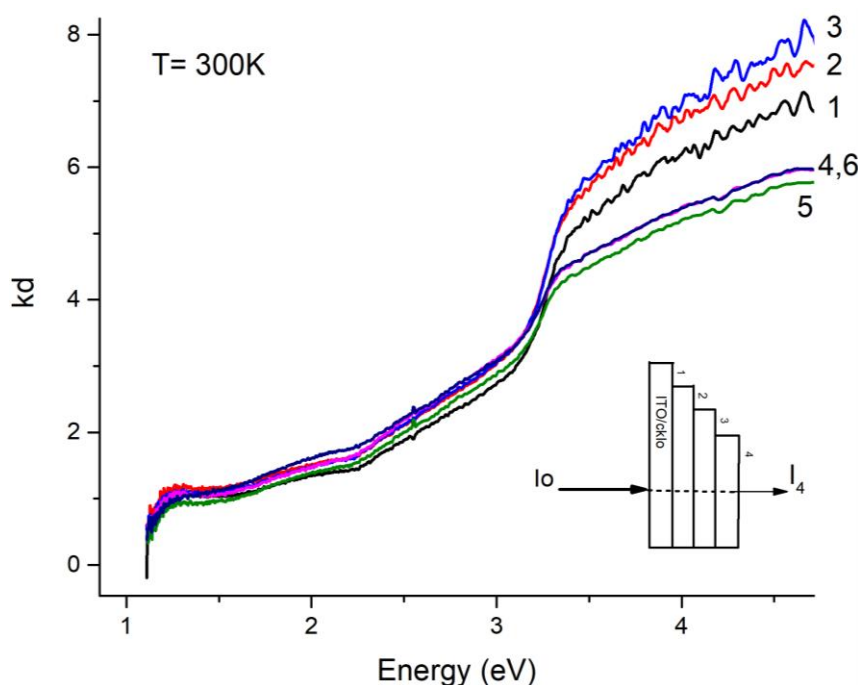


Рисунок 5.26 – Спектри поглинання гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄ при кімнатній температурі. Криві 1-6 наведені для невідпаленого зразка та зразків, відпалених при температурах $T_a = 300, 350, 400, 450$ та 500 °С, відповідно

Поглинання у видимій області спектру може бути зумовлено присутністю різного типу дефектних центрів поблизу границі розділу шарів ZnO та кестериту $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$. Таким чином, на відміну від плівок ZnO спектральний діапазон поглинання для досліджуваних гетероструктур є достатньо широким, що відкриває можливість використання таких матеріалів для створення фотодетекторів в широкій спектральній області.

Як видно з рис. 5.26, поглинання у видимій області спектру дещо зростає при збільшенні температури відпалу і досягає максимального значення при температурі 500 °C. На рис. 5.27 представлено спектри поглинання, отримані для подвійного шару ZnO:In/ZnO, що дає можливість відслідкувати зміни енергетичної та кристалічної структури, а також оптичної якості віконних шарів оксиду цинку.

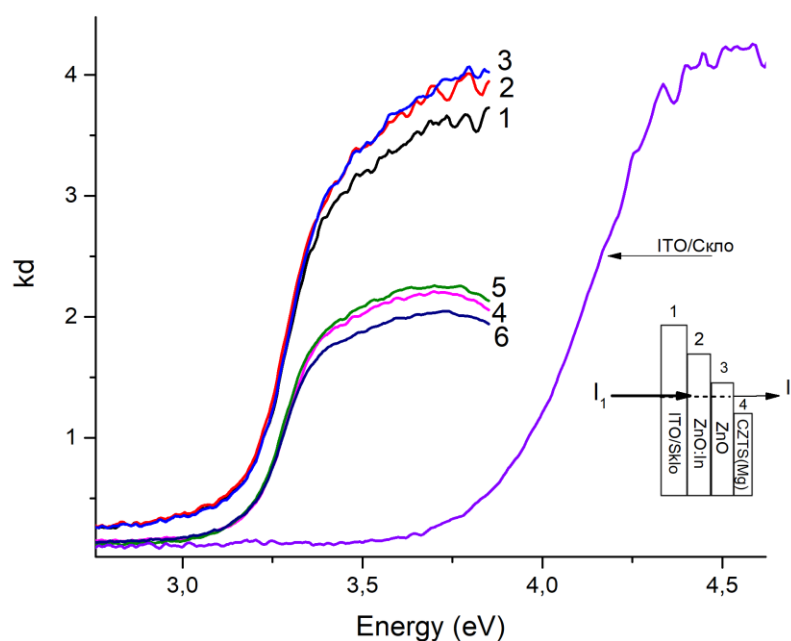


Рисунок 5.27 – Спектр поглинання подвійних шарів ZnO:In/ZnO для невідпаленого зразка (крива 1) та зразків, відпалених при температурах $T_a = 300, 350, 400, 450$ та 500 °C (криві 2-6, відповідно). Крива 7 відповідає поглинанню шару ITO

Як видно з рис. 5.27, поглинання для невідпаленого зразка та зразків, відпалених при температурах 300 та 350 °С практично співпадає в області прозорості та краю фундаментального поглинання. В той же час, для зразків, відпалених при температурах ≥ 400 °С фон поглинання в області прозорості суттєво зменшується до величини $kd = 0,14$, що майже співпадає із фоном поглинання для шару ІТО ($kd = 0,10$). У випадку невідпаленого зразка та зразків, відпалених при низьких температурах (< 400 °С) фон поглинання складає $kd = 0,25$, тобто є більшим майже в 4 рази, якщо вирахувати фон поглинання, зумовлений ІТО. Зменшення фону поглинання свідчить про покращення оптичної та кристалічної якості шарів ZnO:In/ZnO при температурі відпалу ≥ 400 °С. В даному випадку спостерігається також короткохвильове зміщення краю поглинання на 60 меВ. Таке зміщення краю поглинання, як правило, пов'язують із проявом квантово-розмірного ефекту в результаті зменшення розмірів наночастинок при умові, що їх розмір близький до величини радіуса екситону або менше цієї величини. Однак, високотемпературний відпал наночастинок, зазвичай, приводить до збільшення розмірів наночастинок.

Іншою причиною короткохвильового зміщення краю поглинання може бути зміна кристалічної орієнтації наночастинок. Відомо, що ZnO має гексагональну структуру. Тому для краю поглинання може проявлятися анізотропія. Це зумовлено тим, що край поглинання для поляризації $E^{\perp} C$ є більш довгохвильовим ніж для поляризації $E^{\parallel} C$, оскільки в першому випадку проявляється А-екситон, а в другому С-екситон. Енергетичне положення цих екситонів відповідає енергіям 3,437 та 3,481 еВ, відповідно, тобто відносне зміщення екситонів дорівнює 44 меВ. Як слідує з рис. 5.27, відносне положення краю поглинання для двох груп зразків складає (40-50) меВ. Отже, це вказує на те, що для невідпаленого зразка та відпалених зразків при $T_a \leq 350$ °С нанокристаліти мають оптичну вісь орієнтовану перпендикулярну до поверхні шарів. В цьому випадку світло буде розповсюджуватись вздовж

оптичної осі. В другому випадку орієнтація оптичної осі є такою, що, в основному, проявляється поглинання коли електричний вектор падаючого світла є паралельним оптичній вісі.

Звертає увагу на себе те, що величина короткохвильового зміщення краю поглинання є близька до енергії іонізації вільних екситонів (60 меВ). Тому, не виключається те, що при температурі відпалу 400 °С може змінюватись механізм поглинання в області фундаментальних оптичних переходів. Зокрема, для невідпаленого зразка та зразків, відпалених при відносно низьких температурах спостерігається екситонне поглинання, а для зразків, відпалених при більш високих температурах – зона-зонне поглинання. Така ситуація може реалізуватись у випадку присутності значної кількості вільних носії заряду, тобто коли може спостерігатись ефект Бурштейна-Моса. Тоді екситонні стани не проявляються, оскільки має місце екранування кулонівської взаємодії між електроном та діркою.

Однією із найбільш важливих характеристик напівпровідникових матеріалів є ширина ЗЗ, яка в основному визначає їх спектральну fotocутливість, що є визначальним при розробці на їх основі різного типу оптоелектронних приладів. При використанні низькотемпературних вимірювань, зазвичай, визначається енергетичне положення екситонних станів, виходячи з якого і визначають величину E_g . У випадку вимірювань при кімнатній температурі широко розповсюдженим методом визначення E_g є апроксимація краю фундаментально поглинання із використанням метода Тауца.

Слід відмітити, що таке значення E_g буде дещо меншим ніж реальна величина ЗЗ напівпровідників, оскільки величина зона-зонного поглинання відповідає максимальному коефіцієнту поглинання (біля 10^5 см^{-1}). В той же час, при апроксимації краю поглинання точка перетину відповідає значно меншій величині коефіцієнта поглинання. Інший фактор, що впливає на точність визначення величини E_g є присутність різного типу дефектів як

домішкових, так і власних структурних. Це приводить до появи енергетичних рівнів в ZnO , відповідно, до виникнення домішкового поглинання, що перекривається частково із довгохвильовою частиною краю поглинання.

Таким чином, форма краю поглинання змінюється, особливо це впливає на його крутизну, а тому і на точність визначення величини E_g . Однак, використання методу апроксимації Тауца все-ще залишається ефективним, оскільки це є простою широко доступною процедурою, що виконується при кімнатній температурі. Цей метод дозволяє проводити оцінку відносної зміни ширини ZnO під дією зовнішніх факторів, зокрема, температури при якій проводяться вимірювання чи відпал приготуваних зразків.

На рис. 5.28 приведено апроксимацію краю поглинання двошарової структури ZnO:In/ZnO для невідпаленого зразка та зразку, відпаленого при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогічна апроксимація проведена також для інших зразків. Отримані значення величини E_g представлено в Таблиці 5.3. Окрім того, в даній таблиці представлені також величини E_g , отримані іншим методом, а саме новий метод, заснований на різній залежності першої похідної коефіцієнтів поглинання (ППКП) від енергії фотонів у різних областях поглинання напівпровідників [88].

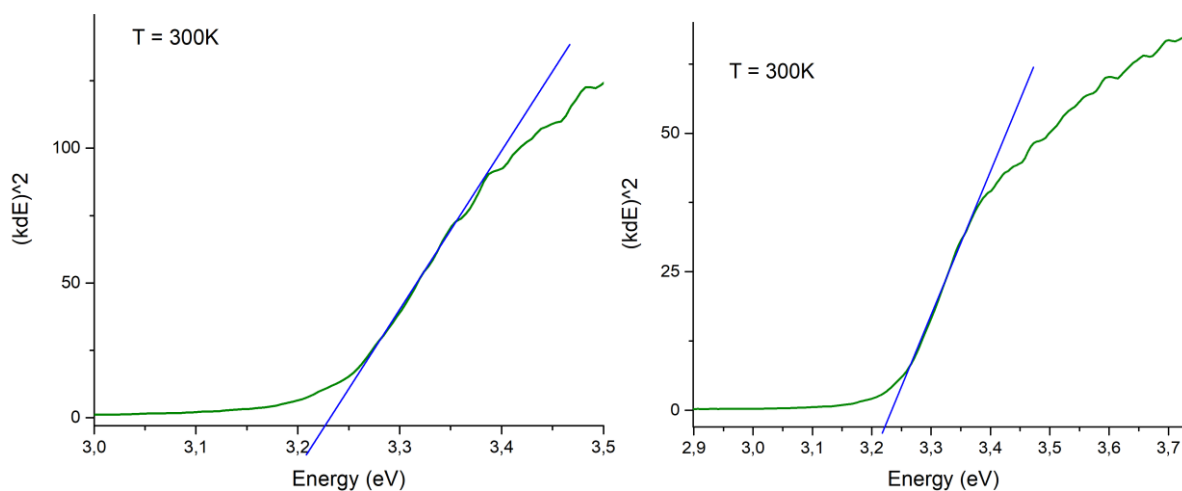


Рисунок 5.28 – Апроксимація краю поглинання при 300 К подвійних шарів ZnO:In/ZnO , щойно нанесених (а) та відпалених при температурі

$$T_a = 400\text{ }^\circ\text{C}$$

Слід зазначити, що для звичайних напівпровідників спектри поглинання містять дві області поглинання: добре відомий край поглинання, який описується правилом Урбаха (експоненціальна залежність), пов'язаний з екситон-фононою взаємодією, і область, зумовлену оптичними переходами між валентною зоною та зоною провідності при енергії, більшій за E_g (ступенева залежність). Ключовий момент цього підходу заснований на тому, що в цих різних областях поглинання спостерігається різна похідна коефіцієнта поглинання від енергії фотона. Цей метод був успішно використаний як для прямих, так і для непрямих напівпровідників [88]. Тут максимум цієї залежності пов'язаний із величиною ζ . У цьому випадку енергія ζ в напівпровідниках визначалася безпосередньо зі спектрів поглинання без будь-яких процесів підгонки. В таблиці 5.3 наведено значення енергій ширини ζ для двошарової структури ZnO:In/ZnO для невідпаленого зразка та зразків, відпалених при різних температурах, отриманих двома методами.

На рис. 5.29 показано спектри поглинання абсорбуючого шару $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ із врахуванням поглинання світла на границі розділу двошарової структури та цього шару. Видно, що в довгохвильовій області спектру проявляється поглинання максимум якого розташований в області 1,2 – 1,4 еВ. Слід відмітити, що для невідпаленого зразка цей максимум відповідає 1,21 еВ. В подальшому при підвищенні температури відпалу положення максимуму зміщується в короткохвильову сторону, а для зразка, відпаленого при температурі 450 та 500 °С його положення відповідає 1,38 еВ.

Таблиця 5.3 - Значення енергій ширини ζ для двошарової структури ZnO:In/ZnO для невідпаленого зразка та зразків, відпалених при різних температурах.

T_a , °C	Невід.	300	350	400	450	500
E_g , еВ, Тауц	3,22	3,22	3,23	3,22	3,22	3,23
E_g , еВ, ППКП	3,29	3,28	3,29	3,27	3,27	3,27

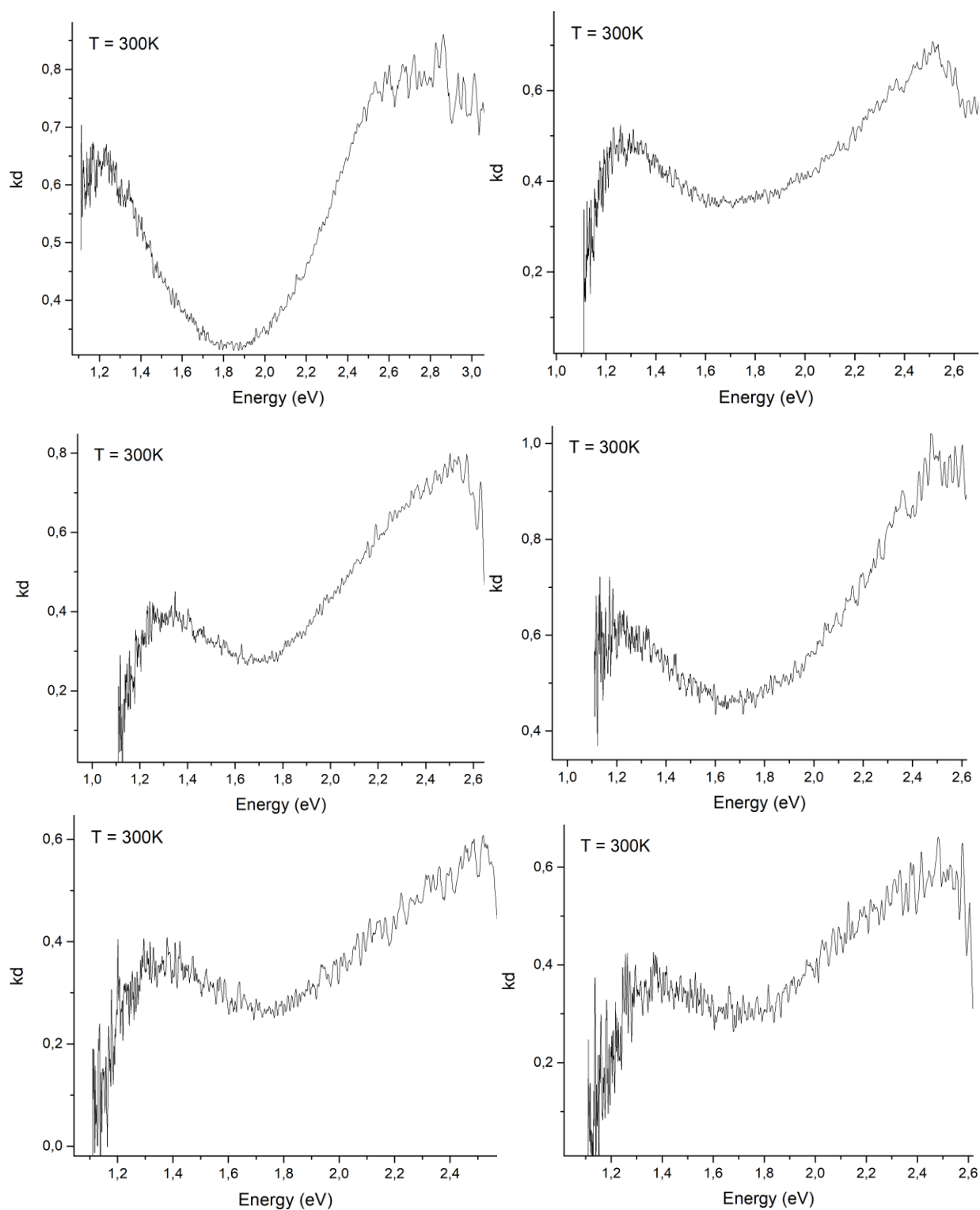


Рисунок 5.29 – Спектр поглинання шару $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ та границі розділу між цим шаром та шаром ZnO для невідпаленого зразка (а) та відпалених при 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) та 500 (е) °С

Така залежність енергетичного положення смуги поглинання може бути зумовлено тим, що для невідпаленого зразка максимум поглинання може бути зумовлений домішковим поглинанням кестериту з участю дефекта, енергетичне положення якого складає близько 0,20 еВ відносно до однієї із енергетичних зон кестериту. В процесі відпалу концентрація таких дефектів може поступово зменшуватись і при температурі ≥ 400 °С максимум поглинання в основному відповідає зонна-зонним переходам. Отже, в даному випадку ширина ЗЗ досліджуваного шару кестериту складає близько 1,40 еВ.

Як видно з рис. 5.29 а-є в спектрах поглинання спостерігається додаткове поглинання в області енергій (1,8 – 2,5) еВ. Таке поглинання відсутнє при дослідженні поглинання двошарової структури ZnO:In/ZnO. Разом з тим, таке поглинання також не повинно проявлятися для кестеритового шару. Тому, слід вважати, що поява такого поглинання може бути пов'язана з присутністю в гетероструктурах тонкого шару на границі розділу кестеритового шару та шару ZnO. В цьому випадку появляється глибокий домішковий рівень в ЗЗ приповерхневого шару ZnO і, відповідно, це приводить до появи додаткового поглинання у видимій області спектру. Не виключається також поява інших дефектних рівнів, зумовлених поверхневими дефектами в області інтерфейсу гетероструктури.

5.2.4 Спектри фотопровідності

Дослідження фотоелектричних властивостей, зокрема, спектрів фотопровідності плівкових матеріалів та гетероструктур на їх основі дає можливість отримати інформацію щодо їх енергетичної структури, оптичної якості та спектральної області фоточутливості. На рис. 5.29 представлено спектр фотопровідності гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/Cu₂Mg_xZn_{1-x}SnS₄. При проведенні вимірювань використовувався прижимний контакт.

Як видно з рис. 5.30, в спектрі поглинання спостерігається багата структура. Зокрема, в короткохвильовій області спектру проявляється ряд достатньо вузьких ліній, які в спектральній області (350-400) нм пов'язані із утворенням екситонних станів та їх дисоціацію з появою вільних носіїв заряду. Так, лінії при 348 нм (3,563 еВ) та 354,0 нм (3,503 еВ) можуть бути асоційовані із верхньою та нижньою поляритонними гілками вільного екситону. В той час, як інші вузькі лінії пов'язані із дисоціацією зв'язаних екситонів. В той час, як дві лінії при 417,9 нм (2,967 еВ) та 427,9 нм (2,898 еВ), очевидно, відповідають оптичним переходам з участю відносно мілких рівнів дефектів, що пов'язані з донорними рівнями, а саме з енергією 0,53 та 0,60 еВ, відповідно.

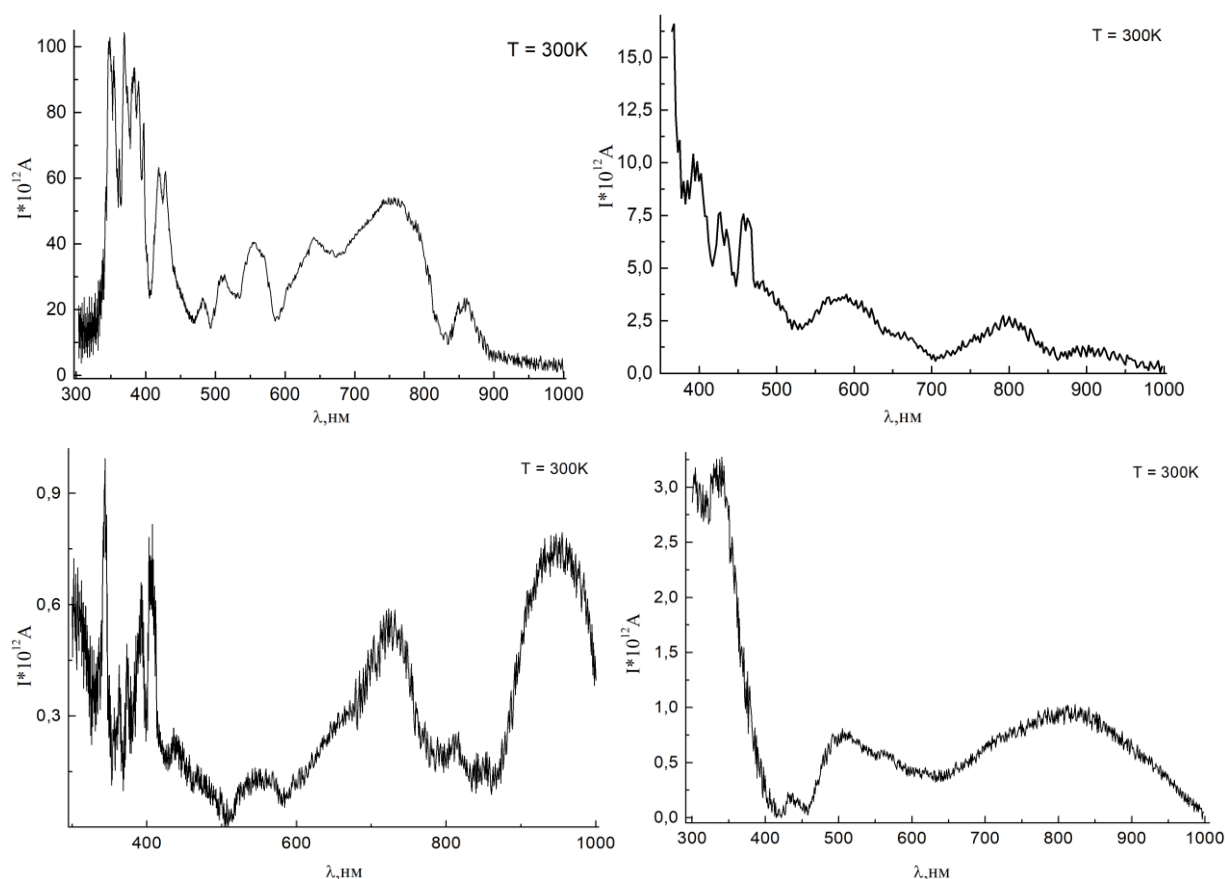


Рисунок 5.30 – Спектр фотопровідності гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/ $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ невідпаленої (а) та відпаленої при температурах 350 (б), 400 (в) та 450 (г) °С

В довгохвильовій області спектру спостерігаються дві широкі смуги при 753 нм (1,647 еВ) та 856,7 нм (1,447 еВ). Остання смуга, очевидно, зумовлена зона-зонними переходами для кестеритового шару, оскільки її енергія є близька до енергетичного положення відповідної смуги поглинання. Енергетичне положення іншої широкої смуги корелює із відповідним положенням смуги, що спостерігається в спектрах фотолюмінесценції для досліджуваної гетероструктури, яка асоціюється із дефектним рівнем атомів кисню, розміщених у вузлах цинку (антистатичний дефект). Інші смуги поглинання при 481,7 нм (2,574 еВ), 510,8 нм (2,428 еВ), 555,4 нм (2,234 еВ) та 642,1 нм (1,931 еВ) можуть бути зумовлені присутністю в шарах ZnO різного типу власних дефектів та неконтрольованих домішкових атомів.

На рис. 5.39 б показано спектр фотопровідності, отриманий для гетероструктур відпалених при температурі 350° С. В даному спектрі слабо проявляється структура, пов'язана із екситонними збудженнями, що свідчить про недостатньо добру оптичну якість досліджуваної гетероструктури. Тут також спостерігаються смуги пов'язані із донорними рівнями, а також широкі смуги при 585, 800 та 900 нм. Перша з них, очевидно пов'язана із дефектом, що представляє собою атоми кисню розміщені в кристалічних вузлах цинку. Остання смуга зумовлена зона-зонними переходами в кестеритових шарах.

На рис. 5.30 г показано спектр фотопровідності гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/ $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ відпаленій при температурі 450 °С. Смуга фотопровідності в найбільш короткохвильовій області спектру, очевидно, зумовлена зона-зонними переходами для шарів ZnO. Інша слабка смуга при 434,6 нм відповідає донорному рівню. Звертає на себе увагу широка смуга поглинання при 817 нм (1,517 еВ). Її поява в першу чергу зумовлена поглинанням в адсорбуючому шарі кестеритової плівки. Окрім того, ця смуга також включає поглинання, пов'язане з особливостями формування перехідного шару в області границі розділу між шаром кестеритів та подвійним шаром оксиду цинку. В цілому область фоточутливості даного

гетеропереходу є близькою до фоточутливості ідеального поглинаючого шару для СЕ.

На рис. 5.30 д представлено спектр фотопровідності, отриманий для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/ $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ відпаленій при температурі 400 °С. Тут спостерігаються смуги, пов'язані із екситонним збудженням. Окрім того, проявляються також широкі смуги при 549, 725 та 945 нм. Остання смуга пов'язана із кестеритовим шаром, а смуга при 725 нм, очевидно виникає в результаті поглинання перехідним шаром між кестеритом та окисом цинку. В цілому ці дві смуги визначають область фоточутливості гетероструктури, що є підходящою для розробки на цій основі СЕ.

5.3 Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фотопровідності гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO

5.3.1 Спектри фотолюмінесценції

На рис. 5.31 наведено спектри фотолюмінесценції шару ZnO в багатошаровій структурі ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для невідпаленого зразку. Криві 1-3 відповідають різним довжинам хвиль збуджуючого світла, а саме 274, 395 та 532 нм, відповідно. Видно, що при збудженні світлодіодом 274 нм в спектрі спостерігаються дві короткохвильові смуги при 431,5 та 495,0 нм. Поява смуги при 495 нм може бути пов'язано із випромінюванням донорно-акцепторних пар із участю дефектів типу вакансій цинку. У випадку збудження 395 нм видна одна широка смуга при 587 нм (2,11 еВ), поява якої може бути зумовлена присутністю вакансій кисню, зокрема. Слід відмітити, що на довгохвильовому краю смуги при 587 нм видно перегин при 749 нм. Його поява може бути пов'язана із присутністю дефекта O_{Zn} , тобто наявністю антистатичного дефекту коли атоми цинку замішують вузли цинку. При збудженні 532 нм в спектрі ФЛ слабо проявляються згадані вище смуги при 618 та 757 нм.

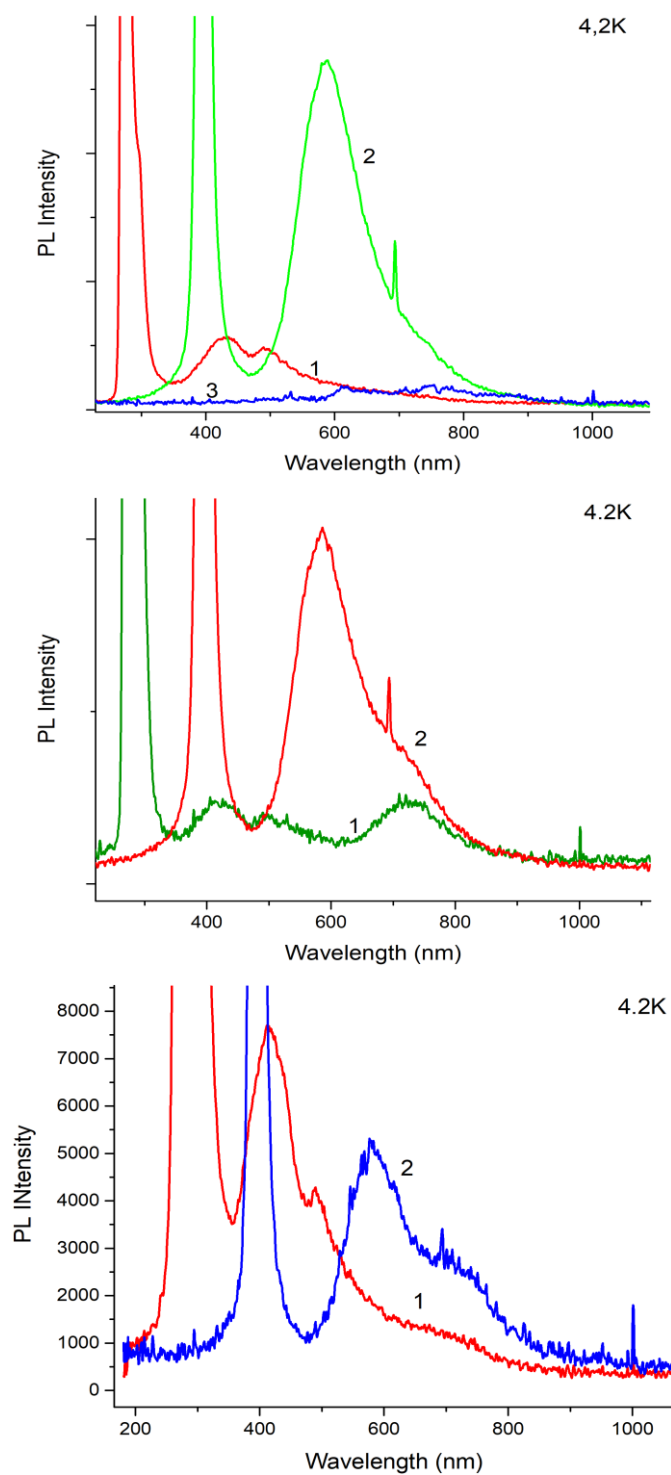


Рисунок 5.31 – Спектри фотолюмінесценції шару ZnO для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для невідпаленого зразку, відпаленого при 300 та 500 °С. Криві 1-3 відповідають різним збудженням, а саме 274, 395 та 532 нм, відповідно

Результати вимірювань спектрів ФЛ для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO, відпаленої при 300 °С представлені на рис. 5.18. Видно, що аналогічно як і для невідпаленої гетероструктури в спектрі ФЛ при збудженні 274 нм спостерігаються смуги при 417 та 499 нм, природа яких є подібною. Однак, найбільш інтенсивною смугою є смуга при 735 нм, тобто пов'язана із присутністю антиструктурних дефектів O_{Zn} . При збудженні 395 нм видна інтенсивна смуга при 587 нм, на довгохвильовому краю якої спостерігається інша широка смуга при 735 нм. Таким чином, відпал гетероструктури при 300 °С приводить до суттєвого зростання антиструктурних дефектів O_{Zn} .

Як слідує з рис. 5.31, для гетероструктур, відпалених при 500 °С в спектрі ФЛ спостерігається подальше зростання відносної інтенсивності смуги при 735 нм, що свідчить про ріст концентрації антистатичних дефектів.

5.3.2 Спектри поглинання

На рис. 5.32 представлено спектри поглинання гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO при проходженні світла через всі шари для невідпаленого зразка та відпалених зразках при різних температурах.

Як видно з рис. 5.32, в довгохвильовій області спектру поблизу 1,2 еВ спостерігається край поглинання, який зумовлений проявом дозволених непрямих переходів для CuO. Поглинання в більш короткохвильовій області спектру пов'язано з проявом оптичних переходів, які асоціюються з прямими дозволеними переходами для оксиду міді [129]. Слід відмітити, що для свіжоприготовленого зразка гетероструктури фон поглинання є значно вищий ніж для зразків відпалених у вакуумі. Це свідчить про покращення оптичної якості гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO в процесі їх високотемпературного відпалу. В даному випадку найкраща оптична якість відповідає зразку, відпаленому при температурі 450 °С.

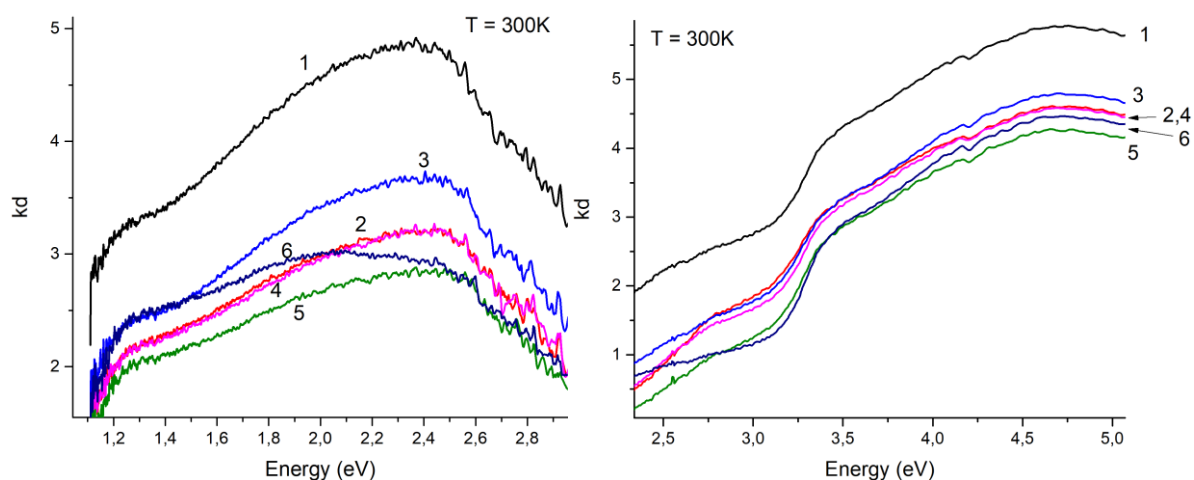


Рисунок 5.32 – Довгохвильова (а) та короткохвильова (б) частини спектру поглинання гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO при проходженні світла через всі шари для невідпаленого зразка (крива 1) та відпалених при різних температурах (криві 2-6 відповідають зразкам, відпаленим при температурах 300, 350, 400, 450 та 500 °С, відповідно)

На рис. 5.32 представлена короткохвильова частина спектру поглинання досліджуваної гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO при проходженні світла через всі шари.

Як видно з рис. 5.32, в представленому спектрі поглинання в області енергій (3.1-3.4) еВ спостерігається край поглинання, зумовлений проявом зона-зонних переходів для оксиду цинку. Поглинання, що проявляється в більш довгохвильовій області спектру, очевидно зумовлене, як і у випадку гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CZTS:Mg, поглинанням в перехідному шарі, що утворюється між шаром оксиду міді та оксидом цинку.

На рис. 5.33 показано поглинання подвійного шару ZnO:In/ZnO для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для різного типу зразків в порівнянні із поглинанням підкладки glass/ІТО. Видно, що фон поглинання для оксиду цинку є меншим ніж для підкладки, що свідчить про високу оптичну якість шарів оксиду цинку.

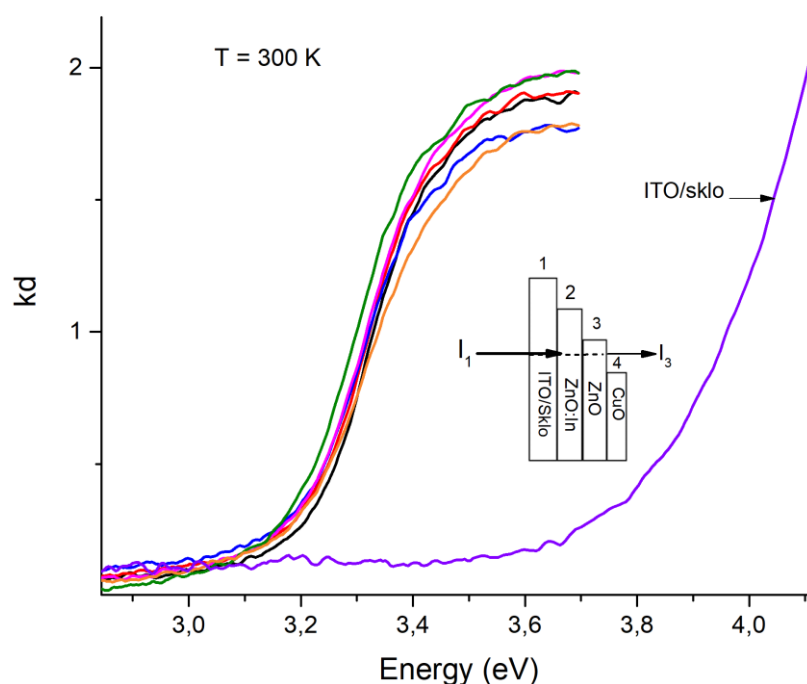


Рисунок 5.33 - Спектри поглинання подвійного шару ZnO:In/ZnO для гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/CuO для різного типу зразків в порівнянні із поглинанням підкладки glass/ITO

З метою більш детального вивчення зміни краю поглинання для оксиду цинку в залежності від умов температурного відпалу на рис. 5.34 показано край поглинання для шарів оксиду цинку. Видно, що відпал до 400 °C приводить до незначного зсуву краю поглинання в довгохвильову область спектру. В результаті відпалу при температурі 450 °C спостерігається помітний зсув краю поглинання в довгохвильову область, що, можливо, зв'язано із збільшенням розмірів нанокристалітів окису цинку.

В той же час, для зразків, відпалених при максимальній температурі, а саме 500 °C спостерігається відносно значний зсув краю поглинання в короткохвильову область спектру. Така поведінка краю поглинання, можливо, зумовлена, як і випадку гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/CZTS:Mg, зміною кристалічної орієнтації наночастинок оксиду цинку в процесі їх високотемпературного відпалу.

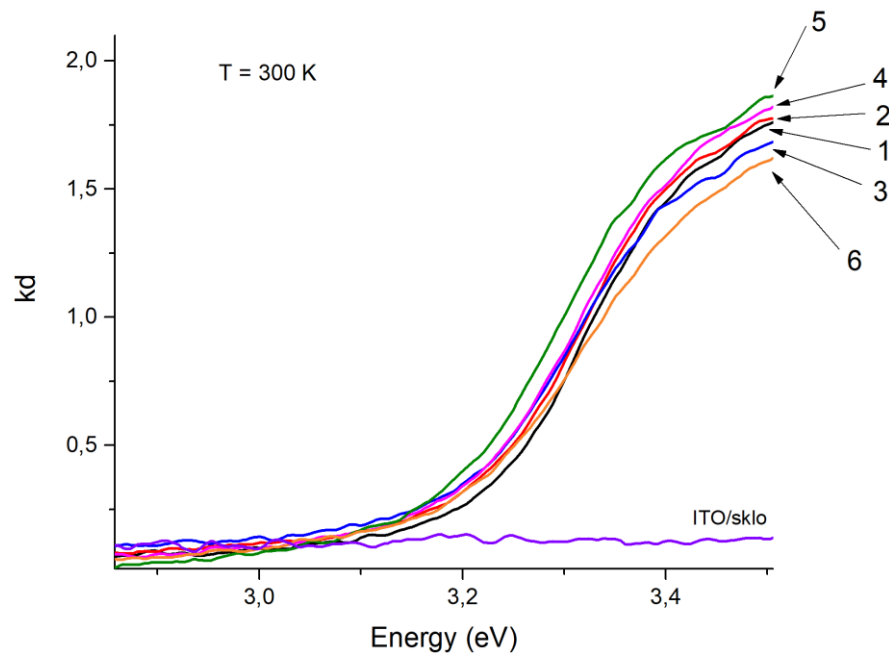


Рисунок 5.34 - Спектри поглинання подвійного шару ZnO:In/ZnO для гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/CuO для різного типу зразків. Криві 1-6 відповідають невідпаленому зразку та відпаленим при 300, 350, 400, 450 та 500 °С

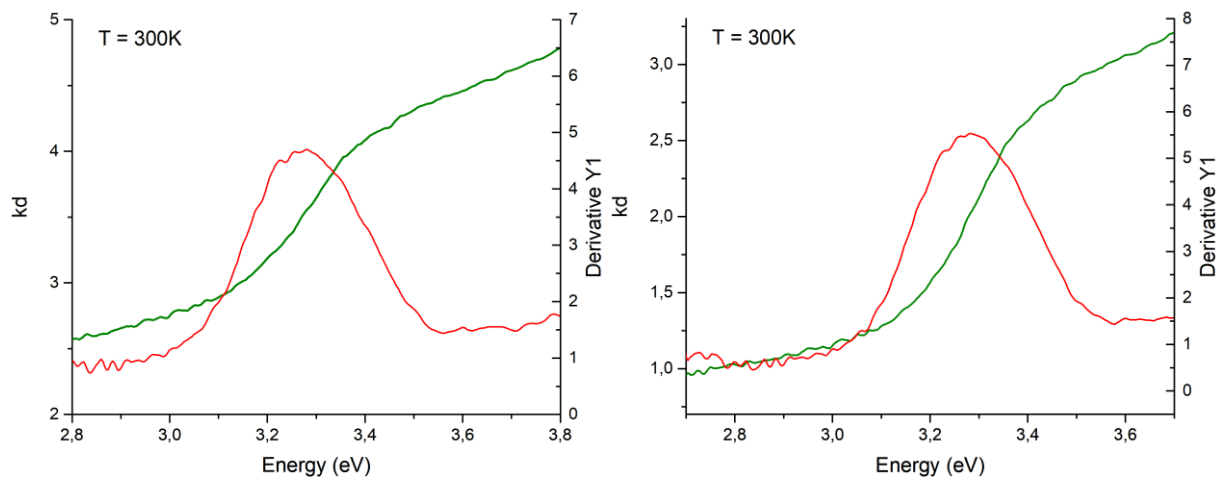


Рисунок 5.35 - Апроксимація краю поглинання невідпаленого зразку (а) та відпаленого при температурі 500 °С (б) гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/CuO для подвійного шару ZnO

Для визначення ширини 33 шарів оксиду цинку було проведено апроксимацію краю поглинання для невідпаленого зразка (рис. 5.35 а) та відпаленого при 500 °С (рис. 5.35 б). Отримані результати для різних температур відпалу представлено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 - Ширини 33 для подвійного шару ZnO гетероструктур ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для невідпаленого зразку та відпалених при різних температурах.

$T_a, ^\circ C$	Невід.	300	350	400	450	500
E_g, eV	3,275	3,250	3,267	3,271	3,263	3,284

5.3.3 Спектри фотопровідності

На рис. 5.36 а представлено спектр фотопровідності для гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для невідпаленого зразку. Видно, що область фоточутливості такої гетероструктури відповідає ультрафіолетовій області, в той час як в довгохвильовій області спектру спостерігається лише слабкої інтенсивності смуга при 850 нм, яка може бути зумовлена поглинанням оксиду міді. В короткохвильовій області спектру проявляється інтенсивна смуга при 445 нм, на короткохвильовому крилі якої видно перегин, що свідчить про присутність іншої смуги при 415 нм, зумовленої наявністю донорного центра. Поява даної смуги викликана наявністю донорних центрів, що представляють собою міжвузельні атоми цинку. Відсутність смуги в екситонній області спектру свідчить про недостатню оптичну якість даної гетероструктури, зокрема, шарів оксиду цинку. Недостатня також оптична якість шару оксиду міді, оскільки смуга фотопровідності, характерна для такого шару є достатньо слабкою.

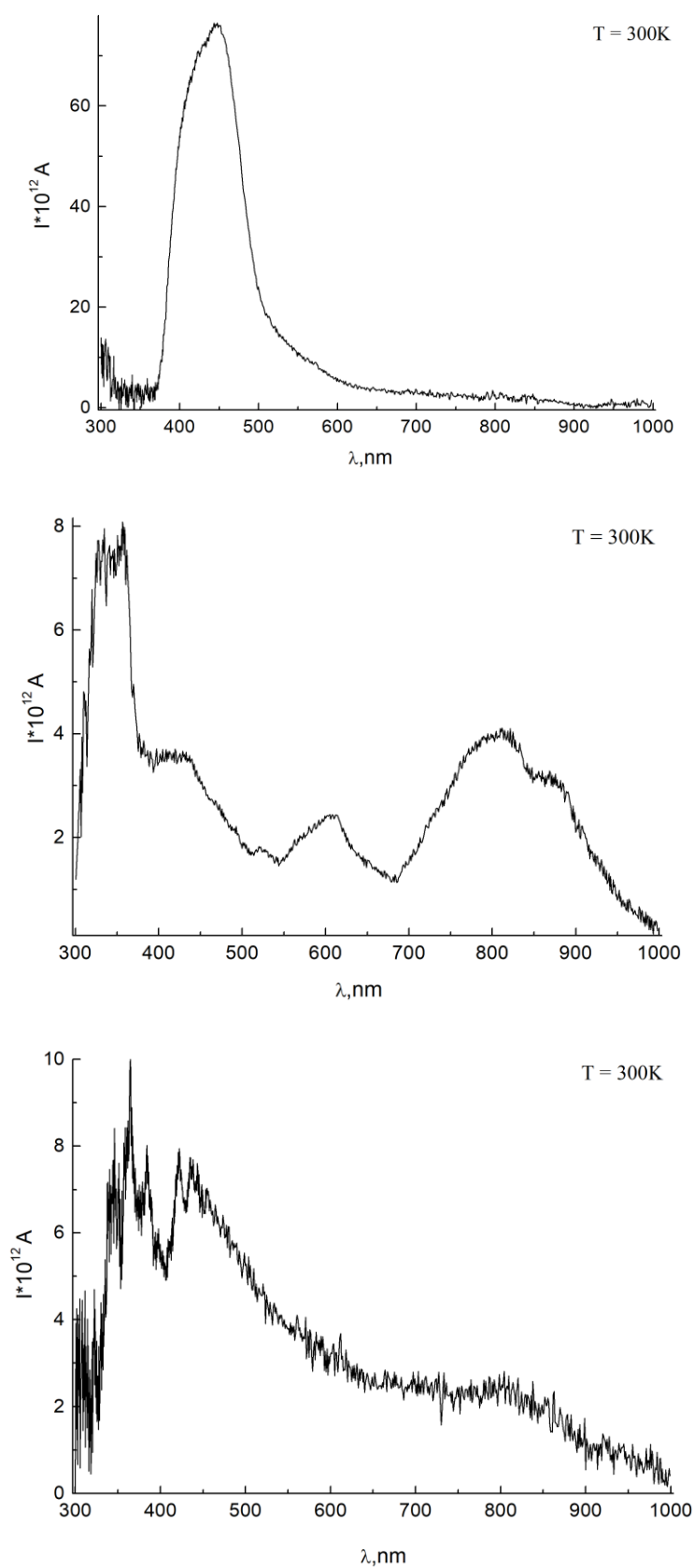


Рисунок 5.36 - Спектр фотопровідності гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для невідпаленого зразку (а) та відпаленого при температурі 350 (б) 400 (в) °С

На рис. 5.36 б наведено спектр фотопровідності гетероструктури ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO для зразку, відпаленого при температурі 350 °С. В даному випадку в короткохвильовій області спектру спостерігається інтенсивна смуга при 357,5 нм, яка зумовлена зона-зонними переходами для оксиду цинку. В області 400 нм видно уширену смугу, яка зумовлена накладанням двох смуг, що пов'язані із оптичними переходами із участю міжвузельних атомів цинку та вакансій цинку. Смуга близько 600 нм може бути зумовлена прямими дозволеними зона-зонними переходами для CuO. Перегин на короткохвильовому краю цієї смуги, очевидно, асоціюється із вакансіями кисню, а широка смуга при 800 нм скоріш за все відповідає непрямим дозволеним переходам для CuO. В той же час структура на довгохвильовому краю цієї смуги може бути пов'язана з оптичними переходами з участю різних дефектних станів в шару оксиду міді.

На рис. 5.36 в показано спектр фотопровідності для гетероструктури, відпаленої при 400 °С. В даному випадку спостерігаються вузькі лінії в короткохвильовій області спектру при 365 та 385 нм. Поява цих ліній пов'язана з дисоціацією вільних та зв'язаних екситонів. Лінії при 423 та 438 нм відповідають донорному рівню та рівню, що пов'язаний із вакансією цинку. В той час як смуга при 800 нм пов'язана із непрямими дозволеними переходами для шару оксиду міді.

ВИСНОВКИ

1. Вдосконалено експериментальну установку (лінію Шленка) для синтезу наночастинок оксидних та кестеритних сполук поліольно-колоїдним та золь-гель методами. Проведено відповідні синтези при різних фізико- та хіміко-технологічних умовах в результаті чого вибрано та оптимізовано склад прекурсорів для одержання частинок Cu_xO , NiO , ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe), SnS_x . Модифіковано принтер для нанесення тонких шарів напівпровідникових сполук розпиленням наночорнил на великі площі поверхні. Показано, що очищення підкладки озоном покращує її змочуваність наночорнилами. Розроблена приставка для післяростового термічного та лазерного відпалів цих плівок в контрольованій газовій атмосфері з метою видалення залишкових домішок та покращення їх структурної якості.

2. Методами сканувальної, просвічувальної електронної та атомно-силової мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, рентгеноспектрального аналізу, Раманівської оптичної та ІЧ Фур'є спектроскопії, низькотемпературної фотолюмінесценції вивчена залежність фазового і хімічного складу, розмірів областей когерентного розсіювання, рівня мікрореформацій, густини дислокацій, сталих кристалічної ґратки, ширини ЗЗ, деяких інших оптичних характеристик наночастинок оксидних і кестеритних матеріалів від часу і температури їх синтезу. Це дозволило вивчити механізми ядроутворення та росту, синтезованих частинок та отримати наночастинки з заданими фізико-хімічними характеристиками та прецизійним розміром при відносно низьких (70-160) °С температурах росту. Проведено порівняння особливостей росту наночастинок різних сполук.

3. Установлено, що наночастинки ZnO синтезовані хімічним поліольно-колоїдним методом мали однофазну структуру з розмірами в інтервалі $d = (12,0-17,3) \pm 3$ нм залежно до часу проведеного синтезу $t_{\text{рост.}} = (30-180)$ хв. Структурні та субструктурні характеристики частинок покращувалися при

збільшенні їх часу росту $t_{рост}$. Продемонстровано, що при $t_{рост} = 120$ хв НЧ ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда Наночастинки, які були отримані, відзначалися високим коефіцієнтом пропускання світла ($T = (60 - 80) \%$) і мали ширину забороненої зони $E_g = (3,3 \pm 0,1)$ еВ.

4. Показано, що синтезовані золь гель і поліольно–колоїдним методом наночастинки NiO мали чорний колір були однофазними та містили надлишок кисню $C_{Ni}/C_O = 0,91$, що свідчить про наявність в матеріалі вакансій нікелю. Досліджено вплив післяростових відпалів при температурі $T_a = 300, 350, 400, 450, 500, 550$ °С протягом години в атмосфері на характеристики наночастинок та процес видалення залишкових органічних домішок з чорнила на їх основі. Для цього шляхом капання на скляну підкладку утворювалися плівки NiO, які і піддавалися відпалу. З'ясовано, що при збільшенні температури відпалу у нанесених плівках концентрація вуглецю зменшувалася з $C_C = 12,46$ ат.%, ($T_a = 350$ °С) 4,98 ат.%. ($T_a = 550$ °С). Однак результати дослідження свідчать що нам не вдалося випалити весь вуглець, який попав у плівки з органічної складової розчинників, тому час їх відпалу потрібно збільшувати.

5. Запропоновано новий метод поліольно-колоїдного синтезу наночастинок кестеритних сполук Cu_2ZnSnS_4 ($Cu_2ZnSnSe_4$), де як вихідне джерело сірки (селена) використані аморфні S (Se). Визначені оптимальні умови одержання таких частинок: молярне відношення концентрацій компонентів у прекурсорі (2:1,5:1:4), температура синтезу ($T = 553$ К), його час ($\tau = 120$ хв). За цих умов частинки мали практично однофазну структуру та склад ($C_{Cu} = 29,0$ ат.%, $C_{Zn} = 12,1$ ат.%, $C_{Sn} = 12,7$ ат.%, $C_{Se(S)} = 46,2$ ат.%) близький до стехіометричного. З використанням розробленого метода одержані наночастинки, а у подальшому плівки твердих розчинів $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ з кестеритною структурою та наперед заданим складом, що змінюється від $x = 0$ до $x = 1$. Показано, що стехіометрією і складом зразків можна ефективно керувати змінюючи концентрацію сірки і селену в використаних прекурсорах. Розроблений метод дозволяє спростити процес

створення поглинальних шарів SE за рахунок відмови від високотемпературного відпалу шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в середовищі екологічно небезпечного селену та зменшити його собівартість, використавши замість високовартісних органоселенідів та сульфідів, як джерела халькогенів, елементарні S і Se. Крім цього метод дозволяє проводити синтез наночастинок з використанням більш безпечних для здоров'я людини та навколишнього середовища прекурсорів - ТЕГ, сіркою та селеном.

6. Реалізовано п'ять різних варіантів синтезу наночастинок бінарної сполуки Sn_xS_y шляхом поліольного синтезу та осадження у водно-амонійному розчині різними осаджувачами ($\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, Na_2S , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$): 1) синтез у триетаноламіні при $20\text{ }^\circ\text{C}$ з осадником $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; 2) синтез у триетаноламіні при $20\text{ }^\circ\text{C}$ з осадником Na_2S ; 3) синтез в ДЕГ при $210\text{ }^\circ\text{C}$ з осадником $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 4) синтез у ДЕГ при $210\text{ }^\circ\text{C}$ з осадником Na_2S ; 5) синтез в ДЕГ при $210\text{ }^\circ\text{C}$ з осадником $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$. З метою оптимізації параметрів синтезу наноматеріалів проведено дослідження хімічного складу, структурних і оптичних характеристик зразків. Визначення хімічного складу наночастинок методом EDAX свідчить про успішне включення атомів Sn, S в кристалічну ґратку матеріалу у процесі кожного реалізованого синтезу. Показано, що зміною умов синтезу можна керувати стехіометрією зразків в широкому діапазоні значень $\gamma = C_S / C_{\text{Sn}}$ від 0,62 до 1,79. У результаті були синтезовані однофазні та двофазні наночастинок сполуки Sn_xS_y . Встановлено, що найбільш близький за стехіометрією склад до сполуки SnS мають зразки, синтезовані за методами 2 ($\gamma = 0,97$) і 3 ($\gamma = 0,99$), а до сполуки SnS_2 – за методом 5. Таким чином, використання обраних представлених варіантів синтезу дозволяє отримати практично однофазні наночастинок та плівки, які містять орторомбічну фазу SnS з дірковим типом провідності і гексагональну фазу SnS_2 з електонною провідністю.

7. На основі наночастинок оксидних (ZnO , Cu_xO , NiO) та кестеритних сполук ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Cu_2ZnSnSe) синтезованих поліольно-колоїдним та іншими

методами шляхом їх диспергування у екологічно безпечних розчинниках, що являють собою суміш води/спирту/ацетону/гліколю/полівінілпіролідону з низькими температурами випаровування ($T < 100$ °C), сформовані чорнила з контрольованими характеристиками. Слід відзначити, що всі складові наночорнил повинні при відпалах розкладатися на воду та летючі компоненти, які при цьому повинні випаровуватися в атмосферу. Встановлено, що шляхом зміни концентрації вказаних складових у розчині можливо змінювати такі важливі для наступного друку плівок властивості чорнил як їх в'язкість, густина та змочування матеріалу підкладки. З використанням створених наночорнил методами їх розпилення та покрупельного друку з використанням принтерів при різних фізико-технологічних умовах отримані плівкові структури на гнучких та скляних підкладках.

8. Визначено вплив післяростових відпалів при температурі $T_a = 300, 350, 400, 450, 500, 550$ °C протягом години в атмосфері на хімічний склад і структурні характеристики наночастинок та плівок NiO, нанесених на скляні підкладки з використанням друку чорнилами створеними на основі суспензії синтезованих частинок. Встановлено, що в наноструктурованих плівках, за виключенням зразка відпаленого при 450 °C, спостерігається суттєвий надлишок кисню над нікелем. Показано, що значення періоду ґратки NiO змінювалося в інтервалі $a = (0,41717- 0,41954)$ нм для наночастинок та $a = (0,41717- 0,41954)$ для плівок. Після стабілізації при температурі $T_a = (400-450)$ °C період ґратки матеріалу для всіх зразків у подальшому монотонно зростає під час збільшення температури відпалу. Встановлено, що найбільш близький до стехіометричного період ґратки мали наночастинок відпалені при температурі $T_a = 500$ °C та плівки при $T_a = 550$ °C. Показано, що у наночастинках NiO значення мікронапружень змінювалися в інтервалі $\sigma = (0,29-1,89)$ МПа, в той час як у плівках в інтервалі $\sigma = (0,49-1,22)$ МПа. Встановлено, що плівки оксиду характеризуються досить високою концентрацією дислокацій, особливо відпалені при низьких температурах. Зі

зростанням температури відпалу концентрація дислокацій на межах ОКР L у наночастинках монотонно зменшується від $14,20 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (300 °С) до $0,75 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (550 °С), аналогічно веде себе концентрація дислокацій в середині ОКР зменшуючись від $1,22 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (300 °С) до $0,07 \cdot 10^{-16}$ лін/м² (550 °С). Особливо швидке зменшення ρ відбувається при температурі відпалу вищій 400 °С, що є оптимальним для одержання шарів високої структурної якості. 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 Ni²⁺. Показано, що довгохвильовий край поглинання плівок NiO пов'язаний із переходами електронів із основного локалізованого рівня йонів Ni²⁺ в основну зону провідності, що формується 4s-станами іонів нікелю. Знайдено, що енергія такого фотоіонізаційного переходу складає близько 4,25 еВ. Встановлено, що оптимальні умови покращення кристалічної структури плівок NiO відповідають їх високотемпературному відпалу в повітрі при температурі 200 °С.

9. Спрей методом одержані наноструктуровані плівки CuO на скляних та гнучких підкладках. Визначено вплив температури підкладки T_s та післяростового відпалу T_a на їх морфологічні, структурні та оптичні властивості. З використанням рентгено-фазового аналізу було встановлено, що плівки CuO є однофазними та мають моноклінну структуру. Це підтверджено методом раманівської спектроскопії, яка дозволила виявити три фононні моди A_{1g} , B_{1g} і B_{2g} моноклінного CuO. Зсув піків у спектрах різних зразків свідчить про наявність в них мікронапружень і дефектів, які порушують кристалічну ґратку CuO. Вимірювання методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) показали, що отримані шари мають досить високу шорсткість поверхні. З'ясовано, що підвищення температури T_s під час нанесення плівок приводить до збільшення розміру зерен в них. Оптичні дослідження дозволили встановити, що отримані

плівки CuO мають високі значення коефіцієнта поглинання, що підтверджує можливість їх використання як поглинальних шарів СЕ. При цьому оптична ширина забороненої зони матеріалу зразків змінюється в діапазоні від $E_g = 1,45$ еВ до 1,60 еВ. Показано, що високотемпературний відпал сприяє покращенню кристалічної структури плівок, що, очевидно, зумовлено збільшенням середнього розміру нанокристалів. Виявлено, що шари оксиду міді після відпалів представляють собою суміш двох кристалічних фаз (CuO та Cu_2O), а при температурах відпалу $T_a = (450-500)$ °С відбувається перерозподіл вмісту цих фаз. При цьому визначальним стає внесок двоокису міді, що погіршує оптичну та кристалічну якість плівок. Встановлено достатньо добру оптичну та кристалічну якість плівок оксиду міді, отриманих на гнучких підкладках (поліамід та поліестер) та визначено шляхи подальшого її покращення шляхом відпалу. Встановлено, що для CuO значення величин E_g складають 1,42 та 2,00 еВ для непрямих та прямих оптичних переходів, відповідно. В той же час, величина E_g прямих переходів фази Cu_2O складає 2,48 еВ. Встановлено, що в залежності від технологічних умов отримання наноструктурованих плівок, зокрема температури відпалу, відношення вмісту двох кристалічних фаз оксидів міді є різним. Це дає можливість управляти складом плівок, змінюючи умови їх відпалу.

10. Методом поліольно-колоїдного синтезу одержані наночастинки ZnO , леговані Al та In . Вивчено вплив кількості домішки у прекурсорі на структурні, субструктурні, морфологічні властивості та хімічний склад отриманих наноматеріалів у межах вмісту Al (In) 0-10%. Встановлено, що наночастинки ZnO , леговані до 3% Al (2% In), містять лише одну фазу гексагонального ZnO . Подальше збільшення концентрації Al (In) викликає утворення вторинних фаз Al_2O_3 (In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$). При збільшенні вмісту Al (In) у прекурсорі також збільшуються середні розміри наночастинок. Встановлено, що збільшення концентрації Al (In) у прекурсорі веде до зростає його кількість у наночастинках майже лінійним чином. Успішне впровадження домішок до

наночастинок підтверджується методами рентгенівської дифрактометрії та EDX. При цьому змінюється стехіометрія матеріалу. Якщо при низькій концентрації Al (In) наночастинки містять високу концентрацію атомів металу (вакансій кисню), то при високій - стехіометрія зміщується у сторону надлишку кисню. Показано, що при збільшені концентрації алюмінію у зразках їх період ґратки a збільшується від значень $a = 0,3245$ нм до $a = 0,3257$ нм, в той же час стала c змінюється слабо ($c = (0,5214 - 0,5211)$ нм) і є дещо більшою ніж довідникові значення. З'ясовано, що в легованих зразках до вмісту алюмінію 7% відбувається збільшення розміру ОКР після цього цей розмір починає зменшуватися. Одночасно при цьому рівень мікрореформацій в зразках спочатку зменшується, а потім починає зростати до значень $\varepsilon = 1,57 \cdot 10^{-3}$. З використанням субструктурних характеристик наноматеріалу розрахована концентрація дислокацій в ньому. Встановлено, що наночастинки містять високу концентрації дислокацій $\rho = 10^{15}$ см⁻², при цьому їх концентрація при збільшені вмісту алюмінію спочатку зменшується, а потім починає рости. Синтезовані наночастинки ZnO з контрольованим вмістом Al (In) використані для створення наночорнил та друку плівок.

11. Проведено дослідження оптичних та фотоелектричних властивостей наночастинок ZnO, як нелегованих, так і легованих Al (In). Показано, що спектри ФЛ нелегованих наночастинок ZnO проявляють смуги, що пов'язані із наявністю поверхневих станів та внутрішніх дефектів типу вакансій кадмію. Поряд з цим, спостерігаються особливості на короткохвильовому краю ФЛ, які зумовлені проявом повздовжньо-поперечного розщеплення екситонних станів або випроміненням, зумовленим міжзонними переходами, що свідчить про достатньо хорошу кристалічну якість наночастинок. Проявляється також смуга ФЛ при 620 нм, пов'язана із рекомбінаційними процесами з участю рівня дефектів типу вакансій кисню. Тобто для чистих наночастинок ZnO ФЛ визначається рекомбінаційними процесами із участю вакансій кадмію та поверхневих станів. Для наночастинок ZnO, легованих 1% Al в спектрі ФЛ

проявляється вузька інтенсивна лінія при 397,5 нм, яка асоціюється із рекомбінацією електронів із локалізованих рівнів нижче зони провідності та дірок валентної зони, а також широка смуга при 620 нм, яка відповідає рекомбінаційним процесам із участю вакансії кисню. При збільшенні концентрації домішки до 3% визначальною в спектрі ФЛ є смуга, зумовлена поверхневими станами, енергетичне положення яких залежить від величини деформації наночастинок. Таким чином, встановлено, що в процесі легування наночастинок ZnO визначальним є участь поверхневих станів та екситонів локалізованих на них, оскільки при великих концентраціях домішкови атоми, в основному, розміщуються на поверхні наночастинок та межах їх розділу.

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

дифрактометричних досліджень аналіз спектрів раманівського розсіювання дозволяє стверджувати, що вторинні фази в плівках сполуки $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ не виявляються. Це свідчить про однофазність такого матеріалу.

13. Дослідження оптичних властивостей плівок дозволило встановити, що поглинання наноструктурованих плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ охоплює широку спектральну область від 700 до 1000 нм і зумовлене міжзонними оптичними переходами. Показано, що ширина забороненої зони для нелегованих плівок, отримана шляхом апроксимації краю поглинання, складає $E_g = 1,47$ еВ при $T = 300$ К. Отже, досліджувані плівки мають кестеритову кристалічну структуру. Однак, слід очікувати, що реальне значення величини E_g є дещо більшим, оскільки ця величина визначається максимальним значенням коефіцієнта поглинання. Це також підтверджується результатами вимірювання спектрів ФЛ тонких шарів, де спостерігається широка смуга з максимумом при енергії 1,56 еВ, що пов'язана із рекомбінацією носіїв з участю енергетичних зон наночастинок. Встановлено, що легування атомами магнію приводить до деякого зменшення величини E_g до значень (1,12 – 1,27) еВ, що може бути зумовлено утворенням твердих розчинів або деформацією наночастинок та зміною енергії хімічних зв'язків Sn-S. Таким чином, використаний нами метод нанесення плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ різного складу дає можливість одержати однофазний напівпровідниковий матеріал з контрольованим вмістом цинку та магнію, що дозволяє покращити його електрофізичні та оптичні характеристики.

14. Хімічними методами створені модельні багат шарові структури типу напівпровідниковий елемент - провідний струмознімальний контакт: ITO/ZnO:In/n-ZnO/p- $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ /Cu, ITO/ZnO:In/n-ZnO/p-CuO/Cu та ITO/ZnO:In/n-ZnO/p-NiO/Cu. Проведено комплексні дослідження структурних, оптичних (низькотемпературна фотолюмінесценція та поглинання), електричних та фотоелектричних (фотопровідність) властивостей цих структур, що дозволило визначити їх кристалічну та оптичну

якість, природу наявних в них домішкових і структурних дефектів, їх енергетичну структуру, а також їх зміни в залежності від умов післяростових відпалів досліджуваних наноматеріалів. Показано, що нанесення напівпровідникових шарів на підшар ІТО веде до збільшення розмірів зерен та областей когерентного розсіювання плівок, зменшення рівня мікрореформацій, порівняно з шарами нанесеними на скло та гнучкі підкладки. Це очевидно обумовлено формуванням перехідних шарів на інтерфейсах плівок, які згладжують невідповідність періодів ґратки матеріалів. Одночасно змінюється якість текстури тонких шарів та період ґратки матеріалу. В той самий час фазовий склад тонких шарів ZnO , NiO , $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$ залишався незмінним. Показано, що плівки цих сполук у складі багатошарових структур залишалися однофазними та мали гексагональну, кубічну та кестеритну структуру. Проведено комплексні дослідження структурних, оптичних (низькотемпературна фотолюмінесценція та поглинання), електричних та фотоелектричних (фотопровідність) властивостей багатошарових структур, що дозволило визначити їх кристалічну та оптичну якість, природу наявних в них домішкових і структурних дефектів, їх енергетичну структуру, а також їх зміни в залежності від умов післяростових відпалів досліджуваних наноматеріалів.

15. Встановлено, що багатошарові структури ІТО/ $ZnO:In/ZnO/CZTS:Mg$ проявляють поглинання в широкій спектральній області від 350 до 1000 нм, яке в короткохвильовій області пов'язано із шарами оксиду цинку, а в довгохвильовій - зумовлено поглинанням кестеритним матеріалом. Крім цього, виявлено поглинання у видимій області спектру, яке, очевидно, виникає в результаті утворення перехідного шару на границі розділу шарів оксиду цинку та кестериту. Визначено ширину забороненої зони матеріалів у структурі $ZnO:In/ZnO$, яка складає 3,29 eV для свіжевикотворених зразків та встановлена її залежність від температури відпалу. Виявлено зміну кристалічної орієнтації нанокристалітів під час відпалів гетероструктури, що вивчається. Показано,

що для невідпаленого та відпалених при $T \leq 350$ °C зразків кристаліти мають оптичну вісь орієнтовану перпендикулярну до поверхні шарів. Встановлено, що основними дефектами у шарах ZnO у складі багатошарових структур є міжвузельні атоми цинку та антиструктурний дефект, обумовлений розміщенням кисню у кристалічних вузлах цинку. Окрім того, спостерігаються також дефекти зумовлені присутністю вакансій кисню. Для шарів кестеритів виявлено поглинання, зумовлене переходами з участю дефектного рівня з енергією близько 200 меВ, який є основним для зразків відпалених при температурах ≤ 400 °C. При більших температурах відпалу спостерігаються зонна-зонні переходи, енергія яких складає 1,38 еВ. В спектрах фотопровідності від гетероструктури проявляються смуги пов'язані з дисоціацією екситонів та участю мілких донорних рівнів з енергією 0,53 та 0,60 еВ, а також з присутністю антиструктурних дефектів O_{Zn} . Показано, що гетероструктури, відпалені при 450 °C проявляють значну фоточутливість в області довжини хвиль від 600 до 1000 нм, що вказує на їх придатність для розробки на їх основі ефективних СЕ.

16. Показано, що гетероструктура ІТО/ZnO:In/ZnO/CuO також проявляє широку спектральну область поглинання світла від 350 до 1000 нм. Так, поглинання з енергією близько 1,2 еВ пов'язано із проявом непрямих дозволених оптичних переходів у шарі CuO. Поглинання у видимій області спектру в значній мірі зумовлено поглинанням в перехідному шарі, що утворюється на границі розділу між шарами оксиду цинку та міді. Окрім того, в області енергій близько 2,0 еВ проявляється також поглинання пов'язане із прямими дозволеними переходами в CuO. Встановлено, що оптимальна оптична якість досліджуваної наноструктури має місце для зразків, відпалених при температурі 450 °C. Знайдено, що в такій гетероструктурі спостерігається помітний зсув краю поглинання шарів оксиду цинку в довгохвильову область, що, можливо, пов'язано із збільшенням розмірів нанокристалітів оксиду цинку. Показано, що величина E_g для шарів оксиду цинку відповідає значенням (2,25-

2,28) eV. В спектрах фотопровідності гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/CuO для зразку, відпаленого при температурі 350 °C виявлено інтенсивну смугу випромінювання при 357,5 нм, яка зумовлена зона-зонними переходами оксиду цинку. В області 400 нм проявляється уширена смуга, яка зумовлена накладанням двох інших смуг, пов'язаних із оптичними переходами із участю міжвузельних атомів цинку та вакансій цинку. Смуга близько 600 нм може бути зумовлена прямими дозволеними зона-зонними переходами у CuO.

17. Встановлено, що спектр поглинання гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/NiO, в основному, охоплює ультрафіолетову область спектру від енергії 3,0 до 4,5 eV. Слід також відмітити, що фон поглинання в області прозорості гетероструктури є невеликим і слабо залежить від температури відпалу, що свідчить про достатньо хорошу її оптичну якість. Показано, що форма краю поглинання та фон поглинання слабо змінюються для шарів оксиду цинку, відпалених при температурах не вище 450 °C. В той час, як при температурі 500 °C крутизна краю зменшується, а фон поглинання збільшується, що свідчить про погіршення кристалічної та оптичної якості шарів оксиду цинку. Знайдено, що для зразків відпалених при температурах ≤ 450 °C край поглинання шарів ZnO:In/ZnO зміщується в довгохвильову область спектру, що може свідчити про збільшення розмірів нанокристалітів. Досліджено край поглинання для шару та границі розділу між шарами оксидів цинку та нікелю. Показано, що в даному спектрі в області енергій (3,2 -3,8) eV проявляється додаткове поглинання, що, очевидно, зумовлено присутністю перехідного шару на границі розділу шарів оксиду цинку та нікелю. Визначено ширину забороненої зони шарів NiO, величина якої змінюється від 4,02 до 4,06 eV. Дослідження спектрів фотопровідності показало, що гетероструктури ITO/ZnO:In/ZnO/NiO мають високу фоточутливість в ультрафіолетовій області спектру до 300 нм, що свідчить про можливість їх ефективного використання для розробки новітніх ультрафіолетових детекторів.

18. З'ясовано, що вольт-амперні характеристики (ВАХ) багатошарових систем, одержаних простими і низькоенергетичними хімічними методами, мають яскраво виражений діодний характер, що свідчить про можливість створення на основі гетеропереходів n-ZnO/p-CZTS:Mg, n-ZnO/p-CuO та n-ZnO/p-NiO приладових структур для використання в сенсориці, геліоенергетиці, гнучкій електроніці. Такі характеристики, очевидно, пов'язані з утворенням на гетеромежі перехідних шарів, що веде до покращення узгодження кристалічних ґраток контактуючих матеріалів.

ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗА ТЕМОЮ НДР

За тематикою досліджень опубліковано 24 статті з них 13 (9) у журналах, що відносяться до кватилів Q1-Q4 (Q1-Q2), 44 тези матеріалів конференцій, одержано 4 патенти на корисну модель. Всі статі опубліковані в збірниках матеріалів конференцій або журналах, що реферуються базами даних Scopus або WoS. Це дозволило збільшити індекс Хірша керівнику проекту Опанасюку А.С. до 23, а відповідальному виконавцю Доброжану О.А. до 15.

Статті

1. Structure, substructure and chemical composition of ZnO nanocrystals and films deposited onto flexible substrates / O. Dobrozhan, I. Shelest, A. Stepanenko, D. Kurbatov, M. Yermakov, A. Čerškus, S. Plotnikov, A. Opanasyuk // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2020. – V. 108. – P. 104879.

(Scopus, WoS; IF=3.085). Q2

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104879>

2. Influence of the thermal annealing on the morphological and structural properties of ZnO films deposited onto polyimide substrates by ink-jet printing / O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, S. Vorobiov, D. Kurbatov, V. Komanicky, A. Opanasyuk // *SN Applied Sciences*. – 2020. – V. 2. – P. 365.

(WoS; IF=2.6). Q3

<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2145-1>

3. Structural properties and chemical composition of ZnO films deposited onto flexible substrates by spraying polyol mediated nanoinks / O. Dobrozhan, S. Vorobiov, D. Kurbatov, M. Baláž, M. Kolesnyk, O. Diachenko, V. Komanicky, A. Opanasyuk // *Superlattices and Microstructures*. – 2020. – V. 140. – P. 106455.

(Scopus, WoS; IF=2.12). Q2

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106455>

4. Morphological, structural, microstructural, chemical properties of nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ flexible thin films obtained by ink-jet printing of polyol-mediated nanocrystals / O. Dobrozhan, M. Baláž, P. Baláž, S. Vorobiov, A. Opanasyuk // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 842. – P. 155883.

(Scopus, WoS; IF=4.650). Q1

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155883>

5. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals as absorbers in 3rd generation solar cells / S. Kakherskyi, D. Kurbatov, N. Opanasyuk, R. Pshenychnyi // 2020 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2020), April 16-18, 2020, Kyiv Polytechnic Institute.

6. Synthesis and Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals For Nanoinks To Print Flexible Electronic Devices / R. Pshenychnyi, S. Kakherskyi, A. Dobrozhan, D. Vorozhtsov, A. Opanasyuk // 2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek). – 2020. – P. 467-471.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/KhPIWeek51551.2020.9250166>

7. 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 / R. Pshenychnyi, S. Kakherskyi, A. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk // *EEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2020)*. – 2020. – P. 01NSSA12-1-01NSSA12-5.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309580>

8. Structural, microstructural, chemical, and optical properties of NiO nanocrystals and films obtained by 3D printing / S. Kakherskyi, R. Pshenychnyi, O. Dobrozhan, A. Opanasyuk, Ja. G. Vaziev, Yu. Gnatenko, A. Bukivskii, P. Bukivskii // *Appl. Phys. A*. – 2021. – V. 127. – P. 715.

(Scopus, WoS; IF= 2.584). Q2

<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04847-5>

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

(Scopus, WoS; IF= 2.881). Q2

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

10. Fabrication and characterization of heterojunction based on a copper oxide layer / O. Diachenko, A. Opanasyuk, T. Protasova, J. Kováč, P. Novák, J. Kováč // *2021 IEEE 2nd KhPI*. – 2021. – P. 510-514.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/KhPIWeek53812.2021.9569979>

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

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/UKRCON53503.2021.9575986>

12. Influence of temperature annealing on structural and substructural properties of heterojunction ZnO/Cu₂ZnSnS₄ obtained by spraying nanoinks / M. Yermakov, O. Dobrozhan, S. Kakherskyi, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk // *2021 IEEE 11th NAP*. – 2021. – P. 1-5.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568597>

13. Optimization of synthesis conditions of Cu₂ZnSn(Se_xS_{1-x})₄ nanocrystals for use in flexible electronic devices / S. Kakherskyi, O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, Yu.P. Gnatenko, A.S.Opanasyuk // *2021 IEEE UkrMiCo*. – 2021. – P. 283-288.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/UkrMiCo52950.2021.9716633>

14. Morphological, structural, substructural characteristics and chemical composition of ZnO nanocrystals doped with aluminum / M. Yermakov, O.

Dobrozhan, L. Ponomarova, V. Yevdokymenko, A. Opanasyuk // 2021 IEEE UkrMiCo. – 2021. – P. 289-294.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/UkrMiCo52950.2021.9716685>

15. SnS and SnS₂ nanoparticles for printing third generation solar cells / V. Yevdokymenko, L. Ponomarova, Yu.P. Gnatenko, N. Opanasyuk // 2021 IEEE UkrMiCo. – 2021. – P. 299-303.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/UkrMiCo52950.2021.9716715>

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

(Scopus, WoS; IF= 2.81). Q3

<https://doi.org/10.1007/s42341-022-00387-8>

17. Effect of Different Selenium Precursors on Structural Characteristics and Chemical Composition of Cu₂ZnSnSe₄ Nanocrystals / S. Kakherskyi, R. Pshenychnyi, O. Dobrozhan, J. Vaziev, A. Opanasyuk, Y. Gnatenko // Acta Physica Polonica A. – 2022. – V. 141. – P. 487-499.

(Scopus, WoS; IF= 0.735). Q4

<http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.487>

18. Influence of Low-Temperature Annealing on the Structure and Chemical Composition of Cu₂ZnSnS₄ Films Deposited on Flexible Polyimide Substrates / S.I. Kakherskyi, O.A. Dobrozhan, R.M. Pshenychnyi, S.I. Vorobiov, Ye.O. Havryliuk, V. Komanicky, S.V. Plotnikov, A.S. Opanasyuk // Materials Science. – 2022. – V. 57. – P. 572-581.

(Scopus, WoS; IF= 0.508). Q3

<https://doi.org/10.1007/s11003-022-00580-3>

19. Structural Characteristics and Chemical Composition of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Films for Solar Cells / M. Yermakov, R. Pshenychnyi, O. Diachenko, O. Pusanuy, A. Opanasyuk // 2022 IEEE 3rd KhPI. – 2022. – P. 1-5.

(Scopus)

<https://doi.org/10.1109/KhPIWeek57572.2022.9916493>

20. Structural features of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ solid solution films for third-generation solar cells / M. Yermakov, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, Yu. Gnatenko, O. Klymov, M.C.-Tomás Martínez, V. Muñoz-Sanjosé // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. - V. 935. – P. 168117.

(Scopus, WoS; IF= 6.371). Q1

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168117>

21. The effect of annealing treatments on the structural and optical characteristics of nanostructured Cu_xO films, obtained by 3D printing / V. Yevdokymenko, O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii, P.M. Bukivskij, R.V. Gamernyk // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2023. – V. 161. – P.107472.

(Scopus, WoS; IF= 4.644). Q2

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107472>

22. Study of optical and photoelectric properties of copper oxide films / Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, R.V. Gamernyk, V. Yu. Yevdokymenko, A.S. Opanasyuk, A.P. Bukivskii, M.S. Furyer, L.M. Tarakhan // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – V. 307. – P.128175.

(Scopus, WoS; IF= 4.778). Q1

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128175>

23. Zn_2SnO_4 Films for Use as Transparent Conductive Layers of Electronic Devices / M. Yermakov, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, O. Klymov // 2023 IEEE 4rd UKRCON. – 2023. (на етапі оприлюднення).

(Scopus)

24. Grain growth of ZnO nanocrystals synthesized in polyol medium with polyvinylpyrrolidone additives / O. Dobrozhan, O. Klymov, S. Agouram, V. Muñoz-Sanjosé, A. Opanasyuk // *Ceramics International journal* (на етапі оприлюднення).
(Scopus, WoS; IF= 5.532). Q1

Патенти

1. Спосіб нанесення нанокристалічних плівок ZnO методом двовимірного спреї-друку / Патент на корисну модель № 143611. Номер заявки у 2019 12207. Дата подання заявки: 24.12.2019. Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.08.2020. Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 10.08.2020, Бюл. № 15

1. Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ / Р.М. Пшеничний, А.С. Опанасюк, О.А. Доброжан, С.І. Кахерський, Д.О. Ворожцов, Д.І. Курбатов // Патент на корисну модель № 147623. Номер заявки: у 2020 08217. Дата подання заявки: 22.12.2020. Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 27.05.2021. Публікація відомостей про державну реєстрацію: 26.05.2021, Бюл.№ 21

3. Спосіб синтезу наночастинок твердих розчинів складу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ / Р.М. Пшеничний, Л.М. Пономарьова, А.С. Опанасюк, О.А. Доброжан, С.І. Кахерський // Патент на корисну модель № 152230. Номер заявки: у 2021 05482 Дата подання заявки: 28.09.2021. Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 12.01.2023. Публікація відомостей про державну реєстрацію: 11.01.2023, Бюл.№ 2

4. Спосіб одержання тонких плівок напівпровідникових твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ / Р.М. Пшеничний, М.С. Єрмаков, А.С. Опанасюк // Патент на корисну модель № 153358. Номер заявки: у 2022 04900. Дата подання заявки: 21.12.2022. Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 22.06.2023. Публікація відомостей про державну реєстрацію: 21.06.2023, Бюл.№ 25

Тези

№ п/п	Назва	Назва та місце проведення конференції	Прізвища співавторів
1	Вплив складу сполуки CZTSSe на величину оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів <i>n</i> -ІТО(ZnO)/ <i>n</i> -CdS/ <i>p</i> -CZTSSe (тези)	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	Волобуєв В.В. Кахерський С.І. Доброжан О.А. Опанасюк А.С.
2	Раманівська спектроскопія наночастинок CZTS, одержаних методом поліольного синтезу (тези)	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	Гаврилюк Є.О. Кахерський С.І. Доброжан О.А. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
3	Створення прототипів сонячних елементів третього покоління з конструкцією ZnO/ <i>n</i> -CdS/ <i>p</i> -Cu ₂ ZnSnS ₄ /Mo (тези)	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.130	Гузенко О.І. Пшеничний Р.М. Єрмаков М.С. Опанасюк А.С.
4	Газочутливий елемент детектора, створений методом друку з використанням наночорнил Ag та ZnO (тези)	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	Гузенко О.І. Кахерський С.І. Доброжан О.А. Опанасюк А.С.
5	Фотолюмінесцентні дослідження плівок Zn _{1-x} Mg _x O нанесених спреї-піролізом (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2020). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2020 року), Суми, Сумський	Шкіря Ю.І. Дьяченко О.В. Опанасюк А.С. Čerškus A.

		державний університет 2020, С.111.	
6	Ультратонкі сонячні елементи на основі плівок сульфиду олова (тези)	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.138	Возний А.А. Хэгглунд К. Шкиря Ю. Опанасюк А.С.
7	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 (тези)	1-st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020) 20–23 September 2020, Lviv, Ukraine. P.48	Dobrozhan O. Kakherskyi S. Oranasyuk A.
8	Структурні та субструктурні характеристики нанокристалів і плівок ZnO для використання у сонячній енергетиці (тези)	V Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2020, 25-27 листопада 2020 року, м. Дніпро, Україна	Доброжан О. Кахерський С. Пшеничний Р. Опанасюк А.
9	Тонкі шари оксиду міді для використання у фотоперетворювачах третього покоління (тези)	V Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2020, 25-27 листопада 2020 року, м. Дніпро, Україна	Д'яченко О.В. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С. Ковач Я.
10	Режими нанесення напівпровідникових структур на основі ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$, CdS методом друку (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021 Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.104	Гузенко О.І. Опанасюк А.С.
11	Вплив відпалів у різних середовищах на структурні характеристики	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021	Євдокименко В.Ю. Кравченко П.Е. Доброжан О.А

	надрукованих плівок оксиду цинку (тези)	Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С. 106	Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
12	Оптичні властивості наночастинок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним хімічним складом (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.107-108	Кахерський С.І. Шкиря Ю.О. Рогоз В.М. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
13	Створення прототипу сонячного елемента з конструкцією $\text{ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{Mo}$ методом друку (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С. 111.	Гузенко О.І. Опанасюк А.С.
14	Оптичні властивості плівок NiO , виготовлених на основі відпалених при різних температурах наночастинок (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.110	Кахерський С.І. Шкиря Ю.О. Зайцев Р.В. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
15	Вплив відпалів на елементарний склад плівок CZTSe, отриманих друком (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ:2021) Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021 року) Суми Сумський державний університет 2021, С.122	Кахерський С.І. Шаповалов О.І. Пшеничний Р.М. Опанасюк Н.М. Доброжан О.А.
16	Effect of annealing temperature on the Elementary	II International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low	Kakherskyi S. Pshenychnyi R. Dobrozhan O.

	composition of CZTSe thin films obtained by 3D printing (тези)	Temperature Physics 2021 "CM & LTP 2021", 6-12 June, Kharkiv, Ukraine, P19	Oranasyuk A.
17	Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером (тези)	Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів	Євдокименко В. Кахерський С. Доброжан О. Пшеничний Р. Опанасюк А.
18	Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ nanocrystals with different chemical composition (тези)	«Nanotechnologies and Nanomaterials, NANO-2021», Львівський національний університет, м. Львів, Україна, 25 - 27 серпня 2021 р. 79-80 с. http://nano-conference.iop.kiev.ua/?fbclid=IwAR0FTX1Vyyvs57BmWwRJdFQIwGQc06AwjkZLM6--CbX9SlupUTjomxWJzOLQ	Kakherskyi S. Pshenychnyi R. Dobrozhan O. Ermakov M. Oranasyuk A.
19	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 (тези)	9-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р.	Кахерський С. І. Доброжан О. А. Курбатов Д.І. Опанасюк А.С.
20	Наночастинки SnS для створення чорнил для друку приладів електроніки (тези)	9-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р.	Євдокименко В.Ю. Муквич В.Ю. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
21	Властивості гетеропереходу на основі плівок оксиду міді для створення приладів електроніки (тези)	9-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р.	Євдокименко В. Ю. Д'яченко О. В. Опанасюк А. С.
22	Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS nanocrystals for printed solar cells (тези)	XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVIII), October 11-16, 2021.	Yevdokymenko V. Kakherskyi S. Pshenychnyi R. Dobrozhan O. Oranasyuk A.
23	Raman investigations of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ films with different chemical composition	International research and practice conference "Nanotechnologies and	Yermakov M.S. Pshenychnyi R.M. Oranasyuk A.S.

	(тези)	Nanomaterials" NANO-2022, Lviv, Ukraine, 25 - 27 August 2022, P.427	Klymov O.V. Muñoz-Sanjosé V.
24	Influence of anneal temperature on morphology, structure and chemical composition of zinc oxide films printed by 3D printer (тези)	International research and practice conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022, Lviv, Ukraine, 25 - 27 August 2022, P.263	Dobrozhan O.A. Yermakov M.S. Oranasyuk A.S.
25	Influence of Mg doping on structural characteristics and chemical composition of kesterite compound Cu_2ZnSnS_4 (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ: 2022. Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених, Суми, 18–22 квітня 2022 р. С.75	Shkyria Y. Yermakov M. Pshenychnyi R. Oranasyuk A.
26	Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide thin layers deposited by a 3D printer (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ: 2022. Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених, Суми, 18–22 квітня 2022 р. С. 74	Shapovalov O. Yevdokymenko V Pshenychnyi R Oranasyuk A
27	Вплив складу твердого розчину $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ на оптичні втрати та ККД тонкоплівкових сонячних елементів (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ: 2022. Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених, Суми, 18–22 квітня 2022 р. С.62	Кахерський С.І. Погуляй О.Р. Опанасюк А.С.
28	Наночастинки Zn_2SnO_4 для застосування в фотоелектричних перетворювачах (тези)	Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ: 2022. Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених, Суми, 18–22 квітня 2022 р. С.78	Лісовенко О.І. Д'яченко О.В. Опанасюк А.С.
29	Структурні та субструктурні характеристики плівок ZnO легованого індієм (тези)	VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2022), Дніпро, 23-25 листопада 2022 року	Єрмаков М. Пшеничний Р. Шкиря Ю. Опанасюк А.
30	Оптимізація процесів синтезу нанокристалів ZnO та їх структурні характеристики (тези)	VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»	Кахерський С. Пшеничний Р. Опанасюк А.

		(MEICS-2022), Дніпро, 23-25 листопада 2022 року	
31	Оптимізація структури і фазового складу шарів SnS шляхом їх відпалів (тези)	VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2022), Дніпро, 23-25 листопада 2022 року	Євдокименко В. Пшеничний Р. Кlymov O. Опанасюк А. Muñoz-Sanjósé V.
32	Вплив відпалів на оптичні характеристики плівок оксиду міді (тези)	Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2022, Львів, 18-20 жовтня 2022 року	Євдокименко В. Пшеничний Р. Кlymov O. Опанасюк А. Muñoz-Sanjósé V.
33	Вплив температури випарника на структурні характеристики плівок CZTS для детекторів іонізуючого випромінювання (тези)	Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2022, Львів, 18-20 жовтня 2022 року	Пащенко М. Волобуєв В, Гагіна О. Курбатов Д. Опанасюк А.
34	Оптимізації структурних характеристик плівок SnS для сонячних елементів третього покоління (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.69	Євдокименко В.Ю. Муквич В.Ю. Опанасюк А.С.
35	Спектри поглинання плівок ZnO відпалених у повітрі (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.32	Кахерський С.І. Товстогуз Б. Опанасюк А.С. Гнатенко Ю.П.
36	Вплив легування In на ширину забороненої зони плівок ZnO для потреб сонячної енергетики (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.70	Єрмаков М.С. Киричко С.В. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
37	Оптимізація температури випарника та його вплив на характеристики плівок CZTS для детекторів випромінювання (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених	Пащенко М.В. Черноус Я.В. Опанасюк А.С.

		(Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.90	
38	Хімічний склад та структура плівок Zn_2SnO_4 для прозорих електропровідних шарів електронних приладів (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.66	Лифар С.І. Єрмаков М.С. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
39	Вплив легування Cu на структурні характеристики плівок ZnO (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.33	Лифар С.І. Єрмаков М.С. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
40	Дослідження ширини забороненої зони Zn_2SnO_4 , отриманого методом спреї-піролізу, за різних умов синтезу та параметрів обробки після синтезу (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.67-68	Лісовенко О. І. Д'яченко О. В. Опанасюк А. С.
41	Вплив температури відпалу на ширину забороненої зони плівок оксиду цинку легуваного індієм (тези)	VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна	Єрмаков М. Пшеничний Р. Опанасюк А. Старіков В.
42	Вплив відпалів на структурні характеристики гетеропереходів ZnO/NiO, отриманих методом розпилення наночорнил (тези)	VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна	Кахерський С. Опанасюк А. Єрмаков М. Пшеничний Р. Климов О.
44	Вплив температури відпалу на структурні та оптичні характеристики гетероструктур ZnO/CuO (тези)	VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна	Євдокименко В. Пшеничний Р. Опанасюк А.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Kamiya T., Hosono H. Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors // *NPG Asia Mater.* 2010. Vol. 2, № 1. P. 15–22.
2. Ma Z. et al. Indium-Tin-Oxide for High-performance Electro-optic Modulation // *Nanophotonics.* 2015. Vol. 4, № 1. P. 198–213.
3. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes // *Semicond Sci Technol.* 2005. Vol. 20, № 4. P. S35–S44.
4. Afre R.A. et al. Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review // *Reviews on Advanced Materials Science.* 2018. Vol. 53, № 1. P. 79–89.
5. Coll M., Napari M. Atomic layer deposition of functional multicomponent oxides // *APL Mater.* 2019. Vol. 7, № 11.
6. Goto K., Kawashima T., Tanabe N. Heat-resisting TCO films for PV cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2006. Vol. 90, № 18–19. P. 3251–3260.
7. Dixon S.C. et al. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview // *J Mater Chem C Mater.* 2016. Vol. 4, № 29. P. 6946–6961.
8. Minami T. New n -Type Transparent Conducting Oxides // *MRS Bull.* 2000. Vol. 25, № 8. P. 38–44.
9. Sato H. et al. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* 1993. Vol. 236, № 1–2. P. 27–31.
10. Zhang K.H.L. et al. P -type transparent conducting oxides // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2016. Vol. 28, № 38. P. 383002.
11. Bottiglieri L. et al. Out of stoichiometry CuCrO₂ films as a promising p-type TCO for transparent electronics // *Mater Adv.* 2021. Vol. 2, № 14. P. 4721–4732.
12. Ahmadi M., Asemi M., Ghanaatshoar M. Mg and N co-doped CuCrO₂: A record breaking p-type TCO // *Appl Phys Lett.* 2018. Vol. 113, № 24.
13. Kawazoe H. et al. Transparent p -Type Conducting Oxides: Design and

- Fabrication of p-n Heterojunctions // MRS Bull. 2000. Vol. 25, № 8. P. 28–36.
14. C M. et al. Recent Advances in the Synthesis, Characterization of Pure and Doped NiO Nanostructures for Gas Sensor Applications // ECS Trans. 2022. Vol. 107, № 1. P. 3725–3737.
 15. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review // Sens Actuators A Phys. 2017. Vol. 267. P. 242–261.
 16. Luo J., Wang Y., Zhang Q. Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures // Solar Energy. 2018. Vol. 163. P. 289–306.
 17. Yu Z.-K. et al. Solution-processed CuO as an efficient hole-extraction layer for inverted planar heterojunction perovskite solar cells // Chinese Chemical Letters. 2017. Vol. 28, № 1. P. 13–18.
 18. Morozov Iu.G. et al. Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles // J Alloys Compd. 2015. Vol. 633. P. 237–245.
 19. Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J Appl Phys. 2005. Vol. 98, № 4.
 20. Alves T.E.P. et al. Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method // Mater Des. 2018. Vol. 146. P. 125–133.
 21. Inamdar D.Y., Vaidya S.R., Mahamuni S. On the photoluminescence emission of ZnO nanocrystals // J Exp Nanosci. 2014. Vol. 9, № 5. P. 533–540.
 22. Zheng Y. et al. Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property // Inorg Chem. 2007. Vol. 46, № 16. P. 6675–6682.
 23. RANI S. et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. Vol. 92, № 12. P. 1639–1645.
 24. Lavrov E. V. Hydrogen in ZnO / ed. Teherani F.H. et al. 2010. P. 76030J.
 25. Carofiglio M. et al. Doped Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis,

- Characterization and Potential Use in Nanomedicine // Applied Sciences. 2020. Vol. 10, № 15. P. 5194.
26. Daksh D., Agrawal Y.K. Rare Earth-Doped Zinc Oxide Nanostructures: A Review // Reviews in Nanoscience and Nanotechnology. 2016. Vol. 5, № 1. P. 1–27.
 27. Bharat T.C. et al. Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review // Mater Today Proc. 2019. Vol. 11. P. 767–775.
 28. Song S. et al. Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone // Appl Catal B. 2017. Vol. 217. P. 115–124.
 29. Anusha S. et al. Study on structural, morphological, optical, and luminescence properties of nickel oxide thin-film synthesized by dip-coating technique // Mater Today Proc. 2022. Vol. 52. P. 1733–1738.
 30. Xu X. et al. Engineering Ni³⁺ Cations in NiO Lattice at the Atomic Level by Li + Doping: The Roles of Ni³⁺ and Oxygen Species for CO Oxidation // ACS Catal. 2018. Vol. 8, № 9. P. 8033–8045.
 31. Karsthof R. et al. Identification of LiNi and VNi acceptor levels in doped nickel oxide // APL Mater. 2020. Vol. 8, № 12.
 32. Nakate U.T. et al. Ultra thin NiO nanosheets for high performance hydrogen gas sensor device // Appl Surf Sci. 2020. Vol. 506. P. 144971.
 33. Liu L. et al. Activating peroxydisulfate by morphology-dependent NiO catalysts: Structural origin of different catalytic properties // Appl Catal B. 2019. Vol. 256. P. 117806.
 34. Ahmmed S. et al. Enhancing the open circuit voltage of the SnS based heterojunction solar cell using NiO HTL // Solar Energy. 2020. Vol. 207. P. 693–702.
 35. Wadia C., Alivisatos A.P., Kammen D.M. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment // Environ Sci Technol. 2009. Vol. 43, № 6. P. 2072–2077.

36. Jang J. et al. P-type CuO and Cu₂O transistors derived from a sol–gel copper (II) acetate monohydrate precursor // *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 600. P. 157–161.
37. Wang Z. et al. Identifying Copper Vacancies and Their Role in the CuO Based Photocathode for Water Splitting // *Angewandte Chemie*. 2019. Vol. 131, № 49. P. 17768–17773.
38. Han S., Flewitt A.J. Analysis of the Conduction Mechanism and Copper Vacancy Density in p-type Cu₂O Thin Films // *Sci Rep*. 2017. Vol. 7, № 1. P. 5766.
39. Plateau T.P., Islam M.T., Islam N. Potentiostat Electro-Deposited Cuprous Oxide and Cupric Oxide Thin Films for Photovoltaic Use // *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. 2019. Vol. 16, № 2. P. 6624–6633.
40. Noda S., Shima H., Akinaga H. Highly oriented polycrystalline Cu₂O film formation using RF magnetron sputtering deposition for solar cells. 2014. P. 9–20.
41. Zhao L. et al. Facile Solvothermal Synthesis of Phase-Pure Cu₄O₃ Microspheres and Their Lithium Storage Properties // *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, № 6. P. 1136–1142.
42. Navale S. et al. Cu_xO Nanostructure-Based Gas Sensors for H₂S Detection: An Overview // *Chemosensors*. 2021. Vol. 9, № 6. P. 127.
43. Musaoğlu C. et al. Investigation of the structural, surface, optical and electrical properties of the Indium doped Cu_xO thin films deposited by a thermionic vacuum arc // *Mater Res Express*. 2018. Vol. 5, № 3. P. 035909.
44. Stamataki M. et al. CO-Sensing Properties of Cu_xO-Based Nanostructured Thin Films Grown by Reactive Pulsed Laser Deposition // *Sens Lett*. 2013. Vol. 11, № 10. P. 1964–1967.
45. Ge W. et al. Synthesis of graphene together with undesired Cu_xO nanodots on copper foils by low-pressure chemical vapor deposition // *Vacuum*. 2013. Vol.

97. P. 9–14.
46. Sun H. et al. Microstructures and optoelectronic properties of Cu_xO films deposited by high-power impulse magnetron sputtering // *J Alloys Compd.* 2016. Vol. 688. P. 672–678.
 47. Madkour M. Cu_xO thin films via ultrasonic spray pyrolysis as efficient solar photocatalysts: Single source polymeric coordinated precursor // *Colloid Interface Sci Commun.* 2021. Vol. 44. P. 100497.
 48. Lun T.T. et al. Preparation of compact CuO films by sol-gel spin coating technique // *Mater Lett.* 2019. Vol. 257. P. 126745.
 49. Liu H. et al. Laser assisted ink-printing of copper oxide nanoplates for memory device // *Mater Lett.* 2020. Vol. 261. P. 127097.
 50. Polman A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges // *Science* (1979). 2016. Vol. 352, № 6283.
 51. Carter N.J. et al. Analysis of temperature-dependent current-voltage characteristics for CIGSSe and CZTSSe thin film solar cells from nanocrystal inks // 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE, 2013. P. 3062–3065.
 52. Tara P. Dhakal, Parag S. Vasekar. Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials // *Solar Cells - Research and Application Perspectives.* InTech, 2013. P. 51734.
 53. Xu Y. et al. Defect-assisted nonradiative recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: A comparative study with $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Phys Rev Mater.* 2021. Vol. 5, № 2. P. 025403.
 54. Siebentritt S. Why are kesterite solar cells not 20% efficient? // *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 535. P. 1–4.
 55. Das S., Mandal K.C., Bhattacharya R.N. Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) Solar Cells. 2016. P. 25–74.
 56. Li J. et al. Effective and Noneffective Recombination Center Defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Significant Difference in Carrier Capture Cross Sections //

- Chemistry of Materials. 2019. Vol. 31, № 3. P. 826–833.
57. Brammertz G. et al. Characterization of defects in 9.7% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - CdS-ZnO solar cells // *Appl Phys Lett*. 2013. Vol. 103, № 16.
 58. Rahman A., Khan M.M. Chalcogenides as photocatalysts // *New Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45, № 42. P. 19622–19635.
 59. Pałosz B., Pałosz W., Gierlotka S. Polytypism of crystals of tin disulphide; structures of 21 polytypes of SnS_2 // *Acta Crystallogr C*. 1985. Vol. 41, № 6. P. 807–811.
 60. Pałosz B., Steurer W., Schulz H. Refinement of SnS_2 polytypes 2 H, 4 H and 18 R // *Acta Crystallogr B*. 1990. Vol. 46, № 4. P. 449–455.
 61. Sinsermsuksakul P. et al. Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells // *Adv Energy Mater*. 2014. Vol. 4, № 15.
 62. Mamedov D., Klopov M., Karazhanov S. Zh. Influence of Cu_2S , SnS and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ on optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Mater Lett*. 2017. Vol. 202. P. 70–72.
 63. Haghghi M. et al. A modeling study on utilizing SnS_2 as the buffer layer of CZT(S, Se) solar cells // *Solar Energy*. 2018. Vol. 167. P. 165–171.
 64. Li X. et al. Enhanced photocatalysis for water splitting in layered tin chalcogenides with high carrier mobility // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, № 14. P. 7559–7566.
 65. Joshi M.P. et al. Investigating the light harvesting capacity of sulfur ion concentration dependent SnS_2 thin films synthesized by self-assembled arrested precipitation technique // *Mater Res Express*. 2019. Vol. 6, № 8. P. 086467.
 66. Aslan F. et al. Synthesis and characterization of solution processed p-SnS and n-SnS₂ thin films: Effect of starting chemicals // *Opt Mater (Amst)*. 2022. Vol. 127. P. 112270.
 67. Sinsermsuksakul P. et al. Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells // *Adv Energy Mater*. 2014. Vol. 4, № 15.
 68. Zhang Y. et al. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Based on Kesterite

- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Inlaid on a Flexible Carbon Fabric Composite Counter Electrode // ACS Omega. 2020. Vol. 5, № 38. P. 24898–24905.
69. Ito K. An Overview of CZTS-Based Thin-Film Solar Cells // Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. Wiley, 2014. P. 1–41.
70. Sharif M.H. et al. Control of Defect States of Kesterite Solar Cells to Achieve More Than 11% Power Conversion Efficiency // ACS Appl Energy Mater. 2020. Vol. 3, № 9. P. 8500–8508.
71. Widmer J. et al. Open-Circuit Voltage and Effective Gap of Organic Solar Cells // Adv Funct Mater. 2013. Vol. 23, № 46. P. 5814–5821.
72. Chen S. et al. Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 4 Earth-Abundant Solar Cell Absorbers // Advanced Materials. 2013. Vol. 25, № 11. P. 1522–1539.
73. Sai Gautam G., Senftle T.P., Carter E.A. Understanding the Effects of Cd and Ag Doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells // Chemistry of Materials. 2018. Vol. 30, № 14. P. 4543–4555.
74. Maeda T., Nakamura S., Wada T. First-Principles Study on Cd Doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // Jpn J Appl Phys. 2012. Vol. 51, № 10S. P. 10NC11.
75. Chen R., Persson C. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (X = Be, Mg, Ca, Mn, Fe, and Ni) and the impact of native defect pairs // J Appl Phys. 2017. Vol. 121, № 20.
76. Sanchez T.G. et al. Ge doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: An investigation on absorber recrystallization and opto-electronic properties of solar cell // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2019. Vol. 198. P. 44–52.
77. Collord A.D., Xin H., Hillhouse H.W. Combinatorial Exploration of the Effects of Intrinsic and Extrinsic Defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ // IEEE J Photovolt. 2015. Vol. 5, № 1. P. 288–298.
78. Xue Y. et al. Effect of annealing atmosphere on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ thin films // Superlattices Microstruct. 2017. Vol. 112. P. 311–317.

79. Tong Z. et al. Effects of potassium doping on solution processed kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells // *Appl Phys Lett*. 2014. Vol. 105, № 22.
80. Marzougi M., Ben Rabeh M., Kanzari M. Effect of Na doping on structural and optical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesized by thermal evaporation method // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 672. P. 41–46.
81. Tiwari D. et al. Mapping the Energetics of Defect States in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films and the Impact of Sb Doping // *ACS Appl Energy Mater*. 2022. Vol. 5, № 4. P. 3933–3940.
82. Meng L. et al. Mechanism of effect of intrinsic defects on electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: an experimental and first-principles study // *J Phys D Appl Phys*. 2015. Vol. 48, № 44. P. 445105.
83. Le Donne A. et al. Relevant efficiency enhancement of emerging $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ thin film solar cells by low temperature annealing // *Solar Energy*. 2017. Vol. 149. P. 125–131.
84. Vanalakar S.A., Patil P.S., Kim J.H. Recent advances in synthesis of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ materials for solar cell applications: A review // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. Vol. 182. P. 204–219.
85. Sui Y. et al. Investigation of Optimum Mg Doping Content and Annealing Parameters of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ Thin Films for Solar Cells // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, № 7. P. 955.
86. SUN D. et al. First-principles Study on Mg Doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Journal of Inorganic Materials*. 2020. P. 19.
87. Wellings J.S. et al. Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, № 12. P. 3893–3898.
88. Ichikawa T., Shiratori S. Fabrication and Evaluation of ZnO Nanorods by Liquid-Phase Deposition // *Inorg Chem*. 2011. Vol. 50, № 3. P. 999–1004.
89. Ashfaq A. et al. A two step technique to remove the secondary phases in CZTS thin films grown by sol - gel method // *Ceram Int*. 2019. Vol. 45, № 8. P. 10876–10881.

90. Romanyuk Y.E. et al. Recent trends in direct solution coating of kesterite absorber layers in solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013. Vol. 119. P. 181–189.
91. Tumbul A. et al. Structural, morphological and optical properties of the vacuum-free processed CZTS thin film absorbers // *Mater Res Express*. 2018. Vol. 5, № 6. P. 066408.
92. Hassan K. et al. Functional inks and extrusion-based 3D printing of 2D materials: a review of current research and applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 37. P. 19007–19042.
93. Öblom H. et al. Towards Printed Pediatric Medicines in Hospital Pharmacies: Comparison of 2D and 3D-Printed Orodispersible Warfarin Films with Conventional Oral Powders in Unit Dose Sachets // *Pharmaceutics*. 2019. Vol. 11, № 7. P. 334.
94. Khan Y. et al. A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics // *Advanced Materials*. 2020. Vol. 32, № 15.
95. Cong C. et al. Electrohydrodynamic printing for demanding devices: A review of processing and applications // *Nanotechnol Rev*. 2022. Vol. 11, № 1. P. 3305–3334.
96. Clark , Theotis et al. A New Application of UV–Ozone Treatment in the Preparation of Substrate-Supported, Mesoporous Thin Films // *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12, № 12. P. 3879–3884.
97. Singh A., Gupta S.K., Garg A. Inkjet printing of NiO films and integration as hole transporting layers in polymer solar cells // *Sci Rep*. 2017. Vol. 7, № 1. P. 1775.
98. Jang D., Kim D., Moon J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, № 5. P. 2629–2635.
99. Derby B. Inkjet printing ceramics: From drops to solid // *J Eur Ceram Soc*. 2011. Vol. 31, № 14. P. 2543–2550.
100. Derby B. Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing //

- Engineering. 2015. Vol. 1, № 1. P. 113–123.
101. Zhong X., Crivoi A., Duan F. Sessile nanofluid droplet drying // *Adv Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 217. P. 13–30.
 102. Lv Y. et al. Recent Advances in Low-Dimensional Heterojunction-Based Tunnel Field Effect Transistors // *Adv Electron Mater.* 2019. Vol. 5, № 1.
 103. Chen J. et al. Recent Progress of Heterojunction Ultraviolet Photodetectors: Materials, Integrations, and Applications // *Adv Funct Mater.* 2020. Vol. 30, № 16.
 104. Alferov Z.I. Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology // *Rev Mod Phys.* 2001. Vol. 73, № 3. P. 767–782.
 105. Hu W. et al. Multi-stimuli responsive properties switch by intra- and inter-molecular charge transfer constructed from triphenylamine derivative // *CrystEngComm.* 2019. Vol. 21, № 43. P. 6630–6640.
 106. Kashkool I.N., Afanasjev V.P., Mukhin N.V. Electrical and optical properties of ZnO, CuO thin films and fabrication of (ZnO/CuO) heterojunction solar cell by thermal treatment // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1879, № 3. P. 032114.
 107. Gradoboev A. V., Orlova K.N. Investigation of Changing Volt-Ampere Characteristics of AlGaInP Heterostructures with Multiple Quantum Wells under Ionizing Radiation // *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2016. Vol. 110. P. 012025.
 108. Haldane F.D.M. Scaling Theory of the Asymmetric Anderson Model // *Phys Rev Lett.* 1978. Vol. 40, № 6. P. 416–419.
 109. Kitis G., Pagonis V. Analytical solutions for stimulated luminescence emission from tunneling recombination in random distributions of defects // *J Lumin.* 2013. Vol. 137. P. 109–115.
 110. Zhou Z. et al. Internal electric fields drive dual S-scheme heterojunctions: Insights into the role of the triple interlaced lattice // *J Colloid Interface Sci.* 2023. Vol. 650. P. 1138–1151.

111. Greuter F., Blatter G. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors // *Semicond Sci Technol*. 1990. Vol. 5, № 2. P. 111–137.
112. Junyi L., Balint D.S. A parametric study of the mechanical and dispersion properties of cubic lattice structures // *Int J Solids Struct*. 2016. Vol. 91. P. 55–71.
113. Meng S. et al. Perspective on construction of heterojunction photocatalysts and the complete utilization of photogenerated charge carriers // *Appl Surf Sci*. 2019. Vol. 476. P. 982–992.
114. Lettieri S. et al. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO₂ and TiO₂-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 7. P. 1645.
115. Shi H. et al. Interfacial charge transfer in 0D/2D defect-rich heterostructures for efficient solar-driven CO₂ reduction // *Appl Catal B*. 2019. Vol. 245. P. 760–769.
116. An X. et al. New Insights into Defect-Mediated Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting // *Adv Energy Mater*. 2016. Vol. 6, № 8.
117. Zhang Z. et al. Electrospun Nanofibers of p-Type NiO/ n-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010. Vol. 2, № 10. P. 2915–2923.
118. Chen L. et al. p-Type Transparent Conducting Oxide/n-Type Semiconductor Heterojunctions for Efficient and Stable Solar Water Oxidation // *J. Am. Chem Soc*. 2015. Vol. 137, № 30. P. 9595–9603.
119. Aziz M. et al. Effect of post-growth annealing treatment on interfacial misfit GaSb/GaAs heterostructures // *J Cryst Growth*. 2015. Vol. 424. P. 5–10.
120. Ge J. et al. A 5.5% efficient co-electrodeposited ZnO/CdS/Cu₂ZnSnS₄/Mo thin film solar cell // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014. Vol. 125. P. 20–26.
121. Wu S., Tan C., Huang M.H. Strong Facet Effects on Interfacial Charge Transfer

- Revealed through the Examination of Photocatalytic Activities of Various Cu_2O – ZnO Heterostructures // *Adv Funct Mater.* 2017. Vol. 27, № 9.
122. Hages C.J. et al. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* 2015. Vol. 23, № 3. P. 376–384.
123. Li W. et al. Coaxially enhanced photocarrier transport of a highly oriented $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$ photodetector through the nanoconfinement effect // *J Mater Chem C Mater.* 2020. Vol. 8, № 10. P. 3491–3497.
124. Liu X. et al. Fabrication of $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ p–n heterostructure nanorod arrays via a solution-based route // *Cryst.Eng.Comm.* 2013. Vol. 15, № 6. P. 1139–1145.
125. Yiğit Gezgin S., Kılıç H.Ş. The electrical characteristics of $\text{ITO}/\text{CZTS}/\text{ZnO}/\text{Al}$ and $\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{CZTS}/\text{Al}$ heterojunction diodes // *Optik (Stuttg).* 2019. Vol. 182. P. 356–371.
126. Gour K.S. et al. High-speed, low-bias operated, broadband (Vis-NIR) photodetector based on sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) thin films // *Sens Actuators A Phys.* 2020. Vol. 314. P. 112231.
127. Kashkool I.N., Afanasjev V.P., Mukhin N.V. Electrical and optical properties of ZnO , CuO thin films and fabrication of (ZnO/CuO) heterojunction solar cell by thermal treatment // *J Phys Conf Ser.* 2021. Vol. 1879, № 3. P. 032114.
128. Mubeen K. et al. Band structure tuning of ZnO/CuO composites for enhanced photocatalytic activity // *Journal of Saudi Chemical Society.* 2023. Vol. 27, № 3. P. 101639.
129. Iqbal K. et al. Efficient, low-dimensional nanocomposite bilayer CuO/ZnO solar cell at various annealing temperatures // *Mater Renew Sustain Energy.* 2018. Vol. 7, № 2. P. 4.
130. Chabane L. et al. Effects of CuO film thickness on electrical properties of CuO/ZnO and CuO/ZnS hetero-junctions // *Mater Sci Semicond Process.* 2015. Vol. 40. P. 840–847.

131. Kashkool I.N., Afanasjev V.P., Mukhin N.V. Electrical and optical properties of ZnO, CuO thin films and fabrication of (ZnO/CuO) heterojunction solar cell by thermal treatment // *J Phys Conf Ser.* 2021. Vol. 1879, № 3. P. 032114.
132. Kidowaki H., Oku T., Akiyama T. Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells // *J Phys Conf Ser.* 2012. Vol. 352. P. 012022.
133. Wang W. et al. Optical properties of CuO/ZnO composites prepared by mechanical grinding // *Optik (Stuttg).* 2020. Vol. 224. P. 165759.
134. Zhu L. et al. Synthesis of the 0D/3D CuO/ZnO Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2018. Vol. 122, № 17. P. 9531–9539.
135. Noothongkaew S., Thumthan O., An K.-S. UV-Photodetectors based on CuO/ZnO nanocomposites // *Mater Lett.* 2018. Vol. 233. P. 318–323.
136. Duan Z. MOCVD growth of $Mg_xZn_{1-x}O$ films and nanostructures for photovoltaics: theses, ETD doctoral. New Jersey: Rutgers, The State University of New Jersey, 2012. 1–142 p.
137. Chen H. et al. NiO–ZnO Nanoheterojunction Networks for Room-Temperature Volatile Organic Compounds Sensing // *Adv Opt Mater.* 2018. Vol. 6, № 22.
138. Salunkhe P., Bhat P., Kekuda D. Performance evaluation of transparent self-powered n-ZnO/p-NiO heterojunction ultraviolet photosensors // *Sens Actuators A Phys.* 2022. Vol. 345. P. 113799.
139. Hassan A.I., Yahya A.M. Structural and optical properties of NiO-ZnO nanocomposite thin film prepared by spray pyrolysis. 2020. P. 020208.
140. Farh H. et al. Thickness Effect of ZnO Film on the Performance of Photocatalytic in a p-NiO/n-ZnO Heterostructure under Solar Light Irradiation // *Journal of Nano Research.* 2020. Vol. 62. P. 87–95.
141. Hakkoum H. et al. Effect of the source solution quantity on optical characteristics of ZnO and NiO thin films grown by spray pyrolysis for the design NiO/ZnO photodetectors // *Opt Mater (Amst).* 2020. Vol. 108. P. 110434.

142. Patel M. et al. Excitonic metal oxide heterojunction (NiO/ZnO) solar cells for all-transparent module integration // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 170. P. 246–253.
143. Ratz T. et al. Physical routes for the synthesis of kesterite // *Journal of Physics: Energy*. 2019. Vol. 1, № 4. P. 042003.
144. Hwang D.-K. et al. Single-step sulfo-selenization method for achieving low open circuit voltage deficit with band gap front-graded $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 161. P. 162–169.
145. Khan Y. et al. A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics // *Advanced Materials*. 2020. Vol. 32, № 15.
146. Kovalenko A., Hrabal M. *Printable Solar Cells* / ed. Sankir N.D., Sankir M. Wiley, 2017. 1–556 p
147. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards) // Published by the International Centre for diffraction data. USA. – 1988. – P. 432.
148. Rodríguez-Esparza E. et al. An efficient Harris hawks-inspired image segmentation method // *Expert Syst Appl*. 2020. Vol. 155. P. 113428.
149. Akl A.A., El Radaf I.M., Hassanien A.S. An extensive comparative study for microstructural properties and crystal imperfections of Novel sprayed Cu_3SbSe_3 Nanoparticle-thin films of different thicknesses // *Optik (Stuttg)*. 2021. Vol. 227. P. 165837.
150. Akl A.A. et al. Improving microstructural properties and minimizing crystal imperfections of nanocrystalline Cu_2O thin films of different solution molarities for solar cell applications // *Mater Sci Semicond Process*. 2018. Vol. 74. P. 183–192.
151. Kurbatov D. et al. Growth kinetics and stoichiometry of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation technique // *Solid State Sci*. 2011. Vol. 13, № 5. P. 1068–1071.
152. Yadav S.D. et al. Characterizing dislocation configurations and their evolution

- during creep of a new 12% Cr steel // Mater Charact. 2017. Vol. 134. P. 387–397.
153. Akl A.A., El Radaf I.M., Hassanien A.S. Intensive comparative study using X-Ray diffraction for investigating microstructural parameters and crystal defects of the novel nanostructural ZnGa₂S₄ thin films // Superlattices Microstruct. 2020. Vol. 143. P. 106544.
154. Venkatachalam S. et al. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
155. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium // Warsaw. – 2010. – P. 96.
156. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors// Warsaw, Springer Series in materials science. – 2010. – 469 p.
157. Capper P. K. Safa Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials // Springer International Publishing. – 2007. – P. 1225–1256
158. Smits F.M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe // Bell System Technical Journal. 1958. Vol. 37, № 3. P. 711–718.
159. Waremra R.S., Betaubun P. Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method // E3S Web of Conferences. 2018. Vol. 73. P. 13019.
160. Liu D. et al. Facile MWCNTs-SnSe/PEDOT:PSS ternary composite flexible thermoelectric films optimized by cold-pressing // Journal of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 15. P. 4452–4460.
161. Yu J. et al. Solution-processed p-type copper oxide thin-film transistors fabricated by using a one-step vacuum annealing technique // J Mater Chem C Mater. 2015. Vol. 3, № 37. P. 9509–9513.
162. Li J. et al. Oxygen-diffusion-induced phase boundary migration in copper oxide thin films // Phys Rev B. 1989. Vol. 39, № 16. P. 12367–12370.
163. Li J. et al. Oxidation and reduction of copper oxide thin films // J Appl Phys. 1991. Vol. 69, № 2. P. 1020–1029.
164. Mageshwari K., Sathyamoorthy R. Flower-shaped CuO Nanostructures:

- Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity // *J Mater Sci Technol*. 2013. Vol. 29, № 10. P. 909–914.
165. Reyter D. et al. Electrochemically Activated Copper Electrodes // *J Electrochem Soc*. 2007. Vol. 154, № 8. P. K36.
166. Dey A. et al. Cu₂O/CuO heterojunction catalysts through atmospheric pressure plasma induced defect passivation // *Appl Surf Sci*. 2021. Vol. 541. P. 148571.
167. Wang Y. et al. Electronic structures of C₂O, C₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study // *Phys Rev B*. 2016. Vol. 94, № 24. P. 245418.
168. Heinemann M., Eifert B., Heiliger C. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃ // *Phys Rev B*. 2013. Vol. 87, № 11. P. 115111.
169. Zorkipli N.N.M., Kaus N.H.M., Mohamad A.A. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method // *Procedia Chem*. 2016. Vol. 19. P. 626–631.
170. Ramachandran V.S., Beaudoin J.J. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications*. 1st ed. New York: Noeys publications, 2001. 935 p.
171. Wolfi J.S., Cavin O.B. The Effective Thermal Expansion Of Nickel and Nickel Oxide During High-Temperature Oxidation // *Advances in X-ray Analysis*. 1993. Vol. 37. P. 449–456.
172. A. Messerschmidt. *X-Ray Crystallography of Biomacromolecules: A Practical Guide*. Wiley-Blackwell, 2007. 1–318 p.
173. Saghatforoush L.A. et al. Ni(OH)₂ and NiO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance // *Bull Korean Chem Soc*. 2012. Vol. 33, № 8. P. 2613–2618.
174. Harris P.V. Structural and other Aspects of meat tenderness // *J Texture Stud*. 1976. Vol. 7, № 1. P. 49–63.
175. Saghatforoush L.A. et al. Ni(OH)₂ and NiO Nanostructures: Synthesis,

- Characterization and Electrochemical Performance // Bull Korean Chem Soc. 2012. Vol. 33, № 8. P. 2613–2618.
176. Krishnan K., Krishnan R.S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol // Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A. 1966. Vol. 64, № 2. P. 111.
177. Wei X. et al. Investigation of native defects and property of bulk ZnO single crystal grown by a closed chemical vapor transport method // J Cryst Growth. 2008. Vol. 310, № 3. P. 639–645.
178. M. Jiang Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects // Research and Application Perspectives. – 2013. – V. 28, № 5. – P. 98-109.
179. T.K. Chaudhuri et al. Kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films by drop-on-demand inkjet printing from molecular ink // Journal of Alloys and Compounds – 2018. – V. 747. – P. 31-37.
180. William Shockley, Hans Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p–n Junction Solar Cells // Renewable Energy . 1st ed. Routledge, 2011. Vol. 2. P. 35–54.
181. Dobrozhan O. et al. Structural properties and chemical composition of ZnO films deposited onto flexible substrates by spraying polyol mediated nanoinks // Superlattices Microstruct. 2020. Vol. 140. P. 106455.
182. Martínez G. et al. Use of a polyol liquid collection medium to obtain ultrasmall magnetic nanoparticles by laser pyrolysis // Nanotechnology. 2012. Vol. 23, № 42. P. 425605.
183. Lin X. et al. Inkjet-printed CZTSSe absorbers and influence of sodium on device performance // Solar Energy Materials and Solar Cells – 2018. – V. 180. – P. 373–380.
184. Mohd Zorkipli N. N. et al. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method // Procedia Chemistry. – 2016. – V. 19. – P. 626-631.
185. Harris A. W., Atkinson A. Oxygen transport in growing nickel oxide scales at 600–800°C // Oxidation of Metals. – 1990. – V. 34, №1. – P. 229–258.

186. Wolfi J. S., Cavin O. B. The Effective Thermal Expansion Of Nickel and Nickel Oxide During High-Temperature Oxidation // *Advances in X-Ray Analysis*. – 1993. – Vol. 37. – P. 449–456.
187. Makishima A., Mackenzie J.D. Calculation of thermal expansion coefficient of glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1976. – Vol. 22. – P. 305–313.
188. Birkholz Mario. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Frankfurt: Die Deutsche Bibliothek, 2006. 21 p.
189. Richard L. Petritz Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films // *Physical Review*. – 1956. – Vol. 104. – P. 1508.
190. Hoffmann F. *Introduction to Crystallography*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
191. Palatnik L. S., Fuks M. Y., Kosevich V. M. Formation mechanism and substructure of condensed films // *Science*. – 1972.
192. Kuo D. H., Wubet W. Mg dopant in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: an n-type former and a promoter of electrical mobility up to $120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 215. – P. 122-127.
193. Ibraheem A. S. et al. Cadmium effect on optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ quinary alloys nanostructures // *Solar Energy*. – 2015. – V. 114. – P. 39-50.
194. Kevin P. et al. Synthesis of Nanoparticulate Alloys of the Composition $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$: Structural, Optical, and Magnetic Properties // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137, №. 48. – P. 15086-15089.
195. Walsh A. et al. Kesterite thin-film solar cells: advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Advanced Energy Materials*. – 2012. – V. 2 №. 4. – P. 400-409.
196. Jiang Y. et al. Effect of Cd content and sulfurization on structures and properties of Cd doped Cu_2SnS_3 thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 721. – P. 92-99.
197. Tong Z. et al. Effects of potassium doping on solution processed kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105, №. 22. – P. 223903.

198. Gnatenko Y. P. et al. Temperature dependence of the band gap of high optical quality CdS: Dy thin films based on exciton spectra //Materials Research Express. – 2018. – V. 5, №. 12. – P. 125902.
199. Djemour R. et al. Multiple phases of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ detected by room temperature photoluminescence // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116, №. 7. – P. 073509. 196
200. Redinger A. et al. Different bandgaps in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: A high temperature coevaporation study //IEEE Journal of Photovoltaics. – 2014. – V. 5, №. 2. – P. 641-648.
201. Tong C. J. et al. Density Functional Theory and Experimental Determination of Band Gaps and Lattice Parameters in Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – V. 11, №. 24. – P. 10463-10468.