

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

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

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

_____ А.М. Черноус

**ЗВІТ
ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

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

(проміжний)

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

А.С. Опанасюк

26.12.2019

2019

Рукопис закінчено 26 грудня 2019 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від
26.12.2019 р. № 6.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: головний науковий співробітник, доктор. фіз.–мат. наук, професор	(26.12.2019)	А.С. Опанасюк вступ, висновки, підрозділи 1.1, 4.2
Молодший науковий співробітник	(26.12.2019)	Ю.С. Єрмоєнко підрозділи 2.2, 3.2
Молодший науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2019)	Я.В. Знаменщиков, підрозділ 2.4, 2.5
Науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2019)	М.М. Колесник підрозділ 1.3, 1.6,
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2019)	О.А. Доброжан підрозділи 1.5, 3.1, 4.1
Молодший науковий співробітник, канд. хім. наук	(26.12.2019)	Р.М. Пшеничний підрозділ 1.1, 2.1
Молодший науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2019)	А.А. Возний підрозділи 1.2, 2.7
Молодший науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2019)	О.В. Д'яченко підрозділи 1.4, 2.6
Молодший науковий співробітник	(26.12.2019)	Д.О. Ємельяненко перелік посилань
Лаборант, студент	(26.12.2019)	О.І. Шаповалов оформлення

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 108 стор., 46 рис., 11 табл., 126 джерел.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$,
НАНОЧАСТИНКИ, ЧОРНИЛА, 2D-ДРУК, ПЛІВКИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ,
СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ,
СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

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

Предмет досліджень: Структурні, субструктурні, оптичні, електричні та фотоелектричні властивості плівок ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, отриманих друком на 2D-принтері за допомогою суспензій наночастинок у екологічно безпечних розчинниках, з'ясування особливостей фізичних властивостей таких шарів у порівнянні з отриманими вакуумними методами.

Мета роботи: Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками плівок сполук ZnO, CZTSSe та багатошарових структур на їх основі, отриманих за допомогою струменевого друку наночорнилами при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті будуть створені модельні прототипи сонячних перетворювачів на основі гетеропереходу n-ZnO/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ різної площі.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП.....	7
1 СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК І НЧ CZTS, CZTSe, ZnO	10
1.1 Основні структурні та фізичні властивості сполук CZTS, CZTSe.....	10
1.2 Методи отримання плівок чотирикомпонентних сполук.....	13
1.3 Основні фізичні властивості, структура та методи отримання плівок оксиду цинку..	20
1.4 SE на основі плівок сполук CZTS та CZTSe	24
1.5 Механізми ядроутворення та росту НЧ CZTS, CZTSe, ZnO	27
1.6 Методи друку плівок напівпровідникових сполук з використанням 2D принтерів	32
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	39
2.1 Методика синтезу НЧ та чорнил на їх основі	39
2.2 Методика нанесення плівок $Zn_xCd_{1-x}S$	44
2.3 Дослідження морфології та елементного складу матеріалу НЧ та плівок ..	45
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	46
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів.....	48
2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	51
2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів	53
3 МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ НЧ ТА ПЛІВОК ZnO, $Zn_xCd_{1-x}S$	54
3.1 Фазовий, хімічний склад, структурні та субструктурні характеристики НЧ та плівок ZnO	54
3.2 Фазовий, хімічний склад та оптичні характеристики плівок $Zn_xCd_{1-x}S$	72
4 МОРФОЛОГІЯ, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЧ CZTS, CZTSe	80
4.1 Структурні та субструктурні характеристики НЧ CZTS, CZTSe	80
4.2 Оптичні характеристики НЧ CZTS, CZTSe, ZnO	88

ВИСНОВКИ	94
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	97

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

СЕ – сонячний елемент

ФЕП – фотоперетворювачі

ГП - гетеропереходи

ОКР – області когерентного розсіювання

НЧ – наночастинки

ЗЗ – заборонена зона

ВАХ - вольт-амперні характеристики

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

CZTS - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CZTSe - $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

CZTSSe - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$

ВСТУП

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

Разом з тим, одержання плівок п'ятикомпонентній сполуці CZTSSe пов'язане з певними складнощами, оскільки її компоненти мають істотно різні

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

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

Оскільки ZnO має *n*-тип провідності, а сполуки CZTS, CZTSe та CZTSSe *p*-тип на їх основі можуть бути створені ГП ФЕП або інші електронні прилади, які не містять в своєму складі рідкісних та екологічно небезпечних елементів. Нами для цього використовується друк пліткових систем чорнилами, що містять наночастинки (НЧ) попередньо синтезованого матеріалу, з наступним термічним відпалом одержаних зразків у процесі друку або після нього.

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

Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками плівок сполук ZnO, CZTSSe та багатошарових структур на їх основі, отриманих за допомогою струменевого друку наночорнилами при різних фізико-технологічних умовах та їх

оптимізація. У результаті будуть створені модельні прототипи сонячних перетворювачів на основі ГП n-ZnO/p-CZTSSe різної площі.

1 СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК І НЧ CZTS, CZTSe, ZnO

1.1 Основні структурні та фізичні властивості сполук CZTS, CZTSe

Сполуки CZTS, CZTSe та CZTSSe в наш час вважаються одними з найбільш перспективних матеріалів для використання як поглинальні шари тонкоплівкових ФЕП. Це обумовлено оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною ЗЗ сполук $E_g = 1,0$ еВ (CZTSe) та 1,5 еВ (CZTS), високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^4$ - 10^5 см⁻¹), великим часом життя носіїв заряду та їх високою рухливістю, *p*-типом провідності матеріалів [1-2]. На відміну від інших напівпровідників, які сьогодні використовуються як поглинальні шари сучасних тонкоплівкових СЕ (CdTe, GaAs, InP, CIGS) [3], ці сполуки не містять рідкісних та екологічно небезпечних матеріалів, а елементи, що входять у їх склад, широко поширені у земній корі та є недорогими у видобутку (рис. 1.1). Сполука CZTS, CZTSe у нанорозмірній формі є перспективними матеріалами для створення робочих елементів термоелектричних перетворювачів, оскільки характеризується низькими значеннями термічної провідності та високими значеннями електричної [4-5].

Чотирикомпонентні сполуки CZTS, CZTSe кристалізуються у кристалічні ґратки кістериту та станіту з елементарною ґраткою тетрагональної сингонії. Ці структури відносяться до просторових груп I42m та I4 відповідно. Розташування атомів різних елементів у ґратках чотирикомпонентних сполук наведено на рис. 1.2. Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл атомів міді та цинку в елементарній комірці матеріалу. Кожен аніон сірки або селену оточений двома катіонами міді, одним катіоном цинку та олова, в той час як кожен катіон сполуки оточений чотирма аніонами халькогенідів [6-8].

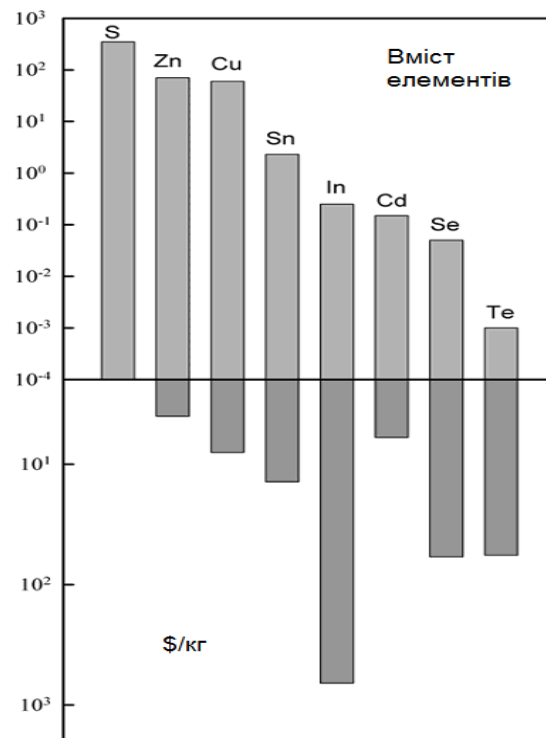


Рисунок 1.1 - Вміст деяких елементів у Земній корі та вартість їх видобутку

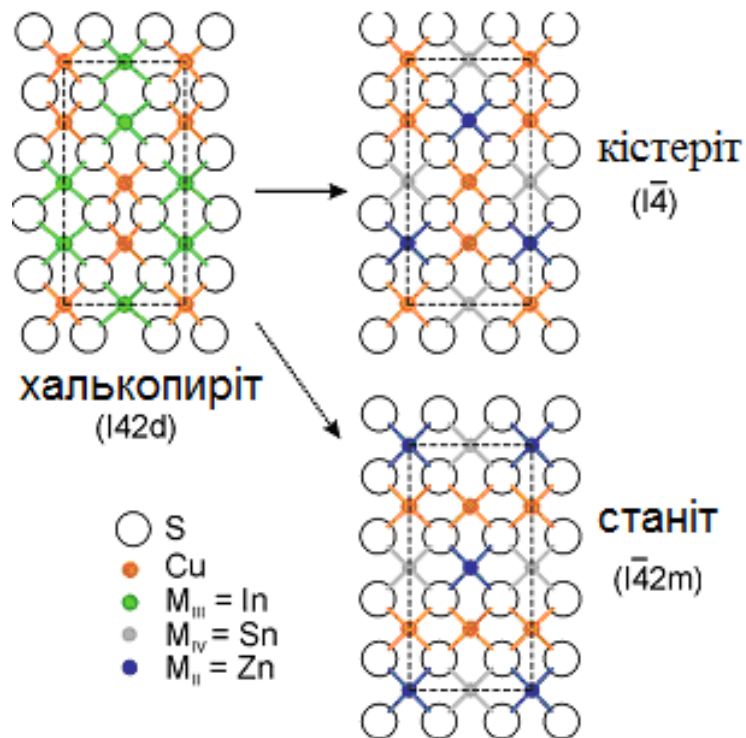


Рисунок 1.2 - Кристалічні ґратки сполук CZTS (CZTSe) та їх порівняння з халькоперітами

Станіт та кестерит мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що приводить до складнощів під час створення кристалів та плівок необхідного фазового складу. Авторами роботи [9-10] також було одержано мало вивчену кристалічну структуру CZTSSe типу вюртциту.

Параметри кристалічної ґратки, об'єм елементарної комірки та ширину 33 сполук наведено у таблиці 1.1. На наш час існує великий розбіг у значеннях цих величин, отриманих різними авторами. Параметри кристалічної тетрагональної ґратки сполук CZTS, CZTSe приймають наступні значення: $a_{CZTS} = (0,542-0,548)$ нм, $c_{CZTS} = (1,082-1,095)$ нм, $c/2a_{CZTS} = (0,998-1,001)$, $V_{ком.CZTS} = (0,317-0,329)$ нм³, $a_{CZTSe} = (0,565-0,569)$ нм, $c_{CZTSe} = (1,129-1,133)$ нм, $c/2a_{CZTSe} = (0,996-0,999)$, $V_{ком.CZTSe} = (0,345-0,352)$ нм³ [11].

Таблиця 1.1 - Параметри ґратки та ширина 33 сполук CZTS та CZTSe

Сполука	a , нм	c , нм	V_{unit} , нм ³	E_g , еВ	Посилання
CZTSe	0,5427	1,0848	0,3195	1,45	[11]
	0,5432	1,0840	0,3199	1,45	
	0,5435	1,0822	0,3197	1,51	
	0,5426	1,0810	0,3183		
CZT(Se _{2,4} S _{1,6})	0,5567	1,1168	0,3451	1,21	
CZT(Se _{3,9} S _{0,1})	0,5668	1,1349	0,3646	1,03	
CZTS	0,5681	1,134	0,366	0,94	
	0,5684	1,1353	0,3668		
	0,5688	1,1338	0,3668		

Порівняння електрофізичних характеристик сполук, що використовуються у сонячній енергетиці, таких як питомий опір, концентрація носіїв заряду їх рухливість наведені у таблиці 1.2. Легко побачити, що чотирикомпонентні сполуки CZTS, CZTSe мають малий питомий опір і відносно велику рухливість носіїв струму.

Таблиця 1.2 - Деякі електрофізичні характеристики сполук, що використовуються як поглинальні шари тонкоплівкових ФЕП

Сполука	Концентрація носіїв, см^3	Рухливість, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Питомий опір, Ом см	Посилання	Коментарі
CIGS	$2,0 \cdot 10^{16}$	25	25	[12]	
CZTSe	$2,0 \cdot 10^{17}$	1.6	18	[11]	Параметри суттєво залежать від співвідношення Zn/Sn
CZTS	$3,9 \cdot 10^{16}$	30	5,4	[11]	Плівки збагачені Zn та збіднені Cu
CZTS	$8,0 \cdot 10^{18}$	6	0,13	[11]	Висока конц. нос. може бути пов'язана з присутністю фази CuS

Слід відмітити, що область існування сполук CZTS, CZTSe досить вузька (рис.1.3), що робить проблематичним їх отримання, особливо у вигляді наночастинок та у плівковому вигляді.

1.2 Методи отримання плівок чотирикомпонентних сполук

Для нанесення тонких шарів чотирикомпонентних сполук, у наш час, використовуються різноманітні методи [13-23], які можна поділити на безвакуумні та вакуумні. До перших належать метод осадження з водних розчинів, електроосадження, нанесення з рідкої фази, метод піролізу та ін. [13-23]. При нанесенні сполук у вакуумі використовують розпилення (магнетронне та пучками іонів) та нанесення з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-

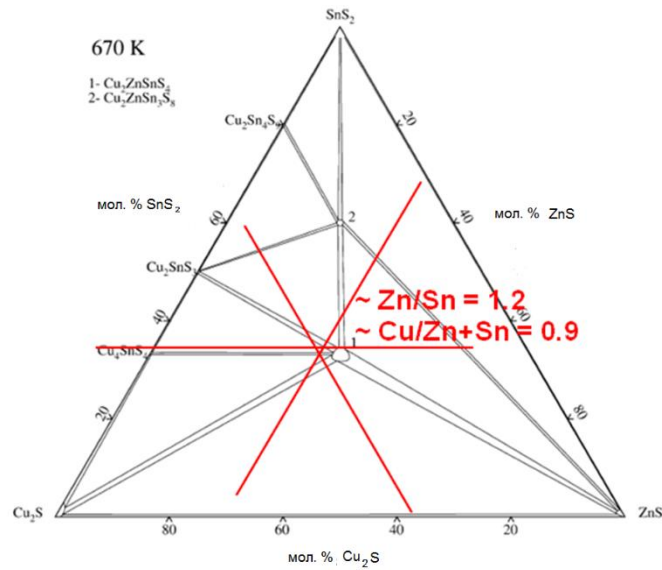


Рисунок 1.3 - Область існування сполуки CZTS

променево, термічне та ін.). При цьому необхідно зазначити, що одержані зразки в залежності від методу нанесення мають суттєві відмінності в своїх властивостях: структурних, оптичних та електрофізичних. Ці методи також суттєво відрізняються затратами на виробництво плівок, тому необхідно провести вибір методу який наряду з технологічністю та невеликою вартістю нанесення плівок забезпечить контроль характеристик нанесених шарів.

Через велику кількість елементів, що входять до складу сполук CZTS, CZTSe при їх синтезі може виникати велика кількість вторинних фаз (рис. 1.4). Найбільш ймовірним є утворення фази ZnS (ZnSe), що було експериментально підтверджено у [1,11,24-25]. Навіть при тому, що халькогенідні сполуки ZnS (ZnSe) мають велику ширину ЗЗ і питомий опір, що не приводить до зменшення напруги холостого ходу та шунтувального опору СЕ, її присутність, однак, може бути відповідальною за високий послідовний опір ФЕП [1,11,26]. У цьому контексті вміст фаз з малою шириною ЗЗ таких як SnS (е), Cu_2S (д), Cu-Sn-S(Se) є більш несприятливим внаслідок їх високої провідності [26]. Це веде до шунтування СЕ та зниження напруги холостого ходу. Таким чином бажано щоб поглинаючі шари перетворювачів мали однофазну структуру.

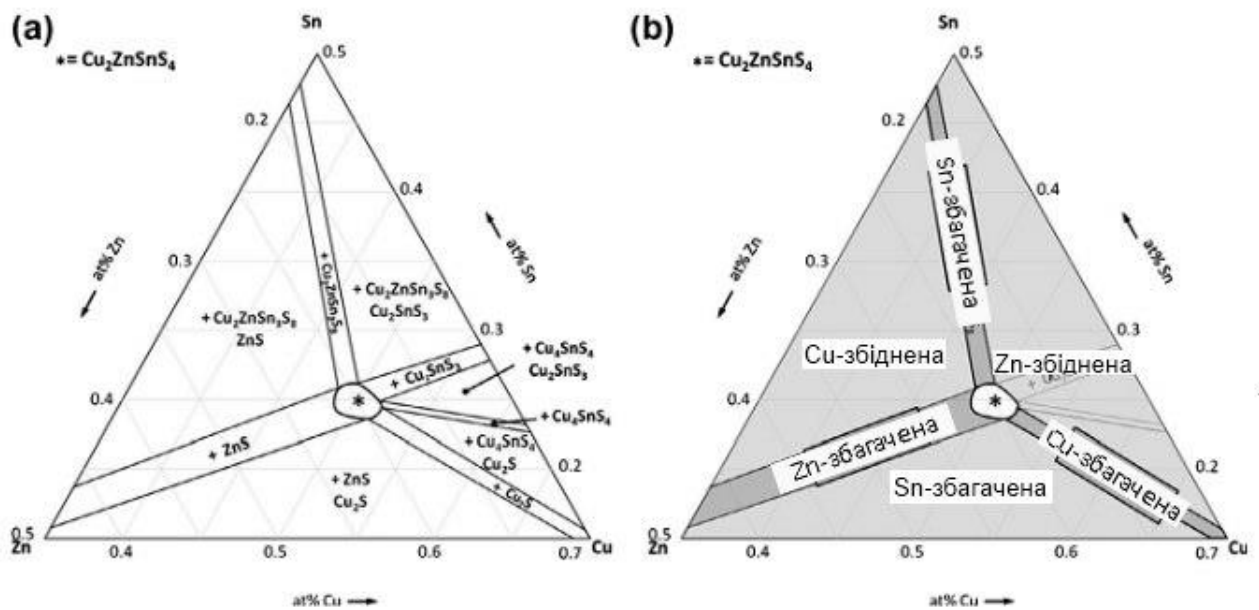


Рисунок 1.4 - Вторинні фази, які можуть виникати при отриманні сполуки CZTS

Найчастіше чотирикомпонентні сполуки CZTS, CZTSe одержують з використанням двохстадійного процесу першим етапом якого є послідовне нанесення плівок металів з наступною сульфідізацією (селенізацією) та відпалом багатошарової структури [1,2,6]. Звичайно для синтезу цих сполук потрібна температура відпалу 773-873 К [2]. Різні послідовності процесу сульфурізації/селенізації прекурсорів для отримання плівок CIGS та CZTSSe наведені на рис. 1.5.

Більш докладно розглянемо вакуумні методи нанесення, які дозволяють отримати плівки високої чистоти та якості. При виготовленні тонких плівок CZTSe у роботах [27,28] був використаний метод спільного випаровування елементів. Використовувалися чотири джерела для випаровування елементів Cu, Zn, Sn і Se. Нанесення плівок проводилося на скляні підкладки. Швидкість випаровування селену була трохи вищою стехіометричних вимог для складу плівки для того, що б компенсувати його втрати внаслідок повторного

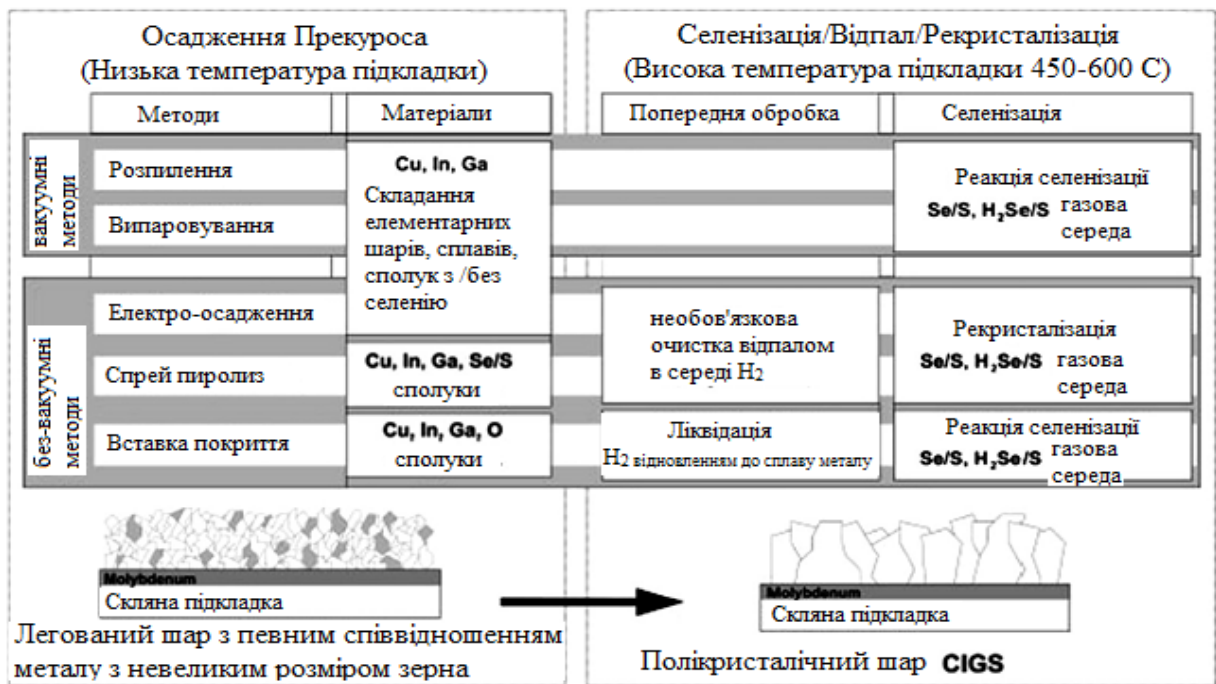


Рисунок 1.5 - Різні послідовності процесу нанесення та сульфурізації / селенізації багатшарових структур металів для створення поглинальних шарів SE на основі CIGS. Ці ж процеси можуть бути використані для одержання сполук CZTS, CZTSe

ревипаровування з підкладки. Під час випаровування, підкладкотримач обертався за допомогою поворотного механізму для того, що б забезпечити однорідність складу плівок.

Для дослідження впливу температури підкладки на ріст плівок CZTSe, були одержані зразки при різних температурах $T_s = 523, 573, 623$ і 673 К. Зразу після нанесення, плівки відпалювали в атмосфері селену при повільному збільшенні температури підкладки із швидкістю 10 K хв^{-1} до температури 723 К. При цій температурі плівки зберігалися протягом 1 години і потім повільно охолоджувалися до кімнатної температури [28]. Це дозволило отримати шари високої якості.

Останнім часом завдяки можливості зниження вартості шарів все більшу увагу привертають безвакуумні хімічні методи нанесення чотирикомпонентних сполук. Більш того максимальні ККД SE (12,6%) отримані саме з

використанням таких плівок [2,25]. До цих методів належать метод осадження з водних розчинів, нанесення з рідкої фази, метод піролізу, спін-коатінгу, тощо.

Аналіз результатів з ефективності ФЕП на основі кістеритних сполук свідчать, що СЕ мають високу ефективність, якщо плівки були отримані в області складів збагачених Zn та збіднених Cu [26,29]. Карта найбільш ефективних створених у наш час СЕ на основі шарів CZTS, виготовлених різними методами (невакуумними і вакуумними), наведена на рис.1.6. На рисунку діаметр кола пропорційний коефіцієнту корисної дії ФЕП. Як видно з рис. 1.6, оптимальним є склад при якому відношення концентрацій Zn/Sn складає 1,1-1,2, а $Cu/(Zn+Sn)=0,80-0,85$. Однак при відхиленні від стехіометричного складу у зразках обов'язково виникають вторинні фази. Очікувані вторинні фази у областях сполуки CZTS з різною стехіометрією наведені на рис. 1.4 та в таблиці 1.2 [24,25].

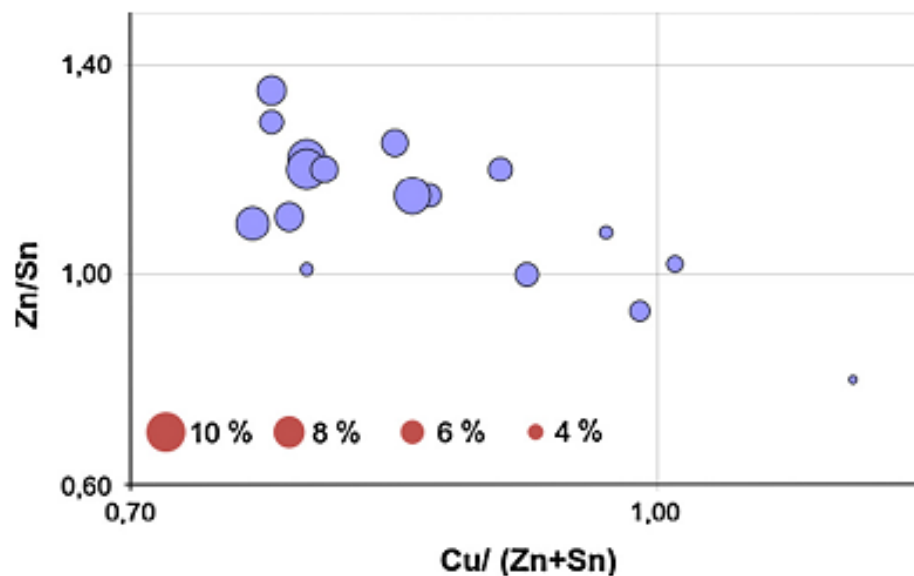


Рисунок 1.6 - Карта найбільш ефективних на цей час СЕ на основі шарів CZTS виготовлених різними невакуумними і вакуумними методами. Діаметр кола пропорційний коефіцієнту корисної дії ФЕП

Таблиця 1.3 - Очікувані вторинні фази у різних областях фазової діаграми сполуки CZTS [24,25]

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

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

Слід відзначити, що ідентифікація вторинних фаз у сполуках CZTS(Se) традиційними методами рентгендифрактометрії утруднена у зв'язку з тим що найбільш інтенсивні лінії у спектрах усіх можливих фаз практично співпадають (рис.1.7). Це привело до необхідності розвитку інших методів виявлення небажаних фаз, серед яких основним у наш час є метод раманівської спектроскопії [30-34]. Відповідні раманівські дослідження проведені у роботах [1,35]. На рис. 1.8 а наведено раманівський спектр сполуки CZTSe з вказівкою положень максимумів як основної так і деяких вторинних фаз. Типові спектри для твердого розчину $\text{CZT}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ наведені на рис. 1.8 б. Верхній спектр відповідає сполуці CZTS, в той час як нижній - CZTSe. Як свідчать літературні данні, на раманівських спектрах від чистого CZTSe спостерігаються піки при частотах $172\text{-}173\text{ см}^{-1}$, $195\text{-}196\text{ см}^{-1}$, 231 см^{-1} , в той час як для спектрів від сполуки CZTS характерними є піки при частотах 287 см^{-1} , 338 см^{-1} та 368 см^{-1} . В п'ятикомпонентній сполуці $\text{CZT}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ піки займають проміжне положення між вказаними значеннями.

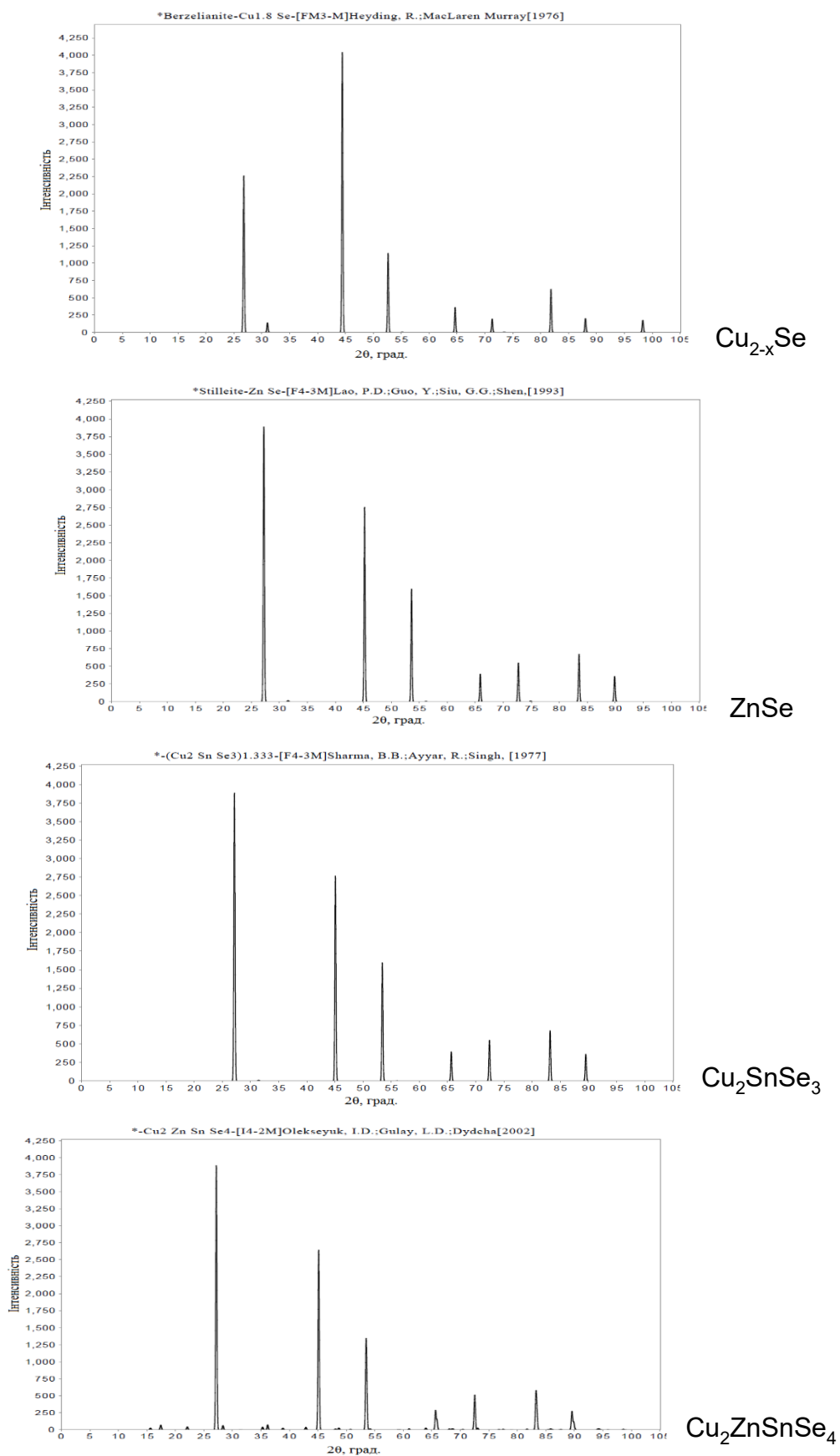


Рисунок 1.7 - Дифрактограми від основної та вторинних фаз, що виникають при синтезі сполуки CZTSe

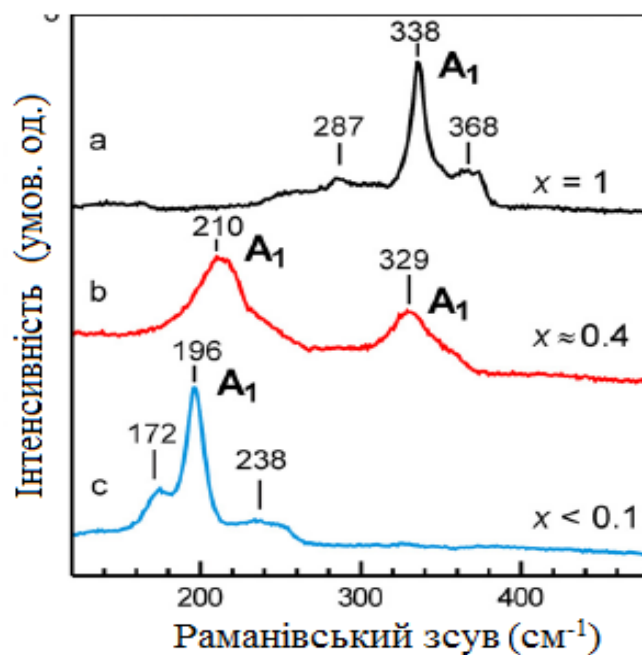
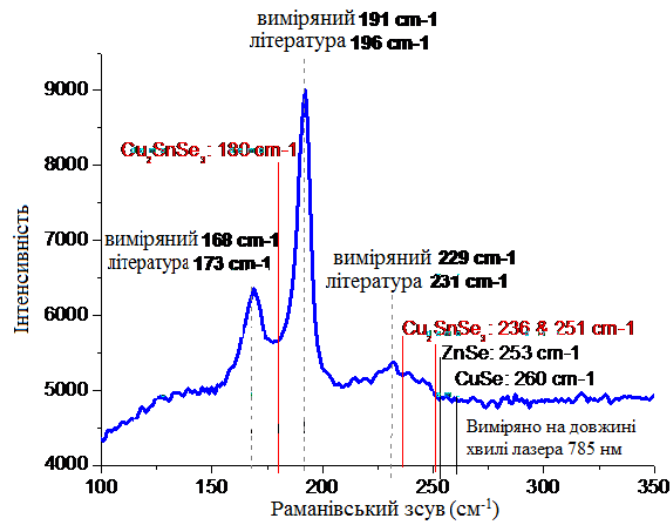


Рисунок 1.8 - Раманівський спектр сполуки CZTSe з вказівкою положень максимумів основної і деяких вторинних фаз (а) та п'ятикомпонентної сполуки CZT($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$). Тут $x = \text{S}/(\text{S} + \text{Se})$, тоді при $x = 1$ маємо сполуку CZTS, в той час як при $x < 0,1$ – CZTSe

1.3 Основні фізичні властивості, структура та методи отримання плівок оксиду цинку

Оксид цинку (ZnO) це напівпровідниковий матеріал, який відноситься до класу бінарних сполук групи A_2B_6 . Як і більшість напівпровідників цієї групи, він може кристалізуватися в різних структурах: кубічній – типу цинкової

обманки (ZB), гексагональній (W), та типу кам'яної солі (рис. 1.9). Термодинамічною стабільною фазою, в якій кристалізується оксид цинку є вюрцит (рис. 1.9 а) з елементарною коміркою гексагональної сингонії, яка належить до просторової групи $P63mc$. Зв'язок атомів Zn та O в елементарній комірці матеріалу носить змішаний іонно-ковалентний характер. Параметри кристалічної ґратки гексагональної фази плівок ZnO мають значення $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$ нм, $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$ нм та $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$, а об'єм елементарної комірки складає $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [36]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі (рис. 1.9 б) та сфалериту (рис. 1.9 в). Структура кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому тиску ~ 10 ГПа, а сфалерит – у стабільній формі звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом плівок на підкладках з кубічною структурою [36].

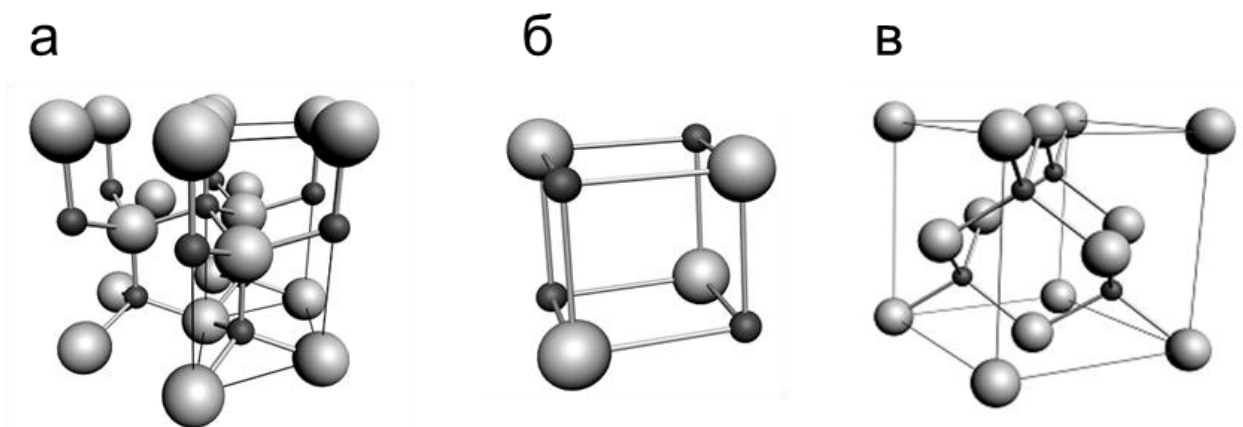


Рисунок 1.9 - Елементарні комірки кристалічних фаз оксиду цинка типу вюрциту (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (сірі сфери – атоми O, чорні – атоми Zn)

Оксид цинку – прямозонний напівпровідник з електронною провідністю, найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) та великою шириною ЗЗ ($E_g = 3,37$ еВ) [37]. Завдяки своїм унікальним електричним, хімічним, фізичним та оптичним властивостям, хімічній, радіаційній і термічній стабільності в атмосфері, нетоксичності ZnO є перспективним для використання

у приладах мікро- та наноелектроніки, сенсорики, оптоелектроніки та геліоенергетики [38-40]. Оскільки оксидний матеріал не містить в своєму складі рідкісних матеріалів і може бути одержаний за допомогою недорогих хімічних та фізичних методів, він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів тонкоплівкових ФЕП таких як ІТО та FTO [41]. Крім цього, ZnO може бути використаний при створенні перетворювачів сонячної енергії в якості антивідбивального покриття або віконного шару [42]. Основні фізичні характеристики оксиду цинку ссумовані у таблиці 1.4.

Робочі характеристики ФЕП і термоелектричних перетворювачів суттєво залежать від конфігурації та параметрів енергетичних зон матеріалів функціональних шарів приладів. Енергетична зонна структура ZnO, CZTS та CZTSe представлена на рис. 1.10. З рисунку видно, що верх валентної зони (E_v) та дно зони провідності (E_c) цих матеріалів розташовані в точці Γ зони Брілюєна, оскільки вони є прямозонними. Валентна зона ZnO утворена енергетичними рівнями Zn 3d та O 2p. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація рівнів атому цинку, яка відповідає стану Zn 3s [43]. Валентна зона сполук CZTS, CZTSe складається зі станів Cu 3d, S 3p, Zn 3d та Sn 5s, Se p, в той час як зона провідності – з 5s Sn та 3p S [44,45].

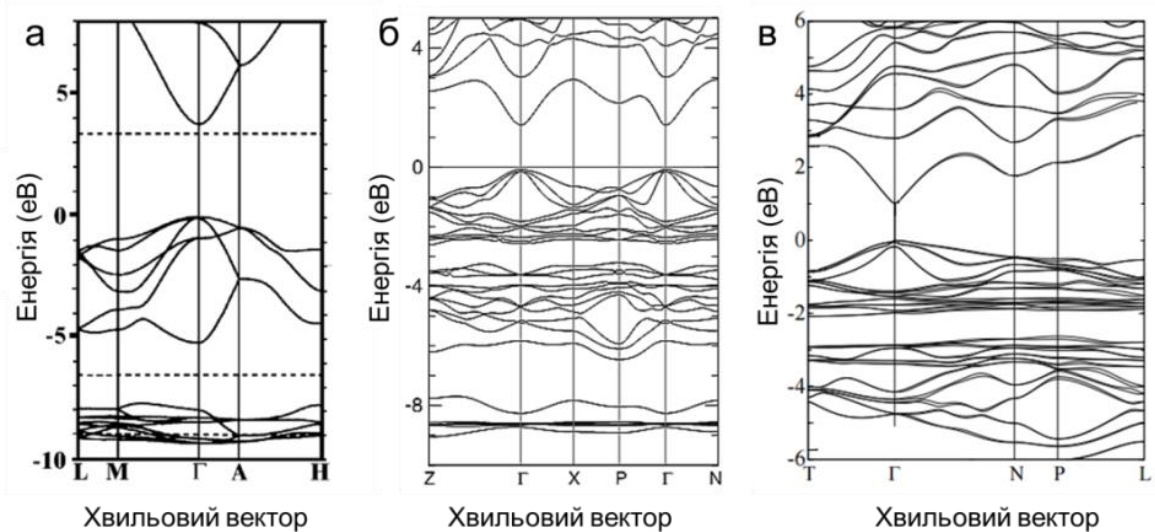


Рисунок 1.10 - Енергетична структура сполук ZnO (а), CZTS (б) та CZTSe (в) [44,45]

Таблиця 1.4 – Основні фізичні характеристики оксиду цинку [36-40]

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

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO здійснюють значний вплив на функціональні характеристики приладів на їх основі, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина ЗЗ матеріалу плівок ZnO може бути суттєво збільшена шляхом використання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів. Плівки одержані з використанням хімічних методів, звичайно характеризуються малим розміром зерен та ОКР, досить високими рівнями мікродеформацій, мікронапружень та

значною густиною дислокацій, в порівнянні зі значеннями, які є характерними для конденсатів, що наносяться фізичними вакуумними методами, наприклад, термічним випаровуванням, магнетронним розпиленням, тощо.

Зміна температури підкладки ($T_s = 480-773$ К) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено в [46], веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні $L = (13-32)$ нм, рівня мікродеформацій - $\varepsilon = 1,298-4,019 \cdot 10^{-3}$, мікронапружень - ($\sigma = 1,36 - 1,77$ ГПа та густини дислокацій - $\rho = 9,54-47,56 \cdot 10^{14}$ лін/м²). При нанесенні плівок CZTS методом спреї-піролізу зміна об'єму розпиленого початкового слабо впливає на розміри ОКР, значення знаходиться у діапазоні $L = (20-40)$ нм [47].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, нанесених методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Так, авторами роботи [48] були одержані наступні значення елементного складу для досліджених плівок $C_{Zn} = 47,25$ ат. %, $C_O = 52,75$ ат. %. Як було показано в [49], збільшення T_s від 623 К до 723 К приводить до покращення стехіометрії шарів, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, але подальше збільшення T_s вище цих температур суттєво погіршує стехіометрію матеріалу $C_{Zn} = (27,81)$ ат. %, $C_O = (46,02)$ ат. %.

1.4 СЕ на основі плівок сполук CZTS та CZTSe

Перші СЕ на основі сполук CZTS та CZTSe були одержані лише у 1998 році і мали ККД близько півтора відсотка (1,6%), при цьому напруга холостого ходу складала $U_{oc} = 500$ мВ, а густина струму короткого замикання – $J_{sc} = 7,9$ мА/см² [50]. Сьогодні ефективність ФЕП на основі плівок CZTS досягає 11,0% ($U_{oc} = 730,6$ мВ, $J_{sc} = 21,74$ мА/см², $FF = 69,3$), а на основі - CZTSSe - 12,6% ($U_{oc} = 513,4$ мВ, $J_{sc} = 35,21$ мА/см², $FF = 69,8$) [1,2]. Потрібно відзначити, що поглинаючі шари цих СЕ одержані не вакуумним методом (нанесення з розчину гідразину) [1]. Другий результат 9,15% був одержаний на шарах нанесених співвипаровуванням прекурсорів у вакуумі [2]. Еволюція рекордної

ефективності СЕ на основі поглинальних шарів CZTS виготовлених з використанням різних технологічних процесів за роками наведена на рис.1.11.



Рисунок 1.11 - Еволюція рекордної ефективності СЕ на основі поглинаючих шарів CZTS виготовлених з використанням різних технологічних процесів

Як вказувалося, максимальний ККД СЕ був отриманий з використанням поглинаючих шарів CZTS, які мали нестіхіометричний склад. Вони були збагачені цинком ($Zn/Sn \sim 1,1-1,2$) та збіднені міддю ($Cu/(Zn+Sn)=0,80-0,85$) [2]. ККД ФЕП на основі плівок цієї чотирикомпонентної сполуки різного складу вказані на рис. 1.10.

Найкращі СЕ з поглинаючим шаром CZTS в наш час одержані на основі багатошарової структури скло/Mo/p-CZTS(Se)/n-CdS/n-ZnO/ITO(ZnO:Al) (рис. 1.13), де шар CdS отриманий хімічним методом (CBD) [2]. Світлові та темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) таких елементів та переріз плівки CZTS(Se) наведені на рис. 1.14. Нажаль, такі ФЕП містять у своєму складі важкий метал кадмій. Як наслідок, альтернативні буферні шари були запропоновані у роботах [2,51].

У наш час найкращим матеріалом буфера, альтернативним CdS, є ZnS і InS, а також оксиди і гідроксиди індію нанесені хімічним методом або методом пошарового атомного осадження [2].

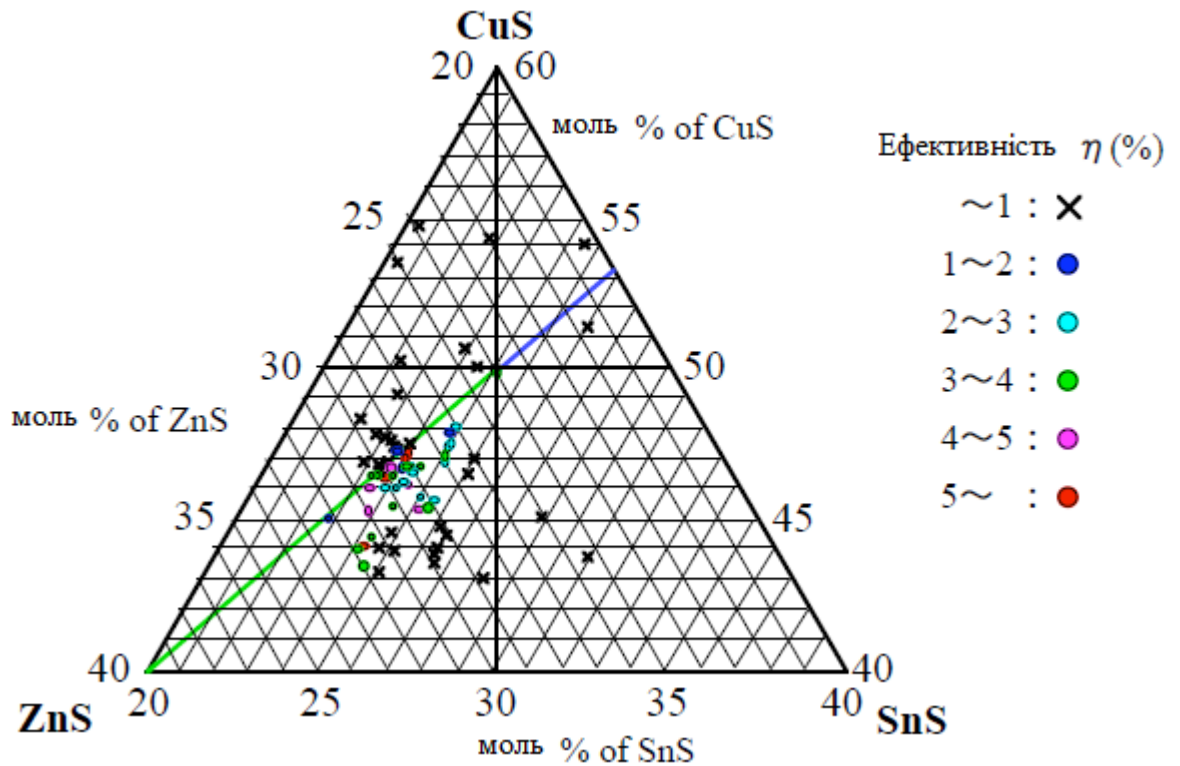


Рисунок 1.12 - Високу ефективність СЕ на основі сполуки CZTS мають тільки у вузькому діапазоні складів

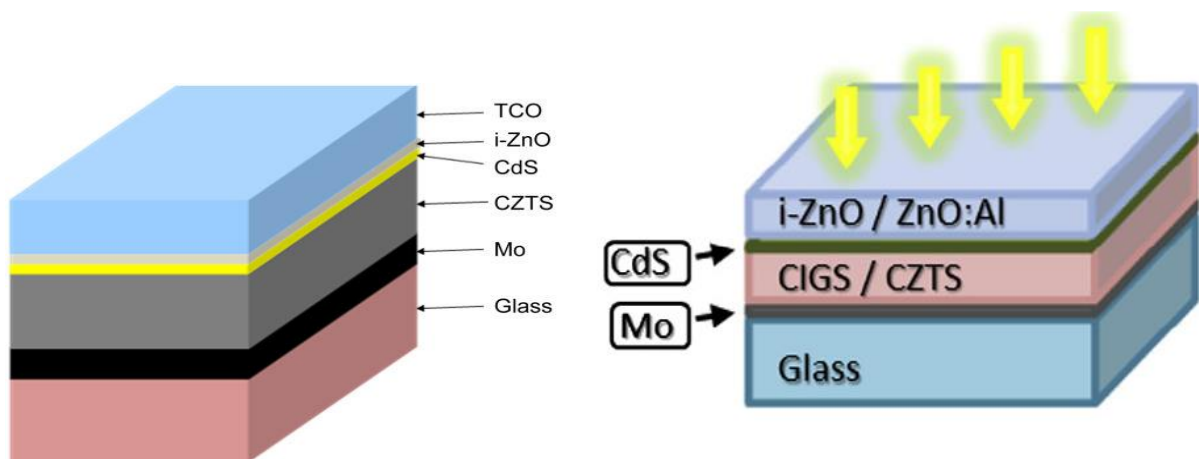


Рисунок 1.13 – Оптимальна конструкція СЕ на основі поглинальних шарів CZTS

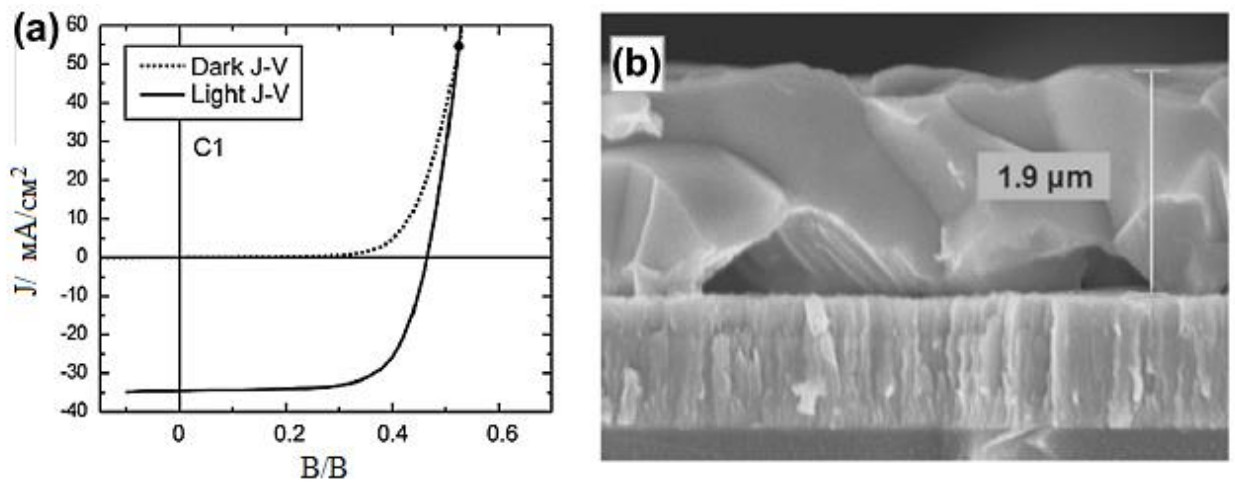


Рисунок 1.14 – Світлові та темнові ВАХ СЕ з ефективністю 11,1% на основі багат шарової структури натрієве скло/Мо/CZTSSe/CdS/ZnO/ITO (а) та SEM зображення перерізу приладу на склі з провідним підшаром Мо [2]

Розрив зони провідності CdS з CZTS становить приблизно від 0,4 до 0,5 еВ, що трохи більше оптимального діапазону (0-0,4) еВ. Це приводить до зниження ефективності таких ФЕП [2,25]. Краща відповідність ґраток поглинального і буферного шарів спостерігається у випадку використання сполук In_2S_3 та ZnS (O/OH) що дозволяє підвищити ефективність СЕ [2]. Однак у наш час рекордні значення ефективності приладів з альтернативними буферними шарами є нижчими ніж отримані у випадку використання плівок CdS, нанесених методом CBD.

1.5 Механізми ядроутворення та росту НЧ CZTS, CZTSe, ZnO

НЧ металів, напівпровідників та ізоляторів знаходять широке технічне використання (рис. 1.15).

Одним з найбільш перспективних методів створення НЧ ZnO, CZTS, CZTSe є метод поліольно-колоїдного синтезу, який дозволяє утворювати наноматеріали із заданими морфологічними властивостями, кристалічною ґраткою, фазовим та хімічним складом [52,53]. Звичайно у процесі синтезу

що для маніпуляції розмірами нанокристалів в розчин також можуть додаватися іони інших органічних та неорганічних сполук (аскорбінова кислота, целюлоза, іони хлору, тощо) [54-58]. Найбільш поширеною у поліольному синтезі є органічна сполука полівінілпіролідон, яка створює зв'язки із атомами кристалів за рахунок адсорбції карбонілової групи піролідонного кільця (рис. 1.16) [59].

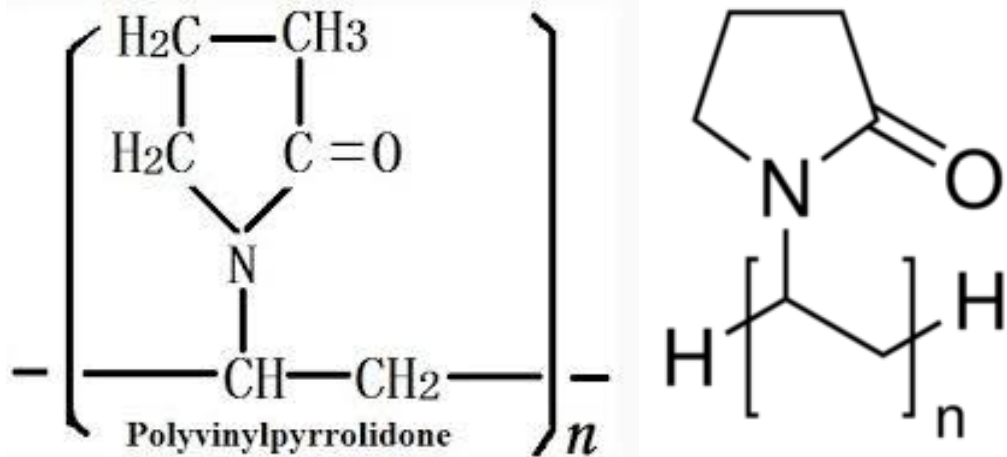


Рисунок 1.16 - Структурна формула сполуки полівінілпіролідон

Полівінілпіролідон-металічні комплекси пасивують ріст матеріалу в селективній формі. Так, наприклад, в нанокристалах срібла, як правило, менш енергетичні кристалографічні площини (111) та (100) покриваються таким комплексом, що дає можливість росту кристалів в напрямі [110], утворюючи нанодроти. Контроль часу реакції дозволяє створювати нанокуби або квазісферичні об'єкти, у випадках коли ріст в напрямках перпендикулярних різним кристалографічним площинам відбувається на початковому етапі рівномірно [60].

Синтез НЧ у рідкій фазі передбачає декілька етапів. Першим з них є формування ізольованих атомів, які отримуються окислювально-відновними реакціями прекурсорів металів хімічними відновниками (окисниками) в розчині. Утворені атоми збираються у зародки з чого починається процес ядроутворення із наступним повільним процесом росту цих ядер, що веде до формування нанокристалів. Така модель називається Ла Мерівською [61,62].

Процес нуклеації має місце з причини перенасичення розчину, який стає термодинамічно невривноважним (рис. 1.17). Таким чином, для того щоб процес нуклеації розпочався потрібне суттєве перенасичення розчину, що дає можливість отримати супер малі кристали. Загальна зміна вільної енергії системи ΔG визначається як сума вільної енергії одержаної внаслідок формування нового об'єму твердої частинки та нової поверхні кристалу. Слід відмітити, що існує правило, що чим більший рівень перенасичення розчину, тим менші критичні радіуси зародків кристалів.

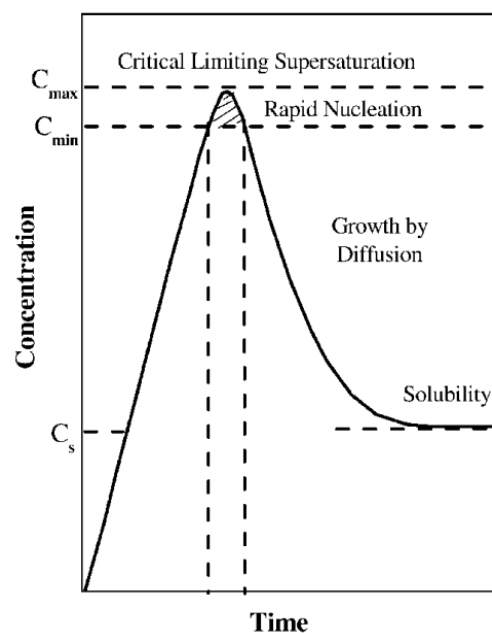


Fig. 4.1 Schematic diagram illustrating La Mer's condition for nucleation.

Рисунок 1.17 – Схематична діаграма, що ілюструє Ла Мерівську модель зародкоутворення

Наступним етапом після нуклеації зародка, одержаного з розчину, є процес його росту, який здійснюється шляхом дифузії розчинених хімічних елементів до його поверхні. Якщо концентрація розчину падає нижче критичного рівня, процес зародкоутворення зупиняється, але НЧ продовжують рости за рахунок молекулярних сполук до тих пір, поки не досягається стан рівноваги. Якщо етапи зародкоутворення та росту зупиняються миттєво, є можливість отримати монодисперсні НЧ. Додатковим методом досягнення

цього є підтримка умов насичення розчину в результаті контролю у ньому концентрації металів шляхом інжекції відповідних прекурсорів, що повторюється [63].

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

Процес стабілізації стану НЧ є важливим та заслуговує на пояснення. Слід відмітити, що поліольний синтез у рамках концепції колоїдної хімії продукує нестабільні нанокристали, поверхня яких є чутливою до процесів агломерацій в більш масивні форми. Дві НЧ при малій міжповерхневій відстані зв'язані між собою за рахунок сил ван дер Ваальса. У випадку відсутності сил відштовхування, це буде вести до того, що НЧ коагулюють. Це не допустимо у випадку коли потрібні малі кристали. Стабілізації їх розміру можна досягти за рахунок електростатичної стабілізації (розмістити заряджені іони на поверхні НЧ) та хімічної стабілізації (розмістивши на поверхні карбонові ланцюжки із ефективною групою, які прикріплюються до поверхні кристалу). Наприклад, нанокристали можуть бути стабілізовані цитратними іонами або іонами хлору, що утворюють подвійний електричний шар на поверхні нанокристалу. У результаті виникають кулонівські сили відштовхування між НЧ, що дозволяє підтримувати їх колоїдну стабільність у розчинах. Крім цього, поверхня кристалів повинна бути зарядженою, в іншому випадку гравітаційні сили приведуть до осадження матеріалу на дно розчину [63].

1.6 Методи друку плівок напівпровідникових сполук з використанням 2D принтерів

В наш час 2D та 3D друк розглядаються як перспективні та дешеві методи одержання електронних приладів та їх компонент. Сьогодні запропоновано декілька технік 2D друку (рис. 1.18): струменевий, трафаретний друк, друк гравіруванням, лезове покриття, нанесення розпилюванням (спрей метод) тощо.

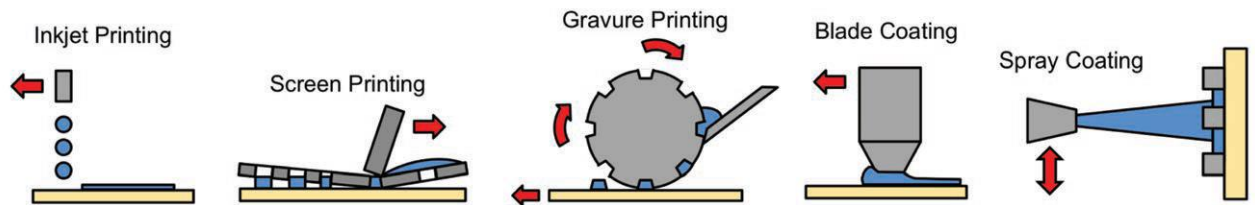


Рисунок 1.18 – Різні техніки друку електроніки: струменевий, трафаретний, друк гравіруванням, лезове покриття та нанесення розпилюванням (спрей метод)

Більш докладно схеми, фотознімки процесу та готові вироби електроніка одержані методами струменевого, трафаретного друку та друку гравіруванням наведені на рисунку 1.19.

Струменевий 2D друк, як перспективні спосіб створення приладів електроніки, для одержання високоякісного та відторювального процесу виготовлення одношарових та багатошарових структур на підкладках вимагає використання малих крапель рідини [64]. Таким чином, чорнило для друку повинно задовольняти цілому ряду вимог до деяких динамічних параметрів друку та рідини, внаслідок яких відбувається формування краплі для друку.

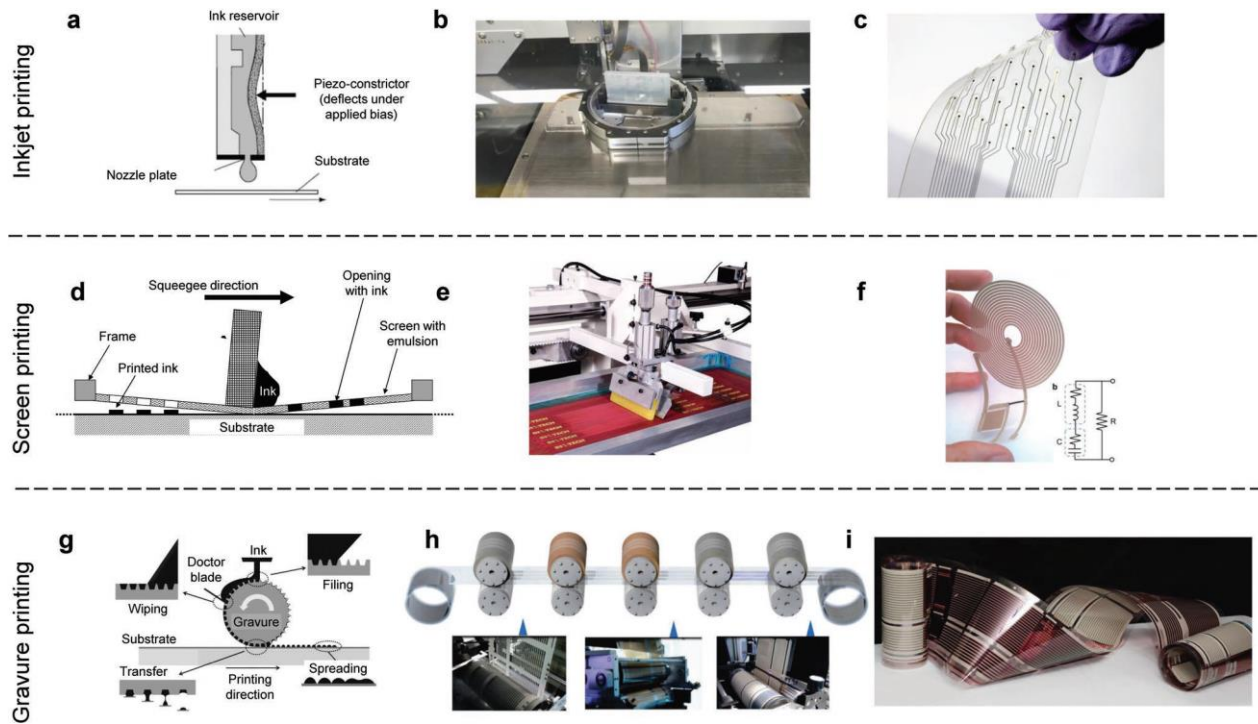


Рисунок 1.19 - Різні методи, що використовуються при друці електроніки. Схема п'єзоголівки, що використовується для завантаження та вичавлення чорнила з посудини (а), фотознімок головки струменевого принтера під час друку на пластиковій підкладці (б), розводка виготовлена струменевим друком із застосуванням золотих НЧ (в); схема ракелі, що використовується для прочавлювання чорнила через трафарет та візерунок на підкладці (г), фотознімок трафаретного принтера під час друку за допомогою ракелі (д) та пристрій, що складається з резистора, індуктивності і конденсатора, виготовлений за допомогою трафаретного друку (е); схема різних етапів друку гравіруванням (є), фотознімок процесу друку перевернутими модулями (ж), рулонний пристрій, виготовлений гравірувальним друком (з).

При цьому потрібно врахувати, що друк може проводитися двома різними способами «безперервним способом» та «крапля на вимогу» (рис. 1.20). Спосіб «крапля на вимогу» вимагає формування краплі діаметром (20-50) мкм, а «безперервний спосіб» – 100 мкм. Останній метод є дещо більш

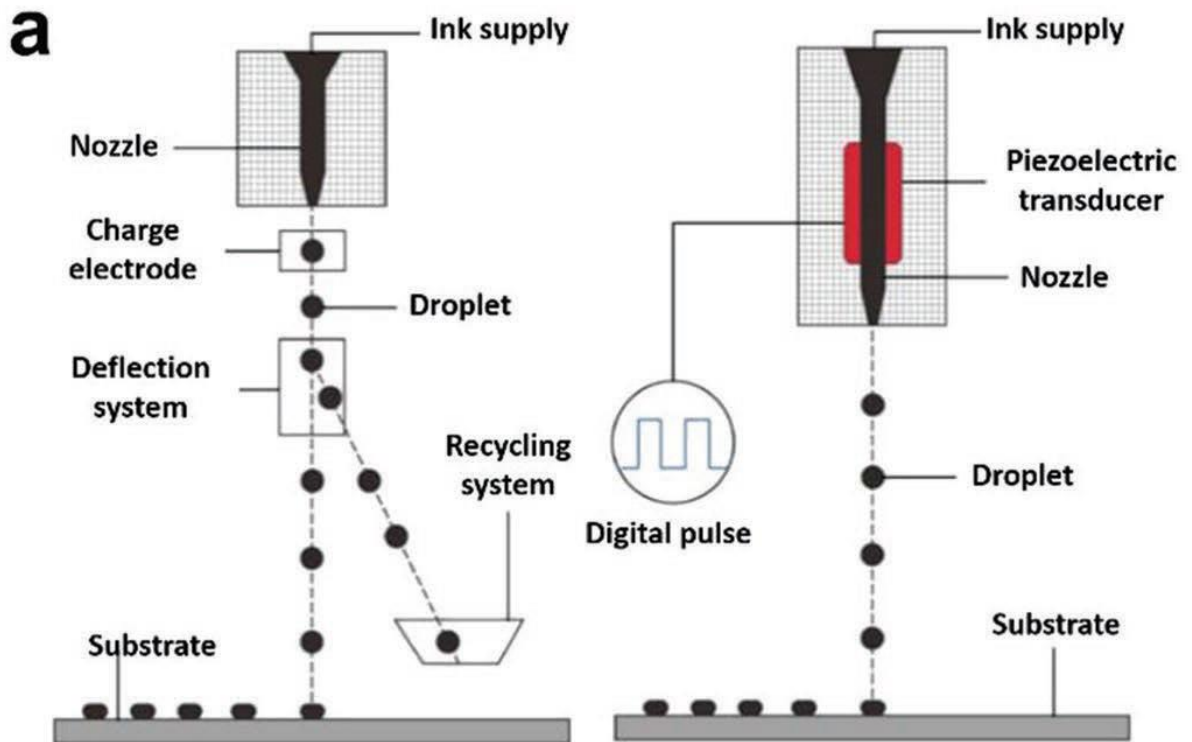


Рисунок 1.20 - Схематичні ілюстрації безперервного струменевого друку (а) та струменевого «друку на вимогу» (б)

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

надлишковий тиск утворюється за рахунок механічної сили, що створюється п'єзоперетворювачем [64].

Крапелька чорнила при безперевному друці викидається з сопла форсунки і прискорюється при русі до підкладки електричним полем. Коли вона стикається з підкладкою то розширюється в результат отриманого імпульсу і поверхневого натягу, а потім висихає через випаровування розчинника. Цей процес вимагає високого ступіня контролю за характеристиками чорнила і підкладки.

Слід відзначити, що для утворення чорнил з необхідними властивостями важливо розглянути три числа – Рейнольдса ($Re = \rho Vd/\eta$, де ρ - густина рідини, V - її швидкість, η - її в'язкість, d - характерна довжина, як правило, діаметр струменя, насадки або краплі), Вебера ($We = \rho V^2d/\sigma$, де σ - поверхневий натяг. Для сферичних крапель, що рухаються зі швидкістю V , відношення між їх кінетичною енергією та енергією вільної поверхні є $We/6$.) та Оннесорге (Ohnesorge, $Oh = \sqrt{We/Re} = \eta/\sqrt{\sigma\rho d}$), які є їх реологічними параметрами. Значення числа Оннесорге, яке відображає лише фізичні властивості рідини та розмірний масштаб струменя або краплі, але не залежить від умов руху (які керують швидкістю), виявляється, тісно пов'язаним з поведінкою струменя, що вичавлюється з сопла, і, таким чином, з умовами друку. Якщо число Оннесорге занадто велике ($Oh > \sim 1$), то в'язкі сили будуть запобігати відриву краплі від сопла, тоді як якщо воно занадто мале ($Oh < \sim 0,1$), утвориться велика кількість крапель супутників. Деякі автори використовують число Z обернене числу Оннесорге ($Z = 1 / Oh$). Діапазон зміни цього числа для оптимізованих чорнил повинен лежати у межах 1-10 [64, 65], хоча інші автори вважають, що більш підходящим може бути інтервал $14 < Z < 4$ [64, 65]. При низьких значеннях Z , в'язкість рідини не дозволяє вичавити краплю із сопла, в той час як високі значення Z приводять до формування великої та неконтрольованої кількості крапель. Це значення є вихідним та розраховується для комбінацій речовин, що використовуються для утворення чорнил (наприклад, етиленгліколю, води та етанолу) [66].

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

Після вичавлювання крапель із сопла форсунки, вони повинні бути доставлені на поверхню підкладки в ізольованому виді. Розтікання крапель на підкладці залежить як від властивостей рідини, так і від особливостей підкладки. Коли крапля вичавлювання з форсунки на підкладку, різні фізичні явища, такі як кінетика в момент удару, її розлітання, відхилення, коливання та кінцева рівноважна форма, керовані швидкістю падіння, поверхневим натягом та капілярною силою повинні контролюватися. Після контакту крапельки чорнил з підкладкою, відбувається її деформація через вплив кінетичної енергії при падінні, однак через кілька мікросекунд вона починає змінювати форму в напрямі до рівноважної. Якщо в момент удару не утворюється бризок, то крапля деформується з подальшим відновленням форми в результаті починаються коливання для розсіювання енергії. Після того як крапля досягне рівноважного стану, вона формує сферичну структуру, оскільки більш високе значення енергії поверхневого натягу починає домінувати над меншим значенням енергії зв'язку між молекулами рідини [65].

Слід зазначити, що у процесі друку можуть формуватися краплі супутники, що призводить до зміни морфології друкованої лінії. Для виготовлення шаблону з високою роздільною здатністю та точністю цю проблему необхідно подолати. Формування крапель супутників (рис. 1.21) під час друку призводить до погіршення морфології друкованої лінії, що необхідно подолати.

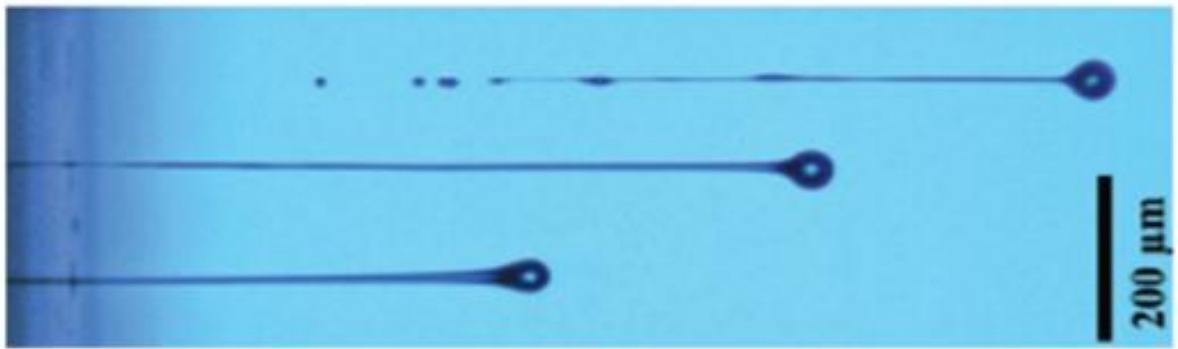


Рисунок 1.21 - Формування крапель супутників під час струменевого друку
[67]

Після того, як крапля вичавлюється із сопла форсунки при друці, швидкість її падіння відносно висока, але вона з часом сповільнюється через утворення довгого хвоста за краплею. Довжина хвоста може бути великою, коли швидкість падіння головки краплі більша швидкості падіння хвоста. Це випадок коли в'язкість чорнил висока. Чим вище швидкість головки краплі відносно хвоста, тим більша ймовірність того, що утвориться фракція менших крапель. Форму хвоста можна контролювати за рахунок зміни параметру в'язкості рідини. Збільшення її в'язкості призводить до збільшення довжини хвоста [67].

Слід зазначити, що коли краплі після друку на підкладці висихають, більшість з них будуть на своїй периферії утворювати кільцеподібні структури, це так званий ефект кавового кільця (рис.1.22). Він пов'язаний з тим, що під час випаровування розчинника крапля притискається до підкладки, і розчинник стікає від центру до її краю. Через це частинки розчиненої речовини накопичуються на периферії краплі. Процес відбувається внаслідок капілярних потоків всередині краплі під час її випаровування. Для якісної технології друку уникнення такого ефекту перерозподілу речовини дуже важливе. Однак, оскільки випаровування крапель носить нелінійний та складний характер, капілярний потік розчинених речовин контролювати важко.

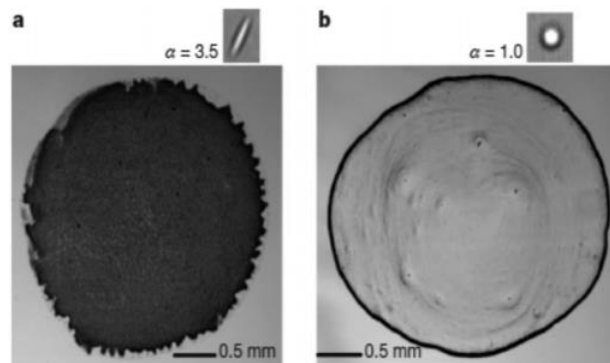


Рисунок 1.22 - Ефект кавового кільця. Вид капель еліпсоїдних (а) та сферичних (б) форм після їх випаровування

Для маніпулювання капілярним потоком проведено багато досліджень. Одним із способів уникнути ефекту кавового кільця є потік Марангоні, якого можна досягти, контролюючи поверхневий натяг розчинників у складі чорнила. При нерівномірному розподілі температури у краплі під час випаровування розвивається температурний градієнт. Завдяки градієнту температури на різних ділянках краплі розвивається поверхневий градієнт натягу, що призводить до появи ефекту Марангоні, конвекції Марангоні [68].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу НЧ та чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних НЧ з однаковою формою, розмірами та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі НЧ напівпровідникових сполук CZTS, CZTSe, CZTSSe, ZnO є поліольно-колоїдний метод, оскільки саме він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданими параметрами. В процесі такого синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солі металів та елементарної сірки (селену), в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах, тощо) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної суміші до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст НЧ стабілізованих поверхнево-активними речовинами. Для утворення чорнил на основі колоїдних НЧ нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 423 К - гексан, вода, спирти, ацетон), що дає можливість наносити наноматеріал на різні типи поверхонь, включаючи гнучкі, а сам процес накладання шарів зробити енергоощадним. Крім того, для контролю такого важливого параметру як в'язкість чорнил, перспективним є використання високомолекулярних сполук (наприклад, полівінілпіролідону) [69].

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

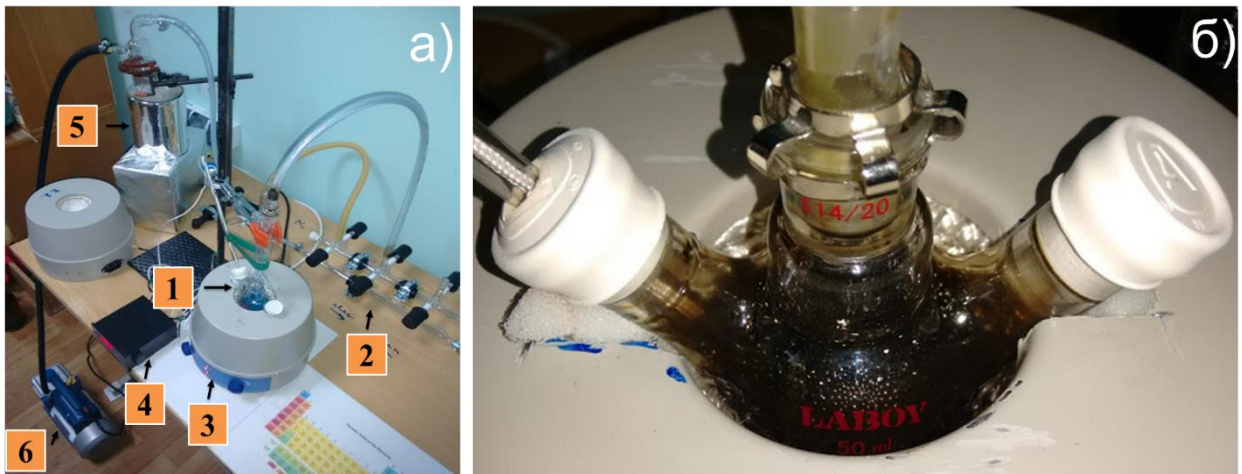


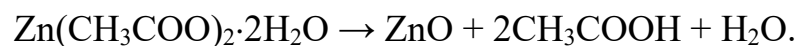
Рисунок 2.1 - Вигляд установки для колоїдного синтезу НЧ (а), що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Дьюара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи (б) з синтезованими НЧ CZTS

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

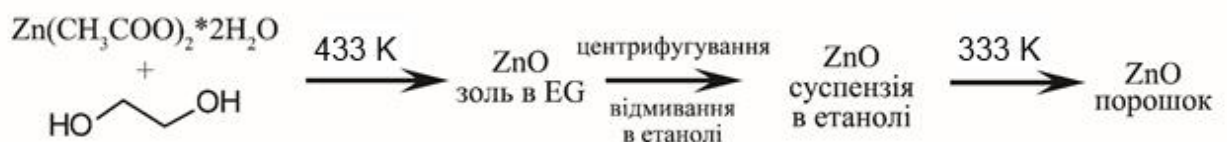
НЧ ZnO були одержані методом поліольно-колоїдного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь. Синтез проводили з різною концентрацією вихідної солі. Наважку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) та 10 мл етиленгліколю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

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

Аналогічно був проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 моль в 10 мл етиленгліколю. Відбір проб НЧ проводили з часом витримки 30, 60, 120, 180 хв. При синтезі в результаті реакції розкладання утворювалися наноструктуровані частинки ZnO за реакцією.



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



НЧ CZTS та CZTSe були синтезовані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Як середовище для синтезу використаний діетиленгліколь. Схема синтезу НЧ представлена на рис.2.2.

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

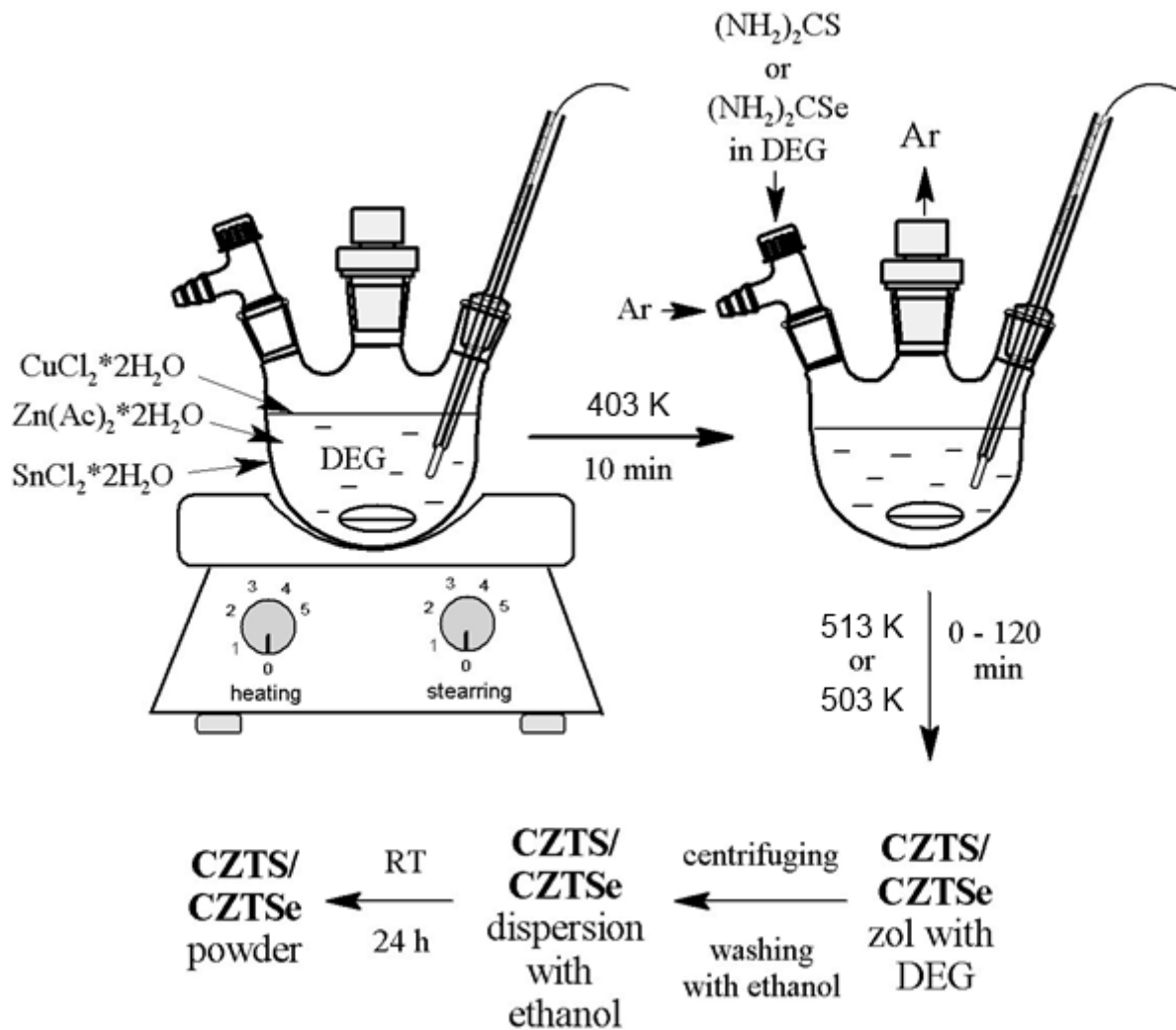


Рисунок 2.2 - Схеми синтезу НЧ CZTS та CZTSe

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

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

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

Для створення чорнил, синтезовані НЧ були дисперговані у воді (ZnO) та гексані (CZTS, CZTSe). Для збільшення в'язкості та змочувальної здатності чорнил до утвореної суспензії наноматеріалів додавався етиленгліколь. Пробірки з щойно синтезованим розчином НЧ CZTS, CZTSe і ZnO після заміщення поверхнево-активних речовин зображені на рисунку 2.2.



Рисунок 2.3 - Щойно синтезований розчин НЧ CZTS, ZnO, CZTSe після заміщення поверхнево-активних речовин та краплі чорнил CZTS, CdS, ZnO на підкладці

2.2 Методика нанесення плівок $Zn_xCd_{1-x}S$

Напівпровідникові шари твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}S$ були отримані за допомогою методу випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО) з використанням вакуумної камери ВУП-5М. Для досліджень було отримано дві серії зразків при аналогічних умовах. Для досліджень структурних властивостей, морфології поверхні і фазового складу була одержана серія плівок на неорієнтуючих скляних підкладках. Для вивчення оптичних властивостей та хімічного складу одержано серію на струмопровідних підкладках з підшаром $((In_2O_3)_{0,9}-(SnO_2)_{0,1})$, з метою використання цих зразків для подальшого дослідження електрофізичних властивостей. Для всіх випадків підкладки попередньо були очищені ізопропанолом та відпалювані у вакуумі.

При випаровуванні в КЗО на властивості плівок найбільший вплив здійснюють основні два параметри – температура випарника (T_e) і підкладки (T_s). У нашому випадку дані температури становили: $T_e = 1273$ К, $T_s = 573$ К, відповідно. В якості матеріалу для випаровування використовувалась напівпровідникова шихта з різним масовим вмістом вихідних сполук CdS та ZnS перемішаних у наступних пропорціях ($x = 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1$). До випарного відсіку у всіх випадках було завантажено $m = 0,001$ грама шихти. Всі зважування проводились з використанням прецизійних вагів. Це дало змогу отримувати напівпровідникові шари твердих розчинів з різними концентраціями цинку, а також тонкі плівки чистих CdS і ZnS.

2.3 Дослідження морфології та елементного складу матеріалу НЧ та плівок

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

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

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

де k – коефіцієнт форми зерна;

S – площа ділянки на мікрознімку;

M – збільшення;

n – число зерен на вибраній ділянці.

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

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

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінюванки відхилення елементного складу НЧ та плівок від стехіометричного матеріалу використовувалося відношення C_A/C_B .

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження матеріалу НЧ та плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження зразків з вюрцитною структурою (ZnO) – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, зі сфалеритною структурою (ZnS) – на інтенсивність піку (111) кубічної фази, у випадку зразків з тетрагональною ґраткою (CZTS, CZTSe) – (112). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [70].

Якість текстури НЧ та плівок оцінювалась за методом Харріса [71,72]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полісна густина визначалась за наступною формулою:

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

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

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Далі будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувались для кубічної та гексагональної ґраток за виразами,

наведеними у [72]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

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

Як еталон використовувалися довідникові данні для нетекстурованих зразків.

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

для кубічної фази:

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

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

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

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

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

Параметри a і c тетрагональної ґратки сполук CZTS, CZTSe були розраховані з використанням наступних виразів:

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

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

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [73]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$.

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

2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрдеформацій ε у НЧ та плівках досліджених матеріалів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [74]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікрдеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона,

оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos\theta/\lambda - (4\sin\theta/\lambda)$ та $(\beta \cos\theta/\lambda)^2 - (4\sin\theta/\lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [74].

Таким чином, задача дослідження субструктури матеріалів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21^0 для площин (002)–(105)).

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

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [75]. Параметри субструктури НЧ та плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

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

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

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

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

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

Згідно з [76], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у НЧ та плівках.

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

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

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

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

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

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

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

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

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [77]:

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

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

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

2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження НЧ та плівок проводилися на спектрофотометрі Lasany-722 у діапазоні довжини хвилі $\lambda = 300-1000$ нм та Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль $\lambda = (300-1500)$ нм. Була використана двопробенева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорі 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 [78]

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

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [79]

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

або

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

Для визначення оптичної ширини ЗЗ E_g матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [80]

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

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

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

У випадку коли на одержаних залежностях $T(\lambda)$ спостерігались мінімуми і максимуми інтенсивності пов'язані з інтерференцією випромінювання в плівках, вони були використані нами для визначення товщини шарів з використанням наступного співвідношення [80]:

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

де λ_{12} – довжини хвиль сусідніх максимумів чи мінімумів на спектральних залежностях коефіцієнта пропускання; n – коефіцієнт заломлення матеріалу, взятий з довідникових даних [80]. Для розрахунку товщини плівок в усіх випадках брались значення перших двох інтерференційних максимумів.

2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 (рис. 2.4) при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання

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



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

3 МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ НЧ ТА ПЛІВОК ZnO , $Zn_xCd_{1-x}S$

3.1 Фазовий, хімічний склад, структурні та субструктурні характеристики НЧ та плівок ZnO

У наш час на заміну класичній електроніці приходить посткремнієва електроніка, м'яка електроніка, електроніка на гнучких підкладках різного походження: на папері, полімерах, шкірі (в т.ч. на людській), тканині, гнучких волокнах тощо. Це пов'язано з швидким прогресом у синтезі та дослідженнях властивостей НЧ різних матеріалів на основі яких у подальшому були створені чорнила для друку приладів електроніки та їх компонентів.

Спільне застосування наночорнил з властивостями провідників, напівпровідників і діелектриків та сучасних поліграфічних платформ (струменевого, аерозольного, рулонного та ін. видів друку) дозволяє істотно знизити вартість виробів електронної техніки та її компонентів, збільшити ефективність їх виробництва, створювати гнучкі прилади з поліпшеними робочими характеристиками, підвищеною надійністю і екологічною безпекою.

Струменеві технології вигідно відрізняється від інших, що широко використовуюються у наш час у виробництві електронних пристроїв (фотолітографії, товсто- та тонкоплівкової технологій та ін.), низькою вартістю і можливістю друку майже на будь-яких носіях (пластику, папері, текстилі тощо), при цьому підкладка не зазнає ніяких істотних змін в процесі друку. Таким чином, за допомогою даної технології можливе створення гнучких, прозорих електронних пристроїв при відносно низьких витратах.

Уже сьогодні в якості кінцевих продуктів технології 2D друку розроблені та демонструються акумулятори, конденсатори, тонкоплівкові транзистори, елементи пам'яті, OLED і LCD дисплеї, сенсори, RFID антени, фотодетектори, конденсатори, сонячні батареї, з'єднувальні елементи в мікросхемах, голограми і т. ін.

Технологія одержання електронних приладів та компонентів 2D друком звичайно двостадійна і включає сам друк та низькотемпературний відпал одержаних структур, на відміну від традиційних багастадійних технологій створення мікросхем за технологіями, які включають стадію високотемпературного відпалу. Це дозволяє використовувати у даній технології гнучкі підкладки, чутливі до нагрівання (папір, плівки, одяг тощо).

Технологія 2D друку чорнилами на основі металевих НЧ дозволяє створювати розводку електричних схем, а використання різноманітних напівпровідникових сполук – пасивні та активні елементи приладових структур оптоелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики та сенсоріки.

Для синтезу та друку чорнилами на основі НЧ у нашій роботі були вибрані наступні напівпровідникові матеріали – ZnO, CZTS, CZTSe. Напівпровідникова сполука ZnO завдяки оптимальним фізичним властивостям, *n*-типу провідності, високій термічній і хімічній стабільності, екологічності є перспективним матеріалом для створення віконних та струмопровідних шарів ФЕП, елементів прозорої електроніки, чутливих елементів сенсорів газів, рідин, УФ випромінювання, вологості, температури, тощо. Сполуки CZTS, CZTSe є перспективними матеріалами *p*-типу провідності для створення поглинальних шарів тонкоплівкових СЕ третього покоління, термоперетворювачів тощо. Також, необхідно відмітити, що оскільки сполуки ZnO, CZTS, CZTSe характеризуються *n*- та *p*-типом провідності, на їх основі можуть бути створені ГП елементи електроніки, при цьому хімічні елементи, що входять до їх складу цих матеріалів є широкопоширеними у природі, дешевими у видобутку та екологічно безпечними [81]. Однак чорнила на основі сполук ZnO, CZTS, CZTSe у світі поки що не виробляються, а відповідні багат шарові структури не друкуються.

Таким чином, основною метою роботи було створення чорнил та плівок на основі напівпровідникових НЧ ZnO, CZTS, CZTSe синтезованих поліольно-

колоїдним методом, вивчення деяких їх фізичних та структурних характеристик та пробний друк плівок з використанням 2D принтера.

Електронно-мікроскопічні знімки та електронограми від НЧ ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв, одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис.3.1. Як видно з рисунку, зі збільшенням часу росту нанокристалів, спочатку їх розмір збільшується з $(12,0 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $(17,3 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 120$ хв), а потім дещо зменшується до $(12,5 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 180$ хв). На нашу думку, це пояснюється тим, що при часі $t_{\text{рост.}} > 120$ хв НЧ вступають у режим дозрівання Освальда. Слід відзначити, що на мікрознімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, об'ємні трикутні та іншої форми. Аналіз електронограм показав, що незалежно від часу росту синтезовані НЧ є однофазними, в подальшому це було підтверджено рентгенодифрактометричним методом.

Дослідження морфологічних характеристик зразків на основі наночорнил та плівок ZnO також проводилось за допомогою атомно-силової мікроскопії. Для цього крапля чорнил наносилася на поверхню підкладки з поліестеру та висушувалася. Як видно з рис. 3.2, наночорнила та щойно нанесені плівки ZnO містять нанокристали розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшується при збільшенні температури та часу відпалу матеріалу. Показники, що характеризують шорсткість поверхні одержаних плівок подані у табл. 3.1. Слід відзначити, що значення середньоарифметичного (середньо-квадратичного) відхилення профілю поверхні від серединної лінії R_{ms} , (R_a) є відносно малими, що свідчить про малорозвиненість рельєфу плівок ZnO. При збільшенні температури та часу відпалу значення R_{ms} збільшуються від 10,5 нм до 43,2 нм (R_a від 8,8 нм до 32,7 нм). Це можна пояснити ростом розмірів нанокристалів та випаровуванням матеріалу органічної матриці із об'єму плівки при відпалах.

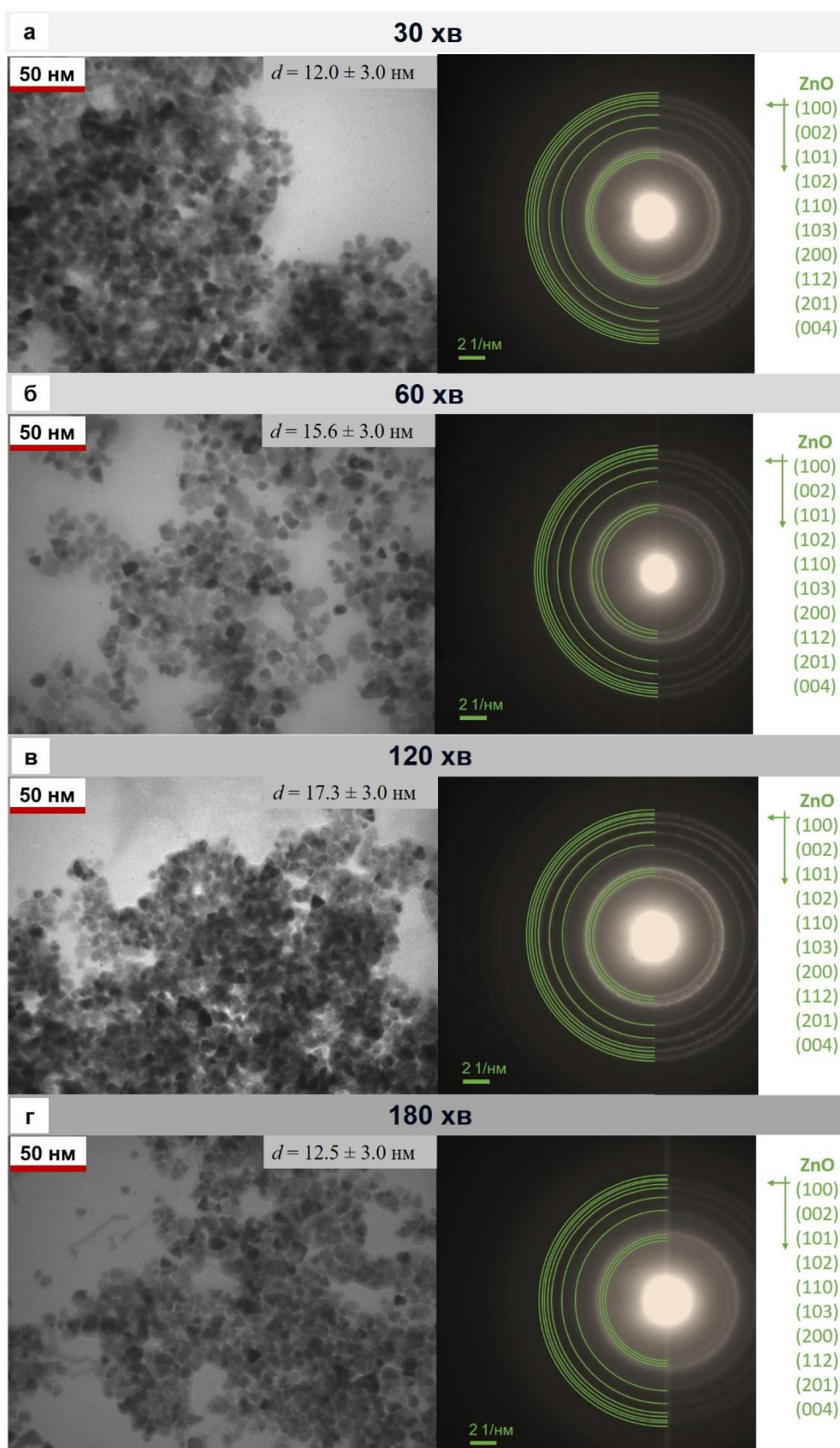


Рисунок 3.1 - Мікрознімки та електронограми одержані методом просвічувальної мікроскопії від НЧ ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г)

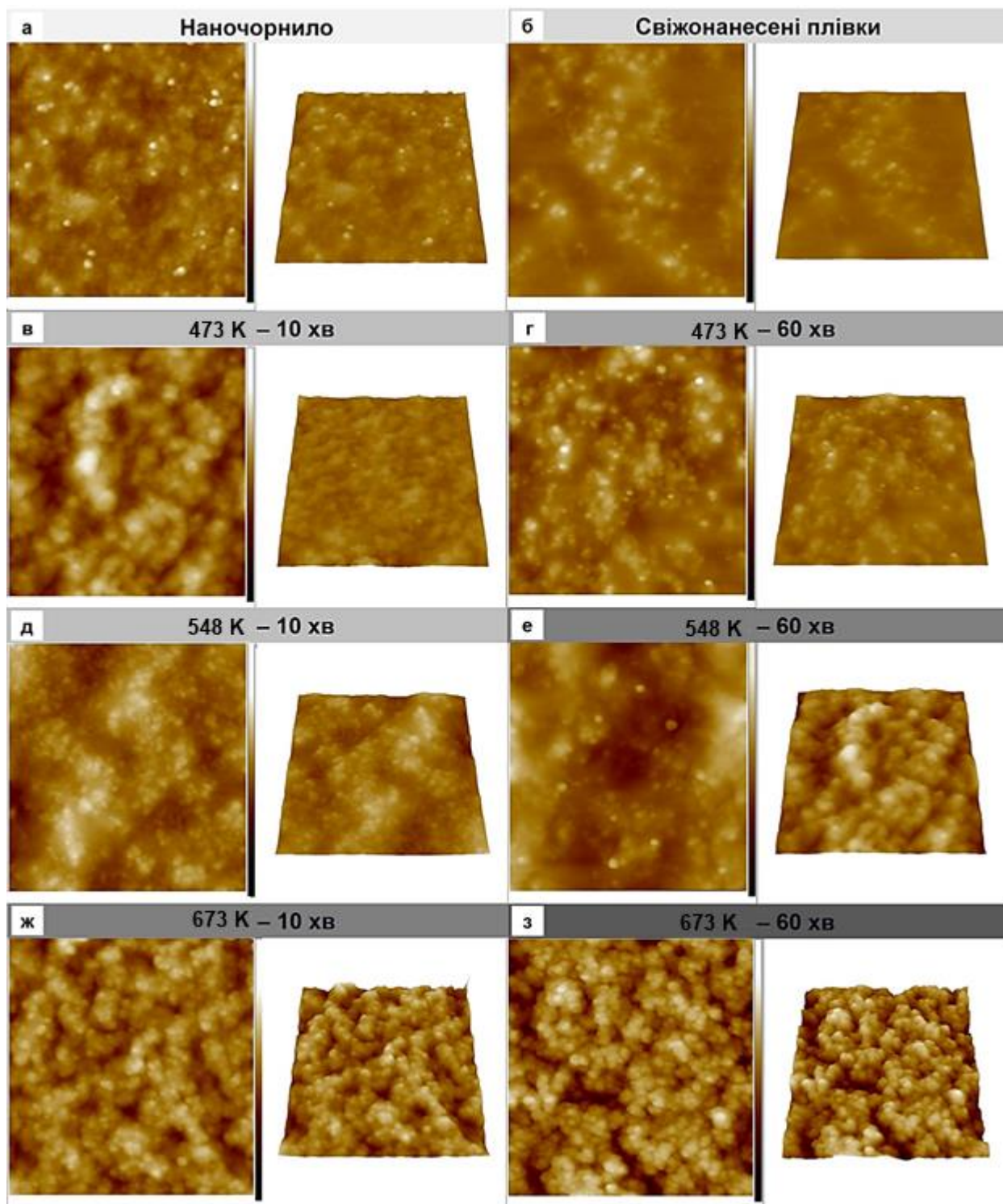


Рисунок 3.2 - Мікрознімки поверхні плівки ZnO, одержаної висушуванням наночорнил на підкладці з поліестеру (а), плівок щойно нанесених спреєм методом (б) та відпалених (в-з). Площа сканування поверхні становила 2 x 2 мкм. Використаний метод атомно-силової мікроскопії

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

Зразки	Шорсткість поверхні		C_{Zn} , ат.%	C_{O} , ат.%	γ_{ZnO}	E_g , eV	T , %	
	R_{ms} (нм)	R_a (нм)						
Висушені чорнила на підкладці з поліестру	12,1	8,9	42,50	57,50	0,74	$3,2 \pm 0,1$	70-85	
Щойно нанесені плівки	14,6	10,4	31,50	68,50	0,46			
Відпалені плівки, $T_{відп.}, ^\circ C; t_{відп.}$ хв	200, 10	26,2	32,50	67,50	0,48			0,68
	200, 60	22,5	33,50	66,50	0,50			0,70
	275, 10	30,1	33,50	66,50	0,50			0,71
	275, 60	34,6	34,60	65,40	0,53			0,77
	400, 10	48,4	35,60	64,40	0,55			0,85
	400, 60	54,1	36,50	63,50	0,57	0,84		

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

Слід відзначити, що синтезовані НЧ, нанесені та щойно відпалені плівки ZnO містили надлишок кисню, який частково пов'язаний з присутністю у матеріалі органічних домішок. Збільшення температури та часу відпалу дозволило покращити стехіометрію матеріалу плівок γ_{ZnO} від 0,46 до 0,85. Це ми пов'язуємо зі збільшенням розмірів кристалітів та відповідно зменшенням активної площі адсорбції атомів кисню на їх поверхні та за межами зерен, видаленням з плівок вихідних прекурсорів, які містять кисень.

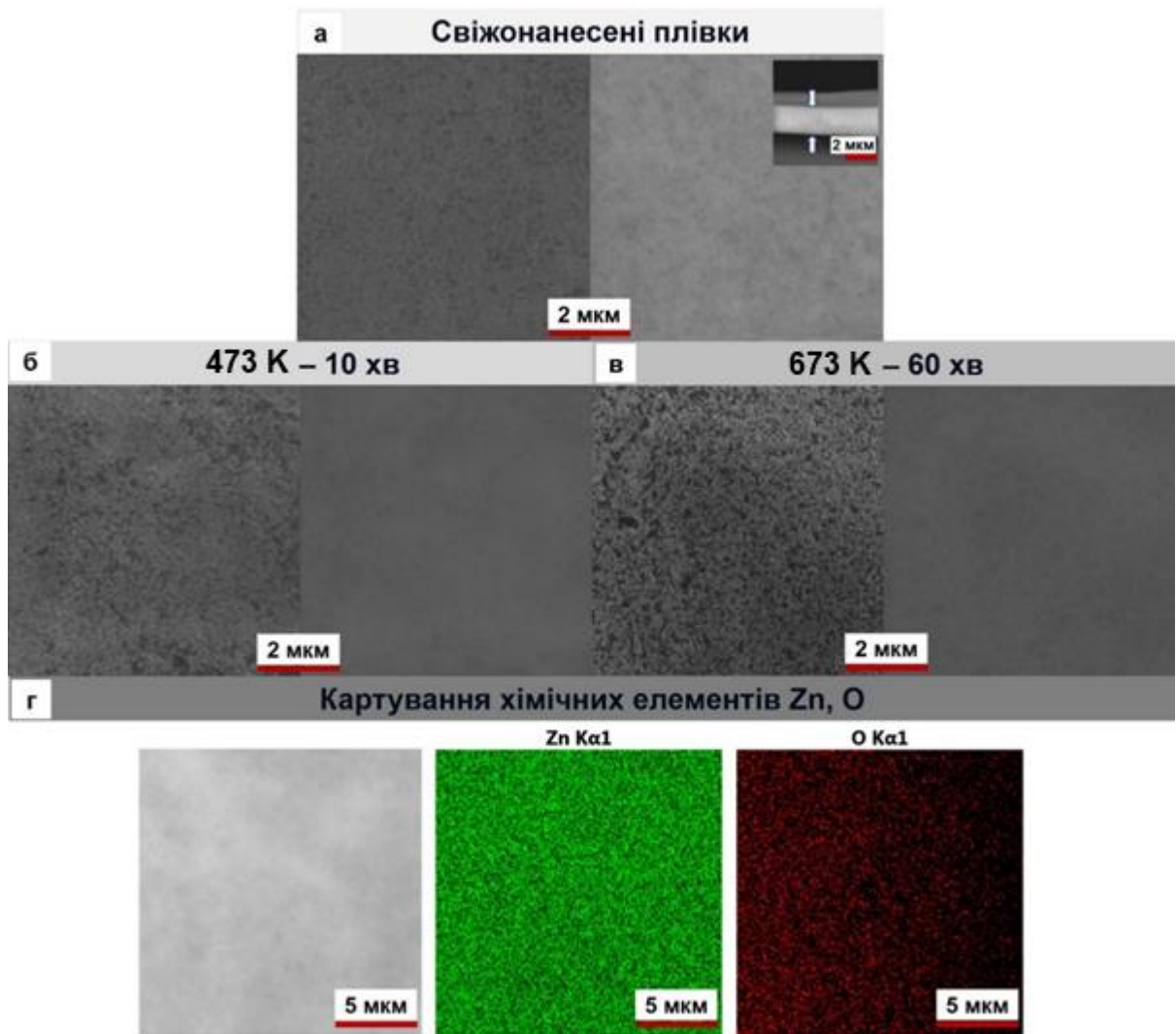


Рисунок 3.3 - СЕМ знімки щойно нанесених (а), відпалених (б, в) плівок ZnO та картування основних хімічних елементів у плівках (г)

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

На рис. 3.4 представлені дифрактограми від НЧ ZnO синтезованих при різному часі росту (а) та від щойно нанесених і відпалених плівок ZnO при різних режимах обробки (б). Крім цього, на рисунку наведені спектри від підкладок (поліестерової у випадку дослідження НЧ та поліамідної у випадку плівок). Вертикальні сині лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної

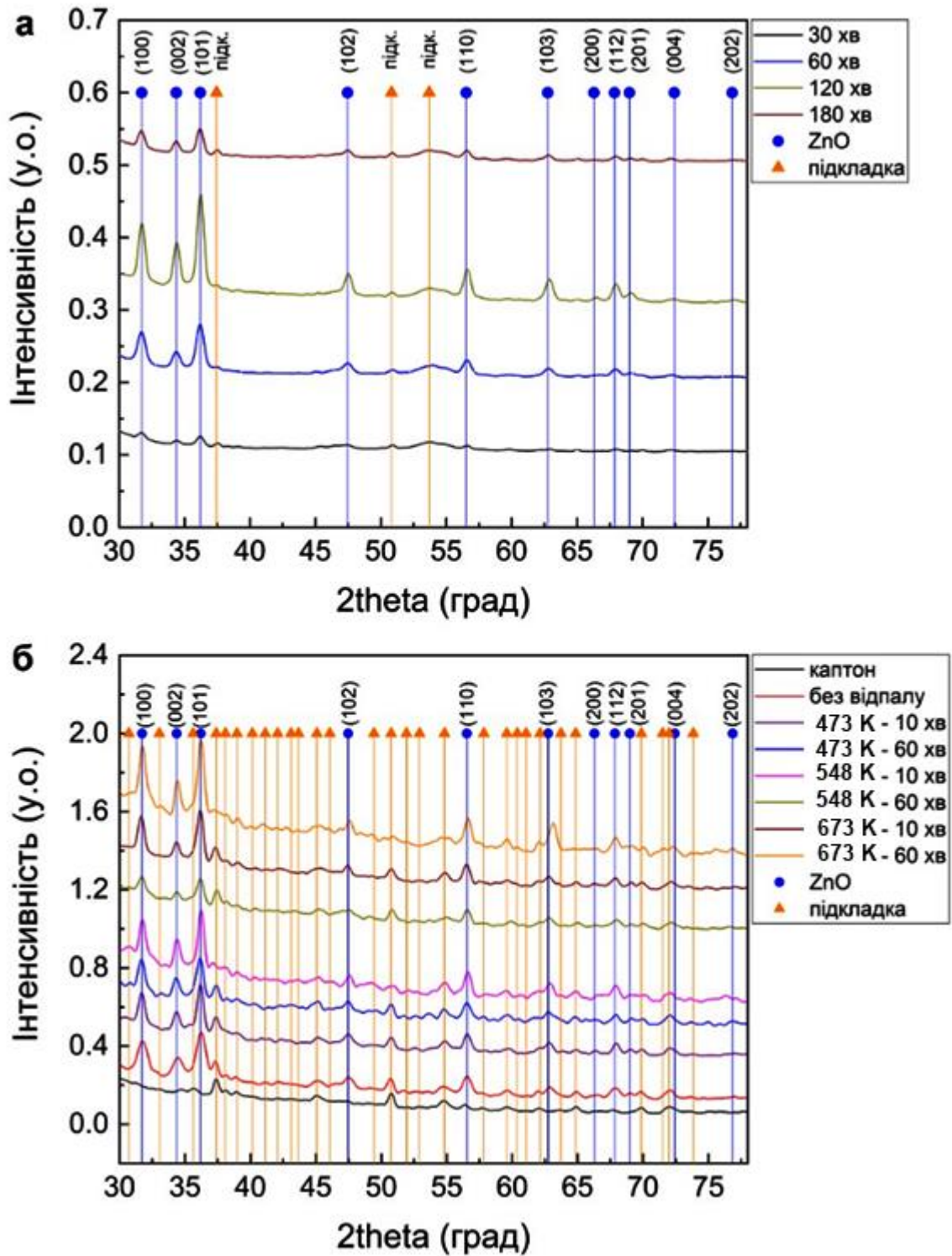


Рисунок 3.4 - Дифрактограми від синтезованих при різному часі росту (помаранчеві вертикальні лінії відповідають поліестровій підкладці, дані взяті із [82]) НЧ ZnO (а) та від щойно нанесених та відпалених при різних температурах та часі плівок (сині вертикальні лінії відповідають карті ZnO з бази даних JCPDS №01-079-2205; помаранчеві вертикальні лінії – поліамідній підкладці, дані взяті із [83]) (б).

фази (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних джерел [82,83]. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що синтезовані НЧ та утворені плівки мають однофазну кристалічну структуру оксиду цинку гексагональної модифікації. Вторинних фаз в одержаному матеріалі з точністю метода виявлено не було.

Аналіз інтенсивності та напівширини піків на дифрактограмах від оксиду цинку показав, що зі збільшенням часу росту НЧ, кристалічна якість матеріалу покращується в інтервалі часу росту $t_{рост.} = (30-120)$ хв, та погіршується при $t_{рост.} > 120$ хв. Як вже вказувалося при збільшенні часу росту НЧ вступають у стадію дозрівання Освальда, у якій відбувається десорбція атомів хімічних елементів з поверхні кристалів, та, як наслідок, розкид їх розмірів, одночасно збільшується кількості поверхневих дефектів у наноматеріалі. При цьому відбувається переважальне зменшення розмірів нанокристалів однієї фракції, при незначному збільшенні розмірів іншої, та, як наслідок, зменшення середнього розміру НЧ. Така поведінка росту більш детально описана у роботі [84].

Для встановлення впливу режимів росту та відпалу на структурні особливості плівок ZnO визначалися їх текстура, сталі кристалічної ґратки (a , c , c/a , $V_{ґрат.}$), розміри областей когерентного розсіювання (L) та рівень мікрODEформацій (ε). Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити у шарах ZnO, аксіальну текстуру росту [002] (рис. 3.5).

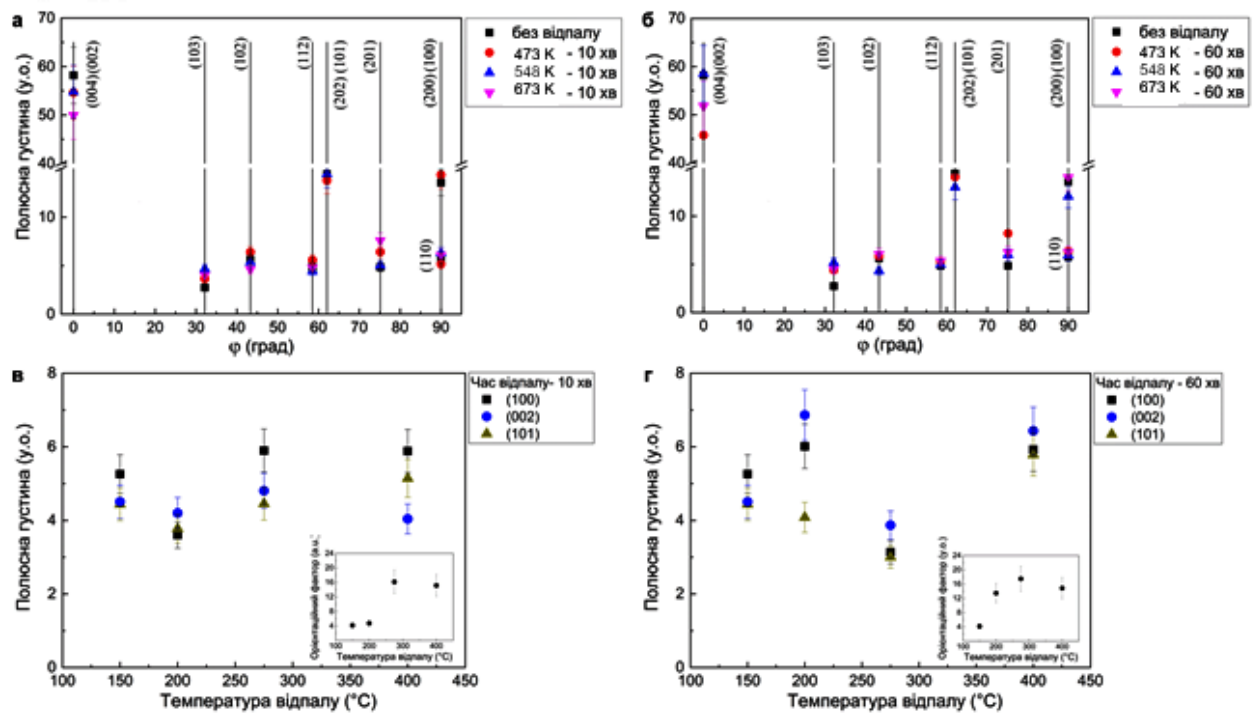


Рисунок 3.5 - Залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої поверхні для плівок ZnO відпалених при різній температурі та часі $t_{відп.} = 10, 60$ хв; залежність орієнтаційного фактору f від температури $T_{відп.}$ (див. вставку)

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

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

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки оксиду цинку після 1-

ї та 5-ї ітерації представлені в таблиці 3.2. На рис.3.6 представлені залежності сталих ґратки a , c та їх відношення c/a_{ZnO} одержані після п'ятої ітерації для матеріалу плівок ZnO в залежності від умов їх відпалу.

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

Відношення c/a при збільшенні часу $t_{відп}$ спочатку зменшується від 1,60801 до 1,59996 ($t_{відп} = 120$ хв.), а після цього збільшується до 1,60673 (див. табл. 3.2). Значення об'єму елементарної комірки НЧ $V_{ґрат}$ монотонно збільшується при зростанні часу відпалу. Як свідчать результати досліджень, частинки одержані при часі синтезу 120 хв, мають найкращу стехіометрію, внаслідок чого і були вибрані для подальшого створення чорнил та нанесення плівок.

Матеріал щойно нанесених плівок мав такі параметри кристалічної ґратки $a = 0,32487$ нм, $c = 0,52177$ нм, $c/a = 1,60609$, $V_{ґрат} = 0,04779$ нм³. При збільшенні температури відпалу сталі a , c збільшувалися, як і об'єм елементарної комірки (див. таблицю 3.2), наближаючись до даних характерних до стехіометричного матеріалу. Наближення складу відпалених плівок до стехіометричного підтверджується і результатами хімічного аналізу шарів (таблиця 3.1).

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

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

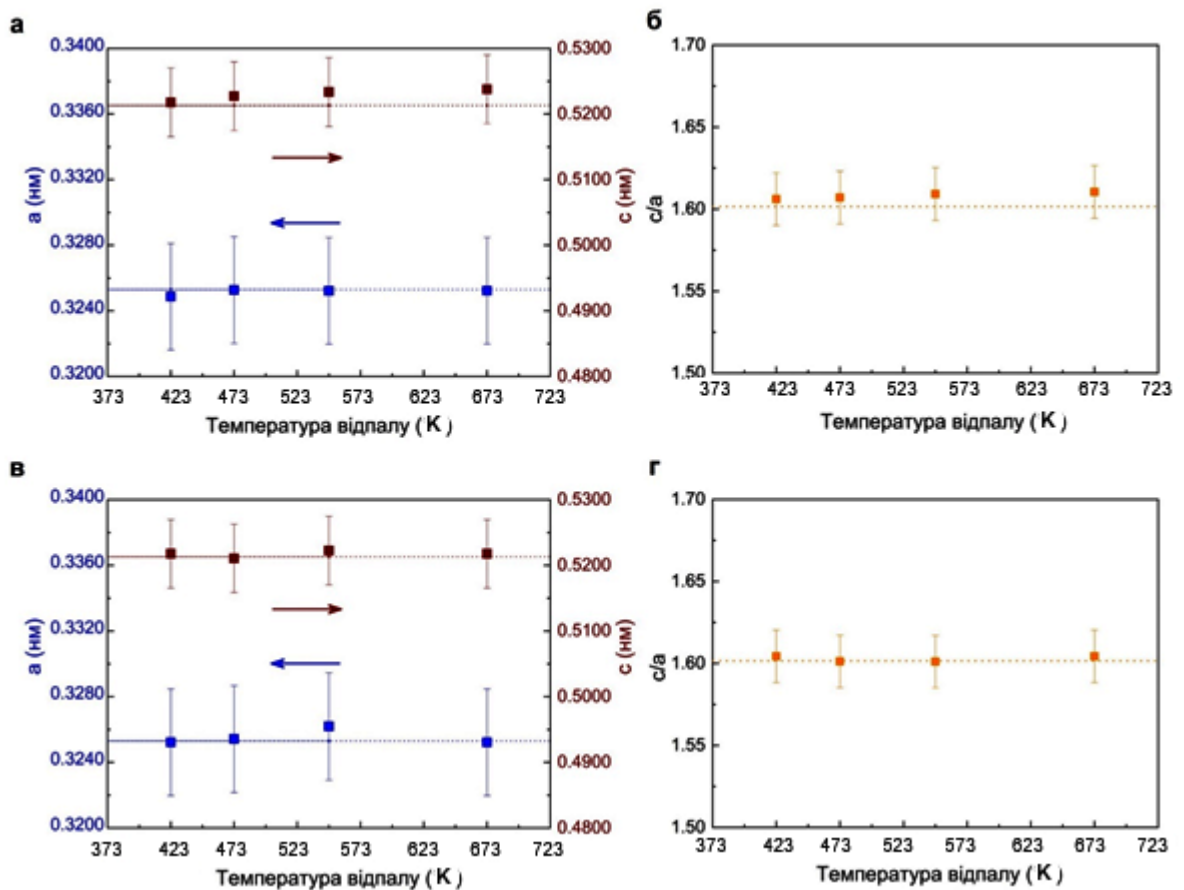


Рисунок 3.6 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на параметри кристалічної ґратки a , c , c/a при $t_{\text{відп.}} = 60$ хв (в, г) (результати одержані після 5-тої ітерації)

Результати розрахунку середнього розміру ОКР та рівня мікрдеформацій трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) для плівок ZnO представлені в таблиці 3.3. При цьому для апроксимації рентгенівських ліній використовувались або лише функції Коші, Гауса або і ті і інші (метод згортки). Слід відмітити, що субструктурні характеристики визначені за допомогою методу потрібної згортки є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, одержаних із аналізу уширення рентгенівських ліній. Оскільки, параметри субструктурних характеристик досліджених зразків, одержані

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

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

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

Як видно з табл. 3.3 зміна часу росту з 30 хв до 180 хв приводить до збільшення розмірів нанокристалів у напрямі $[100]$ з 4,4 нм до 13,8 нм ($t_{рост.} = 180$ хв). Аналогічне зростання розмірів ОКР спостерігається також у напрямках $[101]$ та $[102]$. Слід відзначити, що ці дані відповідають розмірам НЧ, одержаних з використанням просвічувальної мікроскопії. Це свідчить про те що синтезовані нанокристали в основному складаються з однієї області ОКР.

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

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

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

В таблиці 3.4 та на рис. 3.7 наведено результати розрахунку концентрації дислокацій на межах кристалітів (ρ_L), всередині (ρ_ε) ОКР та загальної (ρ) в плівках ZnO, одержані за даними визначення L і ε в різних кристалографічних напрямках. Досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями $\rho = (1,6-9,1) \cdot 10^{13}$ лін/м² в порівнянні з результатами одержаними іншими авторами. Як видно з рис. 7 при збільшенні температури відпалу проявляється тенденція до зменшення значень ρ у різних напрямках у кристалічній ґратці матеріалу. В роботі [85] автори встановили, що у нанокристалічних плівках ZnO, нанесених при $T_s = 473$ К, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, і складають $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$ лін/м².

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

Час росту, хв	(<i>hkl</i>)	σ , МПа	ρ_L , 10^{13} ліній/м ²	ρ_E , 10^{13} ліній/м ²	ρ , 10^{14} ліній/м ²
Свіжо- нанесені	(100)	2,23	3,1	0,8	3,9
	(200)			6,0	9,1
	(101)	1,05	2,4	0,5	2,9
	(202)			0,6	3,0
	(102)	1,02	2,1	0,7	2,8
	(103)			0,5	2,6
$T_{відп.} = 200$ °C	(100)	2,12	1,8	0,7	2,5
	(200)			5,2	7,0
	(101)	0,94	2,3	0,4	2,7
	(202)			0,3	2,6
	(102)	0,74	1,8	0,2	2,0
	(103)			0,6	2,4
$T_{відп.} = 275$ °C	(100)	1,74	1,7	0,5	2,2
	(200)			4,2	5,9
	(101)	0,64	1,8	0,3	2,1
	(202)			0,4	2,2
	(102)	0,56	1,5	0,2	1,7
	(103)			0,8	2,3
$T_{відп.} = 400$ °C	(100)	1,66	1,8	0,5	2,4
	(200)			3,8	5,6
	(101)	0,75	1,4	0,4	1,8
	(202)			0,2	1,6
	(102)	0,55	1,8	0,3	2,1
	(103)			0,2	2,0

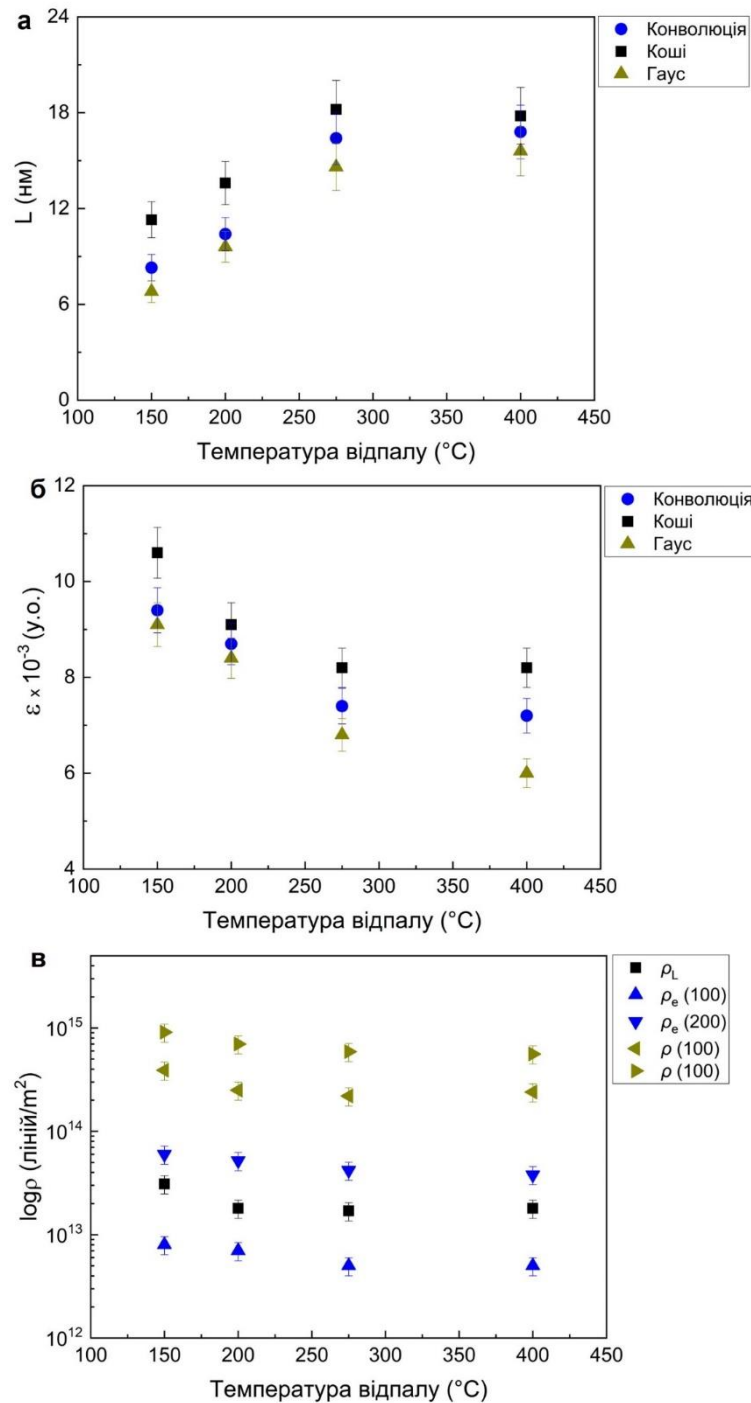


Рисунок 3.7 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на розміри ОКР (L), рівень мікрдеформацій (ϵ), густину дислокацій (ρ) на границях (ρ_L), всередині (ρ_e) та загальну густину (ρ) для пари площин (100)-(200) при $t_{\text{відп.}} = 60$ хв. Для апроксимації використовувались функції Коші, Гауса та метод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

Для виявлення залишкових домішок у НЧ та плівках вимірювали спектри FTIR (рис. 3.8). Було виявлено, що поліамідний субстрат містить такі групи зв'язків: C-N, C-C, C=O, C-N + N-H, C-O, CH₂, N-H [86]. Сліди молекул етиленгліколю та води (використовувані в процесі синтезу) були виявлені як в синтезованих НЧ ZnO так і у щойно нанесених плівках, про що свідчать піки поглинання, пов'язані з молекулярними зв'язками: O-H, C-H, CH₂, C-O-H, C-O, C-C [87]. Як видно з рисунка, відпал плівок приводять до значного зниження вмісту органічних сполук в матеріалі. Однак, слід зазначити, що такі зразки все ще містять залишки органіки (див. діапазон хімічних зв'язків до 2000 см⁻¹). Такі залишки, на наш погляд, знаходяться поблизу підкладки та на границях зерен матеріалу, утворюючи органічну матрицю, яка посилює адгезію плівки до поверхні субстрату, утворюючи зв'язки з поліамідними молекулярними групами. Це призводить до того, що плівка залишається неушкодженою після температурного відпалу та багаторазового згинання підкладки.

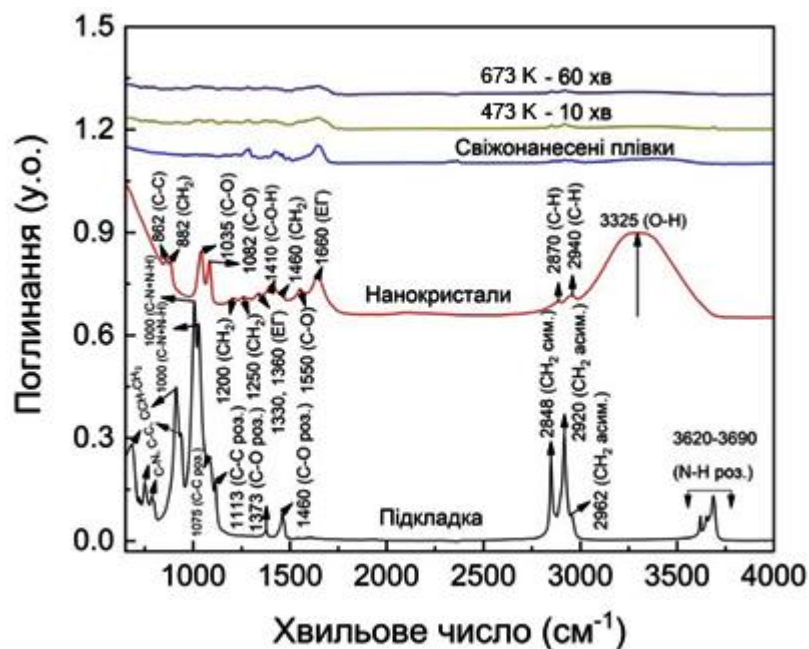


Рисунок 3.8 - Інфрачервоні (ІЧ) Фур'є спектри від поліамідної підкладки, НЧ, щойно синтезованих та відпалених плівок ZnO

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

3.2 Фазовий, хімічний склад та оптичні характеристики плівок $Zn_xCd_{1-x}S$

На сьогодні найбільш розповсюджені сонячні перетворювачі основані на кремнієвих технологіях. Проте в наш час розробляються СЕ 2-го і 3-го покоління на основі гетеропереходів. В тонкоплівкових перетворювачах з базовим шаром CIGS, CdTe, CZTS та інших у якості віконного чи буферного шару зазвичай використовується CdS [87, 88], але дослідники розглядають можливість його заміни альтернативними матеріалами. Одним з таких можуть бути плівки твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$ [89]. Плівки $Zn_xCd_{1-x}S$ мають покращені характеристики: високу пропускарну здатність та низький коефіцієнт відбивання світла від поверхні. В той же час, регулювання концентрації цинку в твердому розчині дає змогу задавати ширину λ та сталу кристалічної ґратки напівпровідникового матеріалу [90]. Це створює умови для кращого пропускання світла в широкому діапазоні хвиль до поглинального шару сонячного елемента та зменшення рекомбінаційних центрів на границі гетеропереходів в зв'язку з кращим узгодженням сталих кристалічної решітки матеріалів.

Сьогодні плівки $Zn_xCd_{1-x}S$ синтезують рядом методів, серед яких переважно хімічні: методи осадження з розчину (метод осадження зануренням у розчин, дїп-коатинг, спїн-коатинг, інші), спрей-піроліз, тощо [91]. Проте відомо, що зазвичай найкращу кристалічну структуру мають напівпровідникові шари отримані вакуумними методами [92]. Особливе місце серед них займає метод вакуумного випаровування у КЗО. Головними перевагами методу є можливість отримання напівпровідникових плівок високої хімічної чистоти, що мають оптимальні структурні, оптичні та електрофізичні властивості [92]. З цієї

причини даний метод був обраний нами для отримання плівок. Основні особливості оптичних та структурних властивостей плівок ZnS та CdS, отриманих цим методом, показані у роботах [93. 94]. Проте характеристики плівок $Zn_xCd_{1-x}S$, отриманих методом випаровування у КЗО, на сьогодні вивчені недостатньо. Це обумовило мету роботи: дослідити вплив фізико-технологічних параметрів отримання плівок $Zn_xCd_{1-x}S$, отриманих методом вакуумного випаровування, на деякі оптичні і структурні властивості та хімічний склад.

В результаті візуального огляду встановлено, що отримані плівки являються однорідними і оптично прозорими. Рентгенівські дифрактограми даних зразків наведені на рис. 3.9 а.

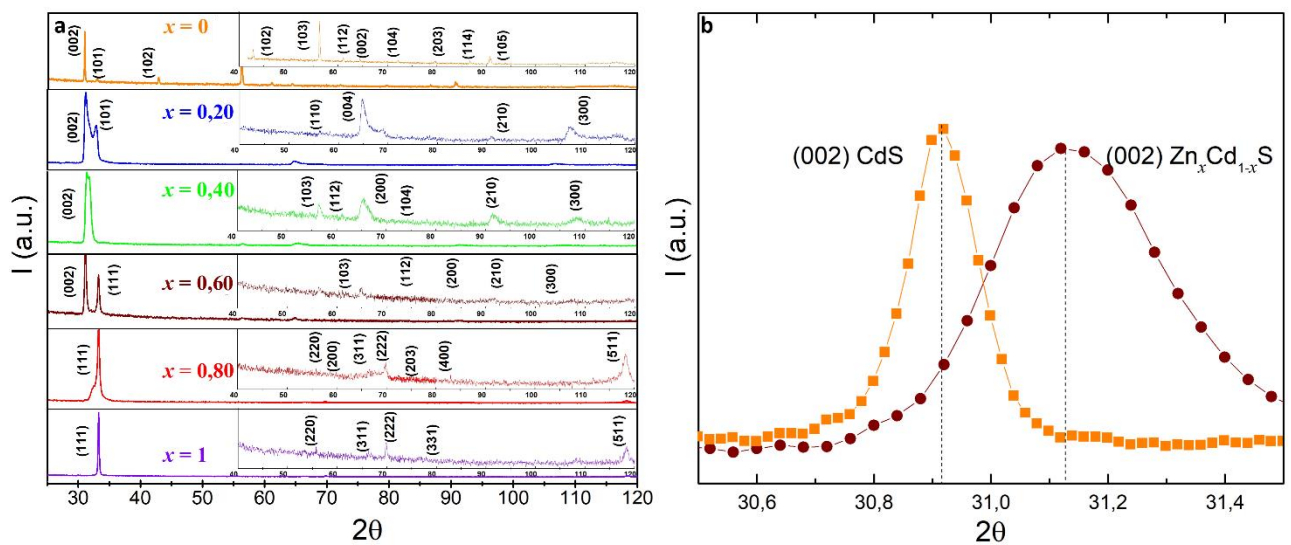


Рисунок 3.9 - Рентгенограми плівок твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$ з різним вмістом цинку x в вихідній шихті (а) та зсув основного дифракційного піку (002) (для масової концентрація Zn в шихті $x = 0,60$), відносно піку CdS ($x = 0$) (б)

В результаті аналізу дифрактограм встановлено, що залежно від хімічного складу плівок, максимальними за інтенсивністю були піки, що показували відбивання від площини (002) вюрцитної фази CdS, або (111)

сфалеритної фази ZnS. При цьому, для $x > 0$, дифракційні піки зміщуються у сторону збільшення кута 2θ , порівняно з чистими плівками CdS (рис. 3.9 б). Це говорить про те, що отримані плівки дійсно є твердими розчинами з вихідних матеріалів, а також про присутність мікронапружень у кристалічній решітці матеріалу [95]. Було встановлено, що в отриманих у КЗО конденсатах $Zn_xCd_{1-x}S$ проходить зміна фази від гексагональної до кубічної при концентрації Zn $x \geq 0,8$. Подібне спостерігалось в інших працях, присвячених дослідженню $Zn_xCd_{1-x}S$ [96, 97].

Знімки поверхні отриманих плівок наведені на рис. 3.10.

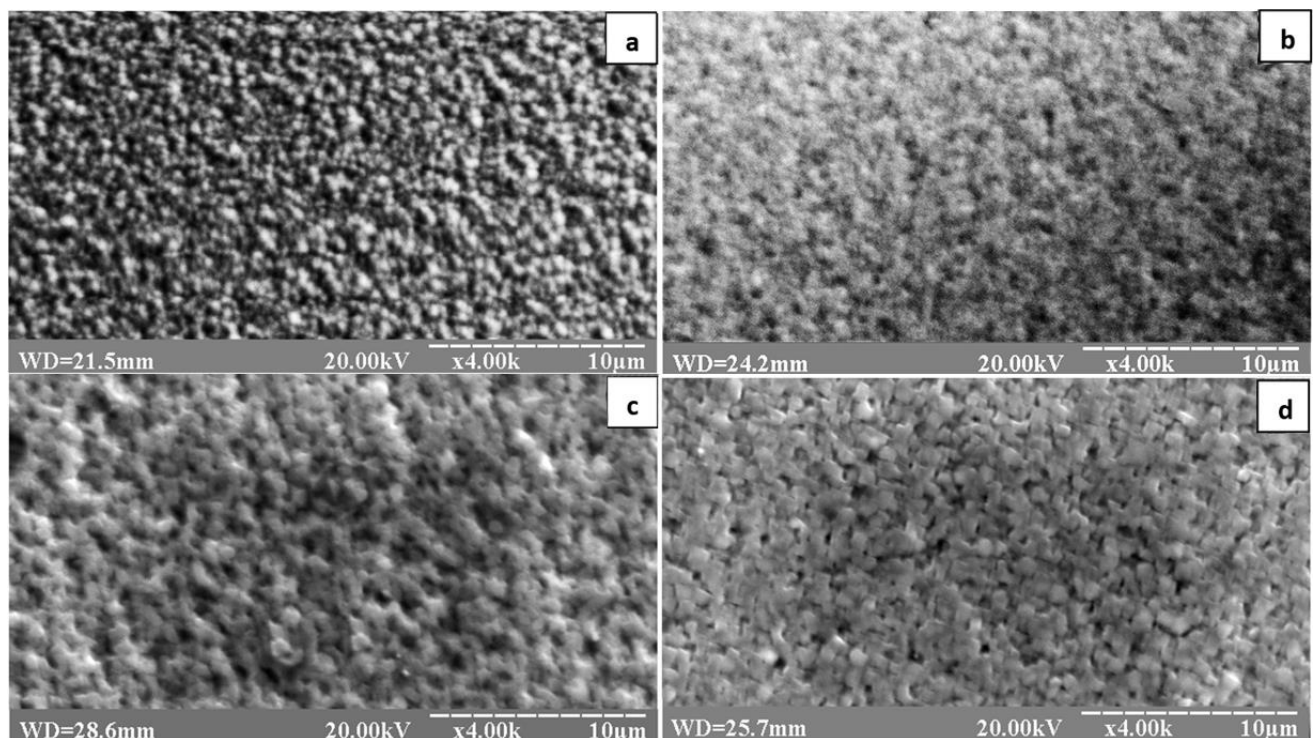


Рисунок 3.10 - Типові електронно-мікроскопічні фотографії поверхні плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ з різною масовою часткою Zn (x) в вихідній шихті: 0 (а); 0,40 (б); 0,60 (в); 1 (г).

Плівки складаються з як з мілких, так і великих зерен. Їх середній розмір варіюється в межах від 0,85 мкм (CdS) до 1,15 мкм (ZnS). Загалом, середній розмір зерен в шарах $Zn_xCd_{1-x}S$, отриманих випаровуванням в КЗО суттєво більший, ніж у плівках, отриманих хімічними методами, в яких середній розмір

зерен, як правило, не перевищує $< 0,1$ мкм [98]. Більші зерна дозволяють зменшити рекомбінацію носіїв заряду на границях зерна, збільшити їх довжину вільного пробігу та продовжити час життя, а також покращити оптичні властивості шарів, що має привести до підвищення ефективності сонячних перетворювачів [99].

Спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих з шихти з різною масовою концентрацією цинку, наведені на рис. 3.11 а. Наявність інтерференційних мінімумів і максимумів на спектрах говорить про однорідність плівок за площею.

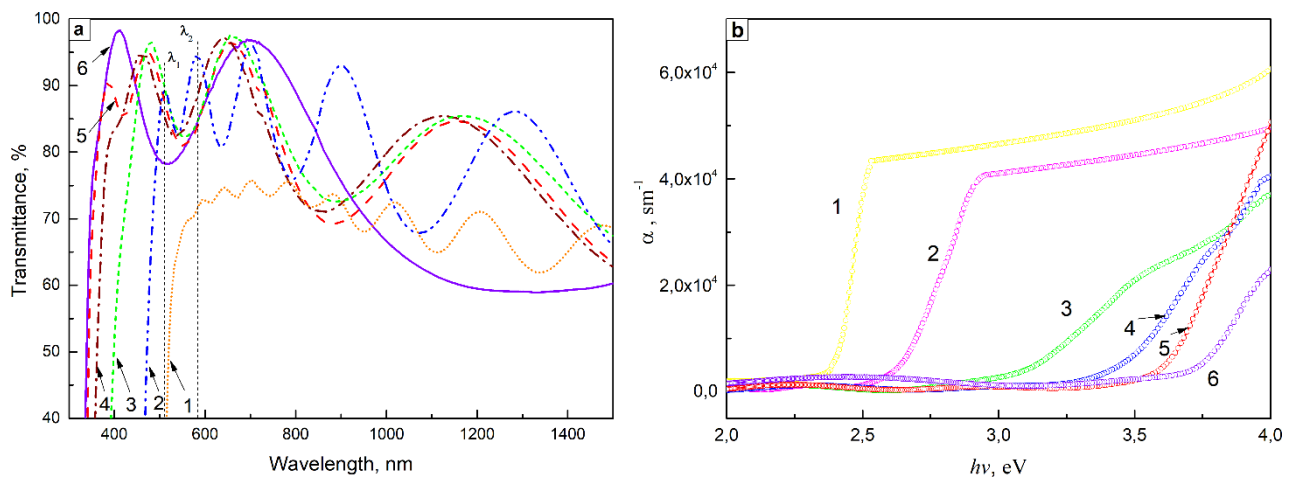


Рисунок 3.11 - Спектри пропускання (а) та поглинання (б) плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ з різною масовою концентрацією Zn x в вихідній шихті: 0 (1); 0,20 (2); 0,40 (3); 0,60 (4); 0,80 (5); 1 (6)

З рис. 3.11 а спостерігається, що досліджені шари мають високий коефіцієнт пропускання в широкому діапазоні хвиль. Як і очікувалось, мінімальне пропускання спостерігалось для чистого CdS ($x = 0$), плівка якого, як було надалі встановлено, має найбільшу товщину, а найкраще пропускання світла у чистого ZnS та плівок твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$. Враховуючи інтерференцію визначено, що максимальні коефіцієнти пропускання спостерігалися у конденсатах з $x = 0,4$ ($\lambda = 655$ нм, $T = 97,52\%$) та $x = 1$ ($\lambda = 410$ нм, $T=98,27\%$). Однак в середньому пропускання світла закономірно зростає зі зменшенням їх товщини та підвищенням масової частки Zn . Окрім цього, з

графіка видно, що ZnS і CdS мають високе пропускання світла в вузьких хвильових діапазонах, в той час як $Zn_xCd_{1-x}S$ має високе значення коефіцієнта пропускання в широкому хвильовому діапазоні. Це пояснюється тим, що кожен з базових матеріалів добре пропускають світло в різних частинах спектру, а плівки твердого розчину об'єднують в собі властивості обох напівпровідників.

За спектрами коефіцієнту пропускання було визначено залежності спектрального розподілу для коефіцієнту поглинання шарів з різними значеннями x (рис. 3.11 б). З рисунка видно, що при $\lambda = \text{const}$ існує тенденція до зниження значень коефіцієнту поглинання матеріалу при зростанні x . Найкраще поглинання спостерігалось для чистого CdS, найгірше – в ZnS. Коефіцієнт поглинання шарів в області енергій випромінювання, що більші ширини забороненої зони, зазвичай становив $\alpha = (2 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4) \text{ м}^{-1}$.

Для розрахунку ширини забороненої зони плівок з використанням залежностей, представлених на рис. 3.11 б було побудовано криві $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Екстраполяція лінійних ділянок залежностей до осі енергій дала можливість визначити E_g матеріалів. Результати визначення оптичної ширини забороненої зони плівок чистих CdSi ZnS та їх твердих розчинів наведені на рис. рис. 3.12 а. Встановлено, що для досліджуваних плівок E_g матеріалу відповідала значенням, що змінювалися від $E_g = 2,47 \text{ eV}$ у сульфіді кадмію (при $x = 0$) до $E_g = 3,74 \text{ eV}$ у сульфіді цинку (при $x = 1$).

Дані значення E_g добре корелюють зі значеннями ширини ЗЗ в за літературними даними [100, 101]. Так в роботі [100] для шарів, нанесених спреї-піролізом, ширина забороненої зони змінюється від $E_g = 2,44 \text{ eV}$ у CdS до $3,75 \text{ eV}$ для ZnS. У [101], де напівпровідникові шари одержувались методом спікання, для різних за складом плівок твердого розчину ($x = 0 - 1$) авторами спостерігалась зміна ширини ЗЗ матеріалу від $2,44$ до $3,50 \text{ eV}$. При цьому для всіх випадків було характерним збільшення цих значень зі збільшенням x .

З використання правила Вегарда [102] (рис. 3.12 б) за визначеними значеннями ширини ЗЗ було знайдено вміст Zn в зразках x_{on} (табл. 3.5).

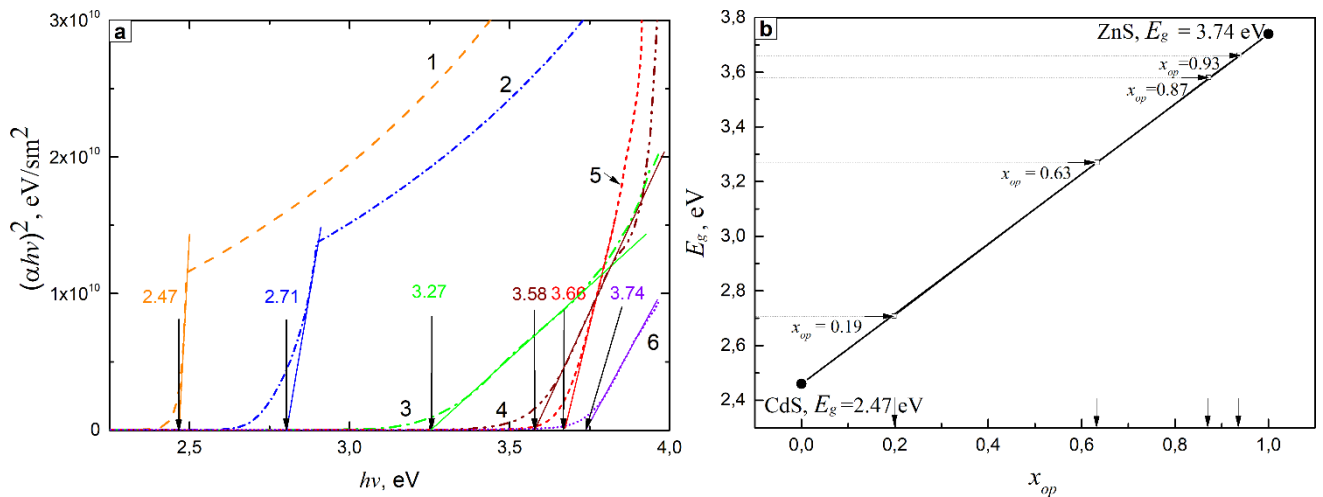


Рисунок 3.12 - Залежності $(\alpha hv)^2 - h\nu$ (а) та визначення вмісту Zn x_{op} за оптичною шириною забороненої зони (б) для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ з різним масовим вмістом Zn (x) в вихідній шихті: 0 (1); 0,20 (2); 0,40 (3); 0,60 (4); 0,80 (5); 1 (6)

Виявилось, що хімічний склад плівок суттєво відрізнявся від очікуваного від пропорційного змішування шихти CdS та ZnS. Встановлено, що шари містили підвищений вміст цинку порівняно з очікуваним. Для точнішого визначення вмісту цинку в плівках було проведено аналіз елементного складу з використанням методу EDAX.

Результати визначення елементного складу шарів різними методами та їх стехіометрії ($C_{(\text{Zn}+\text{Cd})}/C_S$) відображені в таблиці 3.5. Як видно з таблиці, значення концентрації Zn знайдені методом EDAX загалом непогано корелюють з x_{on} , що були одержані з оптичних досліджень. Проте вони досить суттєво відрізняються з даними одержаними різними методами для зразків з очікуваною масовою концентрацією Zn $x = 0,20$ та $x = 0,40$. Це може пояснюватись використанням для визначення складу шарів за значеннями ширини забороненої зони матеріалів лінійного варіанту правила Вегарда замість реальної більш складної нелінійної залежності $E_g - x_{on}$ та вибором різних областей зразків для вимірювання їх оптичних властивостей та хімічного складу. На рис. 3.13 б наведена залежність стехіометрії шарів від їх складу визначеного методом EDAX. Як видно з рисунку, зразки з x_{EDAX} , що лежить в

інтервалі 0-0,50, практично стехіометричні, в той час як зразки з більшою концентрацією Zn містять надлишок S.

Таблиця 3.5 - Результати досліджень плівок $Zn_xCd_{1-x}S$

x	E_g	x_{on}	x_{EDAX}	Zn	Cd	S	$C_{(Zn+Cd)}/C_S$
(вміст Zn в шихті)	(eV)	(зі знач. E_g)	(з EDAX)	ат. %	ат. %	ат. %	
0	2,47	0	0	-	49,93	50,06	1,00
0,20	2,71	0,19	0,36	17,30	33,51	49,19	1,03
0,40	3,27	0,63	0,74	35,69	13,37	50,94	0,96
0,60	3,58	0,87	0,88	41,01	6,02	52,97	0,89
0,80	3,66	0,93	0,95	44,78	2,53	52,69	0,90
1,00	3,74	1,00	1,00	46,95	-	53,05	0,89

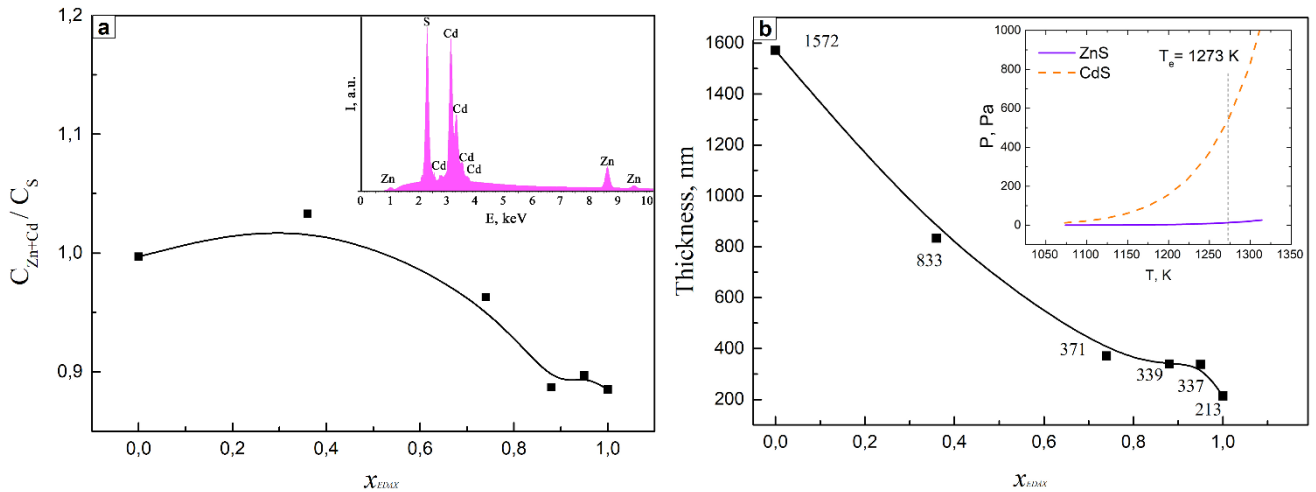


Рисунок 3.13 - Залежність рівня стехіометрії в зразках $Zn_xCd_{1-x}S$ – $C_{(Zn+Cd)}/C_S$ (a) та їх товщини від вмісту Zn, визначеного за даними EDAX (x_{EDAX}) (b). На вставках наведено типовий спектр (a) та залежність тиску насиченої пари ZnS та CdS від температури (b)

Результати розрахунків товщини за положеннями інтерференційних піків показані на рис. 3.13 б. При побудові графіку також використані значення x_{EDAX} ,

знайдені з досліджень хімічного складу зразків методом EDAX, оскільки вони найбільш точні.

Встановлено, що товщина нанесених шарів зменшувалася при зростанні в них вмісту Zn x_{EDAX} від 1,57 мікрон до 213 нм (рис. 3.13 б). Це можна пояснити особливостями випаровування шихти, що містила суміш CdS і ZnS, у вакуумі. В зв'язку з тим, що тиск пари ZnS значно менший тиску пари CdS (вставка на рис. 3.13 б). При збільшенні вмісту цинку зменшувалась густина потоку падаючої речовини на підкладку а отже і товщина нанесених шарів.

4 MORFOЛОГІЯ, СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЧ CZTS, CZTSe

4.1 Структурні та субструктурні характеристики НЧ CZTS, CZTSe

У якості поглинальних шарів SE третього покоління у наш час запропоновані такі матеріали як CZTS, CZTSe, CZTSSe. Однією з причин низького ККД SE на основі цих поглинальних шарів є вузька область гомогенності сполук, що зумовлює появу великої кількості дефектів і вторинних фаз під час процесів росту кристалів та нанесення плівок. Ефективною стратегією одержання тонких шарів чотирикомпонентних сполук з контрольованою кристалічною структурою, мінімальним вмістом вторинних фаз і високим ступенем кристалічності є їх нанесення у три етапи: хімічний колоїдний синтез НЧ з наступним осадженням суспензії на підкладки шляхом застосування невакуумних методик, наприклад, спреї-піролізу, 2D чи 3D друку і нарешті післяростовий термічний відпал одержаних зразків [103-105]. Як результат, структурні властивості плівок сполук CZTS, CZTSe, CZTSSe, такі як фазовий склад, параметри ґратки та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), які відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик ФЕП, в основному залежать від умов одержання і післяростової обробки тонких шарів.

Першим найважливішим завданням для формування плівок чотирикомпонентних сполук з контрольованими властивостями є розробка чорнил, що складаються з НЧ, які мають малий розбіг за розмірами та однофазну структуру. Це може бути досягнуто шляхом точного контролю кінетичних і термодинамічних умов синтезу і росту НЧ [106]. Серед важливих питань при цьому є вибір органічних прекурсорів, які відіграють ключову роль у визначенні структурних характеристик НЧ. Доведено, що олеїламін може слугувати як стабілізатором, так і розчинником у процесі росту НЧ CZTS, CZTSe з передбачуваними структурними властивостями [106]. Крім того, НЧ, ізольовані за допомогою олеїламін, за рахунок гідрофобності амінів, що мають

довгі вуглецеві ланцюжки, можуть бути дисперговані в неполярних розчинниках, таких як гексан, щоб утворити у подальшому колоїдні стабільні наночорнила.

Для того щоб отримати плівки CZTS, CZTSe з використанням наночорнил, існує декілька широко відомих методів, таких як спін-коатінг, краплинне лиття, спрей метод, 2D та 3D друк, тощо. Метод спрей метод - це недорогий, не вакуумний і універсальний метод осадження плівок на підкладки великої площі з різних матеріалів, включаючи гнучкі [107].

На жаль, плівки нанесені розбрикування наночорнил, складаються з дрібних зерен і містять ізолюючі молекули олеїламіну на межах зерен. Ці обставини призводять до появи високої концентрації рекомбінаційних центрів на межах зерен і, таким чином, перешкоджають перенесенню носіїв заряду в плівках, що погіршує фотогальванічні характеристики ФЕП. Для індукування росту зерна та видалення органічних домішок з плівок чотирикомпонентних сполук, а також для поліпшення їх кристалічної якості і, при необхідності, для введення додаткових легуючих домішок в кристалічну ґратку матеріала, широко застосовують термічні відпали. Як правило, обробка відпалом плівок CZTS, CZTSe здійснюється в різних атмосферах (H_2S , Ar, N_2 , тощо), це запобігає їх контакту з повітрям або вологою. Навпаки, як показано в [108], окислення може бути використане як ефективний засіб видалення вторинних фаз з поверхні плівок чотирикомпонентних сполук.

Як вже вказувалося для одержання сполук CZTS, CZTSe, CZTSSe використовують велику кількість як фізичних так і хімічних методів. Звичайно перші дозволяють отримувати плівки кращої якості, однак другі є більш простими та економічними, що знижує ціну ФЕП створених на основі таких тонких шарів. Метод 2D друку, який відносять до розряду хімічних методів, є доступною, економічною, гнучкою та безвідходною технологією.

В представленій роботі проведена оптимізація процесу синтезу НЧ CZTS, CZTSe, досліджені їх морфологічні та деякі структурні характеристики в залежності від часу синтезу.

Електронно-мікроскопічні знімки та електроннограми від НЧ CZTS 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 інші.

На рис. 4.2 представлені дифрактограми від НЧ CZTS та CZTSe, одержаних при часі синтезу від 0 до 60 хвилин. На дифрактограмах від CZTS можна побачити, що домінують лінії на кутах $(28,60-28,85)^\circ$, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази CZTS. Також спостерігалися піки на кутах $(47,60-47,85)^\circ$, $(56,35-56,60)^\circ$, $(76,60-77,15)^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (220), (312) та (332).

Відповідно на дифрактограмах від НЧ CZTSe спостерігалися відбиття на кутах $(27,25-27,30)^\circ$, $(45,30-45,35)^\circ$, $(53,60-53,65)^\circ$, $(65,85-66,40)^\circ$, $(72,65-72,75)^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази CZTSe. Сторонні фази дифрактометрично в матеріалі не виявлялися, тобто їх концентрація не перевищувала виявної здатності методу (3-5 % за масою). Однак, слід відмітити, що згідно літературним даним відбивання від деяких фаз, що можуть бути присутніми в матеріалі співпадають з відбиваннями від основної фази CZTS (CZTSe) [109], тому потрібні подальші дослідження НЧ з використанням раманівської спектроскопії.

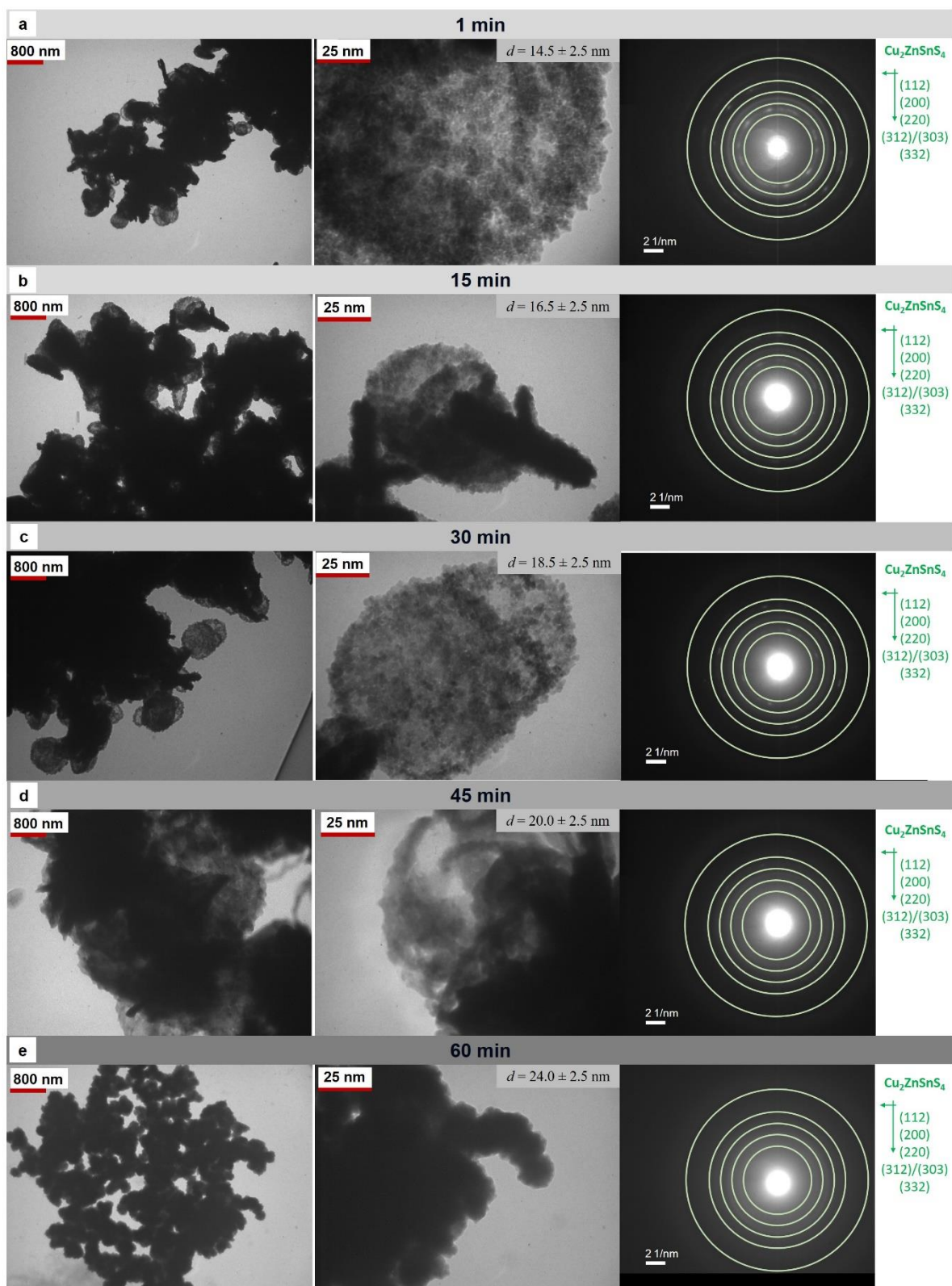


Рисунок 4.1 - Електронно-мікроскопічні знімки та електронограми від конгломератів НЧ CZTS синтезованих при різному часі, (хвилини): 1 (а), 15 (б), 30 (в), 45 (г), 60 (д)

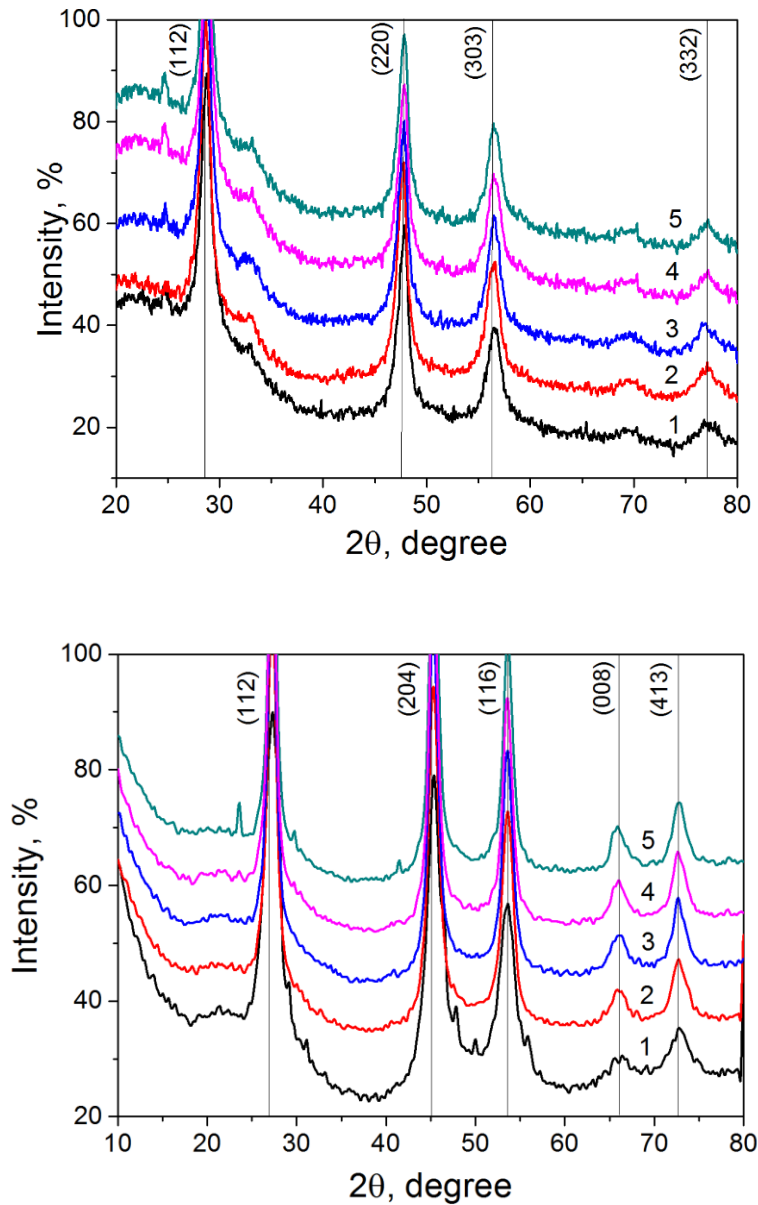


Рисунок 4.2 - Дифрактограми від наночастинок CZTS (а) та CZTSe (б) синтезованих при різному часі τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

Для дифрактограм від НЧ CZTS (CZTSe) були характерні такі спільні риси: при збільшенні часу їх синтезу значно зростала інтенсивність зафіксованих піків (наприклад, для площини (112) та часу синтезу 0 та 60 хвилин ця різниця досягає 2,1 рази), а їх півширина зменшувалася.

Для встановлення впливу часу росту на структурні особливості НЧ CZTS (CZTSe) визначалися розміри областей когерентного розсіювання (L), рівень мікрдеформацій (ϵ) та сталі кристалічної ґратки матеріалів (a , c , c/a , $V_{\text{грам.}}$).

Відповідні значення розрахованих величин наведені у таблиці 4.1, там же наведені довідникові значення сталих кристалічної ґратки вивчених сполук.

Таблиця 4.1 - Деякі структурні характеристики синтезованих наночастинок CZTS та CZTSe

НЧ CZTS							
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, $c/2a = 0,9994$, $V_{ком} = 0,3195$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]						
НЧ CZTSe							
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, $c/2a = 0,9957$, $V_{ком} = 0,3673$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]						

Результати визначення розміру ОКР L та рівня мікрореформацій ε в НЧ CZTS та CZTSe, одержані за фізичним уширенням дифракційного піку (112), наведені на рис. 4.3. Аналіз цих результатів свідчить, що зі збільшенням часу синтезу розмір ОКР НЧ CZTS збільшується від 8,0 нм ($\tau = 0$) до 8,7 нм ($\tau = 60$ хв), аналогічне збільшення L від 4,7 нм до 9,5 нм спостерігається і у випадку

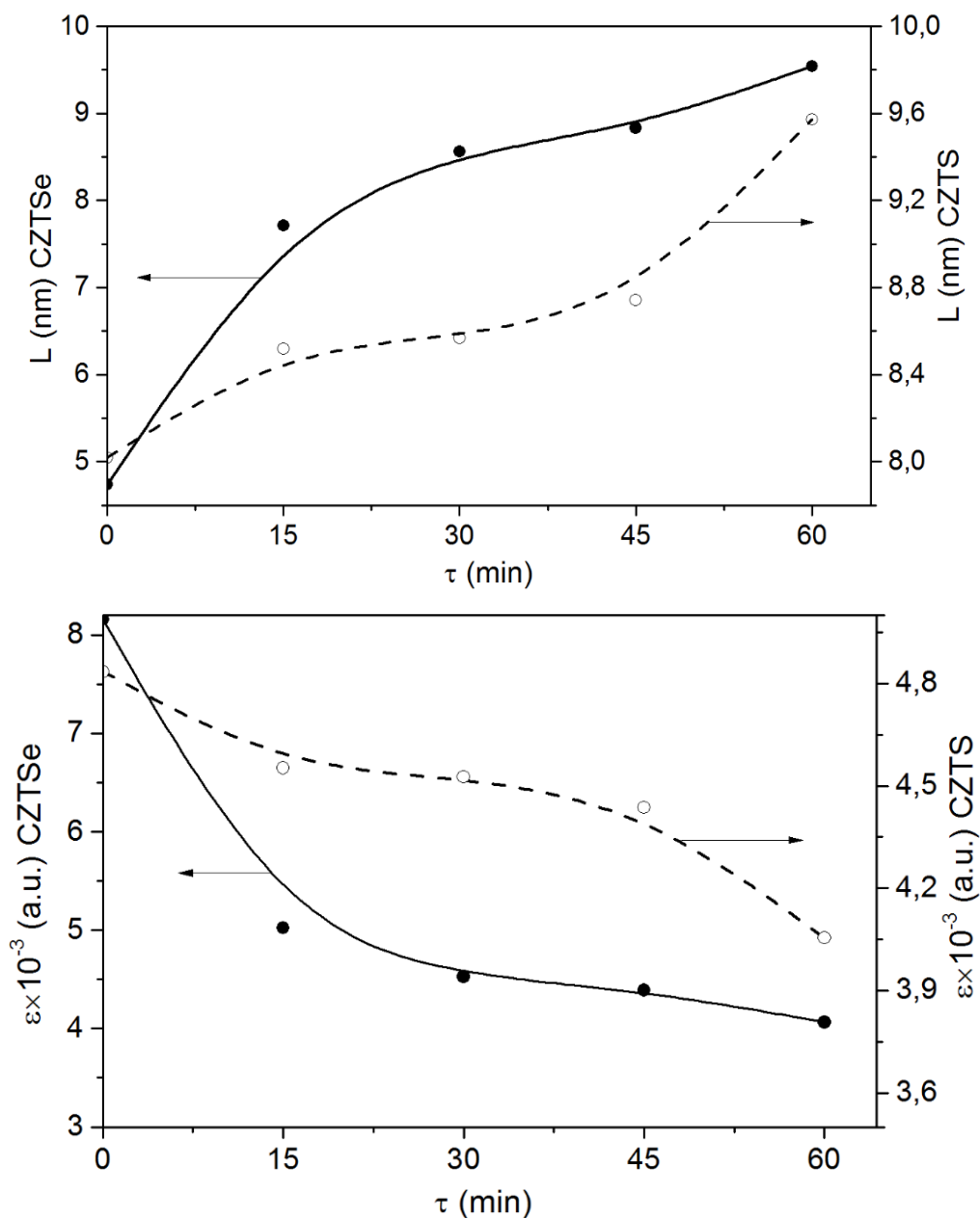


Рисунок 4.3 - Залежності розмірів ОКР L та рівня мікродеформацій ϵ від часу синтезу НЧ сполук CZTS (а), CZTSe (б)

сполуки CZTSe. Слід відзначити, що розмір ОКР практично співпадає з розміром НЧ визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії (рис.4.1). Це свідчить про те що частинки, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу в НЧ обох сполук зменшується рівень мікродеформацій від $4,8 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,4 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для CZTS та від $8,2 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,1 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для CZTSe.

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

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки НЧ CZTS та CZTSe наведені в таблиці 4.1. Аналіз цих результатів показує, що сталі ґратки сполук змінюються у діапазоні $a_{CZTS} = (0,53568-0,54026)$ нм, $c_{CZTS} = (1,04429-1,07039)$ нм, $c/2a_{CZTS} = (0,97473-0,99062)$; $a_{CZTSe} = (0,56624-0,56726)$ нм, $c_{CZTSe} = (1,11545-1,12134)$ нм, $c/2a_{CZTSe} = (0,98838-1,00701)$. Як значення розраховані для CZTS так і для CZTSe виявилися меншими за табличні, характерні для масивного матеріалу (таблиця 4.1.). Встановлено, що період ґратки найближчий до масивних матеріалів стехіометричного складу мають НЧ CZTS синтезовані при часі 60 хв. та частинки CZTSe, одержані при часі синтезу 30-45 хв. Аналогічні тенденції спостерігаються для відношення констант кристалічної ґратки $c/2a$. Нами розраховано об'єм елементарної комірки вивчених сполук. Показано, що його значення знаходиться в інтервалі $V_{unit} = (0,300-0,312)$ нм³ для CZTS та $V_{unit} = 0,358-0,361$ нм³ для CZTSe. Ці значення також є меншими ніж наведені у довіднику для масивного матеріалу ($V_{unit(CZTS)} = 0,3195$ нм³, та $V_{unit(CZTSe)} = 0,3673$ нм³).

Відомо, що відношення інтенсивності ряду дифракційних відбивань від кристалографічних площин фаз кістериту і станіту є різним. Так згідно [110] відношення $I_{(112)}/I_{(204)}$ для фази кістерит складає $\sim 2,5$, в той час як для фази станіт ~ 4 , відповідно відношення $I_{(112)}/I_{(312)}$ для цих фаз складає 4 та 9. Таким чином, визначивши ці відношення, ми отримуємо можливість встановити вид домінуючої фази у матеріалі. Для CZTS розраховані відношення інтенсивності для площин (112) та (204) склали (1,31-1,21). Для CZTSe розраховані відношення інтенсивності для площин (112) та (312) склали (1,68-1,78). Ці значення є близькими до одержаних для нелегованих плівок із кістеритною фазою [111]. Таким чином, досліджені зразки, скоріше за все, мають структуру кістериту. Це також підтверджується розрахунком відношення параметрів

кристалічної ґратки матеріалу $c/2a$: для CZTS як вже вказувалося воно склало $c/2a_{\text{CZTS}} = (0,97473-0,99062)$; для CZTSe - $c/2a_{\text{CZTSe}} = (0,98838-1,00701)$. Таке відношення (близько одиниці) є характерним для кестеритної фази [112]. Таким чином, аналіз дифрактограм свідчить, що в результаті синтезу одержані однофазні (з точністю методу) кристалічні зразки CZTS та CZTSe тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кестериту.

Для створення чорнил синтезовані та відмиті НЧ розчиняли в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон, створюючи колоїдний розчин. Зміна співвідношення компонент розчину дозволяла одержувати чорнила необхідної густини. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих НЧ CZTS та CZTSe. Таким чином, одержані чорнила підходять до друку плівок з використанням 3D принтерів, однак при друці струменевими 2D принтерами відбувається швидке «забивання» сопел, які мають розмір 20 мкм, агрегованими частинками. У цей час науковою групою проводяться роботи з забезпечення друку плівок струменевими принтерами.

4.2 Оптичні характеристики НЧ CZTS, CZTSe, ZnO

Добре відомо, що у плівках CZTS (CZTSe) можлива присутність вторинних фаз, таких як: Cu_xS_y (Cu_xSe_y), Zn_xS_y (Zn_xSe_y), Sn_xS_y (Sn_xSe_y), Cu_xSnS_y (Cu_xSnSe_y), ZnO, Zn_xSnO_y [113-120]. Вони характеризуються спорідненими кристалічними ґратками та дають на дифрактограмах відбивання на дуже подібних кутах. Це ускладнює фазовий аналіз матеріалу методом рентгенівської дифрактометрії. Тому, для точної ідентифікації вторинних фаз в сполуках найчастіше додатково використовують раманівську спектроскопію [113-118]. Вона дозволяє ідентифікувати не тільки вторинні фази, але і такі фази як кестерит та станіт.

На рис. 4.4 наведені раманівські спектри НЧ CZTS синтезованих при різному часі росту, зняті у діапазоні частот між 200 cm^{-1} та 600 cm^{-1} . На спектрах спостерігаються піки при частотах 295 cm^{-1} , $336\text{-}339\text{ cm}^{-1}$, 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} , які, згідно з літературними даними (таблиця 4.2), відповідають сполукам CZTS, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$, Cu_xS [115-119]. Пік при 337 cm^{-1} є чіткою характеристикою сполуки CZTS кестеритної фази. При збільшенні часу синтезу пік фононної моди на спектрах НЧ, що реєструється при 336 cm^{-1} , зсувається до частоти 339 cm^{-1} характерної для масивних матеріалів, при цьому його півширина зменшується. Це свідчить про поліпшення кристалічної структури частинок і збільшенні розмірів нанокристалів.

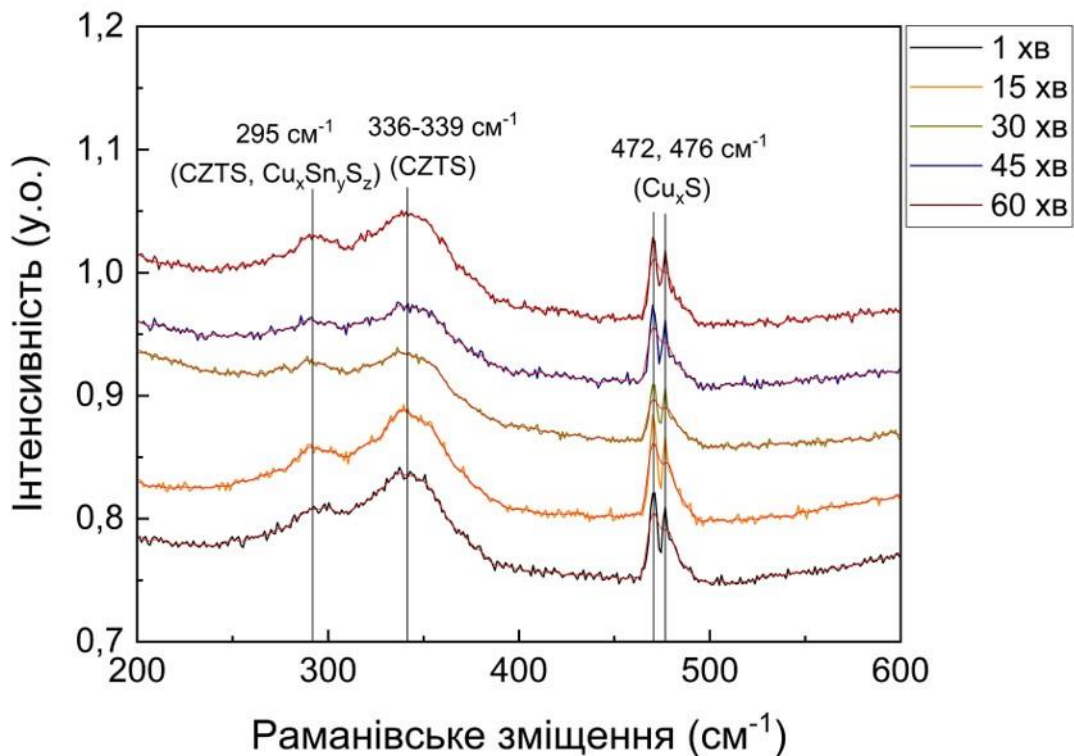


Рисунок 4.4 – Раманівський спектр НЧ CZTS, синтезованих при різному часі росту

Пік при 295 cm^{-1} також може бути віднесений до сполуки CZTS з кестеритною структурою, але з урахуванням його великої ширини можна зробити припущення про можливу присутність в нанокристалах фази

Таблиця 4.2 – Ідентифікація піків на раманівських спектрах від НЧ

НЧ	Раманівське зміщення, cm^{-1}	Мода	Джерело
Час синтезу, t , хв.			
1	295	CZTS, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$	[113-120]
	336	CZTS A	
	472	Cu_xS	
	476		
15	295	CZTS, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$	
	336	CZTS A	
	472	Cu_xS	
	476		
30	295	CZTS, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$	
	337	CZTS A	
	472	Cu_xS	
	476		
45	295	CZTS, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$	
	338	CZTS A	
	472	Cu_xS	
	476		
60	295	CZTS, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$	
	339	CZTS A	
	472	Cu_xS	
	476		
	476		

$\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. На одержаних спектрах також спостерігалися піки при частотах 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} , які можна віднести до сполуки Cu_xS .

На рис. 4.5 наведені раманівські спектри від НЧ CZTSe з різним вмістом цинку ($C_{Zn} = 0,00-0,79$) в матеріалі. Встановлено, що при зміні концентрації Zn відбувається фазовий перехід від трикомпонентної сполуки Cu_2SnSe_3 (CTSe) до чотирикомпонентної сполуки CZTSe. На раманівських спектрах від матеріалу з $C_{Zn} = 0$ присутні піки при частотах 180 cm^{-1} та 232 cm^{-1} , які відповідають сполуці CTSe [121]. Збільшення концентрації цинку $C_{Zn} = 0,79$

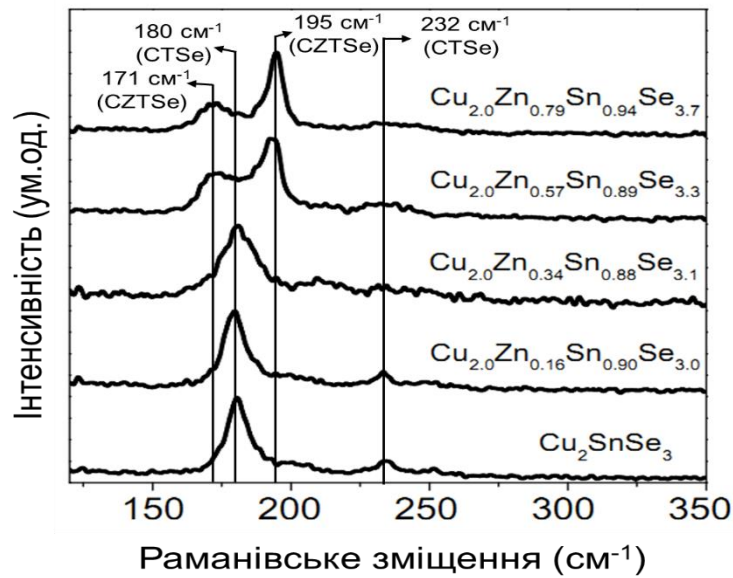


Рисунок 4.5 – Раманівські спектри від НЧ CZTSe синтезованих з різною концентрацією цинку ($C_{Zn} = 0,00-0,79$)

приводить до зміщення цих піків до частот 171 cm^{-1} та 195 cm^{-1} , які відповідають фонноним модам A^1 та A^3 сполуки CZTSe [122]. Піки від інших сполук на раманівських спектрах були відсутні, що свідчить про те, що НЧ CZTSe були однофазними. Слід відмітити, що зміна елементного складу в масивному матеріалі CZTSe, як правило, призводить до появи небажаних вторинних фаз [123]. Для перевірки присутності таких фаз у синтезованих НЧ потрібні додаткові дослідження з використанням збуджуючих лазерів іншої частоти.

Раманівські спектри від плівок ZnO, виміряні в частотному інтервалі (90-800) cm^{-1} , представлені на рис. 4.6. На спектрах спостерігається ряд піків різної інтенсивності при частотах (95-98) cm^{-1} , (333-336) cm^{-1} , 415 cm^{-1} , (439-442) cm^{-1} , 572 cm^{-1} та (578-587) cm^{-1} . З використанням літературних даних ці піки були інтерпретовані нами як $E_2^{low}(Zn)$ [124], $E_2^{high}-E_2^{low}$ [125], $E_1(TO)$ [124,125], $E_2^{high}(O)$ [124-126], $A_1(LO)$ [124] та $E_1(LO)$ [126] фононні моди. На рис. 4.6 можна спостерігати два інтенсивні піки, які відповідають моді E_2 : при цьому пік E_2^{high} , який

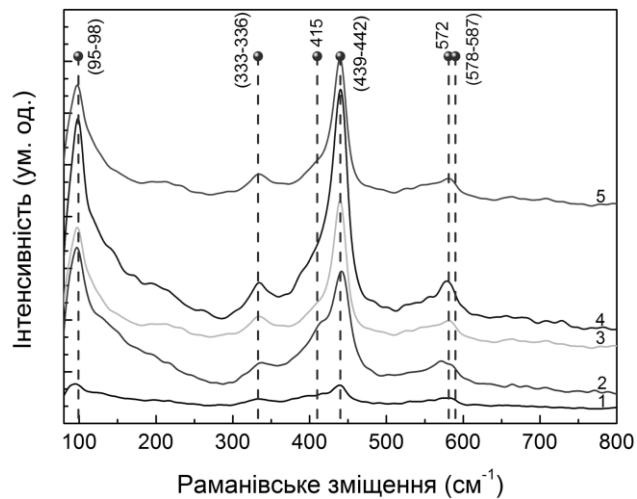


Рисунок 4.6 - Раманівські спектри від плівок ZnO нанесених при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

відноситься до аніонів кисню, локалізований при частоті $(439-442) \text{ cm}^{-1}$, а пік E_2^{low} , що відповідає катіонам цинку, знаходиться при частоті $(95-98) \text{ cm}^{-1}$. Добре відомо [126], що в плівках ZnO їх кристалічна якість безпосередньо впливає на інтенсивність моди E_2 , а пік $E_2^{high}(O)$ дуже чутливий до присутності внутрішніх дефектів матеріалу. Відхилення значення частоти піку $E_2^{high}(O)$ від значення характерного для масивного матеріалу (437 cm^{-1}) , що спостерігалось нами у низкотемпературних конденсатах, судячи з усього свідчить про наявність у матеріалі досить високого рівня мікронапружень та присутність протяжних дефектів (дислокацій). При збільшенні температури підкладки, положення піку $E_2^{high}(O)$ зміщується від значень 442 cm^{-1} до значень 439 cm^{-1} , характерних для масивного матеріалу, що свідчить про зменшення рівня мікрдеформацій у шарах.

Результати раманівських досліджень добре корелюють з результатами одержаними методами XRD, TEM, SEM, EDAX.

На рис. 4.7 представлені спектральні залежності коефіцієнту пропускання суспензій НЧ ZnO (рис. 4.7 а) та коефіцієнту поглинання - CZTS (рис. 4.7 б). Показано, що суспензія НЧ ZnO має високі значення коефіцієнту пропускання ($T = 60-80 \%$) при довжинах хвилі $\lambda = 425-900 \text{ nm}$. Ширина ЗЗ матеріалу скалала E_g

= 3,24 eВ, що досить добре корелює з довідниковими значеннями. НЧ CZTS характеризувалися високими значеннями коефіцієнту поглинання ($\alpha = 0,5-3,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) у діапазоні довжини хвилі $\lambda = 350-700 \text{ nm}$. Ширина ЗЗ CZTS склала $E_g = 1.48 \text{ eВ}$, це значення є близьким до оптиму Шоклі-Квайзера ($E_g = 1.50 \text{ eВ}$) для матеріалів поглинальних шарів сонячних перетворювачів з максимальною ефективністю.

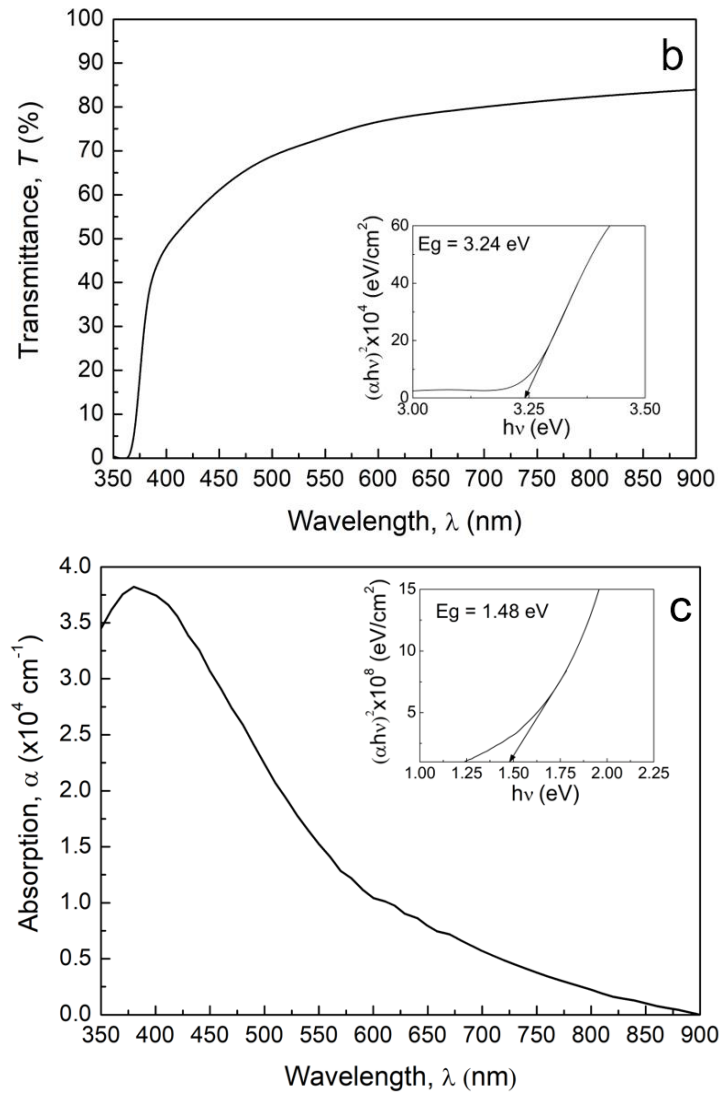


Рисунок 4.7 - Спектральні залежності коефіцієнту пропускання від суспензії наночастинок ZnO (а), коефіцієнту поглинання - CZTS (б). На вставках а, б результати визначення ширини ЗЗ напівпровідникових матеріалів

ВИСНОВКИ

1. У роботі проведено автоматизацію лабораторної установки синтезу НЧ колоїдно-поліольним методом з контролем температурного профілю реакції. Масштабовано установку синтезу наноматеріалів для збільшення потужності синтезу частинок. Оптимізовано технологічні режими синтезу наночорнил. Проведено модифікацію принтера, для друку чорнилами на основі суспензії, що містить синтезовані НЧ.

2. Методами просвічувальної і сканувальної електронної мікроскопії, дифрактометрії, енергодисперсійної та оптичної спектроскопії досліджено морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні властивості та хімічний склад НЧ в залежності від часу їх синтезу $t_{\text{рост}}(\text{ZnO}) = (30-180)$ хв, $t_{\text{рост}}(\text{CZTS}) = (1-60)$ хв, $t_{\text{рост}}(\text{CZTSe}) = (1-60)$ хв. За результатами рентгеноструктурних досліджень встановлено, що одержані нанокристали ZnO мали гексагональну структуру, в той час як CZTS, CZTSe – тетрагональну типу кестерит. НЧ в основному були однофазними (з точністю метода) та змінювали свої розміри в інтервалі $d = (12,0-17,3) \pm 3$ нм у випадку оксиду цинку і $(14,5-24,0) \pm 2,5$ нм у випадку CZTS, CZTS в залежності від часу росту, що дозволяє їх точно контролювати. Показано, що кристали ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при $t_{\text{рост}} = 120$ хв, а CZTS, CZTSe при $t_{\text{рост}} = 45$ хв.

3. Методом термічного випаровування в КЗО одержані плівки твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, які розглядаються як новий перспективний віконний матеріал тонкопліткових СЕ, та вивчені їх хімічний і фазовий склад, оптичні характеристики. Встановлено, що оптична ширина ЗЗ матеріалу досліджених плівок, збільшувалася від $E_g = 2,47$ еВ (CdS) до 3,74 еВ (ZnS) при зростанні вмісту цинку x . Стехіометрія плівок визначалася вмістом цинку і змінювалася від $C_{(\text{Zn}+\text{Cd})}/C_S = 1,00$ ($x = 0$) до 0,89 ($x = 1$). В результаті досліджень виявлена тенденція до зростання коефіцієнта пропускання світла шарами при збільшенні вмісту цинку в зразках, при цьому з'ясовано, що плівки твердих розчинів пропускають світло в більш широкому хвильовому діапазоні, ніж плівки CdS.

Аналіз отриманих даних свідчить, що плівки твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$ внаслідок покращених оптичних характеристик дійсно є перспективним матеріалом для використання в якості віконних шарів СЕ з поглинальними шарами CZTS, CZTSe, CdTe, CIGS та іншими.

4. Визначено, що сталі ґратки матеріалу НЧ ZnO змінювались у діапазоні $a_{ZnO} = (0,32454-0,32588)$ нм, $c_{ZnO} = (0,52105-0,52221)$ нм, $c/a_{ZnO} = (1,6000-1,6080)$ та були близькими до значень характерних для стехіометричного матеріалу. Період ґратки частинок CZTS, CZTSe змінювався у діапазоні $a_{CZTS} = (0,53568-0,54026)$ нм, $c_{CZTS} = (1,04429-1,07039)$ нм, $c/2a_{CZTS} = (0,97473-0,99062)$; $a_{CZTSe} = (0,56624-0,56726)$ нм, $c_{CZTSe} = (1,11545-1,12134)$ нм, $c/2a_{CZTSe} = (0,98838-1,00701)$. Як значення розраховані для CZTS так і для CZTSe виявилися меншими за табличні, характерні для масивного матеріалу. Показано, що найближчий до масивних матеріалів стехіометричного складу період ґратки мають НЧ CZTS синтезовані при часі 60 хв. та частинки CZTSe, одержані при часі синтезу (30-45) хв. Як матеріал частинок CZTS так і CZTSe був збіднений цинком та збагачений міддю і сіркою.

5. Методом раманівської спектроскопії з'ясовано, що НЧ ZnO були однофазними, нанокристали CZTS в основному склалися з фази кістериту з невеликою кількістю вторинних фаз Cu_xS і $Cu_xSn_yS_z$. Зі збільшенням часу росту частинок на раманівських спектрах спостерігався зсув положення основного піку (336 см^{-1}) сполуки CZTS у червону область, що вказує на поліпшення кристалічної структури матеріалу та збільшення розмірів НЧ. Встановлено, що при зміні концентрації Zn у прекурсорі у нанокристалах відбувається фазовий перехід від трикомпонентної сполуки Cu_2SnSe_3 (CTSe) до чотирикомпонентної сполуки CZTSe.

6. Показано, що суспензія НЧ ZnO має високі значення коефіцієнту пропускання ($T = 60-80 \%$) при довжинах хвилі $\lambda = 425-900$ нм, при цьому ширина ЗЗ матеріалу склала $E_g = 3,24$ еВ, що досить добре корелює з довідниковими значеннями. НЧ CZTS характеризувалися високими значеннями коефіцієнту поглинання ($\alpha = 0,5-3,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) у діапазоні довжини хвилі $\lambda = 350-$

700 нм, шириина ЗЗ матеріалу складала $E_g = 1.48$ еВ. Це значення є близьким до оптиму Шоклі-Квайзера ($E_g = 1,50$ еВ) для матеріалів поглинальних шарів сонячних перетворювачів з максимальною ефективністю.

6. Таким чином, в результаті досліджень вивчено механізми ядроутворення та росту синтезованих НЧ, що дозволило отримати нанокристали з заданими фізико-хімічними характеристиками та прецизійним розміром при відносно низьких температурах росту. Диспергуванням синтезованих НЧ ZnO, CZTS, CZTSe в екологічно безпечній суміші рідин вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон з низькими температурами випаровування ($T < 393$ К) сформовані чорнила з контрольованими властивостями. Показано, що зміна концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що використовуються для одержання плівок. Одержані суспензії НЧ можуть бути використані для друку плівок з використанням 2D принтерів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P.1421–1436.
2. Abermann S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells / S.Abermann // *Solar Energy*. – 2013. –V.94. – P. 37–70.
3. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd, IMEC, 2006. – 471 p.
4. Tailoring the thermoelectric properties of sol-gel grown CZTS/ITO thin films by controlling the secondary phases / A. Ashfaq et al. // *Phys. B Condens. Matter*. – 2019. – P. 86–90
5. Enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ with Ga-doping / K. Wei et al. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – P. 844–847 Persson C. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ / C. Persson // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. - P. 053710-053710-8.
6. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($\text{X} = \text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights / S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – P. 041903 -041906.
7. Siebentritt S. Kesterites - a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Special Issue: Adventures in Cu-Chalcogenide Solar Cells*. -2012. – V. 20, № 5. – P.512–519
8. Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor / X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng [et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, № 11. – P. 3141-3143.
9. Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors / J.J. Wang, J.S. Hu, Y.-G. Guo [et al.] // *NPG Asia Mater.* – 2012. – V. 4. – P. e2(6pp)

11. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency / W. Wang et al. // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – № 7. – P. 1301465
12. Mohan R. Brief Review on Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells / R. Mohan, R. Paulose // *Photoenergy Thin Film Mater.* – 2019. – P. 157–192
13. Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications / G.S. Babu, Y.B.K. Kumar, P.U. Bhashkar [et al.] // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2008. – V.41. –P.205305-205312.
14. Pulsed laser deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films / R.A.Wibowo, E.S. Lee, D. Munir [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* – 2007. – V.204. - № 10. – P.3373-3379.
15. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate / A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar [et al.] // *Sol. Energy.* – 2011. –V.85. –P.1354-1363.
16. Coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / A. Redinger, S. Siebentritt // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. –V. 97. – P.092113-092113.
17. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / A. Redinger, K. Hónes, X. Fontane [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P. 101907-101909.
18. Optical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ grown by thermal co-evaporation / D. Park, D. Nam, S. Jung [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. - V.519, № 21. - P.7386–7389.
19. Growth pressure dependence of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ properties / P.M.P. Salome, P.A. Fernandes, A.F. da Cunha [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2010. – V.94. – P.2176-2180.
20. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation / B. Schubert, B. Marsen, S. Cinque [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* –2011.–V.19. –P. 93-96.
21. Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method / L. Sun, J. He, H. Kong [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* - 2011. – V.95. – P.2907-2913.

22. Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells / K. Wang, B. Shin, K.B. Reuter // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P.051912-051914.
23. Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells / K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V.97. – P.143508-143510.
24. The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / K. Biswas, S. Lany, A. Zunger // *Appl. Phys. Lett.* - 2010. – V.96. - P.201902- 201905.
25. Flammersberger H. Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells. Institutionen för teknikvetenskaper: Department of Engineering Sciences, 2010.
26. Wang H. Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / H. Wang // *International Journal of Photoenergy.* - 2011. – V.2011. - P. 1-10.
27. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / A. Redinger, K. Hónes, X. Fontane [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P. 101907-101909.
28. Optical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by thermal co-evaporation / D. Park, D. Nam, S. Jung [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. - V.519, № 21. - P.7386–7389.
29. Delbos S. Kesterite thin films for photovoltaics: a review / S. Delbos // *EPJ Photovoltaics.* - 2012. – V. 3. – P. 35004-35004.
30. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.: Наука, 1981.
31. Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б., Применение спектроскопии КР в химии, пер. с англ. М.:Мир, 1984.
32. Локшин Б. В. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии, пер. с англ. М. 1985.
33. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии, пер. с англ. М.:Мир. 1985.
34. Kozielski M. Characterization of Materials by Raman Scattering / M. Kozielski // *Acta Physica Polonica A* – 2007. – V.111. – P.343-360.

35. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells / M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov // *phys. stat. sol. (a)*. - 2008. – V.205, №.1. - P. 167–170.
36. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications
37. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2005. – V. 98. – P. 041301(120pp).
38. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // *Chin. Sci. Bull.* – 2009. – V. 54. – P. 4021-4034.
39. Djurisic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // *Prog. Quantum Electron.* – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.
40. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 383-387.
41. <https://www.msesupplies.com/collections/photovoltaics-solar-cells/aluminum-zinc-oxide-azo>.
42. Effect of ZnO Double Layer as Anti-Reflection Coating Layer in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells / E. Chanta et al. // *Energy Procedia*. – 2015. – P. 879–884
43. Vogel D. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, № 20. – P. R14316(4pp).
44. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, № 11. – P. 115126(8pp).
45. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // *phys. status solidi c*. – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.

46. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 350. – P. 192-202.
47. Nakayama N. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / N. Nakayama, K. Ito // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
48. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 426, № 1-2. – P. 68-77.
49. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films / K. Dhanakodi, P. Thirunavukkarasu, R. Mariappan [et al.] // *Optik*. – 2016. – V. 127, № 5. – P. 2516-2520.
50. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review / S. Giraldo et al. // *Adv. Mater.* – 2019. – № 16. – P. 1806692.
51. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, D.I. Kurbatov et al. // *J. Nano Electron. Phys.* – 2012. - V.4, №1. - P. 01024-1-01024-3.
52. Dong H. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements / H. Dong, Y.-C. Chen, C. Feldmann // *Green Chem.* – 2015. – № 8. – P. 4107–4132
53. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions / F. Fiévet et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – № 14. – P. 5187–5233
54. The effect of agitation state on polyol synthesis of silver nanowire / A. Amirjani, P. Marashi, D.H. Fatmehsari [et al.] // *Int. Nano Lett.* – 2016
55. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis / S. Lee, S. Jeong, D. Kim [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2008

56. Fabrication and Characterization of ZnO Nano-Clips by the Polyol-Mediated Process / M. Wang, A.-D. Li, J.-Z. Kong [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018
57. Polyol-mediated synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells / H. Dong, T. Schnabel, E. Ahlswede [et al.] // *Solid State Sci.* – 2014
58. Copper nanoparticles synthesized by the polyol method and their oxidation in polar dispersion media the influence of chloride and acetate ions / O. V. Dement'Eva, V.M. Rudoy [et al.] // *Colloid J.* – 2012
59. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / K.M. Koczur et al. // *Dalt. Trans.* – 2015. – № 41. – P. 17883–17905
60. High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties / E.J. Lee, M.H. Chang, Y.S. Kim [et al.] // *APL Mater.* – 2013
61. Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism / E.C. Vreeland, J. Watt, G.B. Schober [et al.] // *Chem. Mater.* – 2015
62. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective / J. Polte [et al.] // *CrystEngComm.* – 2015
63. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution / N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine [et al.] // *Chem. Rev.* – 2014
64. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps / J. Verschraegen, M. Burgelman [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2007. – № 15. – P. 6276–6279
65. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics / L. Nayak et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – № 29. – P. 8771–8795
66. A review on inkjet **printing** of nanoparticle inks for flexible electronics
67. A review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics / J.M. Hoey, A. Lutfurakhmanov, D.L. Schulz [et al.] // *J. Nanotechnol.* – 2012
68. Influence of the particle concentration and marangoni flow on the formation of cellulose nanocrystal films / A. Gençer, C. Schütz, W. Thielemans [et al.] // *Langmuir.* – 2017
- 69.

70. Крèгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крèгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
71. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
72. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение 68 рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.
73. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
74. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. –Київ: Вища школа, 1983. –264 с.
75. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий / А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10. – С. 903–906.
76. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.
77. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 / А.Н. Георгобиани. – М.:Наука, 1986. – 320 с.
78. Venkatachalam S. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
79. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.

80. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.
81. CZTS based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi et al. // Mater. Technol. – 2013. – № 1–2. – P. 98–109
82. D. Shao et al., Microwave-assisted rapid preparation of nano-ZnO/Ag composite functionalized polyester nonwoven membrane for improving its UV shielding and antibacterial properties, Materials 11 (2018). 1412.
83. H. Shanak et al., X-ray diffraction investigations of α -polyamide 6 films: orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing, Journal of Materials Science 44 (2009). 655-663.
84. K. Zarshenas et al., Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications, RSC Advances 5 (2015). 19760-19772.
85. Thickness dependent H₂S sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis / P.S. Shewale, G.L. Agawane, S.W. Shin [et al.] // Sens. Actuators B. – 2013. – V. 177. – P. 695-702.
86. K. Zarshenas et al., Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications, RSC Advances 5 (2015). 19760-19772. <https://doi.org/10.1039/C4RA15547E>.
87. Optimization of CdS Buffer Layer for High Efficiency CIGS Solar Cells / D. Kim, Y.-J. Jang, H.-S. Jung [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2016. – № 5. – P. 5074–7
88. The large-area CdTe thin film for CdS/CdTe solar cell prepared by physical vapor deposition in medium pressure / R. Luo et al. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – P. 744–748
89. A numerical study on the prospects of high efficiency ultra thin Zn_xCd_{1-x}S/CdTe solar cell / M.S. Hossain, N. Amin, M.A. Matin [et al.] // Chalcogenide Lett. – 2011. – № 3. – P. 263–272

90. Effect of sintering aid (CdCl_2) on the optical and structural properties of CdZnS screen-printed film / V. Kumar et al. // *Optik (Stuttg)*. – 2014. – № 3. – P. 1209–1211
91. Studies on solution-grown thin films of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ / G.K. Padam, G.L. Malhotra, S.U.M. Rao [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1988. – № 3. – P. 770–774
92. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review) / C.J. Panchal, A.S. Opanasyuk, V. V. Kosyak [et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2011. – № 1 PART2. – P. 274–301
93. Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells / E.M. Feldmeier et al. // *Thin Solid Films*. – 2011. – № 21. – P. 7596–7599
94. Growth kinetics and stoichiometry of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation technique / D. Kurbatov et al. // *Solid State Sci.* – 2011. – № 5. – P. 1068–1071
95. Mahmood W. CdZnS thin films sublimated by closed space using mechanical mixing: A new approach / W. Mahmood, N.A. Shah // *Opt. Mater. (Amst)*. – 2014. – № 8. – P. 1449–1453
96. Dependence of optical, structural and electrical properties of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ thin films prepared by co-evaporation on the composition for $x = 0-1$ / R. Zia, F. Saleemi, S. Naseem [et al.] // *Int. J. Mater. Res.* – 2010. – № 2. – P. 316–320
97. Structural and electrical characterizations of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) prepared by low cost dip coating / E.F. El-Wahidy et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2014. – P. 169–178
98. Raviprakash Y. Preparation and characterization of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ thin films by spray pyrolysis technique for photovoltaic applications / Y. Raviprakash, K. V Bangera, G.K. Shivakumar // *Sol. Energy*. – 2009. – № 9. – P. 1645–1651
99. Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films / S.S. Hegde et al. // *Thin Solid Films*. – 2013. – P. 543–547
100. Baykul M.C. Band alignment of $\text{Cd}(1-x)\text{Zn}_x\text{S}$ produced by spray pyrolysis

- method / M.C. Baykul, N. Orhan // *Thin Solid Films*. – 2010. – № 8. – P. 1925–1928
101. Structural and Optical Properties of Thin Films of $Zn_xCd_{(1-x)}S$ / V. Kumar, V. Singh, S.K. Sharma [et al.] // *Opt. Mater. (Amst)*. – 1998. – P. 29–34
102. Optical characteristics and composition of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ films obtained by the close spaced sublimation technique / V. V Kosyak, A.S. Opanasyuk, P. V Koval [et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2011. – № 2. – P. 48–58
103. Structural and Optical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Films Obtained by Pulsed Spray Pyrolysis / O.A. Dobrozhan, V.B. Loboda, Y. V Znamenshchikov [et al.] // *J. NANO- Electron. Phys.* – 2017. – № 1
104. Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of $Cu_{2+x}Zn_{1-x}SnSe_{4-y}$ nanoparticles / M. Ibáñez, T. Berestok, O. Dobrozhan [et al.] // *J. Nanoparticle Res.* – 2016
105. Morphology, chemical composition and optical properties of $Cu_2ZnSnSe_4$ nanoparticles synthesized by colloidal method / O.A. Dobrozhan, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk [et al.] // *CriMiCo 2014 - 2014 24th Int. Crime. Conf. Microw. Telecommun. Technol. Conf. Proc.* – 2014. – P. 781–782.
106. Compound copper chalcogenide nanocrystals / C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan [et al.] // *Chem. Rev.* – 2017
107. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P.S. Patil [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 1999
108. ZnSe etching of Zn-Rich $Cu_2ZnSnSe_4$: An oxidation route for improved solar-cell efficiency / S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Placidi [et al.] // *Chem. - A Eur. J.* – 2013
109. Phase-selective synthesis and formation mechanism of CZTS nanocrystals / B. Zhou, D. Xia, Y. Wang [et al.] // *RSC Adv.* – 2015
110. Ternary and Multinary Compounds: Proceedings of the 11th International Conference, University of Salford, 8-12 September, 1997 ([345 page](#)).

112. Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, J. Chu, Sol. Energ. Mat. Sol. C 95, 2136 (2011).
113. J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, Phys. Rev. B 79, 115126 (2009).
- 114 Composition variations in Cu₂ZnSnSe₄ thin films analyzed by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, particle induced X-ray emission, photoluminescence, and Raman spectroscopy / D. Nam et al. // Thin Solid Films. – 2014. – P. 109–113
115. Control of composition and grain growth in Cu₂ZnSn₄ thin films from nanoparticle inks / N. Ataollahi, C. Malerba, E. Cappelletto [et al.] // Thin Solid Films. – 2019.
116. Ye. Havryliuk, M.Ya. Valakh, V. Dzhagan, O. Greshchuk, V. Yukhymchuk, A. Raevskaya, O. Stroyuk, O. Selyshchev, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, Raman characterization of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: phonon confinement effect and formation of Cu_xS phases, RSC Adv. 8 (2018) 30736-30746.
117. Raman scattering and disorder effect in Cu₂ZnSnS₄ / M.Y. Valakh, O.F. Kolomys, S.S. Ponomaryov [et al.] // Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. – 2013
118. Structural Polymorphism in “Kesterite” Cu₂ZnSnS₄: Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis / M. Dimitrievska, F. Boero, A.P. Litvinchuk [et al.] // Inorg. Chem. – 2017
119. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments / A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012.
120. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films / M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané [et al.] //

- Appl. Phys. Lett. – 2014 105. Raman scattering crystalline assessment of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for sustainable photovoltaic technologies: Phonon confinement model / M. Dimitrievska, A. Fairbrother, A. Pérez-Rodríguez [et al.] // *Acta Mater.* – 2014.
121. Colloidal synthesis of Cu_2SnSe_3 tetrapod nanocrystals / J. Wang, A. Singh, P. Liu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, № 21. – P. 7835-7838.
122. Polarized Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ single crystals / M. Guc, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114, № 19. – P. 193514(9pp)
123. Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 - SnSe_2 - ZnSe system / I. V. Dudchak, L. V. Piskach [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2003
124. An investigation into the growth conditions and defect states of laminar ZnO nanostructures / J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008
125. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis / A. El Manouni, F.J. Manjón, M. Mollar [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2006
126. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Opt. Mater. (Amst).* – 2014.