УДК 681.6
УККП
№ держреєстрації № 0118U003576
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. Чорноус

ЗВІТ
про науково–дослідну роботу
«ОТРИМАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК НАПІВПРОВІДНИКІВ (ZnO, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ І МЕТАЛІВ (Ag, Cu), НАДРУКОВАНИХ НА 3D-ПРИНТЕРІ, ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ЕЛЕКТРОНІКИ»

(проміжний)

Керівник НДР
канд. фіз.–мат. наук, с.н.с. Д.І. Курбатов

2018

Рукопис закінчено 26 грудня 2018 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 27.12.2018 р. № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: провідний науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук, старший науковий співробітник	(26.12.2018)	Д.І. Курбатов підрозділи 2.2, 2.3, 3.7
Головний науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(26.12.2018)	А.С. Опанасюк Вступ, висновки, підрозділи 1.1, 1.3,
Старший науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(26.12.2018)	О.Г. Пономарьов підрозділи 1.3, 2.6
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2018)	О.А. Доброжан підрозділи 1.3, 2.6
Старший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2018)	Н.В. Тиркусова підрозділ 1.2, 2.1, 3.3
Молодший науковий співробітник	(26.12.2018)	Я.В. Знаменщиков, підрозділ 1.2, 2.1, 3.3
Старший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2018)	М.М. Іващенко підрозділ 1.2, 2.1, 3.3
Науковий співробітник	(26.12.2018)	О.В. Д’яченко підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення
Молодший науковий співробітник	(26.12.2018)	О.І. Гузенко підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення
Інж. ІІ-кат.	(26.12.2018)	І.Ю. Литвиненко підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення
Лаборант, студент	(26.12.2018)	Я.В. Ярошенко
Лаборант, студент	(26.12.2018)	М.С. Єрмаков

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 95 стор., 25 рис., 8 табл., 199 джерела.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ, ZnO, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, Ag, Cu, НАНОЧОРНИЛА, 3D-ДРУК, ПЛІВКИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, СТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, СЕНСОРИ, СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Об'єкт досліджень: Процеси фазо- і структуроутворення у суспензіях наночастинок та нано- і мікроструктурованих плівках, напівпровідникових сполук ZnO, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ і металів Ag, Cu, нанесених при різних фізико-хімічних умовах, та їх вплив на оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості зразків.

Предмет досліджень: Особливості фізичних властивостей, отриманих нових наноструктурованих матеріалів, у порівнянні із їх об'ємними структурами. Розробка матеріалознавчих основ нанесення плівок напівпровідників (ZnO, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$) та металів (Ag, Cu) шляхом їх друку на 3D-принтері за допомогою композитів наночастинок у високомолекулярних поліефірних чи інших матрицях, а також методів керування оптичними, фотолюмінесцентними та електрофізичними характеристиками тонких шарів з метою їх отримання із заданими фізичними властивостями.

Мета роботи: Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно- чутливими характеристиками нано- і мікроструктурованих плівок, отриманих за допомогою пошарового 3D друку чорнилами на основі металевих та напівпровідникових наночастинок при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті – отримання модельних зразків приладових структур різного розміру та форми у подальшому придатних для створення сенсорних та електронних приладів.

ЗМІСТ

1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe……..9

1.1 Основні фізичні властивості сполук ZnO, CZTS, CZTSe та їх області застосування…….. 9

1.2 Структурні, оптичні та термоелектричні характеристики плівок та наночастинок ZnO, CZTS CZTSe……..

1.2.1 Методи отримання конденсатів ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe…… 12

1.2.2 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe…….15

1.2.3 Оптичні характеристики плівок ZnO, CZTS, одержаних методом спрей-піролізу…….21

1.2.4 Оптичні та термоелектричні характеристики наночастинок CZTSe, одержаних колоїдним методом……24

1.3 Приладове використання сполук ZnO, CZTS та CZTSe……...25

1.3.1 Фотоперетворювачі та термогенератори на основі оксиду цинку та кестеритів……25

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ……..28

2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основ……...28

2.2 Дослідження морфології, елементного складу та стехіометрії плівок….30

2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень……..31

2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів……..33

2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок……36

2.6 Методики дослідження Раманівських спектрів……..37

3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОЧОРНИЛ……38

3.1 Синтез та дослідження характеристик суспензії наночастинок Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4…….. 38

3.2 Структурні субструктурні та оптичні характеристики плівок Cu_2ZnSnS_4 нанесених з використанням суспензії наночастинок…….47

4 МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO ЛЕГОВАНИХ Mg, СИНТЕЗО-ВАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛЬНОГО ПРОЦЕСУ……..53

4.1 Хімічний склад, морфологія та структура нанокристалів ZnO:Mg…… 53

4.2 Раманівська та оптична спектроскопія нанокристалів ZnO:Mg……..61

4.3 Структурні та оптичні характеристики плівок CZTS легованих германієм……..66

ВИСНОВКИ……71

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ……...74

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

СЕ – сонячний елемент

ТД – точкові дефекти

ОКР – області когерентного розсіювання

НЧ наночастинки

ВСТУП

Актуальність теми. Оксид цинку (ZnO) завдяки своїм унікальним фізичним, електричним та оптичним властивостям, нетоксичності, хімічній та термічній стабільності є перспективним матеріалом для створення газових детекторів, приладів прозорої електроніки, фотодетекторів ультрафіолетового діапазону, фільтрів тощо. Оскільки оксид цинку не містить в своєму складі рідкісних елементів він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ITO та FTO тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ), тачпадів та інших приладів. Крім цього, оксид цинку може бути також використаний як антивідбивне покриття або віконний шар при створенні плівкових фотоперетворювачів сонячного випромінювання.

Сполука $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTS(Se)) на даний час розглядається як альтернатива традиційним поглинаючим шарам високоефективних тонкоплівкових СЕ – $CuInSe_2$ (CIS), $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) і CdTe. Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони сполуки Eg = 1,0-1,5 еВ, високим коефіцієнтом поглинання світла, p-типом електропровідності матеріалу, великим часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються сьогодні як поглинаючі шари плівкових фотоперетворювачів, ця сполука не містить рідкісних і екологічно небезпечних металів, елементи що входять до її складу широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку невисока.

Разом з тим, отримання плівок чотирикомпонентної сполуки CZTSe пов'язане з певними складнощами, оскільки її компоненти мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності досить вузька. В результаті для отримання якісних зразків потрібні високотемпературні відпали, як правило, у парі селену або сірки. Як наслідок, отримані шари часто містять кілька фаз з різною шириною забороненої зони, а процес отримання 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 отриманні, можливістю ефективного керування фізичними властивостями тонких шарів. Нами для цього буде використовуватися друк плівкових систем чорнилами, що містять частинки попередньо синтезованого матеріалу, з наступним термічним відпалом отриманих зразків у процесі друку або після нього.

Актуальність виконання завдань, передбачених проектом визначається тим, що буде розвинений новий дешевий, безвакуумний метод нанесення напівпровідникових (ZnO, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$) і металічних (Ag, Cu) плівок з контрольованими властивостями. При цьому запропоновані матеріали є перспективними для подальшого створення на їх основі ефективних пристроїв сучасної мікро-, оптоелектроніки, геліоенергетики та сенсорики.

Мета роботи. Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками нано- і мікроструктурованих плівок, отриманих за допомогою пошарового 3D друку чорнилами на основі металевих та напівпровідникових наночастинок (НЧ) при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті – отримання модельних зразків приладових структур різного розміру та форми у подальшому придатних для створення СЕ, сенсорних та електронних приладів.

1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe

1.1 Основні фізичні властивості сполук ZnO, CZTS, CZTSe та їх області застосування

Оксид цинку (ZnO) – прямозонний напівпровідник *n*-типу провідності з широкою забороненою зоною (E_g = 3,37 еВ) та найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) [1-2]. Легування ZnO акцепторними домішками V групи (N, As, P) дозволяє отримати матеріал *p*-тип провідності, але існує проблема відтворюваності його властивостей, яка пояснюється великою концентрацією власних дефектів донорного типу та низькою розчинністю введеної домішки [3].

Оксид цинку завдяки своїм унікальним фізичним, електричним та оптичним властивостям, радіаційній, хімічній та термічній стабільності в атмосфері, нетоксичності є перспективним для використання у приладах оптоелектроніки [4-5], мікро- та наноелектроніки [6-7], сенсорики [8] та геліоенергетики [9-10]. Оскільки ZnO не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути одержаний за допомогою недорогих методик, він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ITO ($(In_2O_3)_{0.9}$-$(SnO_2)_{0.1}$) та FTO (SnO_2:F) тонкоплівкових СЕ [11]. Крім цього, ZnO може бути використаний при створенні фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії в якості антивідбиваючого покриття або віконного матеріалу [12-13].

Чотирикомпонентні сполуки CZTS та CZTSe є прямозонними напівпровідниками з шириною забороненою зоною E_g = (1,0-1,5) еВ, які характеризуються *p*-типом провідності та високими значення коефіцієнту поглинання світла ($\alpha = 10^4$-10^5 см$^{-1}$) [14-15]. До складу цих сполук входять нетоксичні та широкопоширені у природі хімічні елементи. Завдяки унікальним фізичним властивостям чотирикомпонентні матеріали набули широкого використання у фотовольтаїці [14, 16], фотокаталізі, термоелектриці [17], тощо. На

даний час найбільш поширеними матеріалами поглинаючих шарів ФЕП виступають Si, CdTe, $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. Але, такі недоліки як непрямозонність кремнію, токсичність кадмію та дороговизна індію, галію та телуру, роблять CZTS перспективним матеріалом поглинальних шарів СЕ. Сполука CZTSe у нанорозмірній формі є перспективним матеріалом для створення активних елементів термоелектричних перетворювачів (ТЕП), оскільки характеризується високими значеннями електричної та низькими значеннями термічної провідності [18]. Основні фізичні властивості сполук ZnO, CZTS та CZTSe представлені в таблиці 1.1.

Робочі характеристики ФЕП і ТЕП суттєво залежать від конфігурації та параметрів забороненої зони матеріалів функціональних шарів. Енергетична зонна структура ZnO, CZTS та CZTSe представлена на рис. 1.1. З рисунку видно, що дно зони провідності (E_c) та верх валентної зони (E_v) цих матеріалів розташовані в точці Γ зони Брілюена, що підтверджує прямозонність цих сполук. Зона валентності ZnO заповнена енергетичними рівнями Zn 3*d* та O 2*p*. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація цинку, яка відповідає рівню Zn 3*s* [19]. Зона валентності сполук CZTS, CZTSe складається з Cu 3*d*, S 3*p*, Zn 3*d* та Sn 5*s*, Se *p* енергетичних рівнів, в той час як зона провідності – з Sn 5*s* та S 3*p* [20-21].

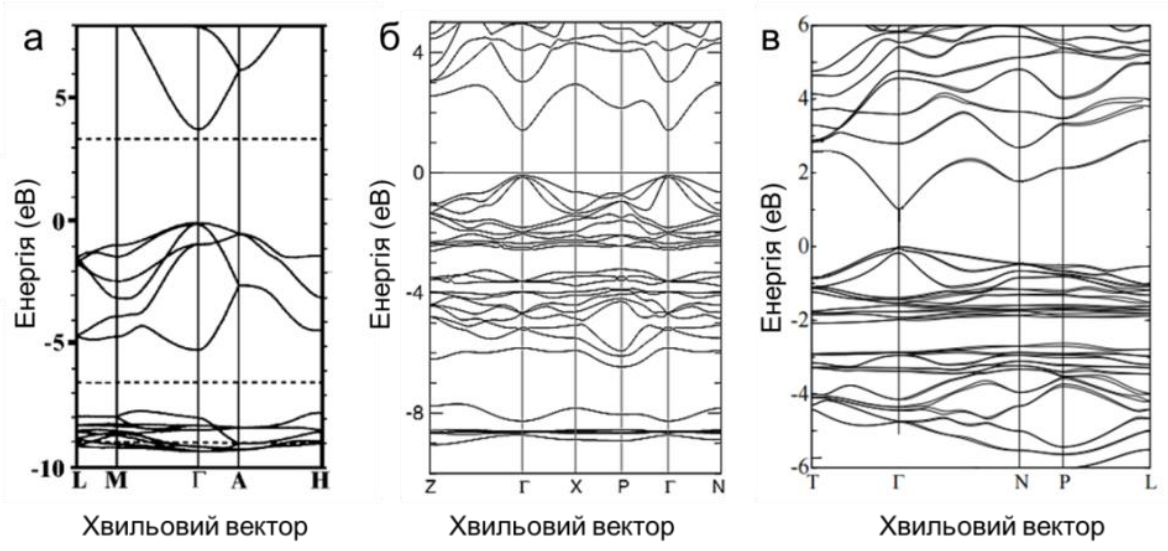

Рисунок 1.1 - Енергетична зонна структура ZnO (а), CZTS (б) та CZTSe (в) [22]

Таблиця 1.1 - Основні властивості ZnO, CZTS та CZTSe [23-27]

Основні характеристика	**ZnO**	**CZTS**	**CZTSe**
Параметри кристалічної гратки			
Тип кристалічної гратки	вюртцит (термодинамічна стабільна фаза) сфалерит, кам'яна сіль	кестерит станіт	кестерит станіт
Густина ρ_0, кг/м^3	5605	4564	5675
Просторова група	P63mc (вюртцит)	**I4** (кестерит) **I4**2m (станіт)	**I4** (кестерит) **I4**2m (станіт)
Стала гратки a, нм	0,32495 (вюртцит)	0,5430 (кестерит)	0,5688 (кестерит)
Стала гратки c, нм	0,52069 (вюртцит)	1,0845 (кестерит)	1,1341 (кестерит)
Електрофізичні властивості			
Ширина ЗЗ E_g, еВ	3,37	1,50	1,00
Рухливість електронів μ_e, см^2/В·с	200	-	-
Рухливість дірок μ_h, см^2/В·с	-	15-35	40-55
Ефективна маса електронів m^*_e	0,24	0,07	0,06
Ефективна маса дірок m^*_p	0,39	0,26	0,24
Густина станів у зоні провідності N_C, м$^{-3}$	$3\cdot10^{24}$	$4{,}6\cdot10^{23}$	$3{,}7\cdot10^{23}$
Густина станів у валентній зоні N_V, м$^{-3}$	$6\cdot10^{24}$	$3{,}3\cdot10^{24}$	$3{,}0\cdot10^{24}$
Діелектрична проникність $\varepsilon/\varepsilon_\infty$	7,80/3,70	(10,2-12,5)/(7,7-8,4)	(11,5-13,4)/(8,6-9,3)
Термодинамічні та інші властивості твердого стану			
Температура плавлення T_m, К	1975	1259	1074
Коефіцієнт термічного розширення α_0, 10^{-6} К$^{-1}$	4,31	1,80	40,00
Модуль Юнга E, 10^6 Н/см^2	12,80	87,70-88,50	70,60-76,60
Термічна провідність k, Вт/см·К	0,54	0,47	0,43
Спорідненість до електрону χ, еВ	4,19	4,30	4,35

1.2 Структурні, оптичні та термоелектричні характеристики плівок та наночастинок ZnO, CZTS CZTSe

1.2.1 Методи отримання конденсатів ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe

Для отримання тонких шарів ZnO та CZTS у наш час використовують широкий спектр методів, який включає фізичні (термічне випаровування [28], магнетронне розпилення [29], молекулярно-променеву епітаксію та співвипаровування еблементів [30]) та хімічні (хімічне осадження з газової фази [31], хімічне осадження з розчину [32], спрей-піроліз [33-34]) способи. Як правило, фізичні методи дозволяють отримувати більш досконалі плівки з кращою кристалічною якістю, вони забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу у порівнянні з хімічними, але ці методи потребують використання складного обладнання, наявності високого вакууму та складного обладнангня, тобто є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами отримання плівок ZnO та CZTS є хімічні, серед яких особливу увагу привертає метод спрей-піролізу. Це проста та безвакуумна техніка, яка використовується для отримання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багатошарових структур та порошкової продукції [35]. Найбільш поширеними типами підкладок для конденсації досліджених сполук є неорієнтуючі скляні [36], кремнієві [37], скло з підшаром FTO, ITO [16]. Плівки оксиду цинку та чотирикомпонентних сполук в залежності від підкладки що використовується мають полікристалічну [35-36] або монокристалічну [38] структуру.

Враховуючи зростаючий інтерес до нанорозмірних матеріалів з властивостями, які значно відрізняються від масивних зразків, що пояснюється проявом квантово-розмірних ефектів, ряд наукових груп отримували та досліджували нанокристалічні плівки ZnO та CZTS(Se) [39-43]. Важливо відмітити, що у більшості робіт [39, 42, 43] присвячених

дослідженню нанорозмірних структур, для їх одержання використовувались хімічні методи.

Відомо, що введення сторонніх домішок до кристалічної гратки напівпровідникового матеріалу є одним із способів контролю його електричних властивостей. Для збільшення концентрації основних носіїв заряду, та, як наслідок, зменшення питомого опору плівки ZnO звичайно легують атомами Al, Ga, In [10, 44], F, Cl [44], тощо. Слід відзначити, що легування оксиду атомами N дозволяє змінити тип провідності матеріалу [45], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гетеропереходів (ГП).

При використанні для отримання плівок чи наноструктур методу спрей-піролізу властивості конденсатів ZnO та CZTS залежать від вибору прекурсорів та фізико-хімічних умов нанесення плівок. В таблиці 1.2 наведено результати узагальнення прекурсорів та умов отримання, що звичайно використовуються для нанесення плівок різними авторами.

Процеси синтезу НЧ на основі неорганічних матеріалів з однаковими розмірами, формою та елементним складом інтенсивно досліджується протягом останніх двох десятиріч [46]. Для синтезу НЧ CZTSe з контрольованими властивостями широкого поширення набув хімічний колоїдний синтез, в процесі якого спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солей металів та елементарного селену, в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної системи до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст НЧ стабілізованих поверхнево-активними речовинами (ПАР) [18, 47]. Крім того, до широкопоширених хімічних методів синтезу частинок CZTSe відносять сольвотермальний [48] та гідротермальний [49] синтез.

У загальному вигляді реакційна система для синтезу НЧ складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та ПАР. В залежності від

типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, ізопропанол, вода, еталон) та неполярних (толуол,

Таблиця 1.2 - Прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок ZnO та CZTS методом спрей-піролізу

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концент-рація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, T_s, К	Посилання
Отримання плівок ZnO						
1	Хлорид цинку ($ZnCl_2$)	H_2O	0,10	кремній, скло	623-823	[50]
		H_2O	0,10	скло	773	[51]
		H_2O	0,10-0,30	скло	523-723	[52]
2	Дигідрат ацетат цинку ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)	H_2O	0,004	скло	573	[53]
3	Ацетат цинку $Zn(CH_3COO)_2$	H_2O + CH_3OH (метанол)	0,20	скло	693	[54]
		H_2O	0,50	скло	453-723	[55]
		H_2O	0,10	скло	623	[56]
4	Гексагідрат нітрат цинку ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	H_2O	0,30	скло	453-723	[57]
Отримання плівок CZTS						
5	Хлорид міді ($CuCl_2$) Хлорид цинку ($ZnCl_2$) Хлорид олова ($SnCl_2$) Тіомочевина ($CS(NH_2)_2$)	$(CH_3)_2SO$ (диметилсульфооксид)	0,010 0,005 0,005 0,040	кальцій-натрієве скло	623	[58]
6	Хлорид міді (CuCl) Хлорид цинку ($ZnCl_2$) Хлорид олова ($SnCl_2$) Тіомочевина ($CS(NH_2)_2$)	H_2O + C_2H_5OH (етанол)	0,02 0,01 0,01 0,08	кальцій-натрієве скло	553-633	[57]
7	Ацетат міді ($Cu(CH_3CO_2)_2$) Ацетат цинку ($Zn(CH_3CO_2)_2$) Хлорид олова ($SnCl_2$) Тіомочевина ($CS(NH_2)_2$)	H_2O	0,025 0,025 0,025 0,200	скло	623	[59]

гексан, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення НЧ від розчинників методом центрифугування веде до утворення наноматеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту та процесу очищення суспензії НЧ [46]. Узагальнення прекурсорів, температур зародкоутворення, часу росту НЧ CZTSe, які були отримані авторами [48, 60-64] представлено в таблиці 1.3.

Подальша увага у огляді буде приділена полікристалічним плівкам сполук ZnO, CZTS отриманих методом спрей-піролізу та НЧ CZTSe синтезованих колоїдним методом.

1.2.2 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe

Термодинамічною стабільною фазою, в якій кристалізується оксид цинку є вюртцит (рис. 1.2 а) з елементарною коміркою гексагональної сингонії, яка належить до просторової групи P63mc. Зв'язок атомів Zn та O в елементарній комірці матеріалу носить змішаний іонний та ковалентний характер. Параметри кристалічної гексагональної гратки 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) нм^3 [65-66]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі (рис. 1.2 б) та сфалериту (рис. 1.2 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 [67-69].

Сполуки CZTS та CZTSe кристалізуються у структурі кестериту або станіту з елементарною граткою тетрагональної сингонії (рис. 1.3). Структури станіту та

кестериту відносяться до просторових груп I42m та I4 відповідно. Авторами робіт [70-71] також було отримано мало вивчену кристалічну структуру CZTSSe типу вюртциту.

Таблиця 1.3 - Прекурсори та фізико-хімічні умови синтезу НЧ CZTSe колоїдним методом

№ п/п	Початкові прекурсори	Поверхнево-активні речовини, розчинники	Температура зародкоутворення та росту НЧ, К	Час росту, t_p, хв	Посилання
1	Хлорид міді (CuCl), хлорид цинку ($ZnCl_2$), хлорид олова ($SnCl_4$), селен (Se)	гексадециламін ($CH_3(CH_2)_{15}NH_2$), октадецен ($CH_3(CH_2)_{15}C_2H_3$), триоктилфосфін ($(CH_3(CH_2)_7)_3P$)	568	5	[59]
2	Ацетат міді ($Cu(CH_3CO_2)_2$), хлорид цинку ($ZnCl_2$), хлорид олова ($SnCl_2$), селен (Se)	олейламін ($C_{18}H_{35}NH_2$)	513	120	[60]
3	Хлорид міді ($CuCl_2$), хлорид цинку ($ZnCl_2$), хлорид олова ($SnCl_2$), селен (Se)	оксид триоктилфосфіну ($(CH_3(CH_2)_7)_3PO$), олейламін ($C_{18}H_{35}NH_2$)	523	120	[61]
4	Ацетат міді ($Cu(CH_3CO_2)_2$), ацетат цинку ($Zn(CH_3CO_2)_2$), хлорид олова ($SnCl_2$), селен (Se)	олейламін ($C_{18}H_{35}NH_2$)	553	30	[62]
5	Хлорид міді ($CuCl_2$), хлорид цинку ($ZnCl_2$), хлорид олова ($SnCl_4$), селен (Se)	етилендиамін ($C_2H_4(NH_2)_2$)	483	900	[48]
6	Хлорид міді ($CuCl_2$), ацетат цинку ($Zn(CH_3CO_2)_2$), хлорид олова ($SnCl_2$), селеномочевина ($SeC(NH_2)_2$)	олейламін ($C_{18}H_{35}NH_2$)	523	30	[63]
7	Ацетат міді ($Cu(CH_3CO_2)_2$), йодид цинку (ZnI_2), ацетат олова ($Sn(CH_3CO_2)_2$), селен (Se)	олейламін ($C_{18}H_{35}NH_2$)	503	90	[64]

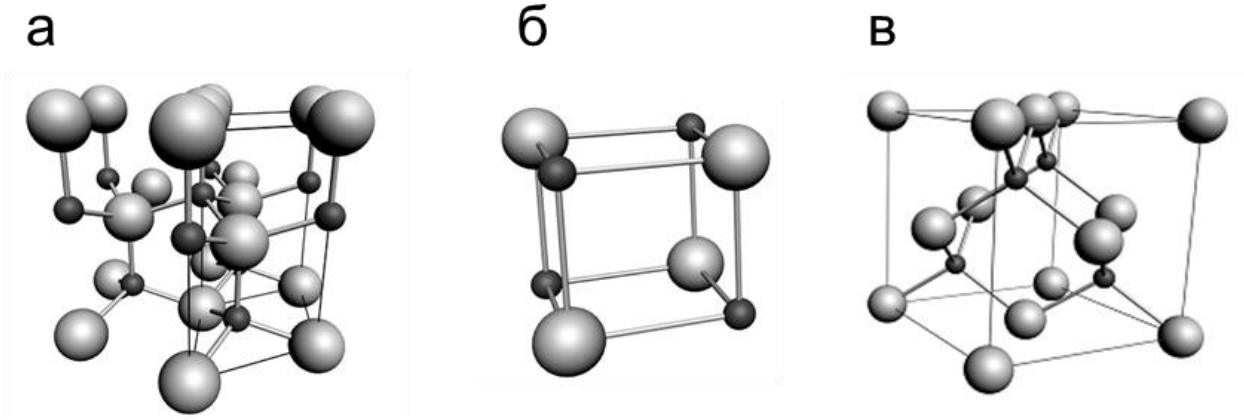

Рисунок 1.2 - Елементарні комірки кристалічних фаз ZnO типу вюрциту (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (чорні – сфери атоми Zn, сірі – атоми O) [22]

Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл катіонів міді та цинку в елементарній комірці матеріала. 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 [72]. Кестерит та станіт мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що приводить до складнощів під час створення плівок та НЧ необхідного фазового складу. Параметри кристалічної тетрагональної гратки 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) нм^3, 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) нм^3 [73-75].

Дослідження текстури плівок ZnO та CZTS є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі та оцінити якість плівок. Авторами робіт [103-105] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважальними орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO лежить у напрямах [101], [100] або [002], вона суттєвим чином залежить від умов нанесення шарів. Так, в роботі [77] при температурі підкладки $T_s > 590$ K у плівках ZnO

спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напряму [101] на [002], тобто кристаліти

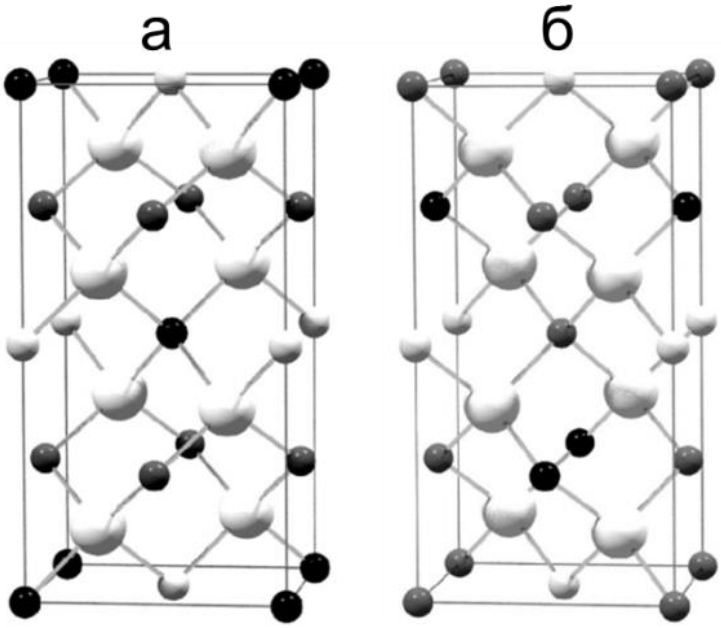

Рисунок 1.3 - Елементарні комірки кристалічних фаз сполук CZT(S,Se) типу станіт (а), кестерит (б) (світлі сірі – Sn, темні сірі сфери – Cu, чорні – Zn, великі білі – S або Se) [22]

змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Z у кристалічній структурі матеріалу.

Така зміна осі текстури пояснюється тим, що у плівках нанесених при низьких температурах підкладки спостерігається менший рівень щільності кристалітів, що веде до їх змішаної орієнтації. Збільшення температури підкладки T_s приводить до ущільнення росту кристалітів та утворення суцільних плівок. Відомо, що кристалічна площина (002) у ZnO має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в термодинамічно рівноважних умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію зразків [78-79]. Переважальним напрямом росту кристалітів у плівках CZTS є [112]. Поряд з ним, менш часто але зустрічається ріст кристалітів у напрямі [312] [80].

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO та CZTS здійснюють значний вплив на функціональні характеристики приладів на їх основі, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина забороненої зони плівок оксиду цинку може бути суттєво збільшена шляхом вик5ористання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів [81]. В той самий час, при використанні сполуки CZTS, як поглинальних шарів ФЕП, важливо отримувати плівки з розмірами кристалітів близькими до мікронних значень (більших довжини вільного пробігу сгенерованих світлом неосновних носіїв заряду). Однак, плівки одержані з використанням методу спрей-піролізу, 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 [32].

Зміна температури підкладки (T_s = 480-773 K) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено в [54, 77], веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні L = (13-32) нм, рівня мікродеформацій - ε = 1,298-4,019·10^{-3}, мікронапружень - (σ = 1,36 - 1,77 ГПа та густини дислокацій - ρ = 9,54-47,56·10^{14} лін/м^2. При нанесенні плівок CZTS методом спрей-піроліза зміна об'єму розпиленого початкового слабко впливає на розміри ОКР, значення яких знаходиться у діапазоні L = (20-40) нм [57].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, нангесених методом спрей-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється частковою дифузією атомів цинку в підкладку [77] та процесами хемосорбції атомів кисню із газової фази на межах зерен, що найбільше проявляється при використанні повітря як газу носія в процесі розпилення прекурсору. Так, авторами роботи [53] були отримані наступні значення елементного складу для досліджених плівок C_{Zn} = 47,25 ат. %, C_O = 52,75 ат. %. Як було показано в [82], 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. %.

Контроль елементного складу багатоелементних плівок CZTS є складною та важливою задачею, оскільки він визначає фазовий стан, кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості таких шарів. Виявлення впливу обєму розпиленного прекурсору V_s на елементний склад плівок показало, що вони були збагачені міддю та збіднені сіркою [59]. Авторами робіт [83-84] показано, що елементний склад плівок CZTS близький до стехіометрії можна отримати при температурі підкладки T_s = (573-648) K. Збільшення цієї температури приводило до підвищення концентрації сірки у матеріалі, що сприяло зменшенню кількості точкових дефектів типу вакансій і, як наслідок, збільшенню якості плівок. Але, слід відмітити, що при T_s > 673 K відбувається ревипаровування таких елементів сполуки як олово та цинк, та, як наслідок, утворення вторинних фаз, наприклад, Cu_xS. При збільшенні T_s в діапазоні (573-648) K коефіцієнт стехіометрії матеріалу, що дорівнює відношенню атомних концентрацій, $C_{Cu}/(C_{Zn} + C_{Sn})$ збільшувався від 0,75 до 0,88, а відношення концентрацій C_{Zn}/C_{Sn} зменшувалося від 1,45 до 1,19.

Авторами роботи [18, 60, 71] встановлено, що у процесі синтезу НЧ CZTSe існує проблема досягнення стехіометричних значень елементного складу сполуки. Це обумовлюється складністю впровадження атомів цинку до кристалічної гратки матеріалу, що обумовлено низькою реакційною здатністю прекурсорів цинку в порівнянні з прекурсорами міді та олова. Ця проблема вирішувалась авторами шляхом вибору початкових прекурсорів з близькою реакційною здатністю. Так, в роботі [85] авторами була зроблена спроба контролю елементного складу НЧ CZTSe. Найбільш близькі до стехіометричного значення складу плівки були одержані при використанні в процесі синтезу ацетату міді, йодиду цинку, ацетату олова та елементарного селену. При цьому елементний склад НЧ CZTSe був такий: C_{Cu} = 26,3 ат. %, C_{Sn} = 14,2 ат. %, C_{Zn} = 10,6 ат. %, C_{Se} = 48,9 ат. %, в той час як стехіометричний склад визначається такими значеннями концентрацій елементів:

C_{Cu} = 25,0 ат. %, C_{Zn} = 12,5 ат. %, C_{Sn} = 12,5 ат. %, C_{Se} = 50,0 ат. %. Основним недоліком такого підходу стало утворення вюрцитної фази чотирикомпонентної сполуки, що є небажаним при використанні CZTS у СЕ.

1.2.3 Оптичні характеристики плівок ZnO, CZTS, одержаних методом спрей-піролізу

Вивчення та контроль оптичних характеристик плівок ZnO та CZTS є важливою задачею для їх застосування у оптоелектроніці та фотовольтаїці. Відомо, що оптичні характеристики цих шарів суттєво залежать від морфологічних, структурних особливостей та елементного складу, які в свою чергу визначаються фізико- і хіміко-технологічними умовами нанесення матеріалу. Так, в роботах [86-87] отримані тонкі шари ZnO при T_s = (473-593) К, що мали високі значення коефіцієнту пропускання T = (80-90) % при довжині хвилі світла λ > 400 нм. Авторами роботи [86] спостерігалося різке зменшення T при λ = 370 нм (T_s = 473 К) та λ = 380 нм (T_s = 573 К), що пояснювалось авторами зміною стехіометрії матеріалу. Збільшення температури конденсації T_s призводило до зменшення ширини забороненої зони матеріала E_g = (3,33-3,31) еВ, що було обумовлено зменшенням розмірів кристалітів, дефіцитом атомів кисню при надлишку атомів цинку [86] та зниженням рівня мікронапружень стиснення матеріалу плівок [87]. Відомо, що присутність мікронапружень стиснення приводить до розширення забороненої зони сполуки внаслідок збільшення сили відштовхування між орбіталями O 2p та Zn 4s. Авторами роботи [88] було встановлено, що коефіцієнт поглинання плівок ZnO суттєво збільшується при T_s < 473 К, що пояснюється неповним розкладанням початкового прекурсору на поверхні підкладки, та, як наслідок, присутністю в конденсатах залишкових молекулярних сполук ацетатної групи,

низькою кристалічною якістю та високою густиною дефектів у плівках, що приводить до додаткового поглинання світла.

Плівки CZTS, отримані за допомогою методу спрей-піролізу, демонструють високі значення коефіцієнту поглинання світла (α = 10^4 $см^{-1}$) [83]. В роботі [83] показано, що при збільшенні T_s = (573-648) K ширина забороненої зони матеріалу плівок CZTS спочатку зменшується від 1,57 до 1,49 еВ, а потім збільшується до 1,52 еВ. Отримані високі значення E_g при менших температурах конденсації T_s = (573-623 K) пояснюються присутністю внутрішніх мікронапруженнь стиснення, рівень яких зменшується при збільшенні T_s, внаслідок чого відбувається збільшення об'єму кристалічної комірки матеріалу, що, в свою чергу, зменшує його ширину забороненої зони.

Інфачервона Фур'є спектроскопія є потужнім методом дослідження присутності залишкових хімічних сполук у плівкових матеріалах, особливо при їх отриманні методом спрей-піролізу, оскільки в процесі осадження плівок використовуються початкові прекурсори, які складається з хімічних груп (хлоридів, ацетатів, тощо) та органічних розчинників (вода, етанол, метанол, тощо). Це призводить до формування різних вторинних хімічних сполук в плівках. Для покращення властивостей тонких шарів, неконтрольовані сполуки, що утворюються при піролітичній реакції, повинні бути видалені з обєму шарів. Це досягається, як правило, за рахунок встановлення підвищеної температури підкладки T_s при рості плівок або шляхом їх післяростових відпалів.

Інфачервона спектроскопія є особливо зручною при дослідженні плівок ZnO [89-90], одержаних при використанні ацетату цинку як початкового прекурсору, внаслідок того, що: оксид має оптичні моди у ІЧ області спектра, які поглинають світло при хвильовому числі (400-450) $см^{-1}$; молекулярні сполуки ацетатної групи поглинають світло у середній області спектра ІЧ випромінювання (вібрації звязків C-O відбуваються при хвильовому числі 1420 $см^{-1}$, 1560 $см^{-1}$, вібрації C-H, O-H при 3000 $см^{-1}$, 3450 $см^{-1}$, вібрації C=O при 1750 $см^{-1}$ відповідно). Авторами роботи [89] показано, що залишки

хімічних сполук ацетатної групи звичайно починають зникати при T_s > 473 K. У роботі [85] встановлено, що збільшення часу відпалу тонких шарів від 30 хв до 60 хв при температурі T_a = 453 K приводить до зменшення інтенсивності піку що відповідає звязкам Zn-O, (при хвильовому числі 415 $см^{-1}$), що пов'язано зі збільшенням кількості вакансій кисню в матеріалі.

Раманівська спектроскопія є ефективним додатковим до рентгеноструктурного аналізу методом дослідження фазового складу та якості структури плівкових матеріалів. Особливо важливо використовувати даний метод для ідентифікації вторинних фаз у плівках CZTS, оскільки при використанні рентгенівського методу відбивання випромінювання від площин різних фаз, що можуть виникати при отриманні сполуки, відбувається на подібних дифракційних кутах [91]. Це утруднює точну ідентифікацію фазового складу матеріалу.

Кристалічна гратка гексагональної сингонії типу вюртцит ZnO при коливаннях дає три акустичні моди (1LA, 2TA) та дев'ять оптичних фононних мод (3LO, 6TO) [92]. В *Г*-точці зони Бріллюена оптичні моди описуються рівнянням $\Gamma_{опт} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моди B_1 є «тихими», тобто такими, що не виявляються за допомогою інфрачервоної та раманівської спектроскопії. При цьому моди E_2 є раман-активними. Гексагональна структура елементарної гратки в плівках ZnO звичайно підтверджується присутністю на спектрах триплету мод A_1(TO), E_1(TO), E_2^{high} та A_1(LO) при раманівському зміщенні 378 $см^{-1}$, 410 $см^{-1}$, (437-438) $см^{-1}$, 575 $см^{-1}$ відповідно. Збільшення T_s приводить до збільшення інтенсивності та зменшення півширини піків спектрів [92-93], що являється ознакою покращення кристалічної якості плівок. Важливим для дослідження залишкових мікронапружень у плівках за раманівськими спектрами є положення піку E_2. Так, його зміщення у сторону менших частот відносно значень характерних для масивного матеріалу (437 $см^{-1}$) свідчить про присутність у плівках розтягувальних мікронапружень, в той час як зміщення до більших частот –мікронапружень стиснення [93].

Вимірювання раманівських спектрів плівок CZTS, як правило, виконують застосовуючи лазери із різними довжинами хвиль збудження (серед них УФ, 315 нм; зелений, 514 нм; червоний, 632 нм). Це дозволяє ідентифікувати вторинні фази в матеріалі із шириною забороненої зони близької до енергій лазерного випромінення [34, 94]. Вивчення раманівських спектрів від плівок CZTS свідчить про присутність інтенсивного піку при частотах (335-338) $см^{-1}$, що відповідає моді А сполуки [34, 95]. Слід відзначити, що зміна елементного складу матеріалумає наступні закономірності при дослідженні моди *A*: позиція піку моди незмінна у плівках, збагачених цинком; однак ця позиція зміщена до менших значень раманівського зміщення (330 $см^{-1}$ [34]) у плівках збіднених міддю. Крім того, в таких умовах спостерігається зменшення кристалічної якості матеріалу, про що свідчить збільшення півширини раманівських піків; зміщення позиції піку моди не відбувається у шараах, які одночасно збіднені міддю та збагачені цинком.

Типові раманівські спектри сполуки CZTS звичайно містять наступні моди: A (273, 284, 340 $см^{-1}$), B (TO LO) (87, 99,167, 238, 310, 356 $см^{-1}$), E (TO LO) (84, 106, 150, 250, 281, 352 $см^{-1}$) [96-97]. Найбільш поширені вторинні фази у чотирикомпонентній сполуці дають піки при наступних раманівських зміщеннях: SnS (160, 190, 220 $см^{-1}$), SnS_2 (315 $см^{-1}$), $Cu_{2-x}S$ (475 $см^{-1}$), Sn_2S_3 (304, 356 $см^{-1}$) ZnS (964, 1042 $см^{-1}$), CuSn (268, 298, 318, 356, 375 $см^{-1}$), Cu_2SnS_3 (336, 351 $см^{-1}$), Cu_3SnS_4 (318, 348, 295 $см^{-1}$), ZnCuSn (266, 288, 298, 322, 352, 372 $см^{-1}$) та ZnO (540 $см^{-1}$) [34, 94, 98-99].

1.2.4 Оптичні та термоелектричні характеристики наночастинок CZTSe, одержаних колоїдним методом

Авторами [60] були синтезовані НЧ чотирикомпонентної сполуки із середнім розміром 17 нм, матеріал частинок мав ширину забороненої зони E_g = 1,52 еВ. Отримане значення E_g більше відповідає сполуці CZTS, а в НЧ

CZTSe спостерігається при нестехіометричному елементному складі або наявності вторинних фаз. Більш точні результати вимірювань оптичних характеристик (E_g = 1,02 еВ) для НЧ CZTSe були проведені авторами [17]. Прояв квантово-розмірних ефектів у таких частинках спостерігали автори [100]. Так, були синтезовані НЧ CZTSe із розмірами (3-4) нм, матеріал яких мав E_g = 1,7 еВ, це значення зменшувалось до E_g = 1,0 еВ при збільшенні розмірі частинок до 17 нм.

У 2009 році авторами роботи [101] було запропоновано використовувати чотирикомпонентні сполуки на основі міді як нового широкозонного матеріалу для створення термоперетворювачів. Було зясовано, що часткова заміна Cu елементами II групи періодичної системи (Zn, Cd, Hg) збільшує концентрацію дірок у матеріалі які є основними носіями заряду.

Авторами роботи [18] було досліджено вплив концентрації вакансій селену на електричну провідність та коефіцієнт Зеєбека k наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe при температурах вимірювання T=(300-723) К. Встановлено, що збільшення V_{Se} приводить до збільшення від σ = (1,8-2,4)·10^4 См/м до σ = (2,5-2,9)·10^4 См/м. В той самий час коефіцієнт Зеєбека збільшувався в діапазоні k =(144-175) мкВ/К.

У роботі [102] авторами було досліджено вплив рівня легування НЧ CZTSe атомами Cu на електричну провідність наноструктурованого матеріалу. Показано, що внаслідок заміни атомів Zn^{2+} атомами Cu^{+} відбувається збільшення концентрації дірок у матеріалі шляхом генерації додаткових основних носіїв заряду. Зміна концентрації Cu (x = 0,0-0,1) приводила до збільшення k від 0,42·10^4 См/м до 0,79·10^4 См/м при температурі 723 К. Встановлено, що збільшення концентрації міді, та, як наслідок, кількості основних носіїв заряду призводило до зменшення коефіцієнту Зеєбека в інтервалі (298-240) мкВ/К.

1.3 Приладове використання сполук ZnO, CZTS та CZTSe

1.3.1 Фотоперетворювачі та термогенератори на основі оксиду цинку та кестеритів

Плівки оксиду цинку широко використовуються під час виробництва ФЕП, зокрема тонкоплівкових [103-104]. Відомо, що основна функція струмопровідного та віконного шарів СЕ це пропускання якомога більшої кількості фотонів сонячного світла до поглинального шару та утворення ГП у структурі. Тонкі шари ZnO, які використовуються з цією метою, повинні мати високі значення коефіцієнту пропускання та провідності, бути однофазними, мати низький рівень мікронапружень, мікродеформацій та малу густину дислокацій, що може бути досягнуто за рахунок оптимізації параметрів нанесення плівок. Збільшення коефіцієнту пропускання шарів ZnO можливе, наприклад, шляхом отримання нанокристалічних плівок, оскільки при цьому відбувається збільшення ширини забороненої зони матеріалу [103-104]. Аналіз літературних даних показав [105-107], що найбільший вплив на структурні, субструктурні, оптичні, електричні характеристики, елементний склад плівок ZnO чинить температура підкладки.

Найбільше значення ефективності СЕ на основі поглинального шару CZTS у наш час складає η = 12,6 % [16]. Однак це значення є суттєво нижчим ефективності тонкоплівкових приладів з поглинальними шарами CdTe (22,1 %, [108]) або CIGS (22,6 %, [108]) та теоретичних значень ККД (32-34 %, [14]). Це обумовлено тим, що плівки CZTS мають не оптимальні структурні характеристики та стехіометрію, а також містять ряд вторинних фаз з різною шириною забороненої зони. Це призводить до виникнення високого послідовного та малого шунтуючого опору СЕ, високої швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду та малого часу життя неосновних носіїв заряду, що суттєво погіршує характеристики створених приладів [109]. Покращують структурні характеристики та знижують вміст вторинних фаз у тонких шарах CZTS, як правило, післяростовими відпалами

при високих температурах в атмосфері різних газів (включаючи пару сірки) [109]. Показано, що ефективність ФЕП залежить від елементного складу плівок, так найвищі значення ККД перетворення сонячної енергії були отримані у приладах з поглинальними шарами CZTS, які були збагачені цинком (C_{Zn}/C_{Sn} = 1,10-1,20) та збідненні міддю ($C_{Cu}/C_{(Zn + Sn)}$ = 0,80-0,85) [109-110]. Одним із найважливіших параметрів функціональних шарів приладів є товщина (d), CZTS, яка, зазвичай, контролюється об'ємом розпиленого початкового прекурсору [33]. Встановлено, що СЕ з високою ефективністю, як правило, містять поглинальні шари CZTS з товщиною (1-3) мкм [16, 111].

Чотирикомпонентні сполуки на основі міді розглядаються як дешевий та нетоксичний матеріал альтернативний відомим для багатьох областей застосування: фотоперетворення, фотокаталізу, сесорики тощо [17]. Крім того, сполука CZTSe, що має p-тип провідності, розглядається як перспективний термоелектричний матеріал завдяки оптимальній електронній зонній структурі та низькій провідності [101, 112-113]. Функціональні властивості шарів CZTSe для застосування у термоелектриці залежать від точного контролю їх елементного складу. Слід зазначити, що концентрація носіїв заряду в матеріалі є одним із основних параметрів, які впливають на ефективність термоелектричного перетворення енергії [114].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних НЧ з однаковими розмірами, формою та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі нанокристалітів металевих (Ag) та напівпровідникових (ZnO, Cu_2ZnSnS_4) сполук є колоїдний метод, оскільки саме він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданими формою, розмірами та фазовим складом. В процесі такого синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солей металів та елементарної сірки, в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної системи до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст наночастинок стабілізованих поверхнево-активними речовинами. Для формування чорнил на основі колоїдних НЧ нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 423 К, гексан, вода, 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, полівінилового спирту) [115].

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

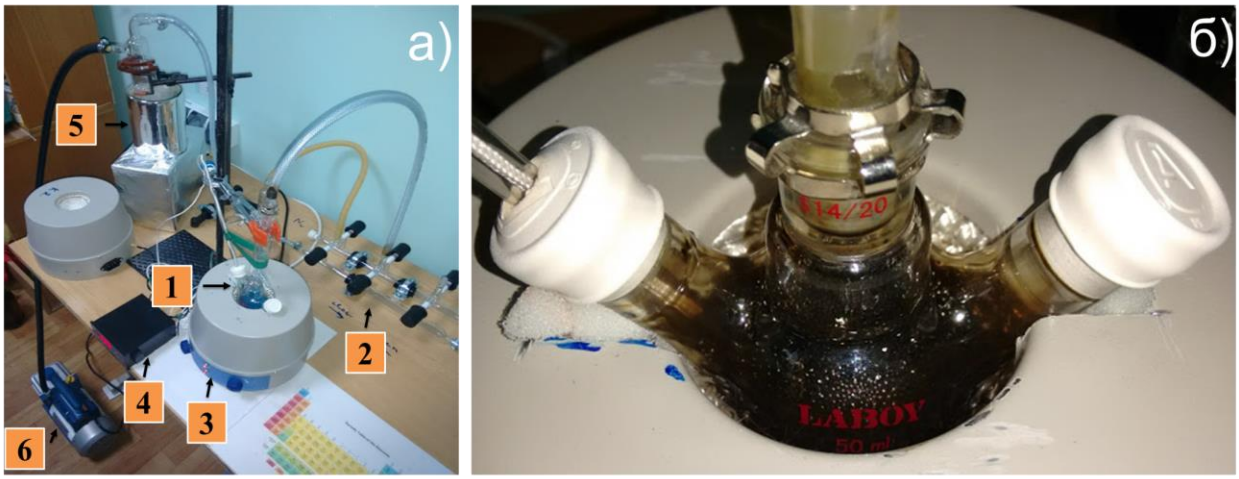

Рисунок 2.1 - Вигляд установки для колоїдного синтезу НЧ (а), що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Дьюара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи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

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

Наночастинки Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4 були синтезовані нами з використанням хімічного методу описаного у роботі [115-117]. Установка для синтезу НЧ та її складові зображені на рис. 2.1. Для створення чорнил, синтезований наноматеріал був диспергований у воді (для Ag та ZnO) та гексані (для Cu_2ZnSnS_4). Для збільшення в’язкості та змочувальної здатності чорнил до утвореної суспензії наноматеріалів додавався етиленгліколь.

Пробіки з щойно синтезованим розчином НЧ Ag, CZTS і ZnO після заміщення диспергованих поверхнево-активних речовин зображені на рисунку 2.2.

Рисунок 2.2 - Щойно синтезований розчин НЧ Ag, CZTS і ZnO після заміщення диспергованих поверхнево-активних речовин

Опір надрукованих срібних струмопровідних доріжок визначався звичайним двоточковим методом за допомогою мультиметра VC61A.

2.2 Дослідження морфології, елементного складу та стехіометрії плівок

Морфологічні властивості синтезованого наноматеріалу були досліджені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 з робочою напругою 90 кВ.

Дослідження елементного складу плівок халькогенідів проводилося з використанням сканувального електронного мікроскопа РЕММА–103–01 методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX). Визначення концентрації матеріалу при цьому проводилися не менше ніж у п’яти точках на

поверхні зразка з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення [118]:

$$C_i(\%\ ат) = \frac{C_i(\%\ мас)}{\mathrm{A}_i\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{C_i(\%\ мас)}{\mathrm{A}_i}\right)}, \qquad (2.1)$$

де A_i – атомна вага i–го елементу;

C_i – атомні та масові концентрації i–го елементу.

Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення C_A/C_B.

2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження 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 80^0, де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку плівок зі сфалеритною структурою – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [119].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса [120-121]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полюсна густина визначалась за наступною формулою:

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

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 – φ, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl), тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [121]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i.

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

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

Як еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта.

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

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)}, \qquad (2.4)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{\frac{4}{3}\left(h^2 + hk + k^2\right) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.5)$$

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

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

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [121]. 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 (2.4)–(2.5) 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 (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п’яти), поки отримані значення *a*, *c* та *c/a* не переставали змінюватися.

2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР *L* та рівня мікродеформацій *ε* у 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 [122]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій 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 [122].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок твердих розчинів 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 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 потрійною згорткою [123]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos\theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \tag{2.7}$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2\theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \tag{2.8}$$

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

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

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

Згідно з [124], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

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

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \tag{2.9}$$

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

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

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F}\left(\frac{2\varepsilon}{d_0}\right)^2, \tag{2.10}$$

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 [125]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \qquad (2.11)$$

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

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

2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

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

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [126]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \tag{2.12}$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [127]

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\left(\frac{-\left(1-R^2\right)+\left((1-R)^4+4T^2R^2\right)^{1/2}}{2TR^2}\right), \tag{2.13}$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{R^2}\left(-\frac{(1-R)^2}{2T}+\left(\frac{(1-R)^4}{4T^2}+R^2\right)^{1/2}\right)\right), \tag{2.14}$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [128]

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2}, \tag{2.15}$$

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 забороненої зони напівпровідника.

2.6 Методики дослідження Раманівських спектрів

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

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

3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОЧОРНИЛ

3.1 Синтез та дослідження характеристик суспензії наночастинок Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4

У наш час спостерігається перехід від звичного способу виготовлення предметів побуту та промисловості методом складання їх з окремих елементів до адитивного виробництва, при якому об'єкт формується під час одного робочого циклу шляхом пошарового нанесення матеріалів (металів, пластмас, скла, тощо) за допомогою 2D та 3D друку. Найкращі університети, інститути та компанії світу (наприклад, Массачусетський технологічний інститут, Гарвардський університет, компанії Voxel8, Autodesk та ін.) активно використовують 2D та 3D технології для друку елементів електроніки, оптоелектроніки, біооб’єктів тощо [129]. Технологія 2D та 3D друку чорнилами на основі металевих НЧ дозволяє створювати розводку електричних схем, а використання різноманітних напівпровідникових сполук – пасивні та активні елементи приладових структур геліоенергетики, оптоелектроніки, термоелектрики та сенсорики.

Для синтезу НЧ у нашій роботі були вибрані наступні металеві та напівпровідникові матеріали – Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4. Срібло є матеріалом придатним для створення струмопровідних доріжок елементів електроніки [130], Cu_2ZnSnS_4 перспективний матеріал для створення тонкоплівкових СЕ третього покоління [131].

Напівпровідникова сполука ZnO завдяки оптимальним фізичним властивостям, високій термічній, хімічній стабільності, екологічності є перспективним матеріалом для створення елементів прозорої електроніки, віконних та струмопровідних шарів фотоперетворювачів, чутливих елементів сенсорів газів, рідин, УФ випромінювання, температури, вологості, тощо.

Важливим параметром, який визначає ефективність роботи сенсорів є їх чутливість до дії джерела зовнішнього впливу (молекул речовини, енергії випромінювання, температури, тощо). Покращення рівня чутливості цих приладів можливе шляхом збільшення поверхневої площі матеріалу, що у свою чергу, досягається наноструктуруванням. Для зменшення вартості виготовлення сенсорів, їх активні елементи повинні бути створені використовуючи прості у реалізації та дешеві безвакуумні методи. Одним з них є нанесення плівок з використанням розпилення наночорнил на основі вказаних матеріалів. Однак відповідні напівпровідникові чорнила на основі ZnO, Cu_2ZnSnS_4 у світі поки що не виробляються, а вартість чорнил на основі Ag є високою та сягає 350 євро за 10 г [132]. Також, необхідно відмітити, що сполуки ZnO, Cu_2ZnSnS_4 характеризуються *n*- та *p*-типом провідності, тобто на їх основі можуть бути створені гетеропереходи, а хімічні елементи, що входять до їх складу є широкопоширеними у природі, дешевими у видобутку та екологічно безпечними [131].

Таким чином основною метою роботи було створення чорнил на основі металевих (Ag) та напівпровідникових (ZnO, Cu_2ZnSnS_4) НЧ синтезованих колоїдним методом, вивчення їх деяких фізичних та структурних характеристик та пробний друк струмопровідних доріжок з використанням звичайного струменевого принтера.

Для цього, у даній роботі були розроблені два типи чорнил на основі НЧ ZnO синтезованих у поліольному середовищі у звичайній атмосфері та стабілізованих молекулами полівінілпіроллідону. Для двовимірного друку, нанокристали ZnO були диспергувані у суміші дистильованої води та етиленгліколю, для тривимірного – у суміші α-терпінеолу та целюлози [115-117]. Методика синтезу наночорнил на основі НЧ Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4 більш докладно була описана раніше.

Електронні знімки синтезованих НЧ представлені на рис. 3.1. Кристали матеріалів характеризувалися квазісферичною формою із середнім розміром

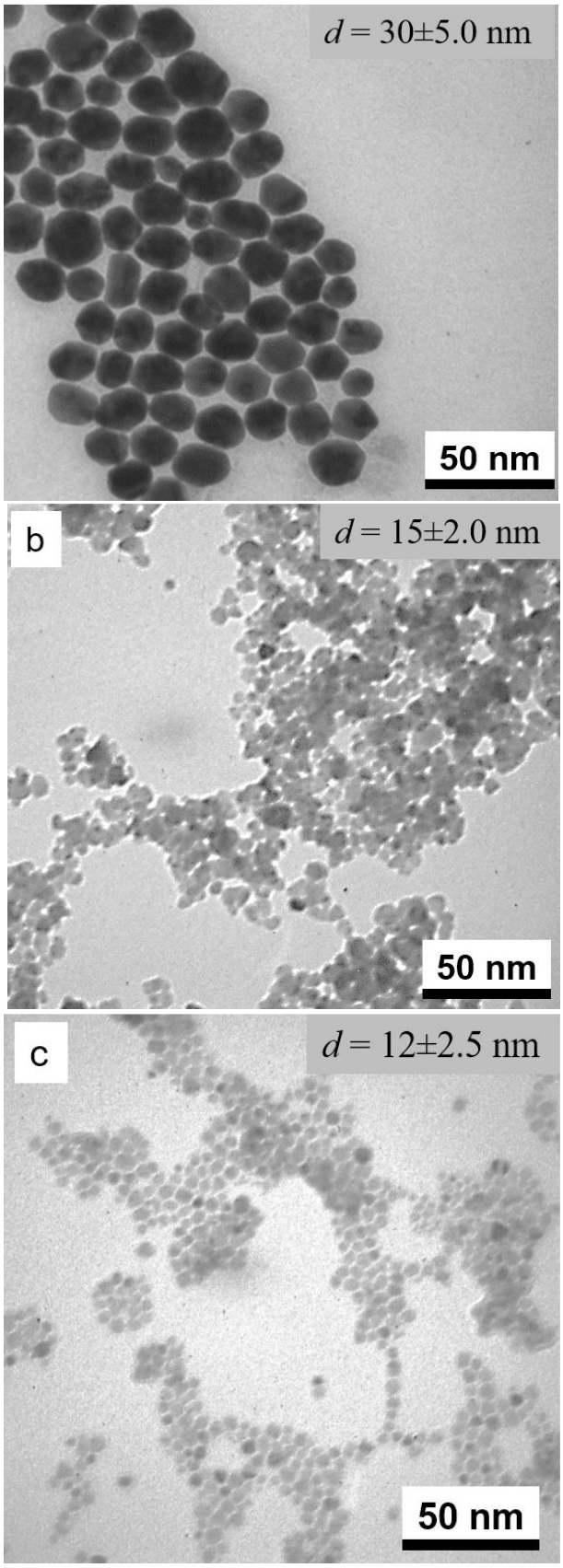

Рисунок 3.1 - Електронно мікроскопічні знімки (просвічувальна мікроскопія) НЧ Ag (а), ZnO (б), Cu_2ZnSnS_4 (в)

30±5.0 нм, 12±2.0 нм, 12±2.5 нм для Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4, відповідно. Слід відмітити, що для стабілізації поверхні НЧ були використані органічні сполуки: поліакрилова кислота (у випадку срібла), етиленгліколь (для оксиду цинку) та олейламін (для чотирикомпонентної сполуки). Це дозволило утворити колоїдно стабільні НЧ матеріалів у воді та гексані, суспензія яких може бути використана для дво- та тривимірного друку.

На рис. 3.2 наведені електронограми отримані від синтезованих НЧ Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4. Дифрактограми від цих НЧ представлені на рис. 3.3. Встановлено, що на дифрактограмах від частинок срібла спостерігаються відбивання від кристалографічних площин (111), (200), (220), (222); від оксиду цинку – (101), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202); від Cu_2ZnSnS_4 – (112), (200), (220), (312), (224), (008), (332). Найбільш інтенсивними лініями у спектрах були (111), (101), (112) для Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4 відповідно.

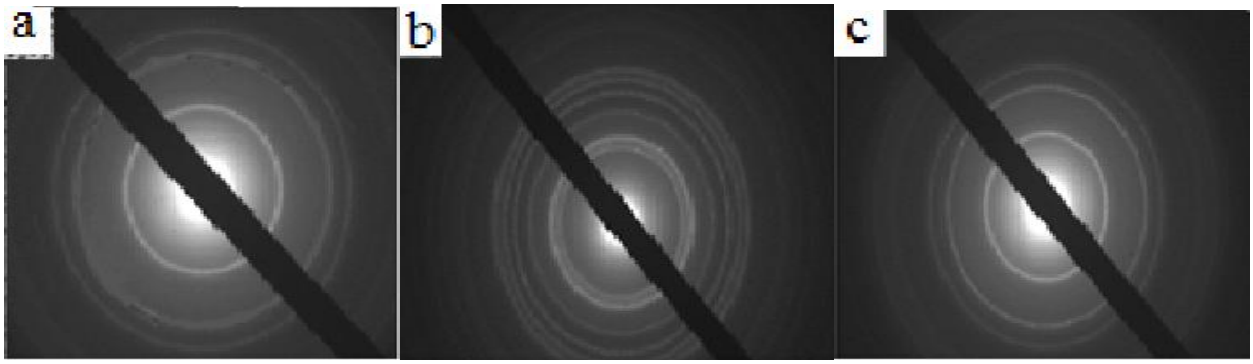

Рисунок 3.2 Електронограми від квазісферичних НЧ Ag (а), ZnO (б), Cu_2ZnSnS_4 (в)

Аналіз електронограм та дифрактограм свідчить, що НЧ матеріалів були однофазними, при цьому нанокристаліти Ag мали кубічну кристалічну структуру, ZnO – гексагональну, а Cu_2ZnSnS_4 – тетрагональну.

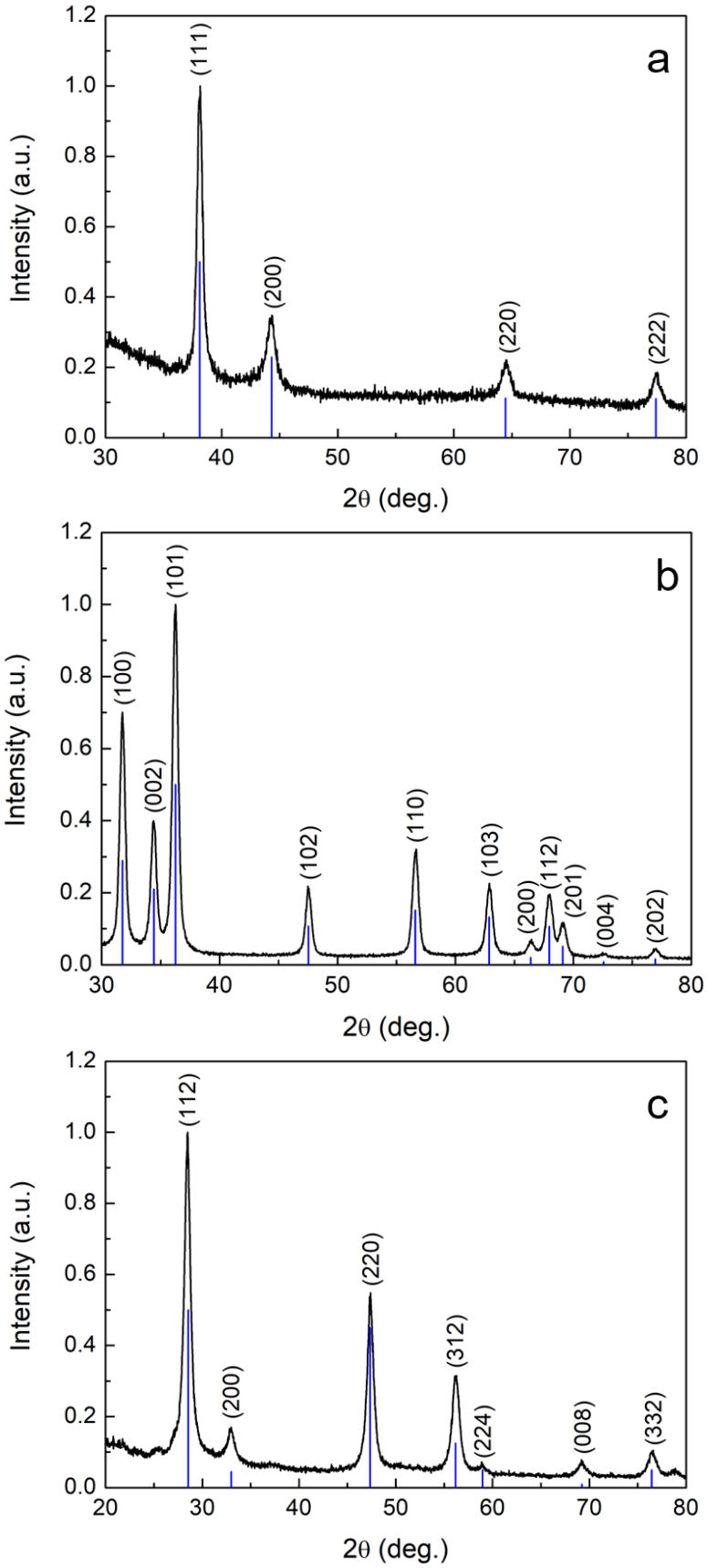

Рисунок 3.3 - Дифрактограми від НЧ Ag (а), ZnO (б), Cu_2ZnSnS_4 (в). Вертикальні лінії відповідають даним карток бази JCPDS (Ag – № 00-048-1516; ZnO – № 01-089-1397; Cu_2ZnSnS_4 – № 00-026-0575)

Таким чином, нами було синтезовано колоїдно стабільні наночорнила на основі однофазних НЧ Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4, які мали малий розбіг за розмірами, що робить їх придатними для використання при 3D друці сучасних приладів електроніки.

На рис. 3.4 представлені спектральні залежності оптичної густини від

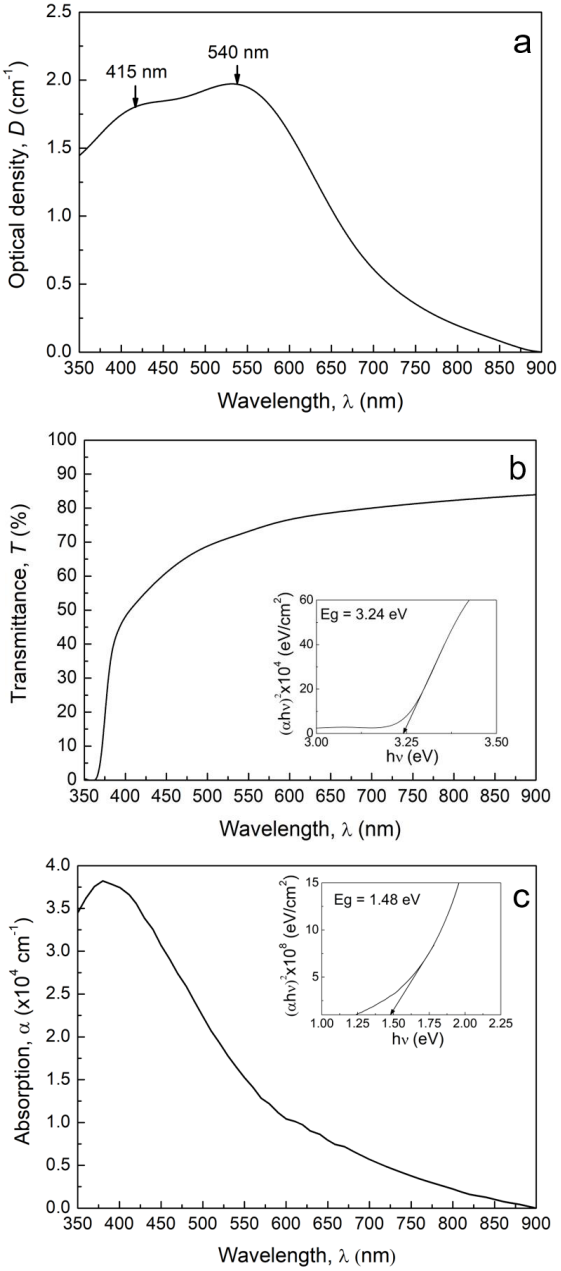

Рисунок 3.4 - Спектральні залежності оптичної густини від суспензії НЧ Ag (а), коефіцієнту пропускання - ZnO (б), коефіцієнту поглинання - Cu_2ZnSnS_4 (в). На вставках б, в представлені графіки залежностей які були використані для визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів

суспензії НЧ Ag (рис. 3.4 а), коефіцієнту пропускання - ZnO (рис. 3.4 б) та коефіцієнту поглинання - Cu_2ZnSnS_4 (рис. 3.4 в).

Встановлено, що НЧ срібла демонстрували плазмонні ефекти із піками на довжинах хвилі λ = 415 нм та 540 нм. Це свідчить про те, що синтезований наноматеріал є також перспективним як покриття для використання у сонячних перетворювачах з метою збільшення зовнішнього квантового виходу за рахунок збільшення кількості поглинутих фотонів у видимій області сонячного спектру.

Показано, що суспензія НЧ ZnO має високі значення коефієнту пропускання (T = 60-80 %) при довжинах хвилі λ = 425-900 нм. Ширина забороненої зони матеріалу скалала E_g = 3,24 еВ, що досить добре корелює з довідниковими значеннями. НЧ Cu_2ZnSnS_4 характеризувалися високими значеннями коефіцієнту поглинання (α = 0,5-3,5·10^4 $см^{-1}$) у діапазоні довжини хвилі λ = 350-700 нм. Ширина забороненої зони Cu_2ZnSnS_4 склала 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.

Таким чином, показано, що чорнила на основі НЧ Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4 мають добрі морфологічні, структурні та оптичні властивості і можуть бути використані для дво- та тривимірного друку елементів електроніки, зокрема струмопровідних доріжок, контактів, віконних та поглинаючих шарів сонячних елементів. В’язкість чорнил на основі НЧ задавалася масовою часткою розчинених наноматеріалів та додаванням етиленгліколю до середовища диспергування.

На рис. 3.5 наведено знімок прототипу струмопровідних доріжок електронного приладу надрукованого з використанням синтезованих наночорнил на основі срібла. Для цього був застосований 2D принтер п’єзоелектричного типу Epson TX219.

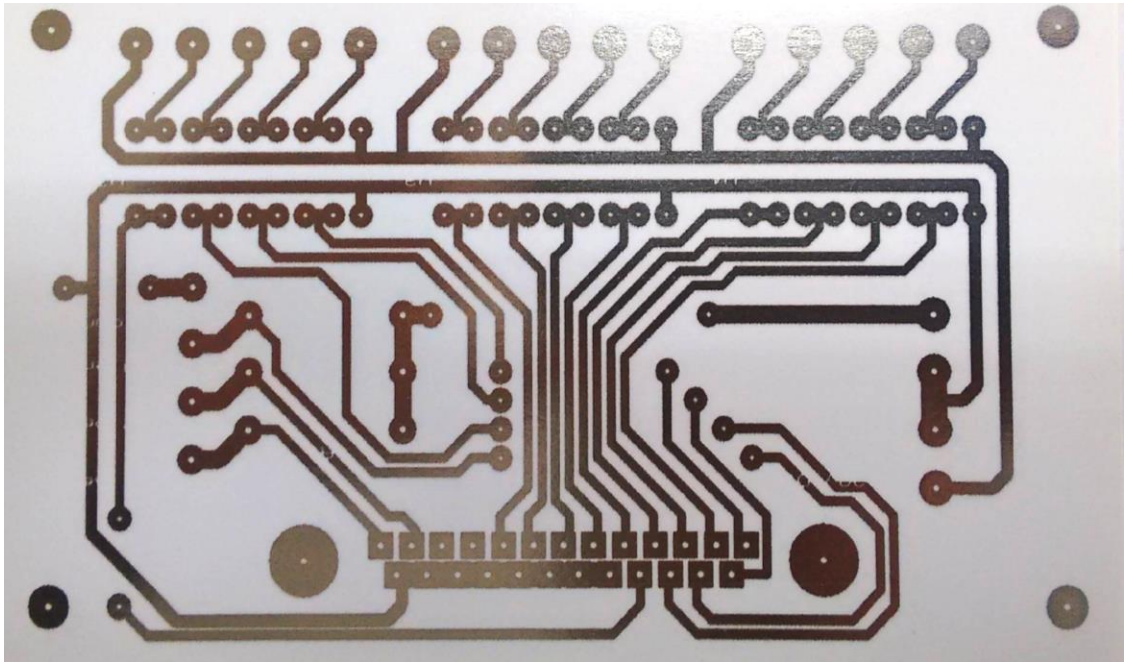

Рисунок 3.5 - Знімок прототипу стумопровідних доріжок електронного приладу надрукованого з використанням наночорнил на основі срібла

Слід відзначити, що збільшення кількості циклів друку, і, відповідно, товщини покриття, від 1 до 3 приводить до зменшення опору доріжок від 4 МОм до 300-400 Ом. Подальший відпал при 473 К протягом 20 хв дозволив покращити адгезію провідної плівки до поверхні гнучкої підкладки та зменшити опір матеріалу до 40 Ом.

З використанням розроблених наночорнил була також створена робоча версія найпростішого електронного приладу – мультівібратора. На рисунку 3.6. наведена функціональна електрична схема, електропровідні доріжки, які були використані для створення приладу та практична реалізація мультивібратора. Друк проводився на фотопапері з використанням 2D принтера п’єзоелектричного типу. Одночасно була розроблена приставка до 3D принтера яка дозволяє друкувати елементи електронних схем розробленими наночорнилами на будь яких поверхнях, які змочуються цими чорнилами. Зображення 3D принтера наведено на рисунку 3.6.

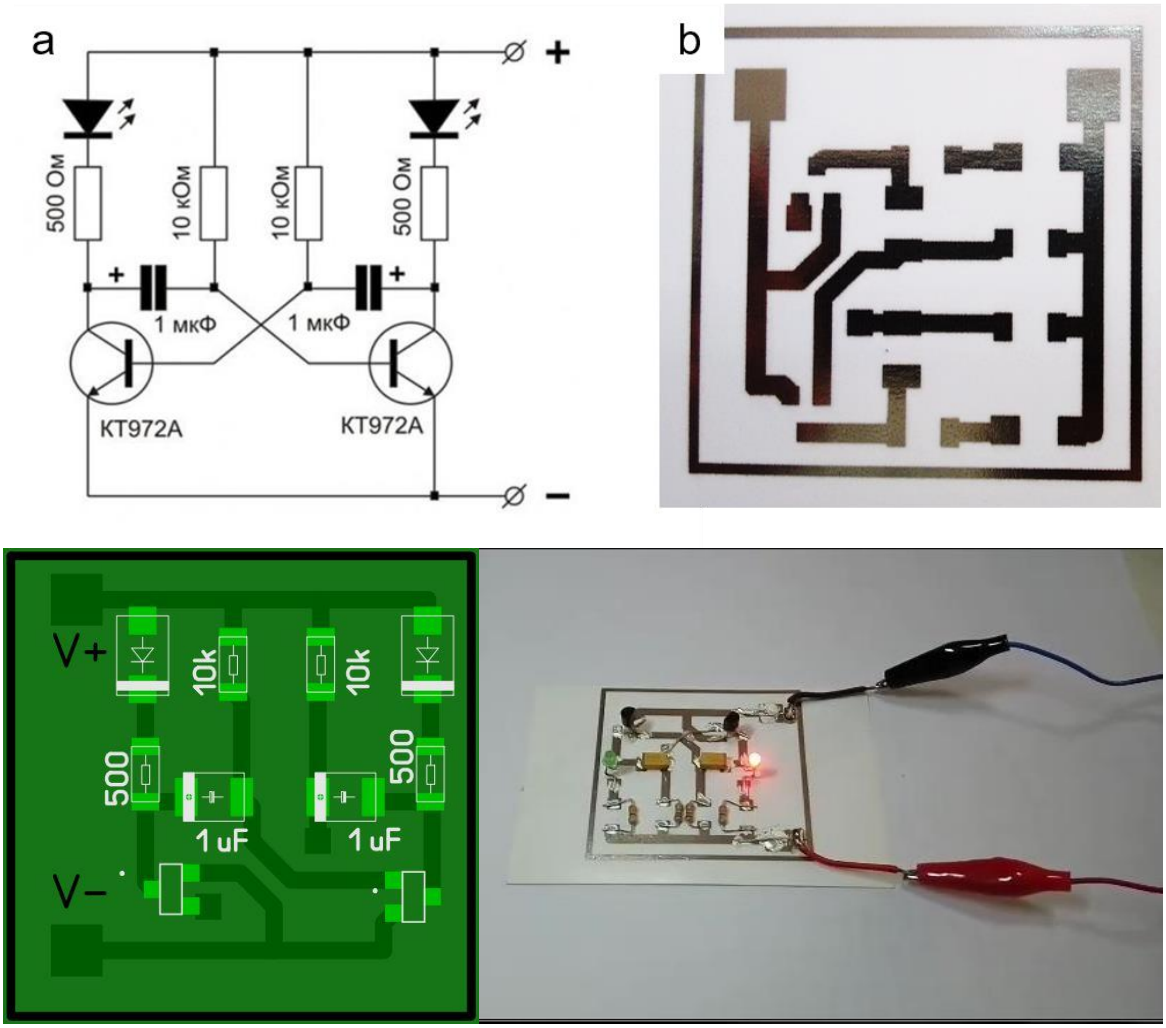

Рисунок 3.6 - Функціональна електрична схема (а), електропровідні доріжки, які були використані для створення приладу (б), розташування електронних елементів на розводці (в) та практична реалізація мультивібратора (г)

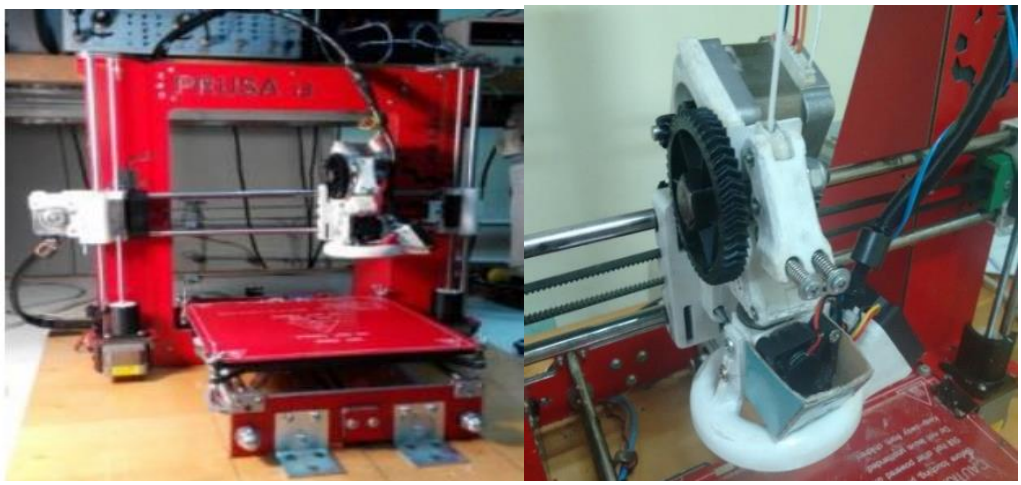

Рисунок 3.7 – 3D принтер для друку струмознімальних дорожок

3.2 Структурні субструктурні та оптичні характеристики плівок Cu_2ZnSnS_4 нанесених з використанням суспензії наночастинок

Однією з причин низького ККД СЕ на основі поглинальних шарів CZTS є вузька оласть гомогенності сполуки, що зумовлює появу великої кількості дефектів і вторинних фаз під час процесів росту плівок. Ефективною стратегією одержання тонких шарів цієї сполуки з контрольованою кристалічною структурою, мінімальним вмістом вторинних фаз і високим ступенем кристалічності є їх нанесення у три етапи: хімічний колоїдний синтез нанокристалів CZTS з наступним осадженням суспензії на підкладки шляхом застосування невакуумних методик, наприклад, спрей-піролізу, 2D чи 3D друку і нарешті післяростовий термічний відпал отриманих зразків [133-135]. Як результат, структурні властивості плівок CZTS, такі як фазовий склад, параметри гратки та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), які відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик фотоперетворювачів, в основному залежать від умов отримання і післяростової обробки тогких шарів.

Першим найважливішим завданням для формування плівок CZTS з запрограмованими властивостями є розробка чорнил, що складаються з НЧ, які мають малий розбіг за розмірами та монокристалічний склад. Це може бути досягнуто шляхом точного контролю кінетичних і термодинамічних умов синтезу і росту НЧ [136]. Серед важливих питань при цьому є вибір органічних лігандів, які відіграють ключову роль у визначенні структурних характеристик НЧ. Доведено, що олеїламін (OLA) може слугувати як стабілізатором, так і розчинником у процесі росту НЧ з CZTS з передбачуваними структурними властивостями [136]. Крім того, частинки, обмежені за допомогою OLA, за рахунок гідрофобності амінів, що мають довгі вуглецеві ланцюги, можуть бути диспергувані в неполярних розчинниках, таких як гексан, щоб утворити у подальшому колоїдні стабільні наночорнила.

Для того щоб отримати плівки CZTS з використанням наночорнил, існує декілька широко відомих методів, таких як спін-коатінг, краплинне лиття, спрей-піроліз, 2D друк, тощо [137-139]. Метод спрей-піролізу - це недорогий, не вакуумний і універсальний метод осадження плівок CZTS на підкладки великої площі з різних матеріалів, включаючи гнучкі [140].

На жаль, плівки нанесені спрей-піролізом наночорнил, складаються з дрібних зерен і містять ізолюючі молекули OLA 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 СЕ. Для індукування росту зерна та видалення органічних домішок з плівок CZTS, а також для поліпшення їх кристалічної якості і, при необхідності, для введення додаткових легуючих домішок в кристалічну гратку матеріала, широко застосовують термічні відпали. Як правило, обробка відпалом плівок CZTS здійснюється в різних атмосферах (Ar, N_2, H_2S і т.ін.), це запобігає їх контакту з повітрям або вологою. Навпаки, як показано в [141], окислення може бути використане як ефективний засіб видалення вторинних фаз з поверхні плівок CZTS.

Саме тому нами досліджувалися структурні характеристики, такі як фазовий склад, константи гратки (a, c, $c/2a$), обєм елементарної комірки (V_{unit}) та розміри ОКР (L), плівок CZTS, нанесених методом розпилення наночорнил на неорієнтувальні підкладки і відпалених при різних температурах (T_a = 523-723 K) і тривалості (t_a = 2-10 хв) в атмосфері навколишнього середовища.

На рисунку 3.8 наведено ТЕМ зображення синтезованих НЧ CZTS з квазісферичною формою і середнім діаметром 16 нм. Як видно, з рисунку нанокристаліти не агрегуються через наявність на їх поверхні молекул OLA, що робить їх придатними для формування чорнил.

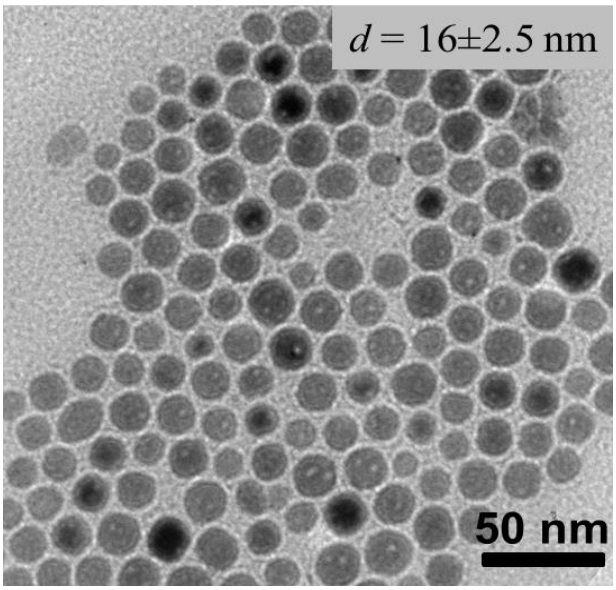

Рисунок 3.8 - ТЕМ зображення синтезованих НЧ CZTS

Синтезовані наночорнила розпилювалися методом спрей-піродіза в результаті формувалися плівки. Електронно-мікроскопічний метод показав, що одержані шари CZTS мали товщину 1,4 ± 0,3 мкм, що є оптимальним значенням для поглинання приблизно 99% сонячного випромінення. Це робить їх придатними для використання у фотовольтаїці.

На рис. 3.9 представлені дифрактограми як від синтезованих НЧ так і від плівок, нанесених при різних умовах обробки. На дифрактограмах від синтезованих НЧ спостерігалося п'ять основних піків, які були віднесені нами до відбивань від кристалографічних площин (112), (220), (312) тетрагональної фази CZTS і площин (110), (211) гексагональної фази SnO_2. Збільшення t_a до 3 хв при постійній температурі T_a = 723 K привело до зменшення вмісту фази SnO_2 у зразку, про що свідчить зниження інтенсивності споріднених піків на рисунку. Подальше збільшення t_a до (5-10) хв викликало появу небажаної кубічної фази Cu_2S і відповідно відбивань від кристалографічних площин (111), (200).

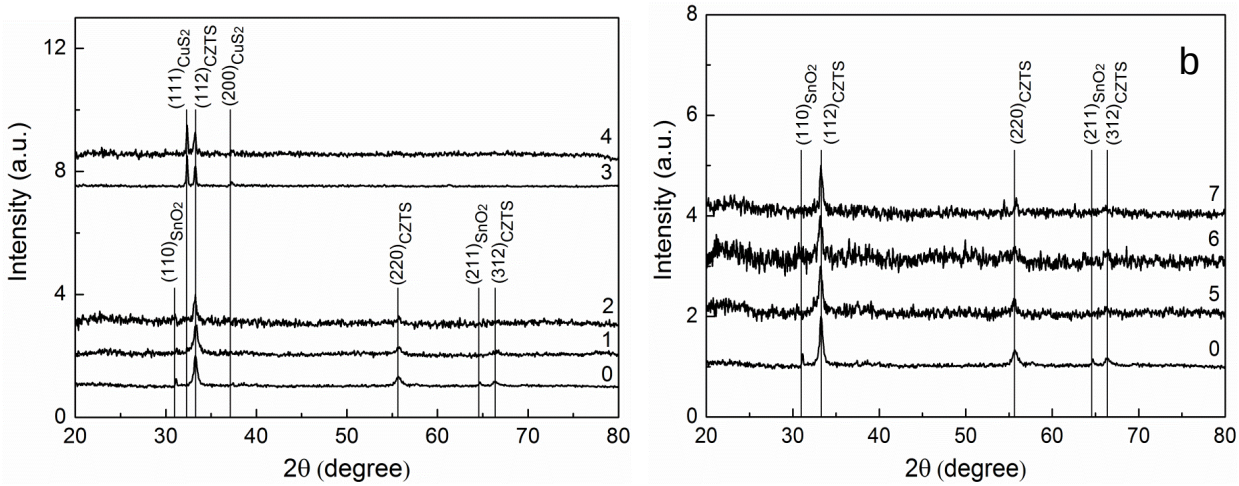

Рисунок 3.9 - Дифрактограми від НЧ (а) та плівок CZTS (б), осаджених при T_s = 523 K, T_a = 723 K, та різних T_a, хв: 2 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4) (а), T_s = 523 K, t_a = 3 хв і різні T_a, K: 523 (5), 573 (6), 623 (7) (б). Вертикальні лінії відповідають положенням піків CZTS (JCPDS, № 00-026-0575), SnO_2 (JCPDS, № 00-041-1445), Cu_2S (JCPDS, № 00-033-0492).

Оскільки плівки CZTS з найменшим вмістом вторинних фаз SnO_2 і Cu_2S були одержані при оптимальному часі відпалу (t_a = 3 хв), досліджено вплив T_a на утворення різних фаз у плівках CZTS. Як видно з рис. 3.9 б, зменшення T_a не викликало зародження будь-яких вторинних фаз. Слід зазначити, що обробку плівок відпалами при T_a > 723 K ми не проводили через ймовірність випаровування Sn і S з кристалічної гратки CZTS. Наявність фази SnO_2 можна пояснити тим, що відпал плівок CZTS у навколишньому повітрі викликає головним чином окислення олова [142]. Виникнення фази Cu_2S при тривалому часі відпалу (t_a = 5-10 хв) при T_a = 723 K можна пояснити ймовірністю втрати Sn-S у плівках.

Параметри гратки елементарної комірки матеріалу надзвичайно чутливі до зміни його складу, присутності домішок, окислення, таким чином, визначення a, c, $c/2a$ дозволяє досліджувати відповідні процеси. На рис. 3.10 наведено залежності параметрів гратки матеріалу тонких плівок CZTS від умов росту.

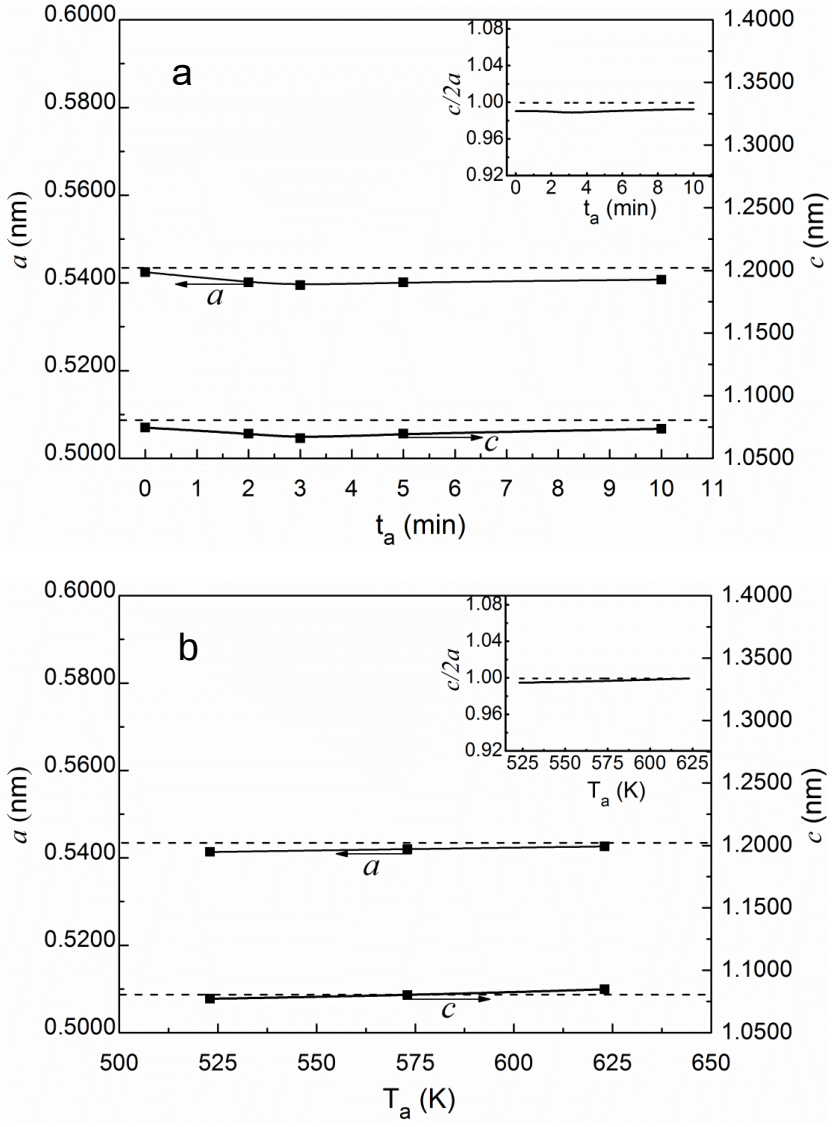

Рисунок 3.10 - Залежність параметрів гратки *a, c* та їх відношення c / 2a від часу відпалу t_a (a) та температури T_a (b)

Як видно з рисунка, при t_a = 3 хв і T_a = 623 К, розраховані значення a і c, в / 2a наближалися до довідникових даних, що вказує на те, що плівки CZTS мають хорошу кристалічну якість і стехіометричний хімічний склад. Встановлено, що розраховані параметри гратки та обєм елементарної комірки матеріалу знаходилися в інтервалі (a = 0,54250-0,54267 нм, c = 1,07462-1,08478 нм, c / 2a = 0,99043-0,99948, V_{unit} = 0,316-0,319 нм^3), ці значення добре корелюють з довідниковими даними (a = 0,5427 нм, c = 1,0848 нм, c / 2a = 0,9994, V_{unit} = 0,320 нм^3 [JCPDS, № 00-026-0575]).

Результати розрахунку середніх розмірів ОКР плівок CZTS в напрямі перпендикулярному кристалографічній площині (112), наведені на рис. 3.11 як функція часу t_a і температури T_a.

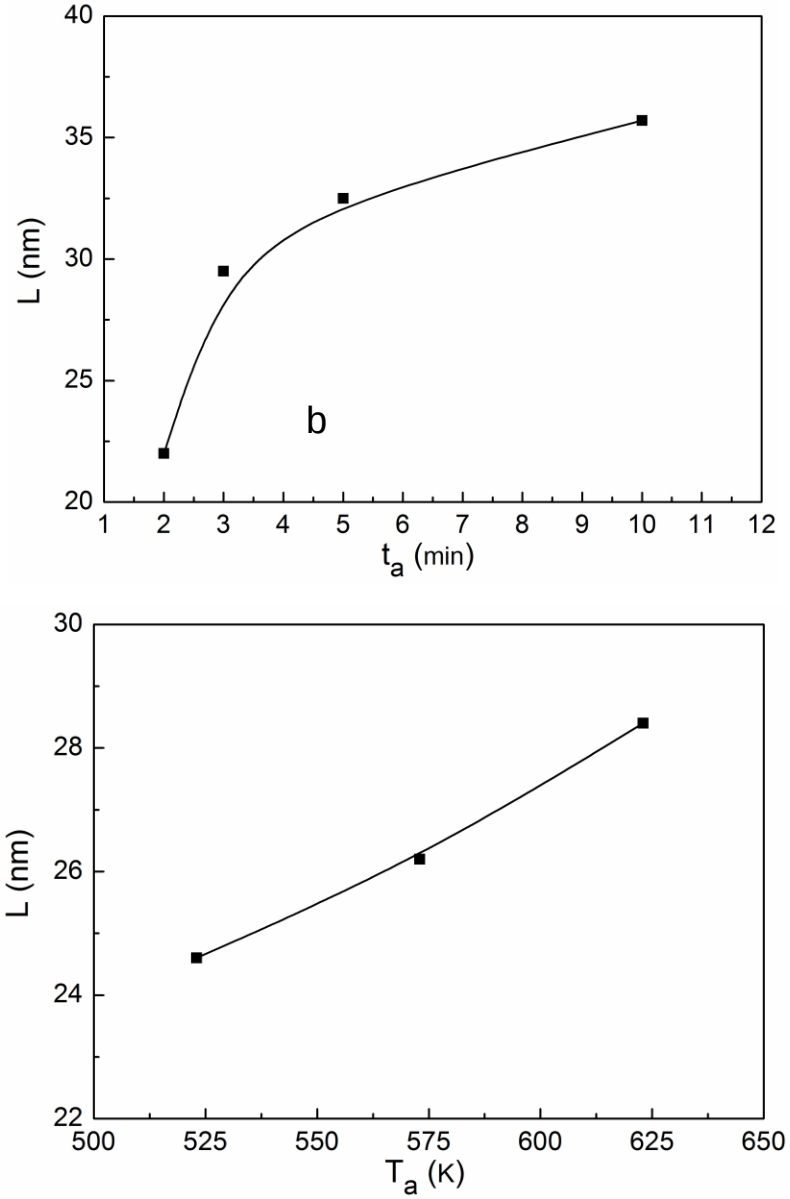

Рисунок 3.11 - Залежність розмірів ОКР (L) плівок CZTS від часу відпалу t_a (a) і температури T_a (b)

Встановлено, що середній розмір ОКР збільшувався від L = 22 нм до L=36 нм при збільшенні t_a і від L = 25 нм до L = 29 нм при збільшенні T_a. Зростання розмірів ОКР пов'язане як із збільшенням розмірів кристалічних областей так і з поліпшенням кристалічної якісті плівок [143]

4 МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO ЛЕГОВАНИХ Mg, СИНТЕЗОВАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

4.1 Хімічний склад, морфологія та структура нанокристалів ZnO:Mg

В останні роки вивченню властивостей НЧ ZnO приділяється значна увага завдяки їх здатності показати нові оптичні, електричні, хімічні та механічні властивості в порівнянні з об'ємною формою [144-145].

Завдяки чудовим оптико-електронним властивостям, нетоксичності, розповсюдженості у природі, відносно низькій вартості, нанокристали ZnO вже знайшли використання для створення сонячних батарей [146-148], світлодіодів [149], в термоелектриці [150], фотокаталізі [151], датчиках [152] та при біозастосуванні [153-154]. В більшості випадків НЧ синтезують хімічними методами, оскільки вони є дешевшими, швидшими та більш продуктивними порівняно з фізичними методами, що дозволяє їх індустріальне використання. Літературний огляд показав, що нелеговані нанокристали ZnO можна одержати різними методами, що включають поліольний процес [147, 152, 155-156], реакцію співосадження [157], колоїдний синтез [158-159], сольвотермічні [160] та гідротермічні підходи [161], золь-гель метод [162] та електрохімічний синтез [163].

Добре відомо, що легування різними домішковими атомами, зокрема ізовалентними, є ефективним методом зміни функціональних властивостей НЧ ZnO [164-165]. Вибір атомів для легування звичайно проводиться за простими правилами:

- іонний радіус атомів двох матеріалів має мати подібні значення;

- межа термодинамічної розчинності повинна бути максимально високою, щоб забезпечувати високий вміст атомів домішки в матеріалі, що легується.

Серед великої кількості інших атомів для легування, магній (Mg) з електронною конфігурацією $[Ne]3s^2$ є перспективним кандидатом для заміщення атомів Zn з метою зміни структурних і оптичних властивостей ZnO (наприклад, ширина забороненої зони MgO становить E_g = 7,70 еВ [166]). Магній добре відомий як нетоксичний та розповсюджений у природі елемент. Більше того, введення іонів Mg не повинно приводити до великих спотворень кристалічної гратки оксиду цинку, за рахунок близкості до іонного радіусу Zn (r_{Mg2+} = 0,057 нм, r_{Zn2+} = 0,060 нм) [167].

В наслідок викладеного вище, існує цілий ряд робіт, присвячених легуванню нанокристалів ZnO іонами Mg. Для заміщення атомів цинку в вихідній гратці може бути використаний широким спектр методів включаючи поліольний процес [168-169], колоїдний синтез [170], реакцію співосадження [171-172], золь-гель метод [173-175] тощо. Серед інших технологій поліольний процес є одним з найбільш ефективних підходів для синтезу нанокристалів ZnO, оскільки цей метод є простим, економічним, масштабованим, невакуумним і високопродуктивним.

Проте, наскільки нам відомо, існує лише дві роботи, присвячені вивченню нанокристалів ZnO, легованих іонами Mg, які синтезувалися з використанням поліольного процесу [168-169]. Саме тому у цьому розділі викладені результати вивчення морфологічних, структурних, оптичних властивостях та хімічному складі НЧ ZnO легованих Mg, отриманих поліольним синтезом. Нами визначений оптимальний рівень легування для синтезу нанокристалів ZnO:Mg з високоякісною структурою та контрольованою шириною забороненої зони матеріала.

На рис. 4.1 наведені дифрактограми від нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO, а також еталонні данні для гексагональної фази чистого ZnO (вертикальні лінії коричневого кольору, що відповідають карті JCPDS №01-079-2205). За концентрації Mg в розчині до 1,0 ат.% в НЧ спостерігається лише гексагональна фаза ZnO, це свідчить про те, що у зразках не

утворюються інші вторинні фази. Однак подальше збільшення концентрації Mg від 5,0 ат.% до 20,0 ат.% призводить до появи на дифрактограммах

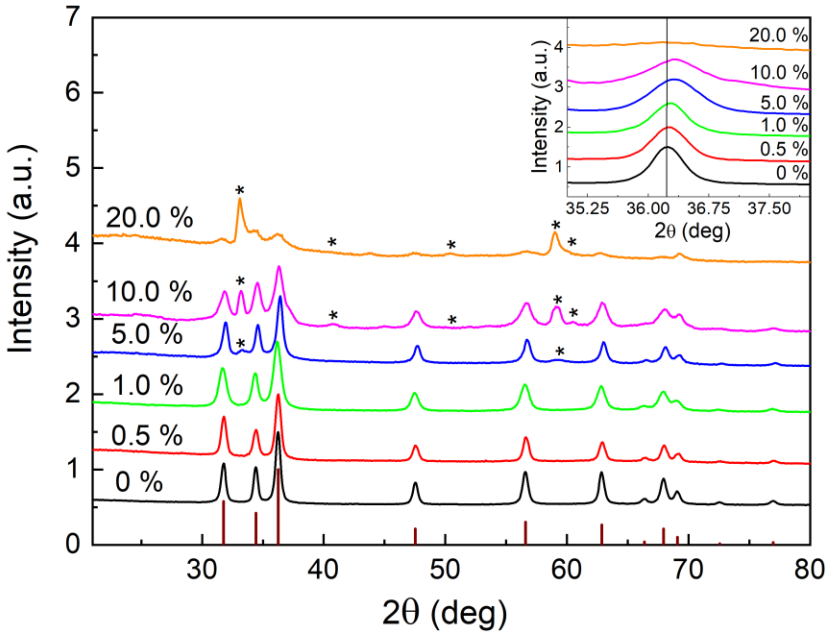

Рисунок 4.1 - Дифрактограми від нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO. Вертикальні лінії відповідають положеням відбивань від гексагональної фази ZnO згідно картці JCPDS № 01-079-2205. Зірочками відмічені піки фази $Mg(OH)_2$. На вставці детально наведено пік (101) фази ZnO при значеннях кута 2θ~36,2°

відбивань при 32,8°, 40,7°, 43,8°, 50,5°, 58,7°, 60,4°, що відповідають гексагональній фазі $Mg(OH)_2$ (позначені зірочками, карта JCPDS № 00-007-0239). При збільшені концентрації магнію інтенсивності трьох основних піків фази ZnO (100), (002), (101) зменшується, а півширина піків збільшується, що вказує як на погіршення якості структури, так і на зменшення розміру нанокристалів ZnO. Таку поведінку росту нанокристалів можна пояснити тим, що атоми Mg можуть розташовуватися на поверхні НЧ ZnO, внаслідок чого зменшується швидкість дифузії Mg в їх середину, що і запобігає росту нанокристалів.

Одночасно, інтенсивність піків (100) при 32,8° та (110) при 58,7° фази $Mg(OH)_2$ зростає, що свідчить про збільшення її вмісту в синтезованих наноматеріалах. Для визначення впливу легування Mg на структурні

характеристики нанокристалів ZnO ми визначали розмір їх ОКР (*L*), параметри (*a*, *c*, *c/a*) та об'єм гратки (V_{unit}) фази ZnO. Результати розрахунків представлені в таблиці 4.1. Встановлено, що якість нанокристалів знижується при збільшенні концентрації Mg.

Таблиця 4.1 - Структурні параметри нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO. Для розрахунків вибрано найбільш інтенсивний пік (101) фази ZnO

Конц. домішки, ат.%	$2\theta_{(101)}$, град.	$(I^{лег})/I^{нел})_{(101)}$, %	*FWHM*, град.	$L_{(101)}$, нм	*a*, нм	*c*, нм	*c/a*	V_{unit}, $x10^{-3}$ $нм^3$
0	36,23	100	0,65	19,1	0,31438	0,50367	1,6021	43,11
0,5	36,26	89	0,71	17,7	0,31463	0,50407	1,6021	43,21
1,0	36,29	88	0,72	17,5	0,31488	0,50448	1,6021	43,32
5,0	36,32	87	0,87	14,4	0,31513	0,50488	1,6021	43,42
10,0	36,33	75	1,04	12,0	0,31521	0,50501	1,6021	43,46
20,0	36,36	25	1,48	8,5	0,31547	0,50542	1,6021	43,56
JCPDS картка №01-079-2205	36,25	-	-	-	0,32501	0,52071	1,6021	47,63

Розрахунок розміру ОКР зразків за допомогою відомих рівнянь Шеррера [176] показує, що збільшення кількості Mg призводить до зменшення *L* від ~ 19,1 нм до ~ 8,5 нм та невеликого збільшення V_{unit} від 43,1 нм до 43,5 нм. Крім цього матеріал легованих Mg нанокристалів ZnO характеризувався меншими параметрами кристалічної гратки *a* та *c* у порівнянні зі значеннями відомими для масивного матеріалу ZnO. Про це свідчить невеликий зсув піку (101) у бік більших кутів на дифрактограмах, наведених на вставці на рис. 4.1. Розширення гратки може бути пояснено як заміщенням Zn^{2+} (0,060 нм) в

вузлах дещо меншими катіонами Mg^{2+} (0,057 нм) так і вбудовуванням їх у міжвузля матеріалу [167]. Крім того, існує зворотне співвідношення між розміром та параметрами гратки напівпровідникових нанокристалів, що було показано Шрейбером та співавторами [177]. Поява невеликої кількості вторинної фази у НЧ при 5,0 ат.%, очевидно, вказує на досягнення межі термодинамічної розчинності Mg в нанокристалах ZnO, що також підтверджується фазовою діаграмою подвійної системи MgO-ZnO [178].

TEM та SEM зображення синтезованих нанокристалів ZnO представлені на рисунках 4.2 та 4.3. Обидва методи дозволяють побачити частинки зі сферичною формою та діаметром (15 ± 3) нм у випадку нелегованих зразків. Легування Mg призводить до зменшення розміру нанокристалів (до 10 ± 3 нм при 20,0 ат.%), що підтверджується методом рентгенівського аналізу (рис.4.1, таблиця 4.1). З порівняння цих результатів випливає що кристаліти матерівалу складаються з однієї ОКР.

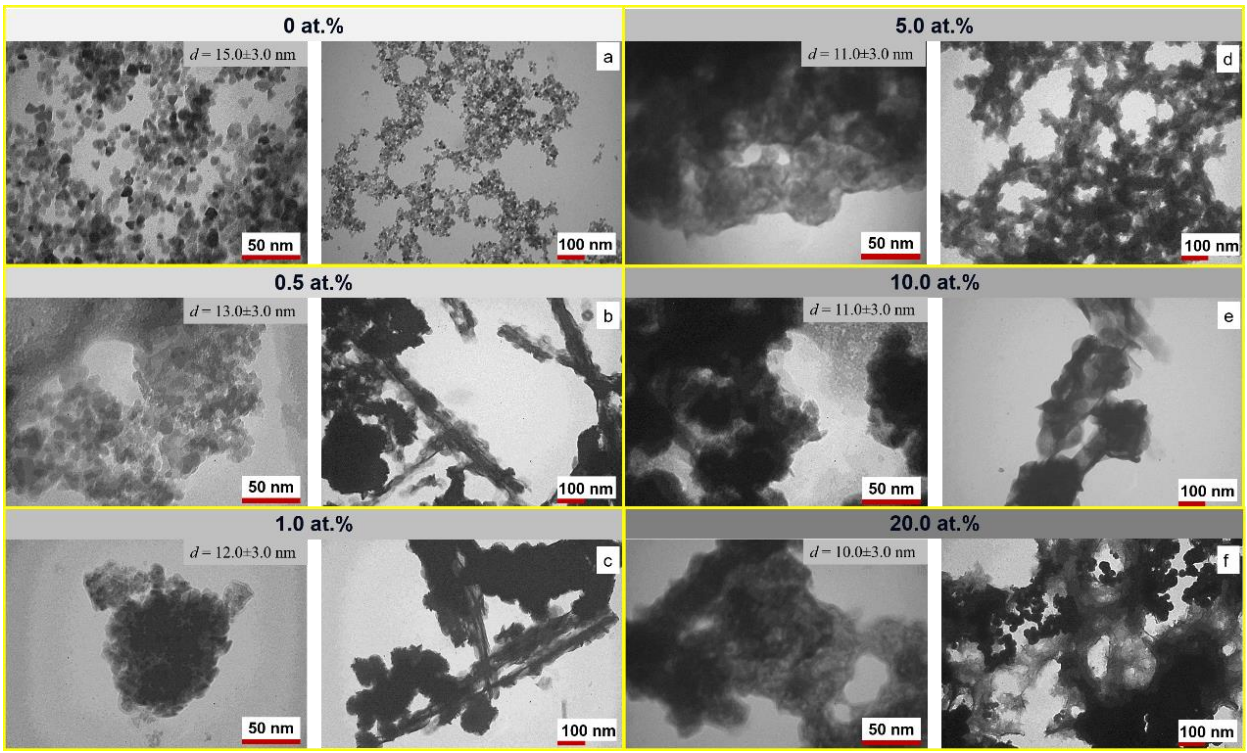

Рисунок 4.2 - TEM зображення (a) нелегованих та (b-f) легованих нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: (b) 0,5 ат.%, (c) 1,0 ат.%, (d) 5,0 ат.%, (e) 10,0 ат.%, (f) 20,0 ат.%.

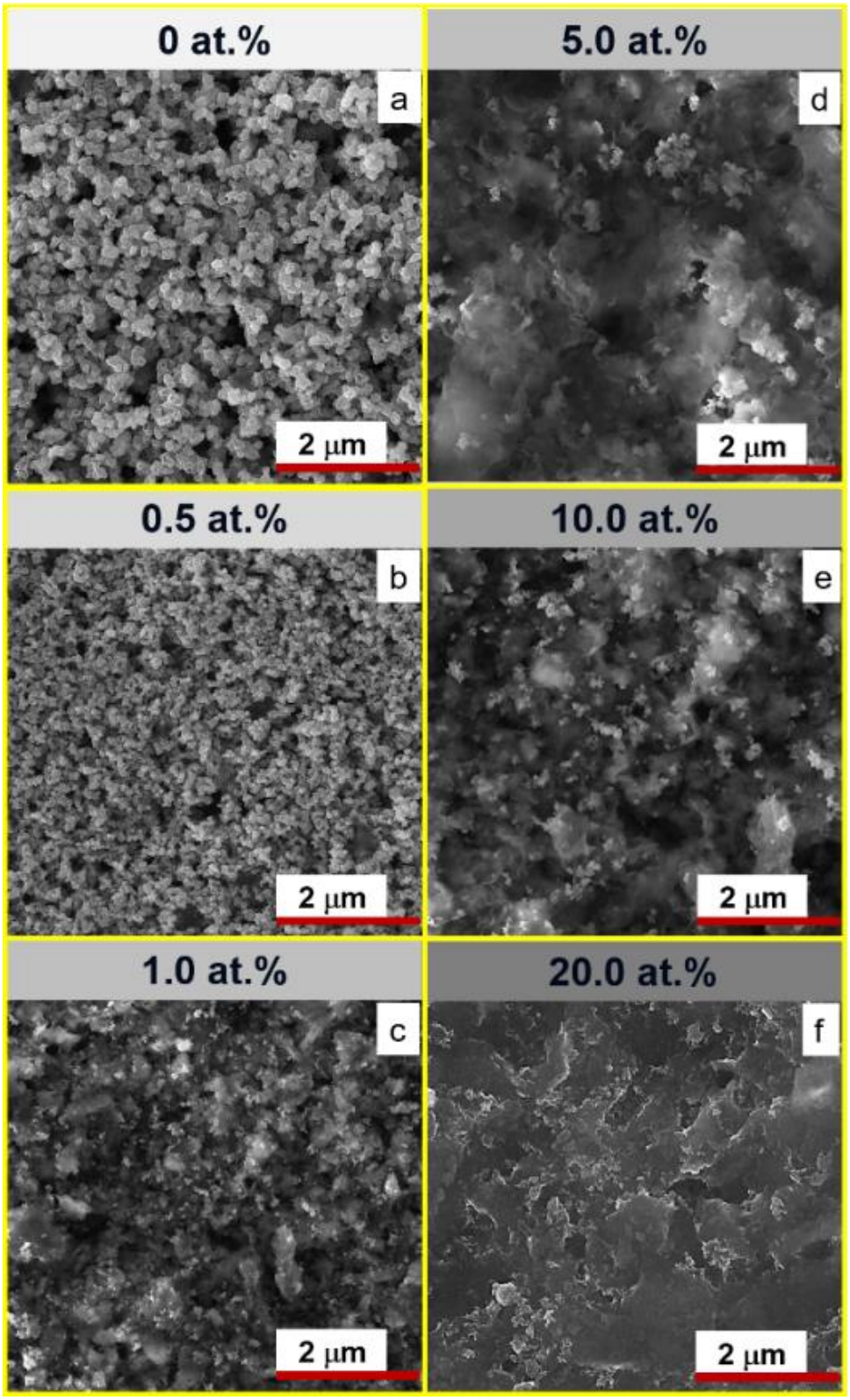

Рисунок 4.3 - SEM - зображення (a) нелегованих та (b-f) легованих нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: (b) 0,5 ат.%, (c) 1,0 ат.%, (d) 5,0 ат.%, (e) 10,0 ат.%, (f) 20,0 ат.%.

При легуванні оксиду цинку 0,5 ат.% Mg нанокристали починають втрачати сферичну форму, утворюючи стержнеподібну та аморфну сітку шириною 70-100 нм, що також підтверджує результати XRD аналізу, про те що легованя Mg погіршує кристалічну якість нанокристалів ZnO.

Квазісферичні нанооб'єкти діаметром 40-50 нм виявляються при 20,0 ат.%, можливо це повязано з утворенням вторинної фази $Mg(OH)_2$, як свідчать результати рентгенівських та раманівських вимірювань.

Варто зазначити, що на основі XRD, TEM, SEM досліджень ми чітко можемо стверджувати, що синтезовані нанокристали ZnO не знаходяться в режимі квантового утримання (екситонічний радіус Бора для ZnO становить ~ 3,5 нм [179]), що ізолює процес легування від впливу ефекту квантової ями.

Результати аналізу складу НЧ методом ЕДС, отримані як для нелегованих, так і для легованих Mg нанокристалів ZnO, вказують на успішне включення іонів Mg в кристалічну гратку оксиду, як це видно з таблиці 4.2 та рис. 4.4. Елементний розподіл елементів Zn, O, Mg (на прикладі зразка з 1 ат.% Mg) свідчить, що синтезовані нанокристали складаються з елементів Zn і O з випадковим розподілом Mg за обємом НЧі з незначними слідами залишкового Cl (до 0,3 ат.%), що зявляється від вихідної солі дихлориду магнію під час поліольного процесу. Як видно з табл. 4.2, нелеговані зразки мають високий ступінь стехіометрії ($\gamma_{Zn/O}$ = 0,97). Збільшення концентрації домішки Mg у прекурсорі приводить до збільшення рівня включення магнію в гратку оксиду цинку, що досягає межі розчинності 4 ат. % при номінальному введеному обсязі 20 ат.%. Також, легування викликає погіршення стехіометрії синтезованих нанокристалів з γ=0,97 (для нелегованого зразка) до γ=0,51 (для зразків легованих 20 ат.% Mg). Це може бути спричинено появою вищих видів дефектів, пов'язаних з киснем, на поверхні нанокристалів, а також утворенням вторинних фаз, що містять кисень, як показали вимірювання методами XRD, TEM, SEM.

Таблиця 4.2 - Аналіз хімічного складу нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат.%	C_{Zn}, ат.%	C_O, ат.%	C_{Mg}, ат.%	C_{Cl}, ат.%	$\gamma_{Zn/O}$ для нелег. $\gamma_{(Zn+Mg)/O}$ для легованих
0	49,1	50,6	0,0	0,3	0,97
0,5	46,2	53,0	0,5	0,3	0,88
1,0	42,3	56,7	0,8	0,2	0,76
5,0	41,3	57,1	1,4	0,2	0,75
10,0	39,9	58,1	1,7	0,3	0,72
20,0	30,1	66,0	3,6	0,3	0,51

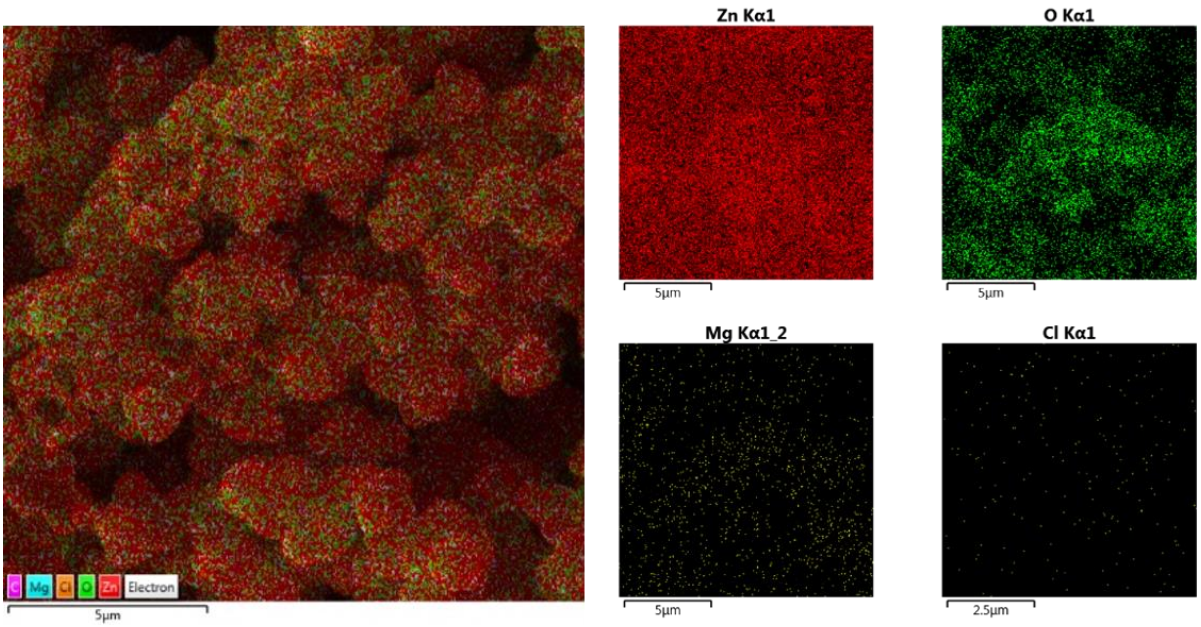

Рисунок 4.4 - Зображення розподілу елементів Zn, O, Mg, Cl у наноструктурах ZnO, з рівнем легування Mg 1,0 ат.%, отримане методом ЕДС

4.2 Раманівська та оптична спектроскопія нанокристалів ZnO:Mg

Раманівська спектроскопія є ефективним неруйнівним методом оцінки якості кристалів наноматеріалів та виявлення включень домішок, появи дефектів та розупорядкувань кристалічної гратки.

Гексагональна структура ZnO належить до просторової групи C_{6v}^4, що складається з двох атомів на комірку. Оптичні фонони в елементарній комірці ZnO можна описати за допомогою рівняння $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ [180]. Моди A_1 та E_1 – активні до раманівського та інфрачервоного випромінювання полярних фононів, що показують появу режимів TO та LO. Режим E_2 - це неполярний та раман активний режим, що дає дві частоти: $E_2^{(high)}$, яка приписується аніонам кисню та $E_2^{(low)}$ - катіонам цинку. Крім того, режим B_1 є раман неактивним [180].

На рисунку 4.5 наведені спектри раманівського випромінювання нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO у діапазоні частот від 50 $см^{-1}$ до 800 $см^{-1}$. Для синтезованих нанокристалів раманівські піки при частотах 89, 323, 370 і 432 $см^{-1}$ відповідають модам $E_2^{(low)}$, $E_2^{(high)}$ - $E_2^{(low)}$, $A_1(TO)$, $E_2^{(high)}$ кристалічної структури гексагонального ZnO, відповідно. Найбільший пік 432 $см^{-1}$ ($E_2^{(high)}$), що характеризує гексагональну структуру кристалів ZnO, присутній на спектрах всіх синтезованих нанокристалах. Вставка на рис.4.5 показує, що пік $E_2^{(high)}$ з малою інтенсивністю лише незначно зміщується до більш високих частот зі збільшенням вмісту Mg в матеріалі, що вказує на майже сталий коливальний режим атомів кисню [181]. З іншого боку, таке невелике зміщення може сигналізувати про напруження, що виникають внаслідок утворення домішкових дефектів, які порушують гратку матеріала [182]. При збільшенні рівня легування Mg до 5 ат.%, з'являється додатковий пік на частоті 392 $см^{-1}$, який може бути віднесено до моди $E_u(TO)$ гідроксиду магнія $Mg(OH)_2$ [183-184]. Слід також зазначити, що інтенсивність найбільшого піку моди $E_2^{(high)}$, при збільшені концентрації Mg зменшується і

півширина піку збільшується, що свідчить про погіршення якості кристалічної структури

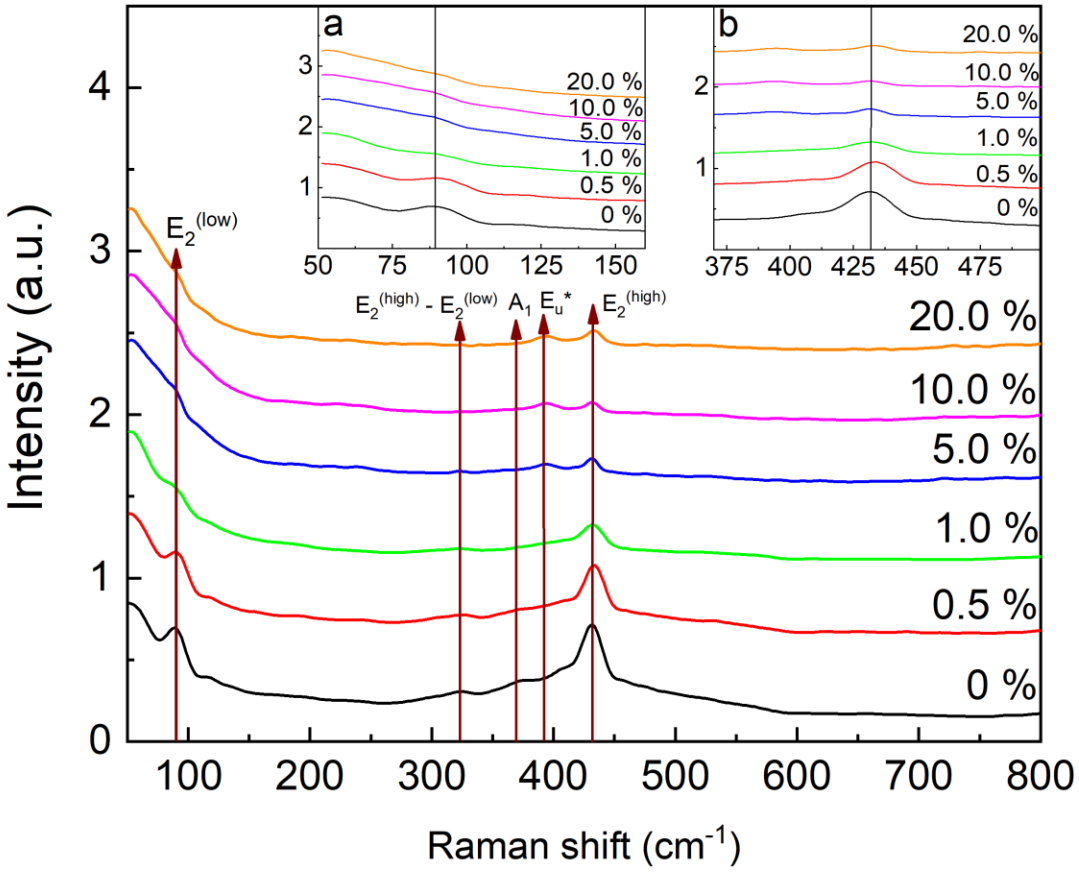

Рисунок 4.5 – Раманівські спектри від нелегованих та легованих нанокристалів ZnO. На вставках (а) та (б) детально показано поведінка мод $E_2^{(low)}$ та $E_2^{(high)}$ фази ZnO, відповідно. Зірочка відповідає режиму $E_u(TO)$ фази $Mg(OH)_2$.

нанокристалів ZnO, ймовірно, за рахунок утворення нових дефектів у гратці ZnO. Більш того, червоний зсув моди $E_2^{(low)}$ від 89 см$^{-1}$ до 91 см$^{-1}$, як показано на вставці b рисунку 4.5, свідчить про успішне включення атомів Mg у гратку ZnO шляхом заміщення позицій Zn. Це можна пояснити або різницею маси між атомами Mg (24.3 а.о.м.) і Zn (65.4 а.о.м.) або збільшеною константою коливань атома [185]. Ідентифікація мод та структурні параметри, отримані з раманівських спектрів синтезованих нанокристалів, представлені в таблиці 4.3. Слід зазначити, ці результати добре узгоджуються з результатами аналізу зразків методвми XRD, TEM, SEM, EDS.

Таблиця 4.3 - Ідентифікація раманівських мод та відношення інтенсивностей мод нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат.%	Раманівський зсув, $см^{-1}$	Режим	Посилання	$(I^{лег})/I^{нелег})$ $(E_2^{(high)})$, %	FWHM $(E_2^{(high)})$, $см^{-1}$
0	89	$E_2^{(low)}$	[156]	100	20.1
	323	$E_2^{(high)}$ - $E_2^{(low)}$	[152, 186]		
	370	$A_1(TO)$	[156, 186]		
	432	$E_2^{(high)}$	[152, 156, 186-187]		
0.5	90	$E_2^{(low)}$	[156]	74.8	24.4
	325	$E_2^{(high)}$ - $E_2^{(low)}$	[152, 186]		
	434	$E_2^{(high)}$	[152, 156, 186-187]		
1.0	89	$E_2^{(low)}$	[156]	34.5	25.2
	325	$E_2^{(high)}$ - $E_2^{(low)}$	[152, 186]		
	434	$E_2^{(high)}$	[152, 156, 186-187]		
5.0	90	$E_2^{(low)}$	[156]	20.2	13.6
	393	$E_u(TO)$-$Mg(OH)_2$	[183, 184]		
	434	$E_2^{(high)}$	[152, 156, 186-187]		
10.0	91	$E_2^{(low)}$	[156]	14.3	14.4
	393	$E_u(TO)$-$Mg(OH)_2$	[183, 184]		
	434	$E_2^{(high)}$	[156, 186-187]		
20.0	92	$E_2^{(low)}$	[156]	14.2	15.6
	393	$E_u(TO)$-$Mg(OH)_2$	[183, 184]		
	434	$E_2^{(high)}$	[156, 186-187]		

На рис. 4. 6 представлені спектри пропускання та поглинання зразків, зняті в УФ і видимому діапазоні довжин хвиль (λ = (320-800) нм) та залежність $(\alpha h\nu)^2$-$(h\nu)$, для визначення оптичної ширини забороненої зони нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO. Встановлено, що легування Mg приводить до зміщення краю поглинання матеріалу в напрямі більшиих енергій. Ми виключаємо можливу зміну ширини забороненої зони за рахунок квантових ефектів, оскільки як вказувалися отримані нанокристали є більшими порівняно з радіусом Бору ZnO [179].

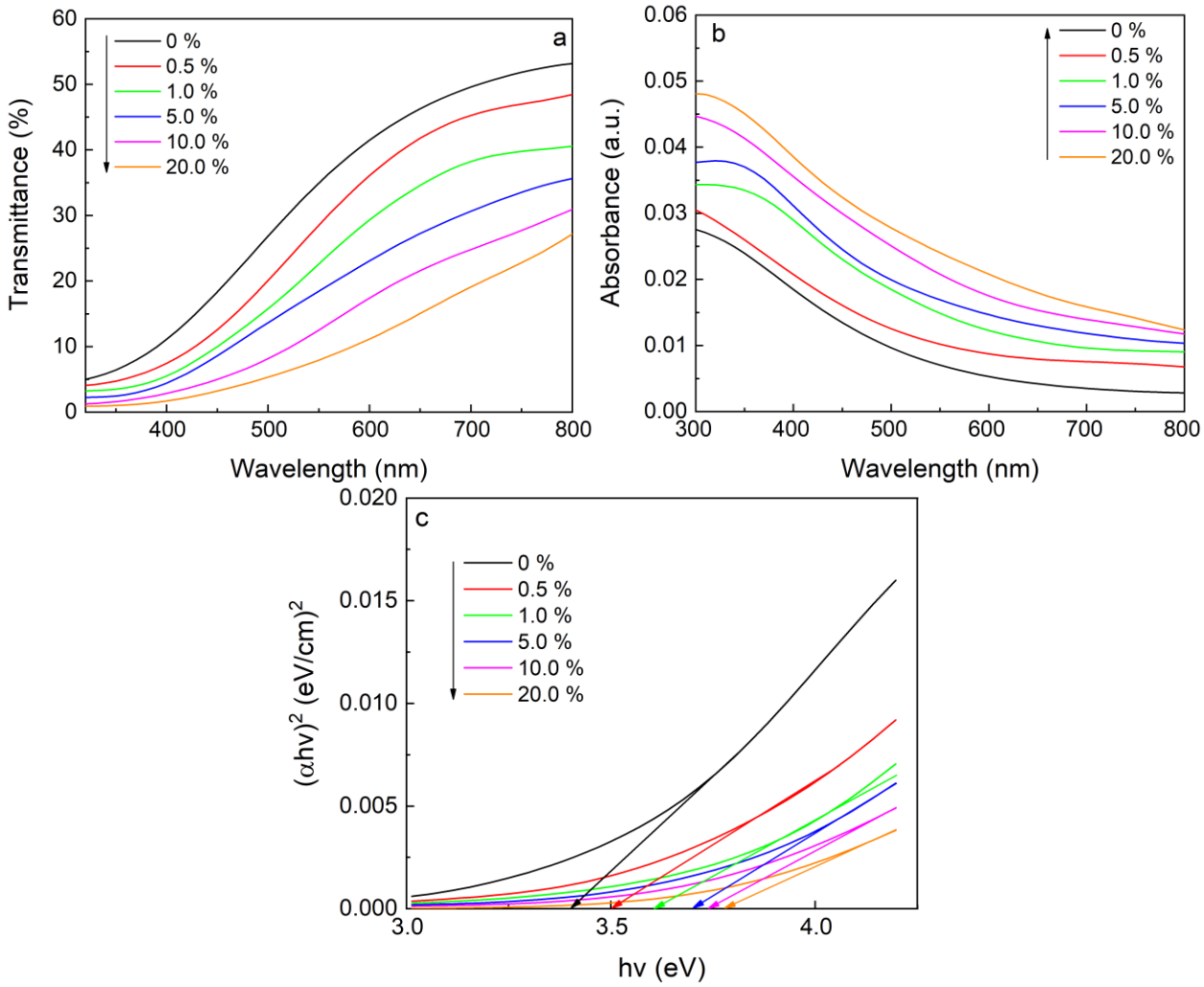

Рисунок 4.6 - Спектри (а) пропускання, (б) поглинання нелегованих і легованих Mg нанокристалів ZnO та залежність $(\alpha h\nu)^2$-$(h\nu)$, що використана для визначення E_g матеріалу

Отримані зсуви піків можна пояснити утворенням твердих розчинів в матеріалі та ефектом Бурштейна-Мосса (Burstein-Moss), що відповідає рівнянню [188-189]:

$$E_g = E_g^{\,0} + E_g^{\,BM},\ E_g^{\,BM} = h^2 N^{2/3} / 8 m_e^* \pi^{2/3}, \qquad (4.1)$$

де h стала Планка, N концентрація носіїв та m_e ефективна маса електронів в зоні провідності.

Виявлено, що E_g зразків лежить в діапазоні від 3,40 еВ (при 0 ат.%) до (3,79 еВ при 20 ат.%). Результати розрахунків оптичних характеристик представлені на рис. 4.6 с та в табл. 4.4. Розупорядкування кристалічної

Таблиця 4.4 - Оптична ширина забороненої зони нелегованих та Mg-легованих нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат.%	E_g, еВ
0	3,40
0,5	3,50
1,0	3,62
5,0	3,71
10,0	3,74
20,0	3,79
Масивний ZnO	3,37 [190]

гратки, викликане легуванням матеріала, утворення твердих розчинів та надлишок кисню, як додаткове джерело носіїв у легованих нанокристалах (як показують ЕРС дослідження, таблиця 4.2), можуть розглядатися як основні чинники розширення забороненої зони НЧ. Ми не змогли виявити пік поглинання гідроксиду ($Mg(OH)_2$), оскільки його зонний перехід розташовується в діапазоні довжини хвиль УФ-діапазону поблизу 230 нм,

який не входить до досліджуваного нами діапазону довжин хвиль [191]. Отримані значення ширини забороненої зони подібні до значень, визначених для легованих Mg нанокристалів, синтезованих методами з використанням розчинів [173, 175, 192].

4.3 Структурні та оптичні характеристики плівок CZTS легованих германієм

Відомо, що однією з основних проблем яка обмежує продуктивність СЕ на основі шарів CZTS є низька напруга холостого ходу (V_{oc}). У недавньому дослідженні [193] для підвищення ефективності таких фотоперетворювачів було запропоновано контрольовано легувати матеріал Ge, який у гратці матеріалу заміщує катіони Sn. Згідно з гіпотезою висунутою авторами, зв'язки Ge - S є більш сильними, ніж Sn - S, що може збільшувати ширину забороненої зони сполуки і відповідно V_{oc} СЕ. Це припущення було підтверджено в теоретичних [194] та експериментальних дослідженнях [195-196], де оптичний зазор сполуки дійсно збільшувався під час додавання Ge в CZTS.

У цьому розділі наведені результати дослідження структурних і оптичних характеристик плівок CZTGeS синтезуваних методом спрей-піролізу. при різних температурах підкладки.

На рис. 4.7 представлена мікроструктура плівок CZTGeS, отриманих при різних температурах підкладки та електронограми від вибраних ділянок зразків. Чітко видно, що кристалізація тонких шарів спостерігається за температури 623 К (рис. 4.7 б), це співпадає з даними робіт [197-198]. Середній діаметр кристалітів у зразках становить 10 нм, що дуже близько до значень розмірів ОКР визначених нами у плівках CZTS, нанесених при подібних температурах, раніше. При осадженні за низької температури (T_s = 598 К) (рис.4.7 а), тонка плівка є гетерогенною і тільки частково складається з кристалітів. Збільшення температури підкладки до 648 К (рис. 4.7, с) приводить до агломерації і злиття нанокристалів.

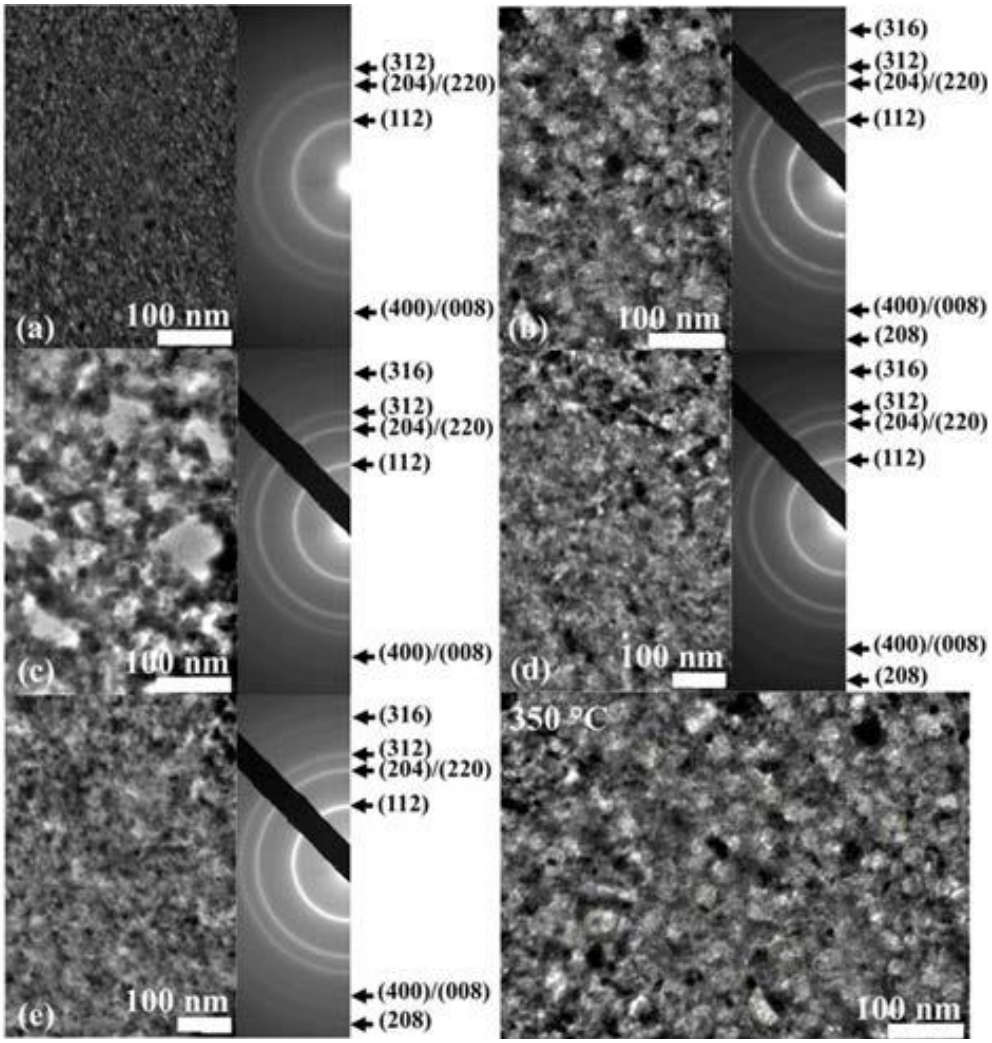

Рисунок 4.7 - Мікроструктура плівок CZTGeS, осаджених при різних температури підкладок: 598 К (a), 623 К (b), 648 К (c), 673 К (d), 698 К (e) та електронограми від зразків

Електронограми від зразків містять кільця, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин тетрагональної фази кестериту сполук CZTS і CZGeS, а саме (112), (204/220), (312), (400/008) і (208). Ці результати добре корелюють з літературними даними інших авторів [199]. У таблиці 4.5 представлені результати визначення сталих гратки матеріалу плівок CZTGeS. Розрахунки показали, що параметри гратки для зразків знаходяться в діапазон між довідниковими значеннями *a*,*c* для CZTS (№ картки 00-026-0575) та CZTGeS (картка № 01-078-0781).

Таблиця 4.5 – Сталі кристалічної гратки матеріалу плівок отриманих при різних температурах підкладки

Температура підкладки, К	Сталі гратки, нм		
	a	*c*	*c/2a*
598	0,53483	1,04002	0,9723
623	0,52533	1,04945	0,9988
648	0,52772	1,05781	1,0023
673	0,52534	1,04348	0,9932
698	0,52875	1,05232	0,9951
Довідникові данні CZTS CZTGeS	 0,54270 0,52700	 1,08480 1,05400	 0,9994 1,0000

На рис. 4.8 наведена залежність параметрів гратки a і c матеріала від температури підкладки. З рисунку видно, що при температурі T_s > 648 К періоди гратки і їх відношення більше відповідає сполуці CZGeS.

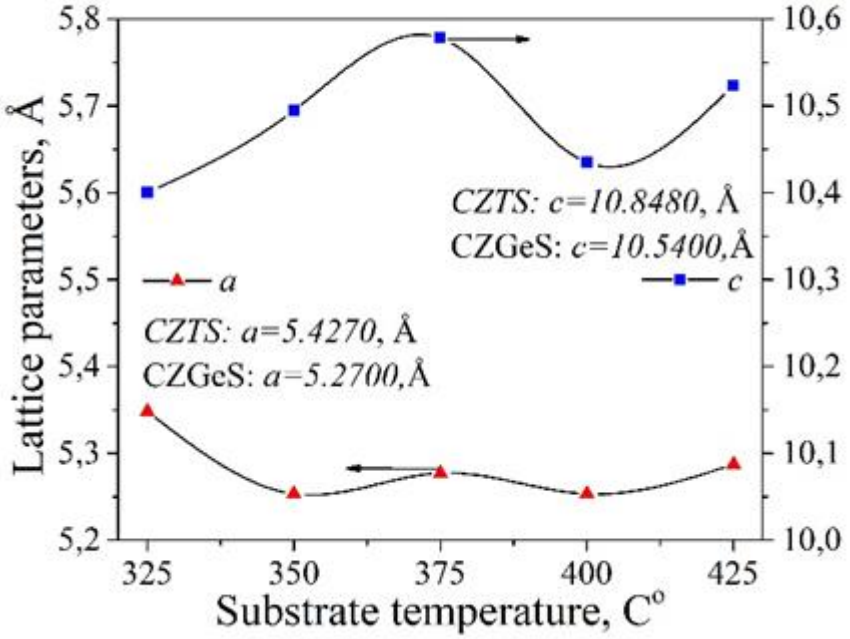

Рисунок 4.8 - Залежність параметрів гратки *a* і *c* матеріалу від температури підкладки

Для визначення коефіцієнта поглинання α матеріалу досліджено спектри пропускання нанесених тонких плівок CZTGeS в діапазоні довжин хвиль 340-1000 нм. Результати представлені на рис. 4.9 а. Аналіз спектрів пропускання показує, що плівки CZTGeS мають відносно слабкий коефіцієнт пропускання, який не перевищує 50%. Це, у свою чергу, є позитивною властивістю плівок для їх використання в якості поглинальних шарів СЕ. За цими даними побудовані залежності $(\alpha hv)^2$ від hv, які дозволяють визначити ширину

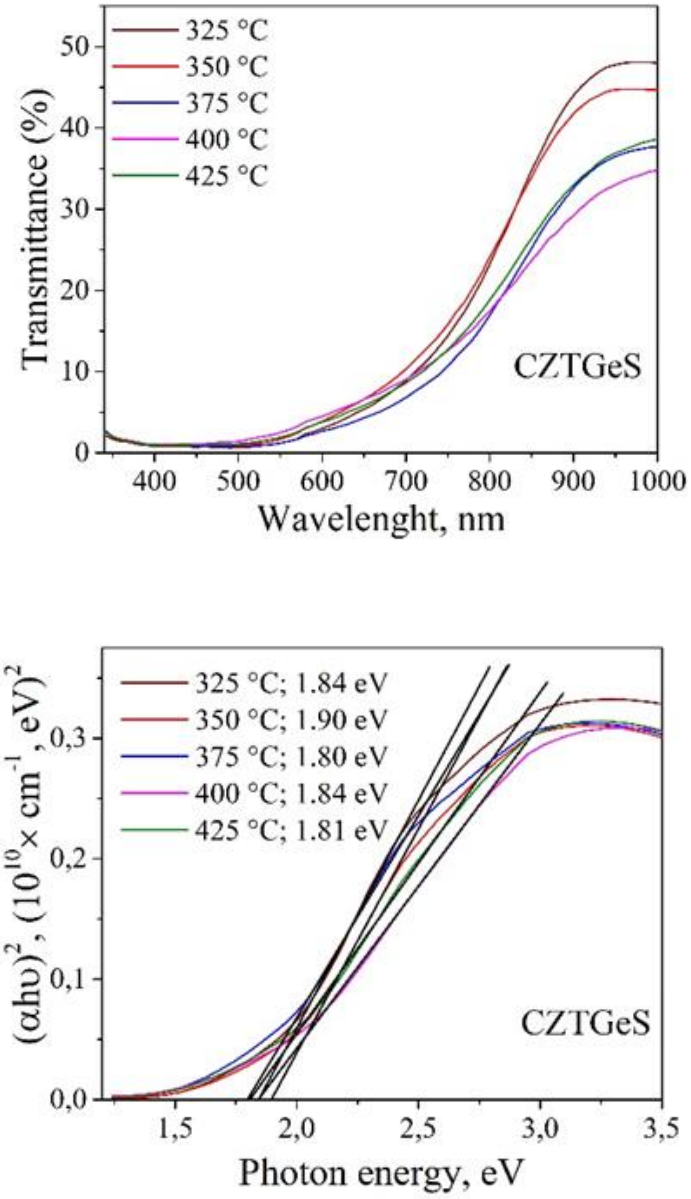

Рисунок. 4.9 - Спектри пропускання (а), та залежність $(\alpha hv)^2$-(hv) (б), що використана для визначення E_g матеріалу плівок CZTGeS

забороненої зони матеріалу досліджених плівок. Відповідні криві наведені на рис. 4.9 б. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони матеріала плівок CZTGeS, отриманих при різних температурах підкладки знаходиться в діапазоні E_g = 1,8-1,84 еВ. Тонка плівка, отримана при T_s = 623 К, має дещо більшу величину оптичного зазора (E_g = 1,9 еВ).

ВИСНОВКИ

1. Модифікована лабораторна установка для синтезу наночастинок колоїдним методом з автоматизованим контролем температурного профілю реакції. Була також масштабована установка для синтезу наноматеріалів для збільшення потужностей синтезу частинок.

2. Хімічним методом синтезовані наночастинки Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4. Дослідження морфологічних, структурних та оптичних властивостей дало можливість встановити, що ці наночастинки мали квазісферичну форму із розмірами 30±5,0 нм, 15±2,0 нм та 12±2,5 нм відповідно. Частинки досліджених матеріалів були однофазними, при цьому Ag мало кубічну, ZnO – гексагональну, а Cu_2ZnSnS_4 – тетрагональну елементарну гратку. Показано, що напівпровідникові сполуки мають оптимальні значення ширини забороненої зони (E_g^{ZnO} = 3,24 еВ, $E_g^{Cu2ZnSnS4}$ = 1,48 еВ) для використання як віконні та поглинальні шари сонячних перетворювачів третього покоління.

3. Встановлені умови необхідні для точного контролю форми та розмірів наночастинок ZnO, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ і металів (Ag, Cu), їх фазового складу, параметрів мікроструктури, оптичних характеристик та стехіометрії. Для цього були проведені морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні дослідження властивостей, та визначення хімічного складу наночастинок, як результат, виявлені залежності властивостей наночастинок від умов їх синтезу. На основі одержаних наночастинок Ag, ZnO, Cu_2ZnSnS_4 синтезовані наночорнила, які є перспективними матеріалами для використання при дво- та тривимірному друці активних та пасивних елементів нано-, мікро- і оптоелектронних приладів, зокрема для створення струмопровідних доріжок та віконних/поглинаючих шарів сонячних елементів третього покоління.

4. З використанням наночорнил на основі срібла методом 2D друку на фотопапері вперше створений прототип струмопровідних доріжок електронного приладу так званої гнучкої електроніки. На основі отриманої електричної розводки створено працюючу модель мультівібратора. Показано,

що збільшення циклів друку та помірний температурний відпал прототипу розводки дає можливість покращити адгезію матеріалу до підкладки та зменшити опір матеріалу.

5 Методом спрей-піролізу з використанням наночорнил, що складається з нанокристалів CZTS з середнім діаметром 16 нм, на неорієнтуючих скляних підкладках одержані плівки сполуки. Електронно-мікроскопічний аналіз показав, що вони мали товщину 1,4 ± 0,3 мкм. Досліджено вплив температури (T_a) і часу (t_a) відпалу на фазовий склад, параметри гратки (a, c, $c/2a$), об'єм елементарної комірки (V_{unit}) та розміри ОКР (L). Фазовий аналіз показав, що синтезовані нанокристали CZTS та нанесені плівки CZTS мали тетрагональну кристалічну структуру з включеннями вторинних фаз SnO_2 та Cu_2S. Збільшення часу відпалу шарів t_a до 3 хв привело до зменшення вмісту фази SnO_2 в плівках, але подальше її збільшення до (5-10) хв викликало появу небажаної фази Cu_2S. Разом з тим зміна T_a при постійному t_a = 3 хв приводить до зменшення вмісту фази SnO_2 у плівках однак не викликає утворення інших вторинних фаз. Показано, що оптимальні умови для отримання плівок CZTS з мінімальним вмістом вторинних фаз і відносно великими розмірами ОКР такі t_a = 3 хв і T_a = 623 К.

6. Досліджені морфологічні, структурні й оптичні властивості наночастинок ZnO, легованих Mg, синтезованих хімічним методом. Встановлено, що частинки з концентрацією магнію C < 1,0 ат. % були однофазними і мали структуру вюрцита, однак при більших концентраціях легуючої домішки у зразках утворюється невідома додаткова фаза. Утворені кристаліти мали квазісферичну форму з середніми розмірами 10 ± 2,0 нм, 3 ± 2,0 нм, 3 ± 2,0 нм, 12 ± 2,0 нм, 14 ± 2,0 нм, 16 ± 2,0 нм, для матеріалу з концентрацією Mg, ат. %: 0, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, відповідно. Показано, що сталі гратки матеріалу наночастинок складним чином залежать від концентрації магнію і змінюються в діапазоні a = (0,32371 – 0,32531) нм, c = 0.51863 - 0.52118 нм, c/a = 1,60210-1,60214. Таку поведінку цієї залежності можна пояснити тим, що атоми магнію можуть як заміщувати атоми цинку в вузлах кристалічної гратки так і

вбудовуватися в міжвузля. Твердий розчин ZnO:Mg мав високі коефіцієнти пропускання. Напівпровідникові сполуки показали високі значення ширини забороненої зони (E_g = 3,24 еВ) для використання в якості віконних шарів сонячних елементів третього покоління.

7. Дослідження методами SEM і TEM показали, що нелеговані нанокристали ZnO мають сферичну форму. Легування магнієм приводить до зменшення розміру нанокристалів і появи структур у вигляді стержнів і аморфних наноструктур. Аналіз складу кристалів методом EDS підтвердив включення випадково розподілених іонів Mg в кристалічну гратку матеріала, крім цього на спектрах фіксуються сліди залишкової домішки - Cl. Рамановська спектроскопія дозволила ідентифікувати чотири моди ($E_2^{(low)}$, $E_2^{(high)}$ - $E_2^{(low)}$, A_1(TO), $E_2^{(high)}$) гексагональної фази ZnO. Легування Mg при 5 ат.% і вище веде до появи E_u(TO) моди вторинної фази $Mg(OH)_2$. Збільшення кількості Mg в оксиді цинку веде до розширення раманівських піків, що свідчить про погіршення якості кристалічної структури матеріалу.

8. В результаті дослідження електронографічним методом плівок CZTS, нанесених методом спрей-піролізу на підкладках при різних температурах підкладки (T_s = 325 - 425 °C) та легованих германієм Ge, встановлено, що вони мають тетрагональну кристалічну структуру з кестеритною фазою. Осадження при вказаних температурах веде до переважного формування фази CZGeS. Параметри гратки *a* та *c* для цілого ряду зразків знаходяться в діапазоні еталонних даних з CZTS та CZGeS, що свідчить про часткове заміщення атомів Sn на Ge в кристалічній гратці. Зміна температури підкладки під час осадження впливає на мікроструктуру тонких плівок. Зразок, отриманий при T = 350 °C, демонструє кращу структурну якість та утворюється кристалітами з середнім розміром D = 10 нм. Дані про пропускальну здатність плівок свідчать, що зміна температури підкладки практично не впливає на оптичні властивості шарів, а оптична ширина забороненої зони матеріалу знаходиться в діапазоні (1,8-1,9 еВ). Ці значення близькі до літературних даних.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // Appl. Phys. Rev. – 2005. – V. 98. – P. 041301(120pp).
2. Growth of thin ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis / V.V. Kireev, L.N. Dem'yanets, L. E. Li [et al.] // Inorg. Mater. – 2010. – V. 46, № 2. – P. 154-162.
3. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO (Огляд) / І.І. Штеплюк, Г.І. Лашкарьов, В.Й. Лазоренко [та ін.] // ФХТТ. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 277-287.
4. 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.
5. 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.
6. Семикина Т. В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники / Т.В. Семикина, Л.Н. Шмырева // Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии». – 2010. – Т. 3. – С. 20-28.
7. 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.
8. 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.
9. A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)2 solar cells / S. Glehill, A. Grimm, N. Allsop [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517, № 7. – P. 2309-2311.
10. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells / A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2012. – V. 101. – P. 283-288.

11. Mahajan C. M. Intermittent spray pyrolytic growth of nanocrystalline and highly oriented transparent conducting ZnO thin films: effect of solution spray rate / C.M. Mahajan, M.G. Takwale // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 584. – P. 128-135.
12. CdSe-sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions / C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan [et al.] // Adv. Mater. – 2005. – V. 12, № 12. – P. 1512-1515.
13. Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array / M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells – 2008. – V. 92, № 9. – P. 1016-1019.
14. Ito K. Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells / K. Ito. – Chichester: John Wiley & Sons, 2015. – 440 p.
15. CZTS based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi, G.L. Agawane, S.M. Bhosale [et al.] // Mater. Technol. – 2013. – V. 28, № 1-2. – P. 98-109.
16. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2014. – V. 4, № 7. – P. 1301465(5pp).
17. Aldakov D. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis properties and applications / D. Aldakov, A. Lefrancois, P. Reiss // J. Mater. Chem. C. – 2013. – V. 1. – P. 3756-3776.
18. Large-scale colloidal synthesis of non-stoichiometric $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals for thermoelectric applications / F.J. Fan, Y.-X. Wang, X.-J. Liu [et al.] // Adv. Mater. – 2012. – V. 24, № 46. – P. 6158-6163.
19. 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).
20. Cu_2ZnSnS_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).

21. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of $Cu_2ZnSnSe_4$ kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // phys. status solidi c. – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.
22. Khare, A., Himmetoglu, B., Cococcioni, M., & Aydil, E. S. (2012). First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of Cu2ZnSn (S1− xSex) 4. Journal of Applied Physics, 111(12), 123704.
23. Adachi S. Earth-abundant materials for solar cells: Cu_2-II-IV-VI_4 semiconductors / S. Adachi. – Chichester: John Wiley & Sons. – 2015. – 528 p.
24. Effect of temperature on thermal expansion and anharmonicity in Cu_2ZnSnS_4 thin films grown by co-sputtering and sulfurization / O. P. Singh, N. Muhunthan, V. N. Singh [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2014. – V. 146, № 3. – P. 452-455.
25. Kaune G. In situ XRD investigation of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film growth by thermal co-evaporation / G. Kaune, S. Hartnauer, R. Scheer // phys. status solidi a. – 2014. – V. 211, № 9. – P. 1991-1996.
26. Theoretical study of structural, elastic and thermodynamic properties of CZTX (X = S and Se) alloys / S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche [et al.] // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 589. – P. 137-142.
27. Spectral current-voltage analysis of kesterite solar cells / M. Buffiere, G. Brammertz, S. Oueslati [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47, № 17. – P. 175101(5pp).
28. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation / N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella [et al.] / Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252, № 15. – P. 5594-5597.
29. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, № 7. – P. 1117(3pp).
30. Epitaxial growth of kesterite Cu_2ZnSnS_4 on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation / B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon [et al.] // Thin Solid Films. – 2014. – V. 556. – P. 9-12.

31. Ramasamy K. The chemical vapor deposition of Cu_2ZnSnS_4 thin films / K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien // Chem. Sci. – 2011. – V. 2, № 6. – P. 1170-1172.
32. Aqueous bath process for deposition of Cu_2ZnSnS_4 photovoltaic absorbers / A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519, № 8. – P. 2488-2492.
33. Shinde N.M. Properties of spray pyrolysis deposited Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films / N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2013. – V. 100. – P. 12-16.
34. Compositional optimization of photovoltaic grade Cu_2ZnSnS_4 films grown by pneumatic spray pyrolysis / M. Espindola-Rodriquez, M. Placidi, O. Vigil-Galan [et al.] // Thin Solid Films. – 2013. – V. 535. – P. 67-72.
35. Mooney J.B. Spray pyrolysis processing / J.B. Mooney, S.B. Radding // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1982. – V. 12. – P. 81-101.
36. Krunks M. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method / M. Krunks, E. Mellikov // Thin Solid Films. – 1995. – V. 270, № 1-2. – P. 33-36.
37. Preparations of Cu_2ZnSnS_4 thin films and Cu_2ZnSnS_4/Si heterojunctions on silicon substrates by sputtering / J. Xu, Y. Yang, Z. Cao [et al.] // Optics. – 2016. – V. 127, № 4. – P. 1567-1571.
38. Preparation of Cu_2ZnSnS_4 single crystals from Sn solutions / A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2012. – V. 341, № 1. – P. 38-41.
39. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition / S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98, № 1. – P. 013505(5pp).
40. Mitra A. Photoluminescence and ultraviolet laser emission from nanocrystalline ZnO thin films / A. Mitra // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 81, № 4. – P. 2025(4pp).
41. Structure and photoluminescence of Mn-passivated nanocrystalline ZnO thin films / X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 254, № 1-2. – P. 80-85.

42. Shannon C.R. Solution-based synthesis and characterization of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals / C.R. Shannon, B.A. Parkinson, A.L. Prieto // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12054-12055.
43. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film Cu_2ZnSnS_4 photocathodes / S.C. Riha, S.J. Fredrick, J.B. Sambur [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011. – V. 3, № 1. – P. 58-66.
44. Hu J. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells / J. Hu, R.G. Gordon // Sol. Cells. – 1991. – V. 30, № 1-4. – P. 437-450.
45. N and Al co-doping as a way to p-type ZnO without post-growth annealing / D. Snigurenko, E. Guziewicz, T.A. Krajewski [et al.] // Mater. Res. Express. – 2016. – V. 3, № 12. – P. 125907(8pp).
46. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko [et al.] // Chem. Rev. – 2010. – V. 110, № 1. – P. 389-458.
47. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals / J. Park, J. Joo, S.G. Kwon [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46, № 25. – P. 4630-4660.
48. Shi L. Thickness tunable $Cu_2ZnSnSe_4$ nanosheets / L. Shi, Q. Li // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, № 21. – P. 6507-6510.
49. Kush P. Photoelectrical properties of surfactant-free kesterite $Cu_2ZnSnSe_4$ hydrophilic nanocrystal ink and the stability in polar solvents / P. Kush, S. Deka // J. Nanopart. Res. – 2014. – V. 16. – P. 2600(14pp).
50. Горбик П.П. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих плівок оксиду цинку / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.М. Філоненко // ФХТТ. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 552-556.
51. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis / E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz [et al.] // Thin Solid Films. – 2010. – V. 518, № 15. – P. 4076-4080.
52. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural optoelectric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis / A. Zaier,

F. Oum El az, F. Lakfif [et al.] // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2009. – V. 12, № 6. – P. 207-211.

53. 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.
54. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique / A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252, № 22. – P. 7844-7848.
55. Riad A.S. Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique / A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim // Phys. B. – 2001. – V. 296, № 4. – P. 319-325.
56. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H_2S gas sensor / S.D. Shinde, G.E. Patil, D.D. Kajale [et al.] // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 528. – P. 109-114.
57. Moreno R. Study of optical and structural properties of CZTS thin films grown by co-evaporation and spray pyrolysis / R. Moreno, E.A. Ramirez, G.G. Guzman // J. Phys.: Conf. Ser. – 2016. – V. 687. – P. 012041(5pp).
58. Nakayama N. Sprayed films of stannite Cu_2ZnSnS_4 / N. Nakayama, K. Ito // Appl. Surf. Sci. – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
59. Shavel A. Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: stannite $Cu_2Zn_xSn_ySe_{1+x+2y}$ / A. Shavel, J. Arbiol, A. Cabot // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 13. – P. 4514-4515.
60. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals / H. Wei, W. Guo, Y. Sun [et al.] // Mater. Lett. – 2010. – V. 64, № 13. – P. 1424-1426.
61. Kush P. Anisotropic kesterite $Cu_2ZnSnSe_4$ colloidal nanoparticles: photoelectrical and photocatalytic properties / P. Kush, S. Deka // Mater. Chem. Phys. – 2015. – V. 162. – P. 608-616.

62. Wei K. Synthesis and characterization of nanostructured stannite $Cu_2ZnSnSe_4$ and $Ag_2ZnSnSe_4$ for thermoelectric applications / K. Wei, G.S. Nolas // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7, № 18. – P. 9752-9757.
63. Synthesis of wurtzite-zincblende Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals: insight into the structural selection of quaternary and ternary compounds influenced by binary nuclei/ Y. Li, Q. Han, T.W. Kim [et al.] // Nanoscale. – 2014. – V. 6, № 7. – P. 3777-3785.
64. The stoichiometry of single nanoparticles of copper zinc tin selenide / W. Haas, T. Rath, A. Pein [et al.] // Chem. Commun. – 2011. – V. 47, № 7. – P. 2050-2052.
65. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis / P. Singh, A. Kumar, Deepak [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2007. – V. 306, № 2. – P. 303-310.
66. Study of ultrasonically sprayed ZnO films: thermal annealing effect / F. Ozutok, B. Demirselcuk, E. Sarica [et al.] // Acta Phys. Pol. A. – 2012. – V. 121, № 1. – P. 53-55.
67. Kogure T. Formation of ZnO nanocrystals in the cubic phase was reported by electron-beam-induced oxidation of ZnS surfaces during TEM observations / T. Kogure, Y. Bando // J. Electron. Microsc. – 1993. – V. 47. – P. 7903-7909.
68. Bates C. H. New high-pressure polymorph of zinc oxide / C.H. Bates, W.B. White, R. Roy // Science. – 1962. – V. 137, № 3534. – P. 993-996.
69. Jagadish C. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications / C. Jagadish, S.J. Pearton. – Elsevier, 2011. – 600 p.
70. Wurtzite Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals: a novel quaternary semiconductor / X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng [et al.] // Chem. Commun. – 2011. – V. 47, № 11. – P. 3141-3143.
71. Wurtzite $Cu_2ZnSnSe_4$ 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).

72. Chen S. Crystal and electronic band structure of Cu_2ZnSnX_4 (X = S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights / S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94, № 4. – P. 041903(3pp).
73. Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu [et al.] // phys. status solidi a. – 2010. – V. 207, № 1. – P. 149-156.
74. Preparation and characterization of spray-deposited Cu_2ZnSnS_4 thin films / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2009. – V. 93, № 8. – P. 1230-1237.
75. Effect of starting-solution pH on the growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films deposited by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // phys. status solidi a. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1525-1530.
76. 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. – 2014. – V. 36. – P. 1123-1130.
77. 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.
78. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515. – P. 1942-1949.
79. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / S. Schorr, H.-J. Hoebler, M. Tovar // Eur. J. Mineral. – 2007. – V. 19. – P. 65-73.
80. Characterization of CZTS absorbent material prepared by field-assisted spray pyrolysis / J.A. Bwamba, A. Noble , K.K.Adama [et al.] // Am. J. of Mat. Sci. – 2014. – V. 4, № 3. – P. 127-132.

81. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO / X.D. Li, T.P. Chen, P. Liu [et al.] // Opt. Express. – 2013. – V. 21, № 12. – P. 14131-14138.
82. 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.
83. Effect of deposition temperature on the properties of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films / S.A. Khalate, R.S. Kate, J.H. Kim [et al.] // Superlattices Microstruct. – 2017. – V. 103. – P. 335-342.
84. Ramirez E.A. Cu_2ZnSnS_4 films grown in one-step process by spray pyrolysis with improved properties / E.A. Ramirez, A. Ramirez, G. Gordillo // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2017. – V. 67. – P. 110-117.
85. Synthesis and characterization of copper zinc tin chalcogenide nanoparticles: influence of reactants on the chemical composition / T. Rath, W. Haas, A. Pein [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2012. – V. 101. – P. 87-94.
86. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon / R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 247. – P. 497-504.
87. Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis / T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, A. Safarulla [et al.] // Phys. B. – 2010. – V. 405. – P. 2226-2231.
88. Zahedi F. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2013. – V. 16. – P. 245-249.
89. Structural and electrical characterization of ZnO films grown by spray pyrolysis and their application in thin-film transistors / G. Adamopoulos, A. Bashir, W.P. Gillin [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2011. – V. 21. – P. 525-531.
90. Dominguez M. Semiconductor materials by ultrasonic spray pyrolysis and their application in electronic devices / M. Dominguez, J.A. Luna-Lopez, F.J. Flores // Pyrolysis. – doi: 10.5772/67548.

91. Fernandes R.A. Study of polycrystalline Cu_2ZnSnS_4 films by Raman scattering / P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509, № 28. – P. 7600-7606.
92. Prasad A.K. Effect of substrate temperature on microstructural, vibrational and electrical properties of ZnO nanostructured thin films / A.K. Prasad, S. Dhara // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. – 2016. – V. 7, № 3. – P. 506-508.
93. Muchuweni E. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications / E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj, H. Nyakotyo // Heliyon. – 2017. – V. 3, № 4. – P. e00285(18pp).
94. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of Cu_2ZnSnS_4 layers for solar cell applications / X. Fontane, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98, № 18. – P. 181905(3pp).
95. Yoo H. Comparative study of Cu_2ZnSnS_4 film growth / H. Yoo, Kim J.H. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2011. – V. 95, № 1. – P. 239-244.
96. Cu_2ZnSnS_4 thin films grown by spray pyrolysis: characterization by Raman spectroscopy and X-ray diffraction / G. Gurieva, M. Guc, L.I. Bruk [et al.] // phys. status solidi c. – 2013. – V. 10, № 7-8. – P. 1082-1085.
97. 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. – V. 111, № 8. – P. 083707(pp).
98. Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed CZTS thin films for solar cell applications / K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde [et al.] // Energy Procedia. – 2017. – V. 110. – P. 180-187.
99. Imaging and phase identification of Cu_2ZnSnS_4 thin films using confocal Raman spectroscopy / A.-J. Cheng, M. Manno, A. Khare [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2011. – V. 29, № 5. – P. 051203(11pp).
100. Alkylthiol-enabled Se powder dissolution in oleylamine at room temperature for the phosphine-free synthesis of copper-based quaternary selenide

nanocrystals / Y. Liu, D. Yao, L. Shen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 17. – P. 7207-7210.

101. Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of $Cu_2CdSnSe_4$ / M.-L. Liu, I.-W. Chen, F.-Q. Huang [et al.] // Adv. Mater. – 2009. – V. 21, № 37. – P. 3808-3812.

102. Hot-injection synthesis of Cu-doped $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals to reach thermoelectric zT of 0.70 at 450 °C / D. Chen, Y. Zhao, Y. Chen [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7, № 44. – P. 24403-24408.

103. Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process / H.L. Ma, Z.W. Liu, D.C. Zeng [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 283. – P. 1006-1011.

104. Mani G.K. Impact of annealing duration on spray pyrolysis deposited nanostructured zinc oxide thin films / G.K. Mani, J.B.B. Rayappan // Superlattices Microstruct. – 2014. – V. 67. – P. 82-87.

105. Mote V.D. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles / V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole // J. of Theor. and Appl. Phys. – 2012. – V. 6. – P. 6(8pp).

106. Mariappan R. Influence of molar concentration on the physical properties of nebulizer-sprayed ZnO thin films for ammonia gas sensor / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2013. – V. 16, № 5. – P. 1328-1335.

107. Nehru L.C. Studied on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by the spray pyrolysis method / L.C. Nehru, M. Umadevi, C. Sanjeeviraja // Int. J. Mater. Eng. Technol. – 2012. – V. 2, № 1. – P. 12-17.

108. Solar cell efficiency tables (version 50) / M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta [et al.] // Prog. Photovoltaics. – 2017. – V. 25, № 7. – P. 668-676.

109. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // Sol. Energ. Mat. Sol. C. – 2011. – V. 95. – P. 1421-1436.

110. Beyond 11 % efficiency: characteristics of state-of-the-art $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells / T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2013. – V. 3, № 1. – P. 34-38.

111. Fabrication of 7.2 % efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals / Q. Guo, G.M. Ford, W.-C. Yang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 49. – P. 17384-17386.

112. $Cu_2ZnGeSe_4$ nanocrystals: synthesis and thermoelectric properties / M. Ibanez, R. Zamani, A. LaLonde [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 9. – P. 4060-4063.

113. $Cu_2HgSnSe_4$ nanoparticles: synthesis and thermoelectric properties / W. Li, M. Ibanez, R.R. Zamani [et al.] // CrystEngComm. – 2013. – V. 15, № 44. – P. 8966-8971.

114. A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of Cu_2ZnSnQ_4 (Q = S, Se) / M.-L. Liu, F.-Q. Huang, L.-D. Chen [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94, № 20. – P. 202103(3pp).

115. A. Russo, B.Y. Ahn, J.J. Adams, E.B. Duoss, J.T. Bernhard, and J.A. Lewis. “Pen-on-Paper Flexible Electronics.” Advanced Materials, vol. 23, pp. 3426-3430, 2011.

116. Buong Woei Chienga, Yuet Ying Loob “Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method”, Materials Letters, vol. 73(15), pp. 78-82, April 2012.

117. B. Ananthoju, J. Mohapatra, M. K. Jangid, D. Bahadur, N. V. Medhekar & M. Aslam, “Cation/Anion Substitution in Cu2ZnSnS4 for Improved Photovoltaic Performance”, Scientific reports, vol. 6, pp. 35369, 2016.

118. Крѐгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крѐгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.

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

120. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение 68 рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.

121. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Іванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металургия, 1982. – 632 с.

122. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. –Київ: Вища школа, 1983. – 264 с.

123. 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.

124. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A2B6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.

125. Георгобиани А.Н. Физика соединений A2B6 / А.Н. Георгобиани. – М.:Наука, 1986. – 320 с.

126. 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.

127. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.

128. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.

129. S. Magdassi, A. Kamyshny “Nanomaterials for 2D and 3D Printing”, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.

130. Yan- Long Tai, Ying- Xia Wang, Zhen- Guo Yang, Zhi- Qiang Chai, “Green approach to prepare silver nanoink with potentially high conductivity for printed electronics”, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

131. K. Ito, “Copper zinc tin sulfide-based thin film solar cells.”, John Wiley & Sons, 2015.

132. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900190?lang=en&region=US

133. O.A. Dobrozhan, V.B Loboda, Ya.V. Znamenshchykov, A.S. Opanasyuk, and H. Cheong, “Structural and optical properties of Cu2ZnSnS4 films obtained by pulsed spray pyrolysis,” J. Nano- Electron. Phys., vol. 9, 01028(7pp), February 2017.

134. M. Ibanez, T. Berestok, O. Dobrozhan, A. LaLonde, V. Izquierdo-Roca, A. Shavel, A. Perez-Rodriguez, G. J. Snyder, and A. Cabot, “Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of Cu2+xZn1□xSnSe4□y nanoparticles,” J. Nanopart. Res., vol. 18, 226, August 2016.

135. O.A. Dobrozhan, D.I. Kurbatov, and A.S. Opanasyuk, “Morphology, chemical composition and optical properties of Cu2ZnSnSe4 nanoparticles synthesized by colloidal method,” 24th Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2014). 7-13 September, Sevastopol, Crimea, Ukraine, vol. 9, pp. 781-782, November 2014.

136. C. Coughlan, M. Ibanez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, and K.M. Ryan “Compound copper chalcogenide nanocrystals,” Chem. Rev., vol. 117, pp. 5865-6109, April 2017.

137. X. Lin, J. Kavalakkatt, K. Kornhuber, S. Levcenko, M.Ch. Lux-Steiner, and A. Ennaoui “Structural and optical properties of Cu2ZnSnS4 thin film absorbers from ZnS and Cu3SnS4 nanoparticle precursors,” Thin Solid Films, vol. 535, pp. 10-13, May 2013.

138. B.A. Williams, A. Makajan, M.A. Smeatin, C.S. Holgate, E.S. Aydil, and L.F. Francis “Formation of copper zinc tin sulfide thin films from colloidal

nanocrystal dispersions via aerosol-jet printing and compaction," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, pp. 11526-11535, May 2015.

139. S.C. Riha, S.J. Fredrick, J.B. Sambur, Y. Liu, A.L. Prieto, and B.A. Parkinson "Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film Cu2ZnSnS4 photocathodes," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 3, pp. 58-66, December 2010.

140. P.S. Patil "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," Mater. Chem. Phys., vol. 59, pp. 185-198, June 1999.

141. S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, M. Placidi, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, J. Lopez-Garcia, L. Calvo-Barrio, A. Alejandro Perez-Rodriguez, and E. Saucedo "ZnSe etching of Zn-rich Cu2ZnSnSe4: an oxidation route for improved solar-cell efficiency," Chem. - Eur. J., vol. 19, pp. 14814-14822, October 2013.

142. M. Bar, B.A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Pookpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, and H.W. Schock "Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film Cu2ZnSnS4 solar cell absorbers," Appl. Phys. Lett., vol. 99, 112103(3pp), 2011.

143. T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasyuk, A.D. Pogrebnjak, O.P. Manzhos, and S.M. Danilchenko "Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique," J. Nano- Electron. Phys., vol. 5, 01009(4pp), March 2013.

144. J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review, Ceram. Int. 44(7) (2018) 7357-7377.

145. C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, Renewable Sustainable Energy Rev. 81 (2018) 536-551.

146. M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nanowire dye-sensitized solar cells, Nat. Mater. 4 (2005) 455.

147. M. Hosni, Y. Kusumawati, S. Farhat, N. Jouini, T. Pauporté, Effects of oxide nanoparticle size and shape on electronic structure, charge transport, and recombination in dye-sensitized solar cell photoelectrodes, J. Phys. Chem. C 118(30) (2014) 16791-16798.

148. Y.-Z. Zheng, X. Tao, Q. Hou, D.-T. Wang, W.-L. Zhou, J.-F. Chen, Iodine-doped ZnO nanocrystalline aggregates for improved dye-sensitized solar cells, Chem. Mater. 23(1) (2011) 3-5.

149. J. Kwak, W.K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D.Y. Yoon, K. Char, S. Lee, C. Lee, Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure, Nano Lett. 12(5) (2012) 2362-2366.

150. P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties, Nano Lett. 11(10) (2011) 4337-4342.

151. A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S.C. Tsang, Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity, J. Am. Chem. Soc. 131(35) (2009) 12540-12541.

152. B. Liu, J. Xu, S. Ran, Z. Wang, D. Chen, G. Shen, High-performance photodetectors, photocatalysts, and gas sensors based on polyol reflux synthesized porous ZnO nanosheets, CrystEngComm 14(14) (2012) 4582-4588.

153. Z. Jia, R.D.K. Misra, Tunable ZnO quantum dots for bioimaging: synthesis and photoluminescence, Mater. Technol. 28(4) (2013) 221-227.

154. X. Tang, E.S.G. Choo, L. Li, J. Ding, J. Xue, One-pot synthesis of water-stable ZnO nanoparticles via a polyol hydrolysis route and their cell labeling applications, Langmuir 25(9) (2009) 5271-5275.

155. L.-H. Zhao, S.-Q. Sun, Synthesis of water-soluble ZnO nanocrystals with strong blue emission via a polyol hydrolysis route, CrystEngComm 13(6) (2011) 1864-1869.

156. A. Anžlovar, K. Kogej, Z.C. Orel, M. Žigon, Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology, Cryst. Growth Des. 14(9) (2014) 4262-4269.

157. R. Yogamalar, S. Anitha, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, An investigation on co-precipitation derived ZnO nanospheres, J. Nanosci. Nanotechnol. 9(10) (2009) 5966-5972.

158. T. Andelman, Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, S. O'Brien, Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals, J. Phys. Chem. B 109(30) (2005) 14314-14318.

159. J.M. Hodges, J.L. Fenton, J.L. Gray, R.E. Schaak, Colloidal ZnO and Zn1-xCoxO tetrapod nanocrystals with tunable arm lengths, Nanoscale 7(40) (2015) 16671-16676.

160. Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, Y. Zhu, Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property, Inorg. Chem. 46(16) (2007) 6675-6682.

161. D. Sridev, K.V. Rajendran, Synthesis and optical characteristics of ZnO nanocrystals, Bull. Mater. Sci. 32(2) (2009) 165-168.

162. S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92(12) (2008) 1639-1645.

163. D.Y. Inamdar, S.R. Vaidya, S. Mahamuni, On the photoluminescence emission of ZnO nanocrystals, J. Exp. Nanosci. 9(5) (2014) 533-540.

164. F. Xiu, J. Xu, P.C. Joshi, C.A. Bridges, M. Parans Paranthaman, ZnO doping and defect engineering - a review, in: M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya (Eds.), Semiconductor materials for solar photovoltaic cells, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 105-140.

165. S.Y. Park, B.J. Kim, K. Kim, M.S. Kang, K.-H. Lim, T.I. Lee, J.M. Myoung, H.K. Baik, J.H. Cho, Y.S. Kim, Low-temperature, solution-processed and alkali metal doped ZnO for high-performance thin-film transistors, Adv. Mater. 24(6) (2012) 834-838.

166. O.E. Taurian, M. Springborg, N.E. Christensen, Self-consistent electronic structures of MgO and SrO, Solid State Commun. 55(4) (1985) 351-355.

167. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr., Sect. A 32(5) (1976) 751-767.

168. S. Sundar Manoharan, S. Arora, Photoluminescent properties of Mg doped ZnO by microwave combustion and microwave polyol method, J. Mater. Sci. Eng. B 162(1) (2009) 68-73.

169. M. Perez-Altamar, H. Marrero, M. Martínez Julca, O. Perales Perez, Study of Bactericidal Properties of Mg-Doped ZnO Nanoparticles, MRS Proceedings 1804 (2015) 31-36.

170. A.W. Cohn, K.R. Kittilstved, D.R. Gamelin, Tuning the potentials of “extra” electrons in colloidal n-type ZnO nanocrystals via Mg2+ substitution, J. Am. Chem. Soc. 134(18) (2012) 7937-7943.

171. K. Youngjun, Y. Heesun, P. Byoungnam, Field-effect-induced transport properties of Zn1-xMgxO nanocrystal solid solution, J. Phys. D: Appl. Phys. 50(27) (2017) 275302.

172. K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, K. Venugopal Reddy, Green emission from ZnO-MgO nanocomposite due to Mg diffusion at the interface, J. Lumin. 158 (2015) 306-312.

173. A.N. Mallika, A. Ramachandra Reddy, K. Sowri Babu, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO nanoparticles, Opt. Mater. 36(5) (2014) 879-884.

174. J.H. Li, Y.C. Liu, C.L. Shao, X.T. Zhang, D.Z. Shen, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, X.W. Fan, Effects of thermal annealing on the structural and optical properties of MgxZn1-xO nanocrystals, J. Colloid Interface Sci. 283(2) (2005) 513-517.

175. P. Chandrasekaran, P. Anandan, N. Srinivasan, Structural and optical properties of sol-gel synthesised Zn1-xMgxO nanocrystals, Spectrochim. Acta, Part A 116 (2013) 311-316.

176. A.K. Chatterjee, X-Ray Diffraction, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.), Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, pp. 275-332.

177. D. Shreiber, W.A. Jesser, Size dependence of lattice parameter for SixGe1-x nanoparticles, Surf. Sci. 600(19) (2006) 4584-4590.

178. E.R. Segnit, A.E. Holland, The system MgO-ZnO-SiO2, J. Am. Ceram. Soc. 48(8) (1965) 409-413.

179. Y.-S. Fu, X.-W. Du, S.A. Kulinich, J.-S. Qiu, W.-J. Qin, R. Li, J. Sun, J. Liu, Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route, J. Am. Chem. Soc. 129(51) (2007) 16029-16033.

180. F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J.-C. Chervin, A. Polian, High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO, Phys. Rev. B 65(9) (2002) 092101.

181. Y.-I. Kim, K. Page, A.M. Limarga, D.R. Clarke, R. Seshadri, Evolution of local structures in polycrystalline Zn1-xMgxO ($0<x<0.15$) studied by Raman spectroscopy and synchrotron x-ray pair-distribution-function analysis, Physical Review B 76(11) (2007) 115204.

182. C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, First-order Raman effect in wurtzite-type crystals, Phys. Rev. B 181(3) (1969) 1351-1363.

183. R.A. Buchanan, H.H. Caspers, J. Murphy, Lattice vibration spectra of Mg(OH)2 and Ca(OH)2, Appl. Opt. 2(11) (1963) 1147-1150.

184. F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, R. Orlando, R. Dovesi, Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)2: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity, Chem. Phys. Lett. 396(4) (2004) 308-315.

185. Z.-Y. Jiang, K.-R. Zhu, Z.-Q. Lin, S.-W. Jin, G. Li, Structure and Raman scattering of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method, Rare Met. 37(10) (2018) 881-885.

186. T.E.P. Alves, C. Kolodziej, C. Burda, A. Franco, Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method, Mater. Des. 146 (2018) 125-133.

187. C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: application in photocatalysis, Appl. Surf. Sci. 349 (2015) 855-863.

188. B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping, Phys. Rev. B 37(17) (1988) 10244-10248.

189. A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films, Thin Solid Films 204(2) (1991) 255-264.

190. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98(4) (2005) 041301.

191. R. Bhargava, S. Khan, Effect of reduced graphene oxide (rGO) on structural, optical, and dielectric properties of Mg(OH)2/rGO nanocomposites, Adv. Powder Technol. 28(11) (2017) 2812-2819.

192. M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M.K. Hossain, M. Reefaz Rahman, M.J. Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, M. Hoq, Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, Results Phys. 7 (2017) 2683-2691.

193. G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, and H. W. Hillhouse, “Earth abundant element Cu2Zn(Sn1-xGex)S4 nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% Efficient device fabrication,” Chem. Mater., vol. 23, no. 10, pp. 2626–2629, 2011.

194. Q. Shu et al., “Cu2Zn(Sn,Ge)Se4 and Cu2Zn(Sn,Si)Se4 alloys as photovoltaic materials: Structural and electronic properties,” Phys. Rev. B, vol. 87, no. 11, p. 115208, 2013.

195. S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, and S. Niki, “Ge-incorporated Cu2ZnSnSe4 thin-film solar cells with efficiency greater than 10%,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 144, pp. 488–492, 2016.

196. D. B. Khadka and J. Kim, “Band gap engineering of alloyed Cu2ZnGexSn1-xQ4 (Q = S,Se) films for solar cell,” J. Phys. Chem. C, vol. 119, no. 4, pp. 1706–1713, 2015.

197. T. Prabhakar and J. Nagaraju, “Ultrasonic spray pyrolysis of CZTS solar cell absorber layers and characterization studies,” Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf., pp. 1964–1969, 2010.

198. M. R. Fadavieslam and S. Keshavarz, “Effects of growth temperatures on the physical properties of Cu2ZnSnS4 thin films deposited through spray pyrolysis for solar cell applications,” Appl. Phys. A, vol. 124, no. 2, p. 163, 2018.

199. I. Kim et al., “Bandgap-Graded Cu2Zn(Sn1-xGex)S4 Thin-Film Solar Cells Derived from Metal Chalcogenide Complex Ligand Capped Nanocrystals,” Chem. Mater., vol. 26, pp. 3957–3965, 2014.