

УДК 538.975(043.5)  
УКПП  
№ 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. Черноус

**ЗВІТ**  
**про науково–дослідну роботу**  
**«ОТРИМАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК**  
**НАПІВПРОВІДНИКІВ (ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> І МЕТАЛІВ (Ag, Cu),**  
**НАДРУКОВАНИХ НА 3D-ПРИНТЕРІ, ДЛЯ ПРИСТРОЇВ**  
**ЕЛЕКТРОНІКИ»**

(проміжний)

Керівник НДР  
канд. фіз.–мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

2019

Рукопис закінчено 26 грудня 2019 р.  
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,  
протокол № 6 від 26.12.2019.

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР: провідний науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук, старший науковий співробітник	(2019.12.26)	Д.І. Курбатов вступ, висновки, підрозділи 1.4.1, 2.6, 4.3
Головний науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(2019.12.26)	А.С. Опанасюк підрозділи 1.1, 1.4, 4.1
Науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(2019.12.26)	Я.В. Знаменщиков підрозділи 3.2, 3.3, перелік посилань
Науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(2019.12.26)	М.М. Колесник підрозділи 2.3, 2.4
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(2019.12.26)	О.А. Доброжан підрозділи 1.2, 1.3, 2.2, 4.2, перелік посилань
Молодший науковий співробітник, канд. хім. наук	(2019.12.26)	Р.М. Пшеничний підрозділи 2.1, 3.1
Молодший науковий співробітник, аспірант	(2019.12.26)	О.І. Гузенко Підрозділи 1.4.2, 2.5, оформлення
Лаборант, студент	(2019.12.26)	В.В. Волобуєв оформлення

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 108 стор., 33 рис., 11 табл., 164 джерела.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ , НАНОЧАСТИНКИ, ЧОРНИЛА, ПОЛІОЛЬНО-КОЛОЇДНИЙ СИНТЕЗ, 3D-ДРУК, ПЛІВКИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, СТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ

**Об'єкт досліджень:** Процеси фазо- і структуроутворення у наночастинках та нано- і мікроструктурованих плівках металів  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  та напівпровідникових сполук  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  синтезованих або нанесених при різних фізико-хімічних умовах та їх вплив на електрофізичні, оптичні, фотолюмінесцентні характеристики зразків.

**Предмет досліджень:** Особливості фізичних характеристик наноструктурованих матеріалів у порівнянні із об'ємними аналогами. Розробка матеріалознавчих основ нанесення плівок металів ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ) та напівпровідників ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) шляхом їх друку на 3D-принтері за допомогою суспензій наночастинок у високомолекулярних полієфірних чи інших розчинах, а також методів керування електрофізичними, оптичними, фотолюмінесцентними характеристиками тонких шарів з метою їх одержання із заданими фізичними властивостями.

**Мета роботи:** Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками нано- і мікроструктурованих плівок, одержаних за допомогою пошарового 3D друку чорнилами на основі металевих та напівпровідникових наночастинок при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. Як результат, будуть одержані модельні зразки одношарових та багатошарових структур різного розміру та форми придатних для створення сонячних елементів, сенсорних та електронних приладів.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	6
ВСТУП .....	7
1 СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК І НАНОЧАСТИНОК CZTS, CZTSe, ZnO .....	9
1.1 Основні фізичні властивості сполук .....	9
1.2 Механізми ядроутворення та росту наночастинок CZTS, CZTSe ZnO та Ag, Cu .....	12
1.3 Методи друку плівок напівпровідникових сполук та металів з використанням 2d та 3d принтерів .....	15
1.4 Структурні, оптичні та електричні характеристики плівок та наночастинок CZTS, CZTSe, ZnO .....	19
1.4.1 Методи одержання конденсатів та наночастинок CZTS, CZTSe, ZnO .....	19
1.4.2 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок CZTS, CZTSe, ZnO .....	22
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	29
2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі .....	29
2.2 Дослідження морфології, елементного складу та стехіометрії наночастинок та плівок .....	36
2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень .....	36
2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів .....	39
2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок .....	42
2.6 Методики дослідження Раманівських спектрів .....	43
3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe ТА ДРУК ПЛІВОК ЧОРНИЛАМИ НА ЇХ ОСНОВІ ...	45
3.1 Синтез наночастинок Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe та створення чорнил на основі їх суспензій .....	45

3.2 Друк плівок чорнилами на основі суспензій металевих та напівпровідникових наночастинок .....	51
3.3 Структурні, субструктурні та оптичні характеристики плівок CZTS нанесених з використанням суспензії наночастинок .....	54
4 МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO, СИНТЕЗОВАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛЬНОГО ПРОЦЕСУ .....	61
4.1 Морфологія, структура та субструктура нанокристалів ZnO .....	61
4.2 Морфологія хімічний склад та структура нанокристалів ZnO легований Mg .....	76
4.3 Раманівська та оптична спектроскопія легованих магнієм нанокристалів ZnO .....	83
ВИСНОВКИ .....	89
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	92

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

СЕ – сонячний елемент

ОКР – області когерентного розсіювання

ФЕП – фотоперетворювачі

ПВП – полівінілпіролідон

ПАР – поверхнево-активні речовини

Методи друку:

КВ – крапля на вимогу

БС – безперервний спосіб

CZTS –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,

CZTSe –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

CIS –  $\text{CuInSe}_2$

CIGS –  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

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

$\text{SnO}_2:\text{F}$  – FTO

ЕГ - етиленгліколь

ДЕГ - діетиленгліколь

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Оксид цинку завдяки своїм унікальним структурним, оптичним та електричним властивостям, хімічній та термічній стабільності, нетоксичності є перспективним матеріалом для створення приладів прозорої електроніки, фотодетекторів ультрафіолетового діапазону, газових детекторів, фільтрів тощо. Оскільки цей матеріал має електронний тип провідності, не містить в своєму складі рідкісних та екологічно небезпечних елементів він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих струмопровідних шарів ІТО  $((\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1})$  та FTO  $(\text{SnO}_2:\text{F})$  тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ), тачпадів та інших приладів. Крім цього, ZnO може бути також використаний як антивідбивне покриття або віконний шар при створенні плівкових фотоперетворювачів (ФЕП) сонячного випромінювання на основі різних матеріалів.

Сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) у наш час розглядаються як перспективний матеріал для створення тонкоплівкових СЕ третього покоління для широкомасштабного наземного використання та термогенераторів з покращеними характеристиками, альтернативний традиційним поглинальним шарам тонкоплівкових ФЕП – CdTe,  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) та  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS). Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони сполуки  $E_g = (1,0-1,5)$  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 СЕ, 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, одержання плівок чотирикомпонентних сполук CZTS, CZTSe пов'язане з певними складнощами, оскільки її компоненти мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності досить вузька. В

результаті для одержання якісних зразків потрібні спеціальні методи та високотемпературні відпали. Як наслідок, нанесені шари часто містять кілька фаз з різною шириною забороненої зони, а процес одержання зразків є багатоетапним, громіздким, дорогим та екологічно небезпечним.

Слід відзначити, що оскільки ZnO має *n*-тип провідності, а сполуки CZT(S,Se) *p*-тип, це дозволяє на їх основі створювати гетеропереходи, які є основою великої кількості електронних приладів. При створенні електронних приладів важливим є утворення омичних контактів до їх активних шарів, а також створення струмопровідних доріжок мікросхем. З цією метою найчастіше використовуються такі метали як Al, Ag, Cu.

Сьогодні йде пошук нових методів для нанесення плівок напівпровідникових та металічних матеріалів, які відрізняються економічністю, відсутністю вакууму при нанесенні, можливістю ефективного керування фізичними властивостями тонких шарів. Нами для цього використано друк плівкових систем чорнилами, що містять частинки попередньо синтезованого матеріалу, з наступним термічним відпалом одержаних зразків у процесі друку або після нього.

Таким чином, актуальність виконання завдань, передбачених проектом визначається тим, що буде розвинений новий дешевий, безвакуумний метод нанесення напівпровідникових (ZnO, CZTSSe) 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 сенсоріки.

**Мета роботи.** Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками нано- і мікроструктурованих плівок, одержаних за допомогою пошарового 3D друку чорнилами на основі металевих та напівпровідникових наночастинок при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті будуть одержані модельні зразки різного розміру та форми у подальшому придатних для створення різноманітних електронних приладів, СЕ, сенсорів тощо.



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

## 1.1 Основні фізичні властивості сполук

Сполуки CZTS та CZTSe характеризуються *p*-типом провідності та високими значення коефіцієнту поглинання світла ( $\alpha = 10^4$ - $10^5$  см<sup>-1</sup>), вони є прямозонними напівпровідниками з шириною забороненою зоною  $E_g = (1,0$ - $1,5)$  еВ [1-3]. До складу цих сполук входять нетоксичні та широкопоширені у природі хімічні елементи. Завдяки унікальним фізичним властивостям вони набули широкого використання у фотокаталізі, термоелектриці, фотовольтаїці тощо [4-9]. На наш час найбільш поширеними матеріалами поглинальних шарів СЕ виступають Si, CdTe, GaAs, CIGS, але, такі недоліки як непрямозонність кремнію, токсичність кадмію і дороговизна галію, індію та телуру роблять саме CZTS та CZTSe перспективними матеріалами геліоенергетики. Сполука CZTSe у нанорозмірній формі є перспективним матеріалом для створення елементів термоелектричних перетворювачів, оскільки характеризується низькими значеннями термічної провідності та високими значеннями електричної [10, 11].

Оксид цинку – прямозонний напівпровідник *n*-типу провідності з великою шириною забороненої зони ( $E_g = 3,37$  еВ) та найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) [12-13]. ZnO завдяки своїм унікальним електричним, хімічним, фізичним та оптичним властивостям, хімічній, радіаційній і термічній стабільності в атмосфері, нетоксичності є перспективним для використання у приладах мікро- та наноелектроніки [12], сенсорики [14], оптоелектроніки [15] та геліоенергетики [16]. Оскільки цей матеріал не містить в своєму складі рідкісних матеріалів і може бути одержаний за допомогою недорогих хімічних та фізичних методів, він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів тонкоплівкових СЕ таких як ІТО та FTO [17, 18]. Крім цього, ZnO може бути

використаний при створенні ФЕП сонячної енергії в якості антивідбивального покриття або віконного шару [19].

Основні фізичні властивості сполук CZTS, CZTSe та ZnO наведені в таблиці 1.1.

Робочі характеристики ФЕП і термоелектричних перетворювачів суттєво залежать від конфігурації та параметрів енергетичних зон матеріалів функціональних шарів приладів. Енергетична зонна структура ZnO, CZTS та CZTSe представлена на рис. 1.1. З рисунку видно, що верх валентної зони ( $E_v$ ) та дно зони провідності ( $E_c$ ) цих матеріалів розташовані в точці  $\Gamma$  зони Брілюена, оскільки вони є прямозонними. Валентна зона ZnO утворена енергетичними рівнями Zn 3d та O 2p. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація рівнів атому цинку, яка відповідає стану Zn 3s [20]. Валентна зона сполук CZTS, CZTSe складається зі станів Cu 3d, S 3p, Zn 3d та Sn 5s, Se p, в той час як зона провідності – з 5s Sn та 3p S [21, 22].

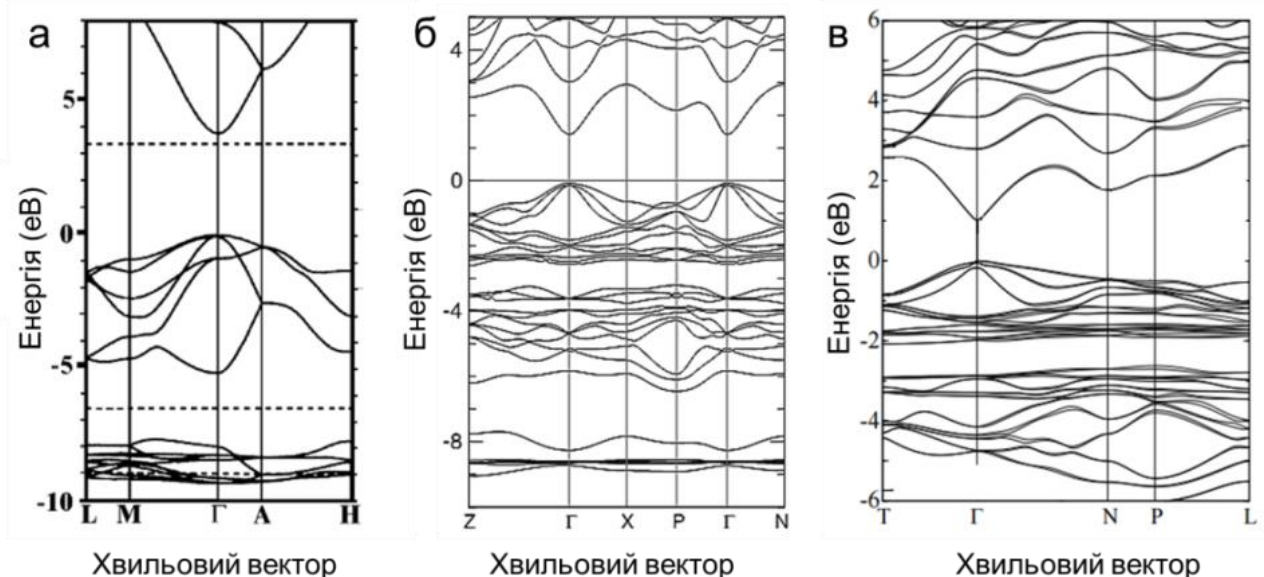


Рисунок 1.1 – Енергетична структура сполук ZnO (а), CZTS (б) та CZTSe (в) [20-22]

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

Основні характеристика	ZnO	CZTS	CZTSe
Параметри кристалічної ґратки			
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічна стабільна фаза) сфалерит, кам'яна сіль	кестерит станіт	кестерит станіт
Просторова група	P63mc (вюртцит)	I4 (кестерит) I42m (станіт)	I4 (кестерит) I42m (станіт)
Стала ґратки $c$ , нм	0,52069 (вюртцит)	1,0845 (кестерит)	1,1341 (кестерит)
Стала ґратки $a$ , нм	0,32495 (вюртцит)	0,5430 (кестерит)	0,5688 (кестерит)
Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	5605	4564	5675
Електрофізичні властивості			
Ширина $33 E_g$ , еВ	3,37	1,50	1,00
Рухливість електронів $\mu_e$ , см <sup>2</sup> /В·с	200	-	-
Рухливість дірок $\mu_h$ , см <sup>2</sup> /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 <sup>-3</sup>	$3 \cdot 10^{24}$	$4,6 \cdot 10^{23}$	$3,7 \cdot 10^{23}$
Густина станів у валентній зоні $N_V$ , м <sup>-3</sup>	$6 \cdot 10^{24}$	$3,3 \cdot 10^{24}$	$3,0 \cdot 10^{24}$
Діелектрична проникність $\epsilon/\epsilon_\infty$	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
Модуль Юнга $E$ , 10 <sup>6</sup> Н/см <sup>2</sup>	12,80	87,70-88,50	70,60-76,60
Коефіцієнт термічного розширення $\alpha$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	4,31	1,80	40,00
Термічна провідність $k$ , Вт/см·К	0,54	0,47	0,43
Спорідненість до електрону $\chi$ , еВ	4,19	4,30	4,35

## 1.2 Механізми ядроутворення та росту наночастинок CZTS, CZTSe ZnO та Ag, Cu

Одним з найбільш перспективних методів створення наночастинок CZTS, CZTSe ZnO та Ag, Cu є метод поліольно-колоїдного синтезу, який дозволяє утворювати наноматеріали із заданою кристалічною ґраткою, фазовим та хімічним складом, морфологічними властивостями [28, 29]. Звичайно у процесі синтезу різних матеріалів відбувається окислювально-відновна реакція прекурсорів металів поліолом (наприклад, етиленгліколем) в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) (наприклад, полівінілпіролідону (ПВП)) при підвищених температурах (160-240 °C). Задання типу та/або відношення кількості початкового прекурсору до поліольного розчиннику та контроль температури реакції дозволяють прецизійно контролювати форму та розміри нанокристалів. Основною особливістю такого методу є те, що процес зародкоутворення відокремлений у часі від процесу росту нанокристалів. Початкові прекурсори в даному синтезі є екологічно безпечними та економними на відміну від поширеного колоїдного методу, що використовує токсичні та дорогі прекурсори (олейламін, фосфонові кислоти, октадецен тощо) [28, 29].

В процесі синтезу, при підвищених температурах поліоли окиснюються до альдегідів та кетонів, що дозволяє у свою чергу відбутися окислювально-відновним реакціям присутніх у синтезі початкових прекурсорів металів. ПАР використовуються для стабілізації ядра нанокристалу на ранній стадії дозрівання та формування їх морфології (форми). Слід відмітити, що також для маніпуляції розмірами нанокристалів в розчин можуть додаватися іони інших органічних та неорганічних сполук (целюлоза, аскорбінова кислота, іони хлору, тощо) [30-34]. Найбільш поширеним з ПАР у поліольному синтезі є органічна сполука ПВП, яка створює зв'язки із атомами кристалів за рахунок адсорбції карбонілової групи піролідонного кільця (рис. 1.2) [35].

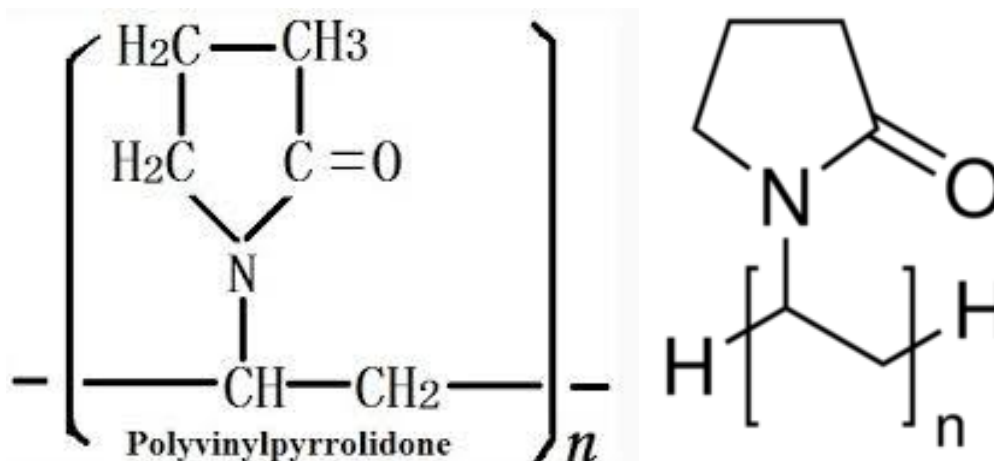


Рисунок 1.2 – Структурна формула органічної сполуки ПВП

ПВП-металічні комплекси пасивують ріст матеріалу в селективній формі. Так, наприклад, в нанокристалах срібла, як правило, менш енергетичні кристалографічні площини (111) та (100) покриваються таким комплексом, що дає можливість росту кристалів в напрямі [110], утворюючи нанодропи. Контроль часу реакції дозволяє створювати нанокуби або квазісферичні об'єкти, у випадках коли ріст в напрямках перпендикулярних різним кристалографічним площинам відбувається на початковому етапі рівномірно [36].

Синтез нанокристалів у рідкій фазі передбачає декілька етапів. Першим з них є формування ізольованих атомів, які отримуються окислювально-відновними реакціями прекурсорів металів хімічними відновниками (окисниками) в розчині. Утворені атоми збираються у зародки з чого починається процес ядроутворення із наступним повільним процесом росту цих ядер, що веде до формування нанокристалів. Така модель називається Ламерівською [37, 38]. Процес нуклеації має місце з причини перенасичення розчину, який стає термодинамічно невривноважним. Таким чином, для того щоб процес нуклеації розпочався потрібне суттєве перенасичення розчину, що дає можливість отримати супер малі кристали. Загальна зміна вільної енергії системи  $\Delta G$  визначається як сума вільної енергії одержаної внаслідок

формування нового об'єму твердої частинки та нової поверхні кристалу. Слід відмітити, що існує правило, що чим більший рівень перенасичення розчину, тим менші критичні радіуси ядер кристалів [37, 38].

Наступним етапом після нуклеації зародка, одержаного з розчину, є процес його росту, який має місце шляхом нанесення розчинних хімічних сполук на поверхню ядра. Якщо концентрація розчину падає нижче критичного рівня, процес зародкоутворення зупиняється, але кристали продовжують рости за рахунок молекулярних сполук до тих пір, поки не досягається стан рівноваги. Якщо етапи зародкоутворення та росту зупиняються миттєво, є можливість отримати монодисперсні нанокристали. Додатковим методом досягнення цього є підтримка умов насичення розчину шляхом контролю у ньому концентрації металів шляхом інжекції відповідних прекурсорів, що повторюється [39-41].

Важливим фактором, який потрібно враховувати в такому процесі є вторинний ріст, який відбувається за рахунок агломерації декількох кристалів. Цей процес є швидшим за використання насичення розчинів молекулярними добавками, він відбувається за участі стабільних кристалів та нестабільних зародків. Синтезовані нанокристали звичайно малі за розмірами та термодинамічно нестабільні. Існує два шляхи стабілізації таких матеріалів, за рахунок додавання ПАР (органічних та/або неорганічних), або розміщення синтезованих кристалів в інертному середовищі [39-41].

Процес стабілізації стану матеріалів є важливим та заслуговує на пояснення. Слід відмітити, що поліольний синтез у рамках концепції колоїдної хімії продукує нестабільні нанокристали, поверхня яких є чутливою до процесів агломерацій в більш масивні форми. Два нанокристали при малій міжповерхневій відстані зв'язані між собою за рахунок ван дер Ваальсових сил. У випадку відсутності сил відштовхування, незахищена поверхня буде вести до того, що нанокристали коагулюють. Це не допустимо у випадку коли потрібні малі наночастинки. Стабілізації їх розміру можна досягти за рахунок електростатичної стабілізації (розмістити заряджені іони на поверхні

нанокристалів) та стеричної стабілізації (розмістивши карбонові ланцюги із ефективною групою, які прикріплюються до поверхні кристалу) [42-44]. Наприклад, нанокристали можуть бути стабілізовані цитратними або хлоровими іонами, що утворюють подвійний електричний шар на поверхні кристалу. У результаті виникають кулонівські сили відштовхування між частинками, що дозволяє підтримувати колоїдну стабільність частинок у розчинах. Крім цього, їх поверхня повинна бути зарядженою, в іншому випадку гравітаційні сили приведуть до осадження матеріалу на дно розчину [42-44].

### **1.3 Методи друку плівок напівпровідникових сполук та металів з використанням 2d та 3d принтерів**

2d та 3d друк як перспективні та економні способи створення приладів електроніки вимагають використання малих крапель рідини для друку на підкладках для одержання високоякісного та відторювального процесу виготовлення одношарових та багатшарових структур [45]. Таким чином, чорнило для друку може бути виготовлено після детальної перевірки вимог до деяких динамічних параметрів друку та рідини, внаслідок чого відбувається формування краплі для друку. При цьому потрібно враховувати, що друк відбувається двома способами «крапля на вимогу» (КВ) та «безперервний спосіб» (БС). КВ спосіб вимагає формування краплі діаметром 20-50 мкм, а БС метод – 100 мкм. БС метод є дещо більш затратним по використанню матеріалу, на відміну від більш економного КВ. При використанні останнього індивідуальні краплі генеруються принтером за заданим шаблоном. Краплі інжектуються із сопла, якщо збільшення тиску на рідину досягає певного граничного значення. Якщо тиск відсутній, рідина знаходиться в статичному стані на соплі за рахунок поверхневого натягу. Зміна тиску, яка генерує краплі в соплі може бути одержана декількома способами. Одним з них є термічний процес, іншим – п'єзоелектричний. При термічному друці електричний струм

подається на малу тонку плівку, яка нагріває рідину до температури, що вища за температуру кипіння рідини, як результат утворюються бульбашки пари. Після того, як струм зникає, бульбашки також зникають внаслідок теплового переносу. Швидке утворення та зникання бульбашок генерують пульсацію тиску. В п'єзоелектричному методі, тиск генерується за рахунок механічної сили пьезоперетворювача. Ще одним методом тривимірного друку є електростатична техніка, яка передбачає використання різниці потенціалів прикладеної між рідиною та підкладкою. Як результат, утворюється конічна поверхня під назвою конус Тейлора, і на кінці такого конусу починають генеруватися краплі. Спочатку крапля прямує від сопла із високою швидкістю та далі сповільнюючись утворює неперервний струмінь. В деякій точці, такий струмінь відривається від сопла і під силою поверхневого натягу утворюється сферична крапля [46].

Слід відзначити, що для утворення чорнил з необхідними властивостями важливо розглянути три числа - Рейнольдса, Вебера та Охнесорге, які є їх реологічними параметрами. Всі три параметри мають вплив на інший реологічний параметр  $Z$ , який повинен для оптимізованих чорнил лежати у межах 1-10. При низьких значеннях  $Z$ , в'язкість рідини не дозволяє вичавити краплю із сопла, в той час як високі значення  $Z$  приводять до формування великої та неконтрольованої кількості крапель. Це значення є вихідним та розраховується для комбінацій речовин, що використовуються для утворення чорнил (наприклад, етиленгліколю, води та етанолу) [47].

Після нанесення (друку) наночорнил на підкладку починається процес їх затвердіння. При цьому можуть виникати різні механізми переходу від рідкої до твердої фази, а саме: випаровування розчинників, охолодження до температури переходу, хімічні реакції, тощо. Чкісно надрукований шаблон і морфологія утворених ліній на поверхні підкладки дуже важливі характеристики для електронних застосувань. Для друку гнучкої електроніки, надруковані лінії та фігури повинні мати добрі механічні властивості до розтягування та згинання. Після виводу крапель із сопла, вони повинні бути



доставлені на поверхню підкладки в ізолюваному стані. Розтікання крапель на підкладці залежить від властивості рідини, а також від особливостей підкладки. Коли крапля виводиться з форсунки на підкладку, різні фізичні параметри, такі як кінетична поведінка в момент удару, її розлітання, відхилення, коливання та кінцева рівноважна структура, керовані швидкістю падіння, поверхневим натягом та капілярною силою повинні контролюватися. Після того, як крапелька чорнила починає контактувати з підкладкою, відбувається її деформація через вплив кінетичної енергії, однак через кілька мікросекунд починається зміна форми краплі в напрямку до рівноваги. Якщо в момент удару не створюється бризок, то крапля може деформуватися з подальшим відновленням форми і почати коливатися для розсіювання енергії. Після того як крапля досягне рівноважного стану, вона формується в сферичну структуру, оскільки більш високе значення енергії поверхневого натягу домінує над меншим значенням енергії зв'язку між молекулами рідини [46, 47].

Слід відзначити, що у процесі друку можуть формуватися супутні краплі, що приводить до зміни морфології друкованої лінії. Цю проблему необхідно подолати для виготовлення шаблону з високою роздільною здатністю та точністю. Формування супутніх крапель (рис. 1.3) під час друку призводить до погіршення морфології друкованої лінії, що необхідно подолати.

Після того, як крапля вичавлюється із сопла під час друку, швидкість її падіння відносно висока, але вона сповільнюється з часом через утворення довгого хвоста за краплею. Довжина хвоста буде бути великою, коли швидкість падіння головки краплі більше швидкості падіння хвоста. Це той випадок, коли в'язкість чорнила висока. Чим вище швидкість головки відносно хвоста, тим більша ймовірність того, що утвориться фракція менших крапель. Форму хвоста можна контролювати за рахунок зміни параметру в'язкості рідини. Збільшення в'язкості приводить до збільшення довжини хвоста [48].

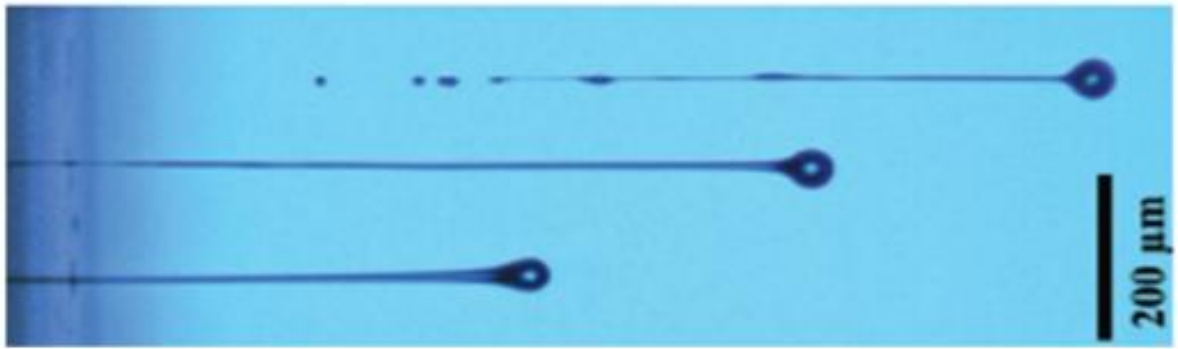


Рисунок 1.3 – Формування супутніх крапель під час друку [48]

Слід відзначити, що коли краплі після друку на підкладці висихають, більшість з них будуть на своїй периферії утворювати кільцевидні структури, це так званий ефект кавового кільця (рис.1.4). Це пов'язано з тим, що під час випаровування розчинника крапля притискається до підкладки, і розчинник стікає від центру до її краю, через що частинки розчиненої речовини накопичуються на периферії. Це відбувається внаслідок капілярних потоків всередині краплі під час випаровування. Уникнення такого ефекту перерозподілу речовини дуже важливо для якісної технології друку. Однак, оскільки випаровування крапель носить нелінійний та складний характер, капілярний потік розчинених частинок контролювати важко [49].

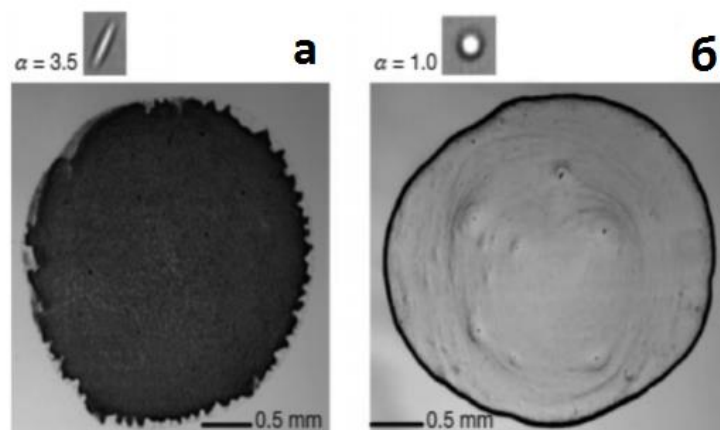


Рисунок 1.4 - Ефект кавового кільця. Вид крапель еліпсоїдних (а) та сферичних (б) форм після випаровування

Для маніпулювання капілярним потоком проведено багато досліджень. Одним із способів уникнути ефекту кавового кільця є потік Марангоні, якого можна досягти, контролюючи поверхневий натяг розчинників усередині чорнила. При нерівномірному розподілі температури у краплі під час випаровування розвивається температурний градієнт. Завдяки градієнту температури на різних ділянках краплі розвивається поверхневий градієнт натягу, що призводить до появи ефекту Марангоні або конвекції Марангоні [50].

## **1.4 Структурні, оптичні та електричні характеристики плівок та наночастинок CZTS, CZTSe, ZnO**

### **1.4.1 Методи одержання конденсатів та наночастинок CZTS, CZTSe, ZnO**

Для нанесення плівок CZTS, CZTS, ZnO у наш час використовують широкий спектр методів, який включає фізичні (термічне випаровування сполуки та співвипаровування її елементів, магнетронне розпилення, молекулярно-променево епітаксію тощо) [51] та хімічні (хімічне осадження з розчину, хімічне осадження з газової фази, спін коатінг, спреї-піроліз та ін.) [52] методи. Як правило, фізичні методи дозволяють одержувати більш досконалі за якістю плівки, вони забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу у порівнянні з хімічними, але ці методи потребують використання складного обладнання, наявності вакууму та складного обладнання для його створення, тобто є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами нанесення плівок CZTS, CZTS, ZnO є хімічні, серед яких особливу увагу привертає метод спреї-піролізу. Це проста безвакуумна технологія, яка використовується для одержання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, одно- та багат шарових структур та порошкової продукції [53]. Найбільш розповсюдженими типами підкладок для нанесення досліджених сполук є неорієнтовані скляні, кремнієві, скло з

підшаром ІТО або FTO [54]. Плівки чотирьохкомпонентних сполук та оксиду цинку в залежності від підкладки, що використовується, мають монокристалічну [55] або полікристалічну [56] 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) [57]. Важливо відмітити, що у роботах [56, 57] присвячених дослідженню нанорозмірних структур, для їх одержання використовувались хімічні методи.

Відомо, що введення сторонніх домішок до кристалічної ґратки 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, F, Cl, тощо [58, 59]. Слід відзначити, що легування оксиду атомами N дозволяє змінити тип провідності матеріалу [60], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гетеропереходів.

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

Процеси синтезу наночастинок на основі неорганічних матеріалів з однаковими розмірами, формою та елементним складом інтенсивно досліджується протягом останніх двох десятиріч [61]. Для синтезу наночастинок CZTS, CZTSe, ZnO 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 (сірки), в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних

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

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, $T_s$ , К	Посилання
Одержання плівок ZnO						
1	Хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O	0,10	кремній, скло	623-823	[63]
		H <sub>2</sub> O	0,10	скло	773	[64]
		H <sub>2</sub> O	0,10-0,30	скло	523-723	[65]
2	Дигідрат ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O	0,004	скло	573	[66]
3	Ацетат цинку Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> OH (метанол)	0,20	скло	693	[67]
		H <sub>2</sub> O	0,50	скло	453-723	[68]
		H <sub>2</sub> O	0,10	скло	623	[69]
4	Гексагідрат нітрат цинку (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O	0,30	скло	453-723	[70]
Одержання плівок CZTS						
5	Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (диметилсульфооксид)	0,010	кальцій-натрієве скло	623	[71]
	Хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> )		0,005			
	Хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> )		0,005			
	Гіомочевина (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )		0,040			
6	Хлорид міді (CuCl)	H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (етанол)	0,02	кальцій-натрієве скло	553-633	[72]
	Хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> )		0,01			
	Хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> )		0,01			
	Гіомочевина (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )		0,08			
7	Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O	0,025	скло	623	[72]
	Ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )		0,025			
	Хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> )		0,025			
	Гіомочевина (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )		0,200			

кислотах) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної системи до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст наночастинок стабілізованих ПАР [62].

У загальному вигляді реакційна система для синтезу наночастинок складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та ПАР. В залежності від типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, ізопропанол, вода, етанол) та неполярних (толуол, гексан, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення наночастинок 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 наночастинок. Узагальнення прекурсорів, температур зародкоутворення, часу росту наночастинок CZTSe та CZTS, які були одержані авторами представлено в таблиці 1.3.

#### **1.4.2 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок CZTS, CZTSe, ZnO**

Сполуки CZTS та CZTSe кристалізуються у структурі кестериту або станіту з елементарною ґраткою тетрагональної сингонії (рис. 1.5). Структури станіту та кестериту відносяться до просторових груп  $I4_2m$  та  $I4$  відповідно. Авторами робіт [81] також було одержано мало вивчену кристалічну структуру CZTSSe типу вюртциту.

Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл катіонів міді та цинку в елементарній комірці матеріалу. Кожен аніон сірки або селену оточений двома катіонами міді, одним катіоном цинку та олова, в той час як кожен катіон сполуки оточений чотирма аніонами халькогенідів [82]. Кестерит та станіт мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що приводить до складнощів під час створення плівок необхідного фазового складу. Параметри кристалічної тетрагональної ґратки сполук CZTS, CZTSe приймають

Таблиця 1.3 - Препаратори та фізико-хімічні умови синтезу наночастинок CZTSe та CZTS колоїдним методом

№ п/п	Початкові прекурсори	Поверхнево-активні речовини, розчинники	Температура зародкоутворення та росту наночастинок, К	Час росту, $t_p$ , хв	Посилання
1	Хлорид міді (CuCl), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>4</sub> ), селен (Se)	гексадециламін (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> NH <sub>2</sub> ), октадецен (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ), триоктилфосфін ((CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> P)	568	5	[73]
2	Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селен (Se)	oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )	513	120	[74]
3	Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селен (Se)	оксид триоктилфосфіну ((CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO), оleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )	523	120	[75]
4	Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селен (Se)	oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )	553	30	[76]
5	Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>4</sub> ), селен (Se)	етилендіамін (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	483	900	[77]
6	Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), сірка (S)	oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )	523	180	[78]
7	Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>4</sub> ), сірка (S)	Оleyламін, оleyнова кислота, триоктилфосфін	473	30	[79]

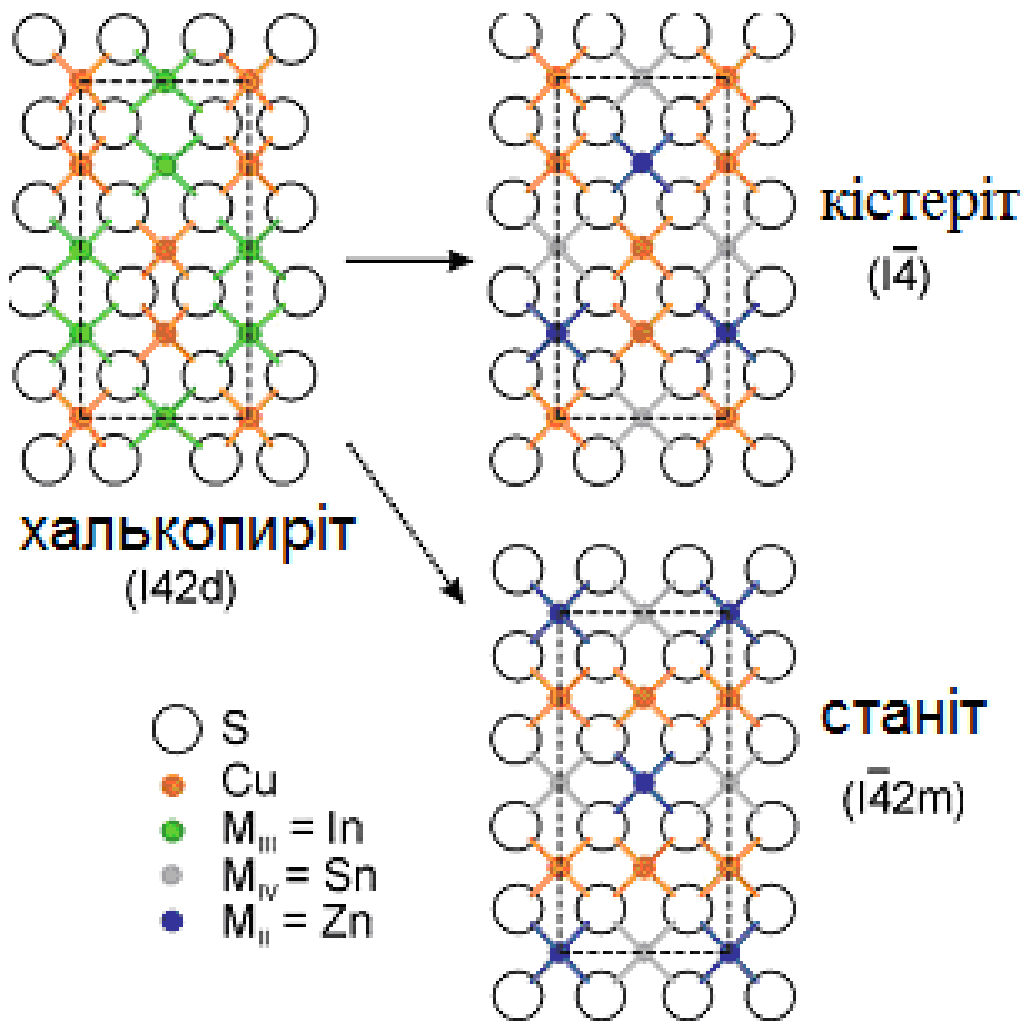


Рисунок 1.5 – Елементарні комірки кристалічних фаз сполук CZTSe та CZTS типу кестерит, станіт та їх порівняння зі структурою халькоперіта

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<sup>3</sup>,  $a_{CZTSe} = (0,565 - 0,569)$  нм,  $c_{CZTSe} = (1,129 - 1,133)$  нм,  $c/2a_{CZTSe} = (0,996 - 0,999)$ ,  $V_{ком.CZTSe} = (0,345 - 0,352)$  нм<sup>3</sup> [83].

Термодинамічною стабільною фазою, в якій кристалізується оксид цинку є вюртцит (рис. 1.6 а) з елементарною коміркою гексагональної сингонії, яка належить до просторової групи  $P63mc$ . Зв'язок атомів Zn та O в елементарній комірці матеріалу носить змішаний іонно-ковалентний характер. Параметри кристалічної ґратки гексагональної фази плівок ZnO мають значення  $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$  нм,  $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$  нм та  $c/a_{ZnO} = (1,608-$



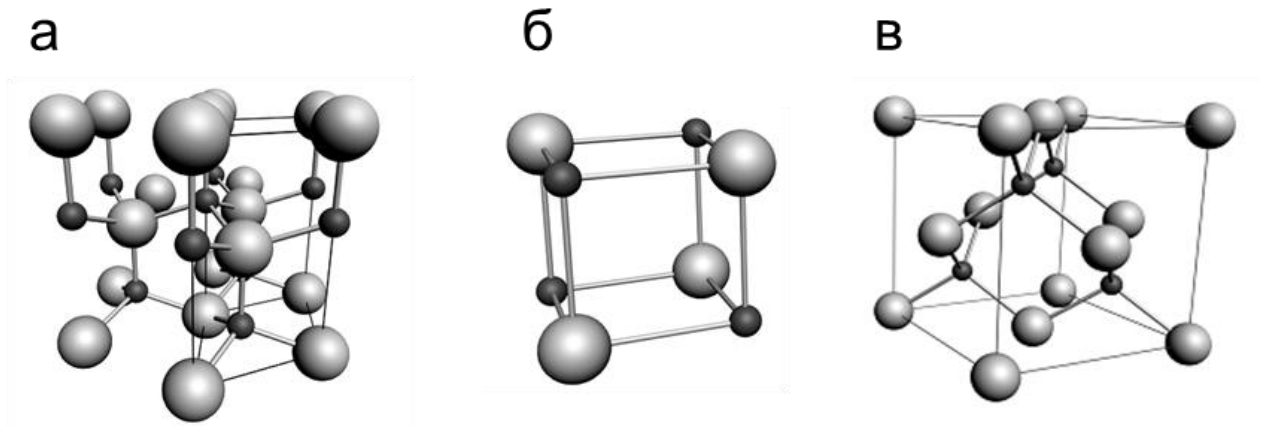


Рисунок 1.6 – Елементарні комірки кристалічних фаз оксиду цинка типу вюрцити (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (сірі сфери – атоми О, чорні – атоми Zn)

1,631), а об'єм елементарної комірки складає  $V_{ком.} = (0,0462-0,0469) \text{ нм}^3$  [65-66]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі (рис. 1.6 б) та сфалериту (рис. 1.6 в). Структура кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому тиску  $\sim 10$  ГПа, а сфалерит – у стабільній формі звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом плівок на підкладках з кубічною структурою [80].

Дослідження текстури плівок ZnO та CZTS є важливою матеріалознавчою задачею, розв'язання якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі та оцінити якість плівок. Авторами роботи [84] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважальна орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO лежить у напрямках [101], [100] або [002], вона суттєвим чином залежить від умов нанесення шарів. Так, в роботі [85] при температурі підкладки  $T_s > 317$  °C у плівках ZnO спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Z кристалічної структури 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 кристалітів та утворення суцільних плівок. Відомо, що кристалографічна 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 [86]. Переважальним напрямом росту кристалітів у плівках CZTS є [112]. Поряд з ним, менш часто але зустрічається ріст кристалітів у напрямі [312] [87].

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 ZnO може бути суттєво збільшена шляхом використання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів. 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 спреї-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.

Зміна температури підкладки ( $T_s = 207-500$  °C) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено в [88], веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні  $L = (13-32)$  нм, рівня мікродеформацій -  $\varepsilon = (1,298-4,019) \cdot 10^{-3}$ , мікронапружень - ( $\sigma = (1,36 - 1,77)$  ГПа та густини дислокацій -  $\rho = (9,54-47,56) \cdot 10^{14}$  лін/м<sup>2</sup>. При нанесенні плівок CZTS методом спреї-піроліза зміна об'єму розпиленого початкового слабо впливає на розміри ОКР, значення знаходиться у діапазоні  $L = (20-40)$  нм [89].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, нанесених методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Так, авторами роботи [90] були одержані наступні значення елементного складу для досліджених плівок  $C_{Zn} = 47,25$  ат. %,  $C_O = 52,75$  ат. %. Як було показано в [91], 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 плівок чотирикомпонентних сполук CZTS, CZTSe є складною та важливою задачею, оскільки він визначає фазовий стан, кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості таких шарів. Виявлення впливу об'єму розпиленого прекурсору  $V_s$  на елементний склад плівок показало, що вони були збагачені міддю та збіднені сіркою [92]. Авторами робіт [93] встановлено, що елементний склад плівок CZTS близький до стехіометрії можна отримати при температурі підкладки  $T_s = (300-375)$  °С.

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  $T_s > 300$  °С відбувається ревіпарування таких елементів сполуки як олово та цинк, та, як наслідок, утворення вторинних фаз, наприклад,  $Cu_xS$ . При збільшенні  $T_s$  в діапазоні (300-375) °С 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 [94] встановлено, що у процесі синтезу наночастинок CZTSe існує проблема досягнення стехіометричних значень елементного складу сполуки. Це обумовлюється складністю впровадження атомів цинку до кристалічної ґратки матеріалу, що обумовлено низькою реакційною здатністю прекурсорів цинку в порівнянні з прекурсорами міді та олова.

Так, в роботі [95] авторами була зроблена спроба контролю елементного складу наночастинок 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 наночастинок 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 SE.

## 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних наночастинок з однаковою формою розмірами та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі нанокристалітів металевих (Ag, Cu) та напівпровідникових сполук CZTS, CZTSe, ZnO є поліольно-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 ПАР. Для формування чорнил на основі колоїдних наночастинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 150 °С, 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, ПВП) [96].

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

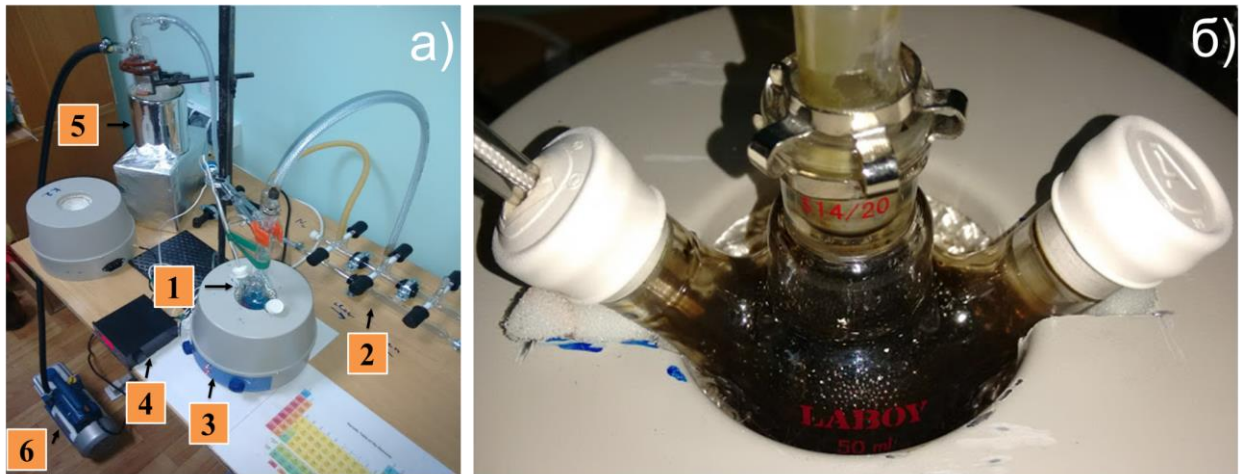


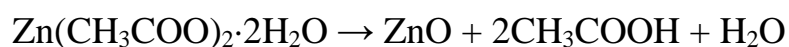
Рисунок 2.1 – Вигляд установки для колоїдного синтезу наночастинок (а), що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Дьюара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної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

В свою чергу реакційна система для синтезу наночастинок складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та ПАР. В залежності від типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, вода, етанол, ізопропанол) та неполярних (гексан, толуол, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення наночастинок 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.

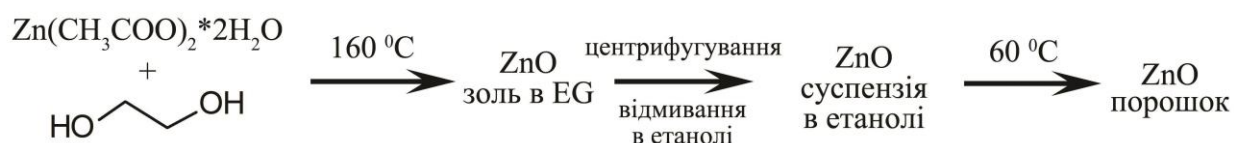
Наночастинки ZnO були одержані методом поліольно-колоїдного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь (ЕГ). Синтез проводили з різною концентрацією вихідної солі. Наважку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) та 10 мл ЕГ помішали у тригорлу колбу на 50 мл. В центральний отвір поміщали зворотний холодильник, а в боковий терморпару з'єднану з терморегулятором колбонагрівача. Третій отвір закривали резиновою пробкою та використовували для відбору проб на аналіз.

Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоною мішалкою. Після досягнення температури 160 °С суміш витримували 60 хв.

Аналогічно проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цінку  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,01 моль в 10 мл ЕГ. Відбір проб наночастинок проводили з часом витримки 30, 60, 120, 180 хв. При синтезі в результаті реакції розкладання утворюється наноструктурний ZnO.



У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (ЕГ) за допомогою центрифугування. Залишки ЕГ відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті зразки наночастинок ZnO сушили при температурі 60 °С упродовж 24 год. Схематично процес одержання оксиду цинку можна представити наступним чином:



Зразки наночастинок CZTS та CZTSe були синтезовані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Як середовище для синтезу наночастинок використаний діетиленгліколь (ДЕГ). Схема синтезу наночастинок представлена на рис. 2.2.

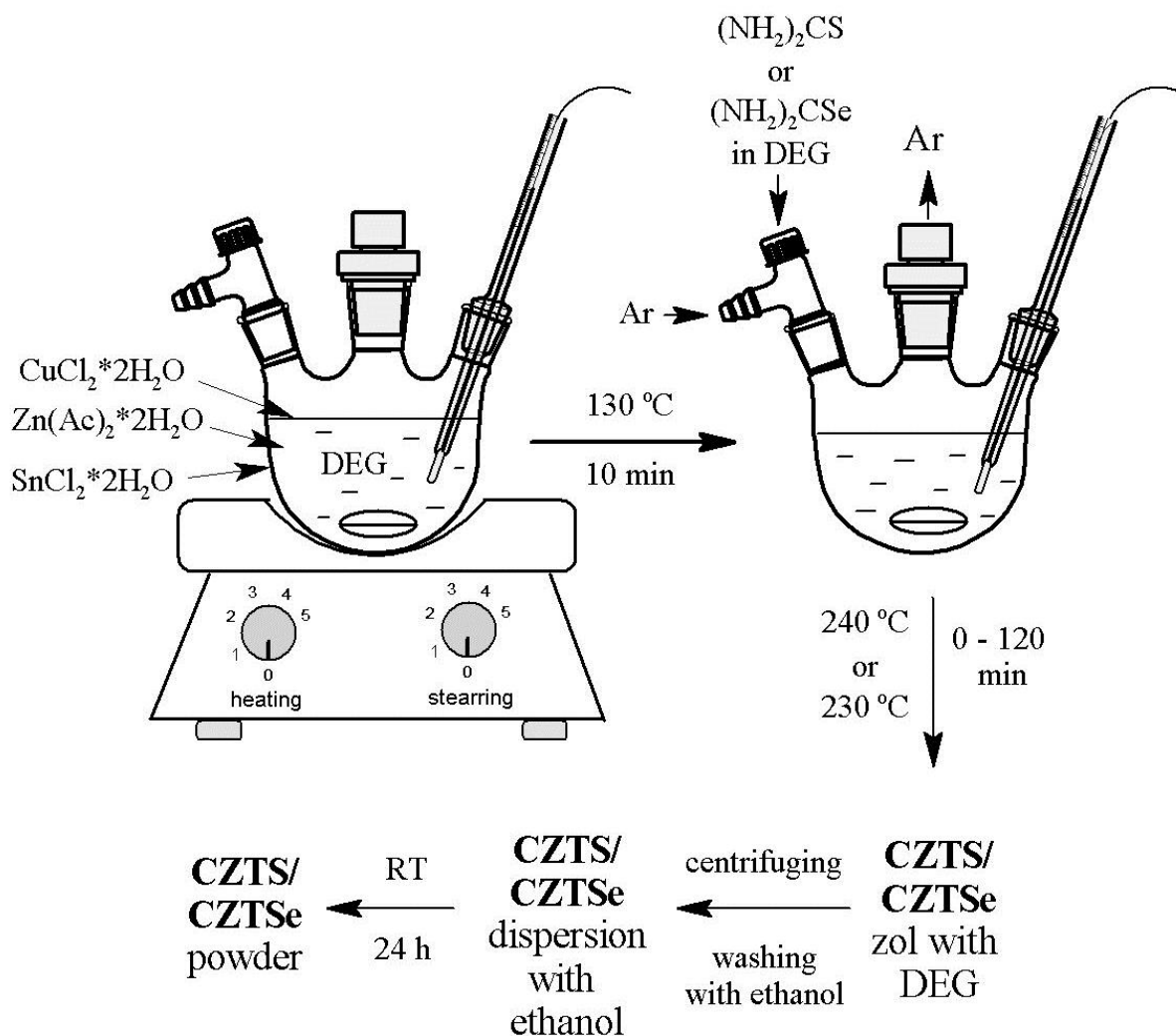


Рисунок 2.2 – Схеми синтезу наночастинок CZTS та CZTSe

Спочатку готували розчин ПВП у масовому відношенні до готового продукту 1:1 в 20 мл ДЕГ. Потім суміш солей 2 ммоль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 ммоль  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 ммоль  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  додавали в утворений розчин та поміщали в тригорлу колбу на 50 мл яку нагрівали за допомогою колбонагрівача з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури  $130\text{ }^\circ\text{C}$  суміш витримували 10 хв. потім туди краплями додавали розчин 4 ммоль  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  або  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$  в 10 мл ДЕГ. Після цього починали продувку колби Ar. Одержану реакційну суміш нагрівали до температури  $240\text{ }^\circ\text{C}$  та витримували певний час.

В процесі синтезу були одержані наночастинки з інтервалом витримки при температурі реакційного середовища  $\tau = 0, 15, 30, 45, 60$  хв. У



подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (ДЕГ) за допомогою центрифугування. Залишки ДЕГ відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинки сушили при 60 °C упродовж 12 год.

Синтез наночастинок міді проводили у водному розчині на повітрі при кімнатній температурі. Схема синтезу представлена на рисунку 2.3.

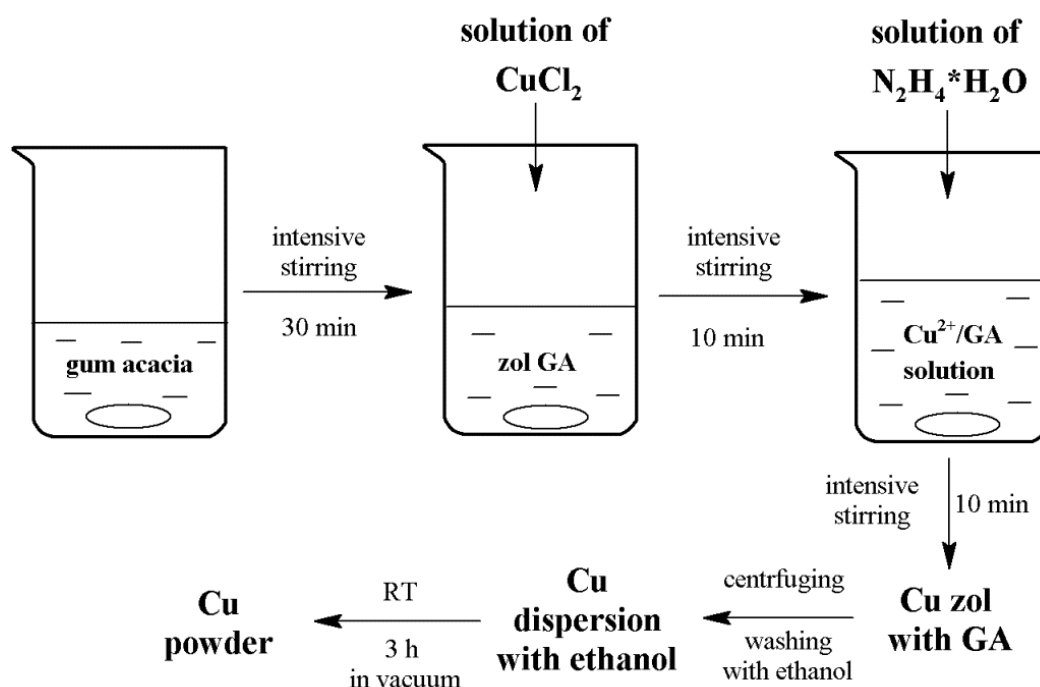


Рисунок 2.3 – Методика синтезу наночастинок міді

Спочатку розчиняли 0,9 г гуміарабіку у 30 мл води. Процес розчинення тривав 30 хв. при інтенсивному перемішуванні розчину в хімічному стакані на 150 мл за допомогою магнітної мішалки. Гуміарабiк був використаний як захисне середовище наночастинок міді від окиснення після додавання речовини відновника. В іншому випадку як поверхнево-активну речовину використовували ПВП, але перша реакція показала кращі результати. В іншому стакані готували розчин 0,428 г (2,5 ммоль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл води. Потім додавали розчин солі купруму до розчину гуміарабіку продовжуючи

інтенсивне перемішування впродовж 10 хв. Після цього по краплям додавали 0,9 мл  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Даний об'єм відновника відповідав мольному співвідношенню до використаної солі як 10:1. Після додавання гідрозин гідрату продовжували перемішування 1 год. Одержаний розчин центрифугували 20 хв. з частотою обертання 5000 об/хв. Відділений продукт тричі відмивали від органічної складової етанолом з наступним центрифугуванням та останній раз ацетоном. Вологий порошок міді сушили 3 год. в вакуумі при кімнатній температурі.

Синтез наночастинок срібла проводили методом відновлення йонів  $Ag^+$  з водних розчинів солі  $AgNO_3$  або термічним розкладанням даної солі в середовищі поліолу.

Для цього наважку солі  $AgNO_3$  0,34 г розчиняли в 5 мл води. Паралельно готували розчин 0,34 г ПВП у 10 мл води. Змішували ці два розчини в тригорлій колбі на 50 мл та витримували при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці 10 хв. Як відновник використовували різні речовини: глюкозу гідрат, гіпофосфіт натрію, аскорбінову кислоту або гідрозин гідрат. Розчини відновників по краплям додавали до першого розчину. В усіх випадках, крім синтезу з гідрозином, здійснювали нагрівання реакційної суміші до 50 – 70 °С.

Кількість відновника відповідала мольному співвідношенню до використаної солі як 3:1. Після додавання розчину відновника продовжували інтенсивне перемішування протягом 1 год.

У випадку синтезу в середовищі поліолу був використаний найпростіший двохатомний спирт – ЕГ. Наважку солі  $AgNO_3$  0,34 г розчиняли в 10 мл ЕГ та змішували з розчином ПВП у 10 мл ЕГ. Концентрація солі в утвореному розчині складала 0,01 моль/л. Потім нагрівали реакційну суміш до температури 160 °С та витримували 1 год. при інтенсивному перемішуванні.

Одержаний розчин центрифугували 5 хв. з частотою обертання 5000 об/хв. Відділений продукт тричі відмивали від органічної складової етанолом з

наступним центрифугуванням. Вологий порошок срібла сушили 12 год. при температурі 60 °С.

Для створення чорнил, синтезований наноматеріал був диспергований у воді (для Ag та ZnO) та гексані (для CZTS, CZTSe). Для збільшення в'язкості та змочувальної здатності чорнил до утвореної суспензії наноматеріалів додавався етиленгліколь. Пробірки з щойно синтезованим розчином наночастинок Ag, CZTS і ZnO після заміщення диспергованих ПАР зображені на рисунку 2.2.



Рисунок 2.4 – Суспензія наночастинок Ag, CZTS і ZnO (чорнила) після відмивання від ПАР та розчинення у низькотемпературних розчинниках (вода-спирт-гліколь-ПВП)

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

## 2.2 Дослідження морфології, елементного складу та стехіометрії наночастинок та плівок

Морфологічні властивості синтезованого наноматеріалу та плівок були досліджені за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 (робоча напруга 90 кВ), атомно-силового мікроскопу (Bruker, модель ICON) у напівконтактному режимі, сканувального електронного мікроскопу (Tescan, модель Vega). Хімічний аналіз проводився методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (Oxford детектор). 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 [100]:

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

де  $A_i$  – атомна вага  $i$ -го елемента;

$C_i$  – атомні та масові концентрації  $i$ -го елемента.

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

## 2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження наночастинок і плівок були проведені на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому  $K_\alpha$  випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки:  $U = 30$  кВ;  $I = 20$  мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $80^\circ$ , де  $2\theta$  – брегівський кут. При дослідженнях проводилося

фокусування рентгенівського випромінювання за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження матеріалів з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, зі сфалеритною структурою – на інтенсивність піку (111) кубічної фази, тетрагональної фази чотирикомпонентних сполук - на інтенсивність піку (112). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона (JCPDS, CZTS - № 01-070-8930, CZTSe – № 01-070-8930, ZnO – № 01-089-1397) за методикою [101].

Якість текстури наночастинок і плівок оцінювалась за методом Харріса [102, 103]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована за нормаллю до їх поверхні. Поліусна густина визначалась за наступною формулою:

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

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  $P_i - \varphi$ , де  $\varphi$  – 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 [103]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення  $P_i$ .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

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

Як еталон нетекстурованого зразка використовувалися довідникові данні.

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

для кубічної фази:

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

де  $\lambda$  – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

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

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

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

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

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

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

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі у відповідності з методикою [103]. При цьому будувалися залежності  $a(c) = 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ .

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази наночастинок та плівок ZnO 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 одержані значення  $a$ ,  $c$  та  $c/a$  не переставали змінюватися.

#### 2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР)  $L$  та рівня мікродеформацій  $\varepsilon$  у наночастинках та плівках досліджених матеріалів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними ( $\beta$ ) та інструментальними ( $b$ ) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [104]. 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 [104].

Таким чином, задача дослідження субструктури наночастинок і плівок зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною

структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) осі  $c$  кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути одна відносно іншої ( $21^\circ$  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.

У випадку дослідження матеріалів з тетрагональною ґраткою де відбивання від систем паралельних кристалографічних площин були відсутні середній розмір ( $L$ ) ОКР та рівень мікрдеформацій ( $\varepsilon$ ) у синтезованих зразках були розраховані за фізичним уширенням дифракційного піку (112) за формулами [104]:

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

де  $\lambda$  – довжина хвилі;

$\beta$  – значення фізичного розширення відповідного дифракційного максимуму;  $\theta$  – кут дифракції.

Крім описаного, рівень мікрдеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [105]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

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

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



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

$\theta_1$  та  $\theta_2$  – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

$B$ ,  $b$ ,  $\beta$  – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [106], 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:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.9)$$

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

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

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

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  $\rho_L$  та верхню межу  $\rho_\varepsilon$ .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [107]:

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

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  $K_\alpha$  дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

## 2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

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

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [108]

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

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [109]

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

або

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

Для визначення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [110]

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

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 (рис. 2.5) при кімнатній температурі (24 °C). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 514,5$  нм,  $\lambda = 633$  нм та  $\lambda = 785$  нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної одержаної плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань  $520 \text{ см}^{-1}$  від кристалу кремнію.

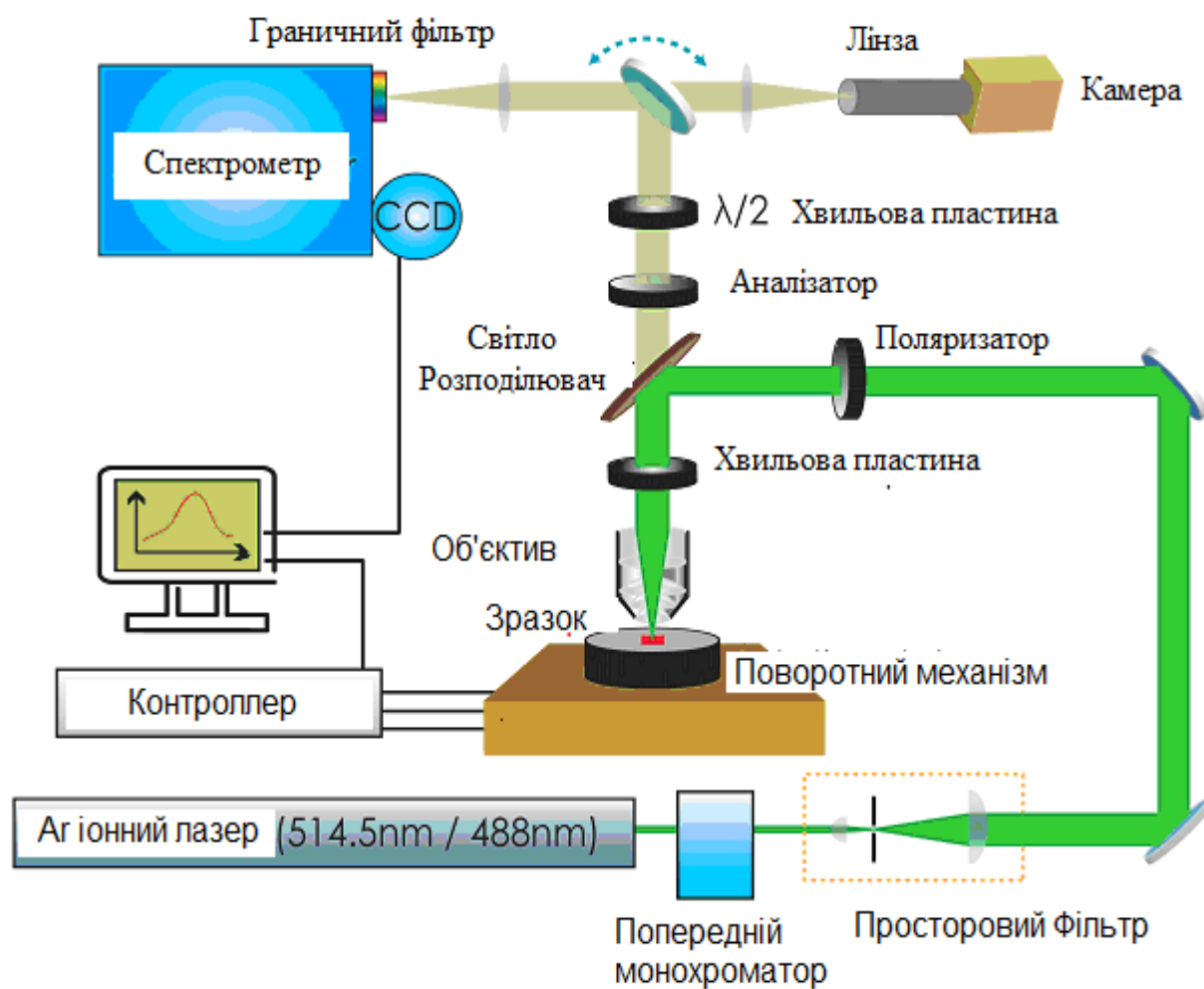


Рисунок 2.5 - Принципова схема пристрою, що використовувався для вимірювання спектрів раманівського розсіювання наночастинок та плівок

### **3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe ТА ДРУК ПЛІВОК ЧОРНИЛАМИ НА ЇХ ОСНОВІ**

#### **3.1 Синтез наночастинок Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe та створення чорнил на основі їх суспензій**

У наш час спостерігається швидкий перехід від традиційного 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 (пластмас, металів, кераміки, скла, тощо) за допомогою 2D та 3D друку. Найвідоміші інститути, університети та компанії світу активно використовують 2D та 3D технології для друку елементів електроніки, оптоелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики, сенсорики, біооб'єктів тощо [111]. Технологія 2D та 3D друку чорнилами на основі металевих наночастинок дозволяє створювати розводку електричних схем, а використання різноманітних напівпровідникових сполук – пасивні та активні елементи приладових структур.

Для синтезу наночастинок у нашій роботі були вибрані наступні металеві та напівпровідникові матеріали – Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe. Срібло та мідь є матеріалами придатними для створення струмопровідних доріжок елементів електроніки [112], CZTS, CZTSe перспективні матеріали *p*-типу провідності для створення термоперетворювачів, тонкоплівкових СЕ третього покоління, фотодетекторів тощо [113].

Напівпровідникова сполука ZnO завдяки оптимальним фізичним властивостям, високій хімічній та термічній стабільності, екологічності є перспективним матеріалом для створення елементів прозорої електроніки, віконних та струмопровідних шарів ФЕП, 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 (температури, молекул речовини, енергії випромінювання, тощо). Покращення рівня чутливості цих приладів можливе шляхом збільшення контактної площі матеріалу, що у свою чергу, досягається наноструктуруванням матеріалу. Для зменшення вартості виготовлення сенсорів, їх активні елементи повинні бути створені з використанням простих у реалізації та дешевих безвакуумних методів. Одним з них є нанесення плівок з використанням Серед різних методів друку електроніки особливу увагу науковці приділяють двовимірному інжекційному, тривимірному та спреї-методу розпилення наночорнил на основі вказаних матеріалів. Однак відповідні напівпровідникові чорнила на основі ZnO, CZTS, CZTSe у світі поки що не виробляються, а вартість чорнил на основі Ag є високою та сягає 350 євро за 10 г [114]. Також, необхідно відмітити, що сполуки ZnO, CZTS, CZTSe мають *n*- та *p*-тип провідності, тобто на їх основі можуть бути створені гетероперехідні прилади, а хімічні елементи, що входять до їх складу є широкопоширеними у природі, дешевими у видобутку та екологічно безпечними [113].

Таким чином, основною метою представленої роботи було створення чорнил та плівок на основі металевих (Ag, Cu) та напівпровідникових (ZnO, CZTS, CZTSe) наночастинок синтезованих поліольно-колоїдним методом, вивчення деяких їх структурних, субструктурних характеристик та пробний друк струмопровідних доріжок та активних шарів приладів з використанням методів спреї-піролізу та 3D принтингу.

Для цього, у даній роботі були розроблені два типи чорнил на основі наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe синтезованих у поліольному середовищі та стабілізованих молекулами ПВП. Для тривимірного друку нанокристали були дисперговані у суміші  $\alpha$ -терпінеолу та целюлози або у суміші дистильованої води та етиленгліколю. Методика синтезу наночорнил на основі наночастинок Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe докладно була описана раніше.

Електронні знімки синтезованих наночастинок Ag зроблених з використанням просвічувальної мікроскопії представлені на рис. 3.1.

Встановлено, що кристали синтезованих матеріалів характеризувалися квазісферичною формою із середнім розміром  $30,0 \pm 5,0$  нм,  $20 \pm 2,0$  нм,  $12,0 \pm 2,0$  нм,  $12,0 \pm 2,5$  нм для Ag, Cu, ZnO, CZTS(Se), відповідно. Слід відмітити, що для стабілізації поверхні наночастинок були використані органічні сполуки: поліакрилова кислота (у випадку срібла), олейламін (для чотирикомпонентної сполуки), етиленгліколь (для оксиду цинку). Це дозволило утворити колоїдно стабільні наночастинок матеріалів у гексані та воді, суспензія яких може бути використана для друку з використанням принтерів.

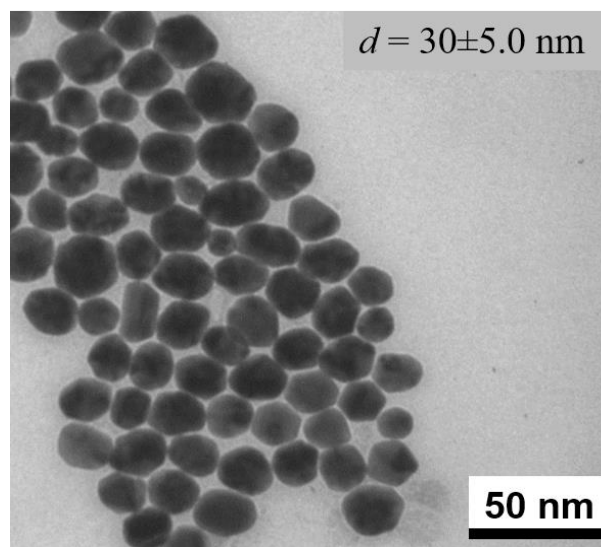


Рисунок 3.1 - Електронно мікроскопічні знімки (просвічувальна мікроскопія) наночастинок Ag

В результаті синтезу наночастинок міді одержані однофазні кристалічні зразки. Встановлено, що на чистоту кінцевого продукту впливає не лише кількість доданого відновника (гідразин гідрату) до розчину солі купруму з полімером – стабілізатором колоїдного розчину, а й методика відмивання та висушування відділеного осаду металічної міді. При використанні для відмивання води чи ізопропілового спирту та висушуванні на повітрі утворена мідь частково окислюється до гідрокарбонату.

На рис. 3.2 наведені дифрактограми від синтезованих наночастинок. Встановлено, що на дифрактограмах від частинок срібла спостерігаються

відбивання від кристалографічних площин (111), (200), (220), (222); від міді – (111), (200), (220); від оксиду цинку – (101), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202); від CZTS – (112), (200), (220), (312), (224), (008), (332). Найбільш інтенсивними лініями у спектрах були (111), (111), (101), (112) для Ag, Cu, ZnO, CZTS відповідно.

Аналіз дифрактограм свідчить, що наночастинок матеріалів с точністю метода були однофазними, при цьому нанокристаліти Ag, Cu мали кубічну кристалічну структуру, CZTS, CZTSe – тетрагональну а ZnO – гексагональну.

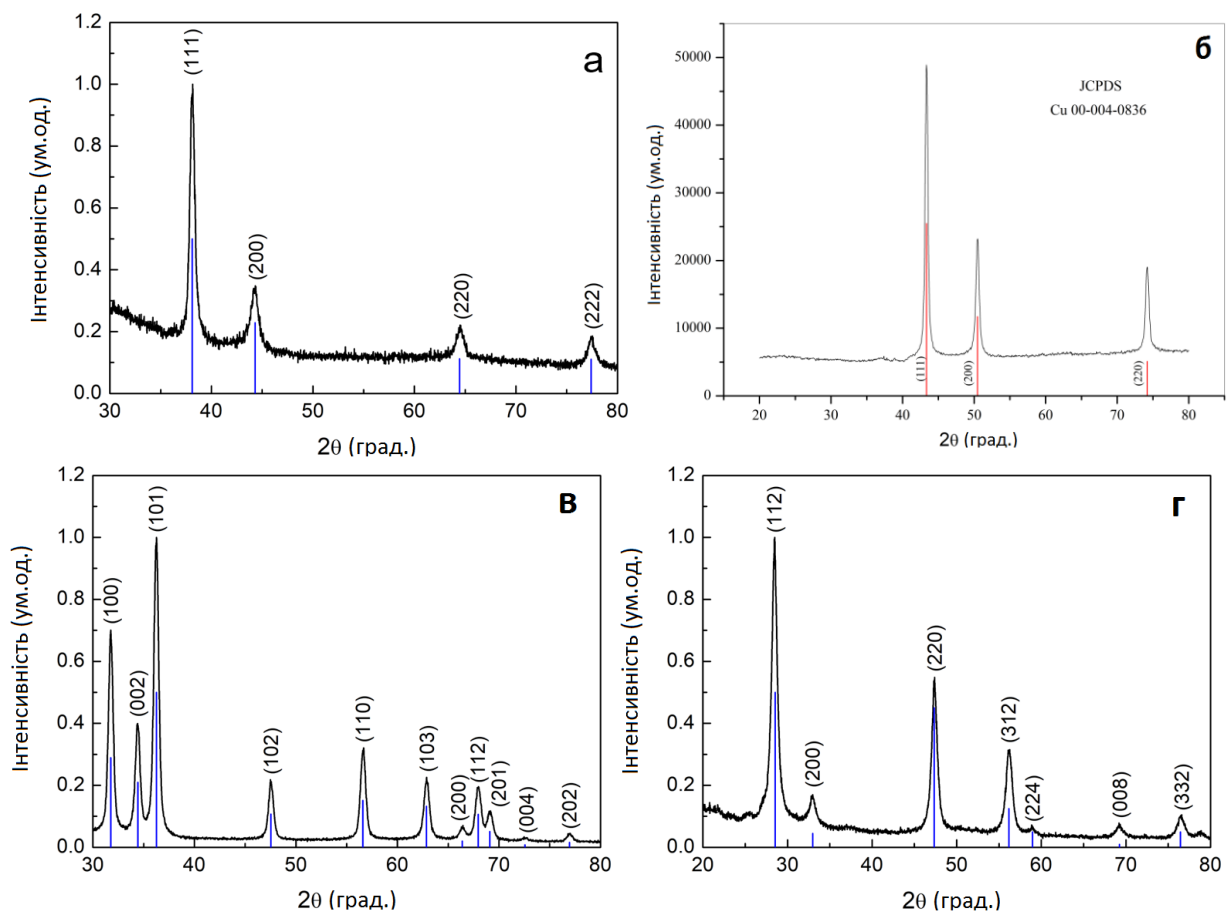


Рисунок 3.2 - Дифрактограми від наночастинок Ag (а), Cu (б), ZnO (в), CZTS (г). Вертикальні лінії відповідають даним карток бази JCPDS (Ag – № 00-048-1516; Cu -№ 00-004-0836, ZnO – № 01-089-1397; Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> – № 00-026-0575)

Таким чином, нами було синтезовано колоїдно стабільні наночорнила на основі однофазних наночастинок Ag, Cu, CZTS, ZnO, що мали малий розбіг за



розмірами. Це робить їх придатними для використання при 3D друці сучасних приладів електроніки включаючи гнучкі.

На рис. 3.3 наведені спектральні залежності оптичної густини від суспензії наночастинок Ag (рис. 3.3 а), коефіцієнту пропускання - ZnO (рис. 3.3 б) та коефіцієнту поглинання - CZTS (рис. 3.3 в).

Встановлено, що наночастинок срібла демонстрували плазмонні ефекти із піками при довжини хвилі  $\lambda = 415$  нм та  $\lambda = 540$  нм. Це свідчить про те, що синтезований матеріал є перспективним як покриття для використання у тонкоплівкових ФЕП з метою збільшення зовнішнього квантового виходу приладів за рахунок збільшення кількості фотонів поглинутих у видимій області сонячного спектру.

Показано, що суспензія наночастинок ZnO має високі значення коефіцієнту пропускання ( $T = 60-80$  %) при довжині хвилі, що лежить в інтервалі  $\lambda = 425 - 900$  нм. Розрахована ширина забороненої зони матеріалу склала  $E_g = 3,24$  еВ. Це значення досить добре корелює з довідниковими значеннями ( $E_g = 3,27$  еВ). Встановлено що наночастинок CZTS характеризувалися високими значеннями коефіцієнту поглинання ( $\alpha = 0,5-3,5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>) у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = 350 - 700$  нм. Ширина забороненої зони CZTS складала  $E_g = 1,48$  еВ, це значення є близьким до оптиму Шоклі-Квайзера ( $E_g = 1,50$  еВ) для матеріалів поглинальних шарів сонячних перетворювачів з максимальною ефективністю.

Таким чином, показано, що чорнила на основі наночастинок Ag, Cu, ZnO, CZTS мають хороші морфологічні, структурні, субструктурні та оптичні характеристики і можуть бути використані для тривимірного друку елементів електроніки, зокрема струмопровідних доріжок, контактних шарів, віконних та поглинальних шарів СЕ, активних шарів термперетворювачів, сенсорів тощо.

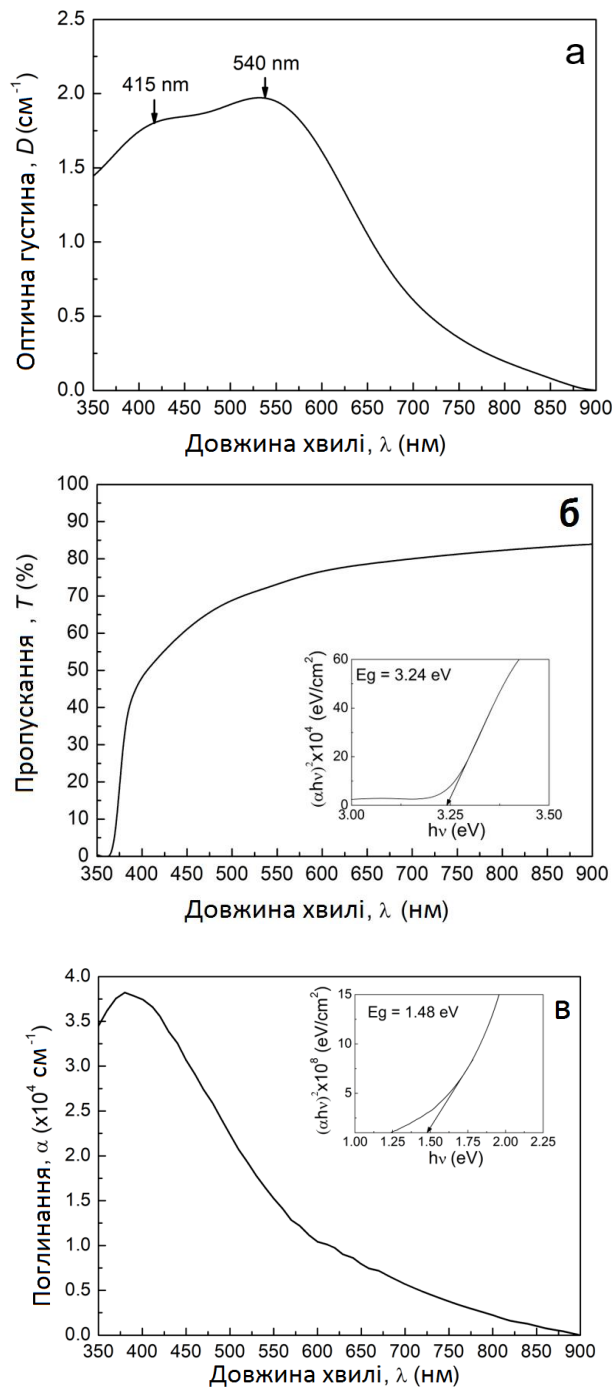


Рисунок 3.3 - Спектральні залежності оптичної густини суспензії наночастинок Ag (а), коефіцієнту пропускання - ZnO (б), коефіцієнту поглинання - CZTS (в). На вставках представлені графіки залежностей, які були використані для визначення ширини забороненої зони ZnO, CZTS

Для створення чорнил диспергування наночастинок проводиться в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-ПВП. Відомо що гліколі (двоатомні спирти) це клас органічних сполук, що містять в молекулі дві

гідроксильні групи. Вони мають високу в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння, добре розчиняються у воді і органічних розчинниках (спиртах, кетонах, кислотах і амінах). Вони є низькотоксичними, якщо не потрапляють в організм. Полівінілпіролідон або повідон - водорозчинний полімер, складений з мономерних одиниць N-вінілпіролідону, здатний активно зв'язувати токсини, що утворюються в організмі, або надходять ззовні, тому використовується в фармакології для лікування отруєнь різного походження. Зміна концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що використовуються для одержання плівок. В'язкість чорнил на основі наночастинок задавалася масовою часткою розчинених наноматеріалів та додаванням рідин до середовища диспергування.

### **3.2 Друк плівок чорнилами на основі суспензій металевих та напівпровідникових наночастинок**

Для пробного друку плівок чорнилами на основі суспензій металевих та напівпровідникових наночастинок нами було модифіковано раніше розроблений 3D принтер та створена приставка до нього, яка дозволила друкувати елементи електронних схем на будь яких поверхнях (плоских або ні), що змочуються цими чорнилами. Зображення 3D принтера та відповідної приставки наведено на рисунку 3.4. На рис. 3.5 наведено знімок прототипу струмопровідних доріжок електронного приладу надрукованого з використанням чорнил на основі Ag.

Встановлено, 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 200 °С протягом 20 хв дозволив нам покращити адгезію провідної плівки до поверхні підкладки та зменшити опір матеріалу до 40 Ом.

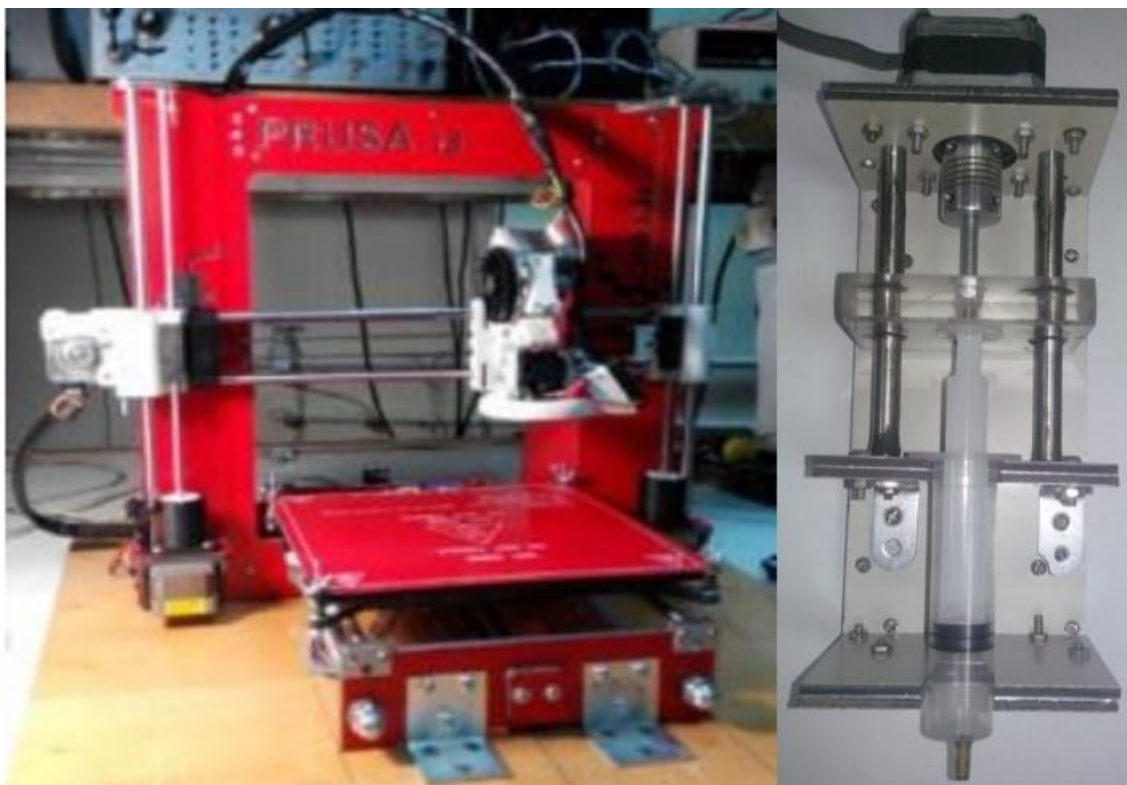


Рисунок 3.4 – 3D принтер та приставка до нього для друку струмознімальних дорожок та активних елементів електронних приладів

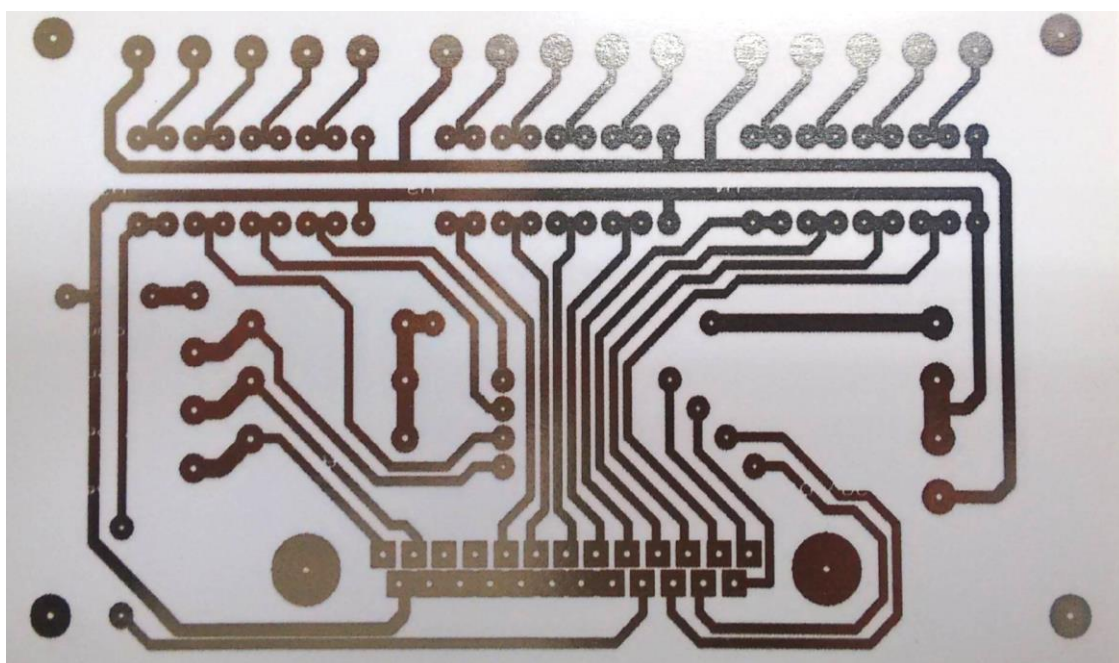


Рисунок 3.5 – Приклад прототипу стумопровідних доріжок електронного приладу надрукованого на принтері з використанням чорнил на основі Ag

З використанням надрукованої електричної розводки була також створена робоча версія найпростішого електронного приладу – мультівібратора. На рисунку 3.6. наведена функціональна електрична схема, надруковані електропровідні доріжки, що були використані для створення приладу та практична реалізація мультівібратора.

Приклад друку плівок чорнилами на основі наночастинок ZnO та CZTS на склі та на гнучкій поліамідовій підкладці наведено на рис. 3.7.

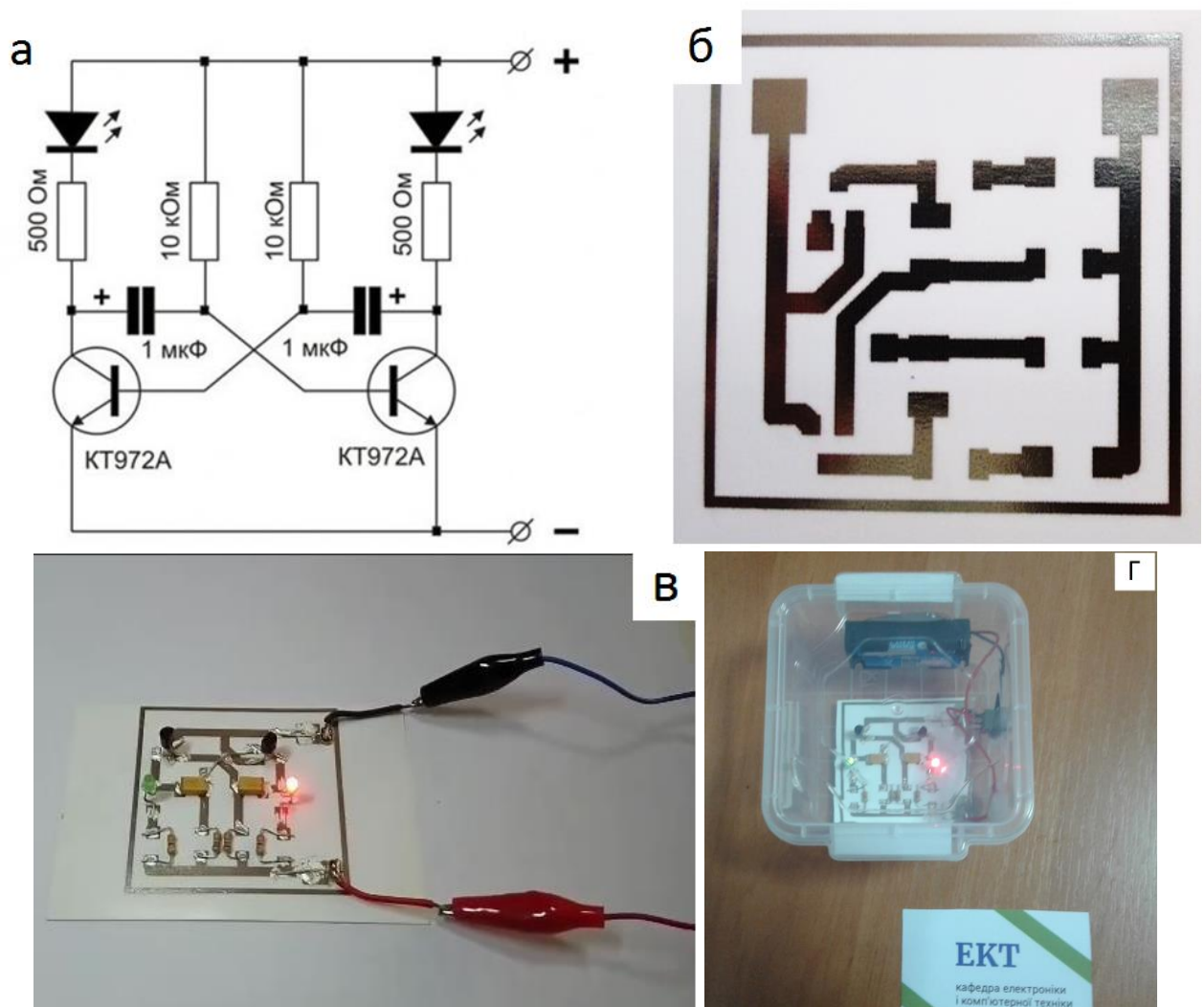


Рисунок 3.6 - Функціональна електрична схема (а), електропровідні доріжки, які були використані для створення приладу (б), практична реалізація мультівібратора (в, г)

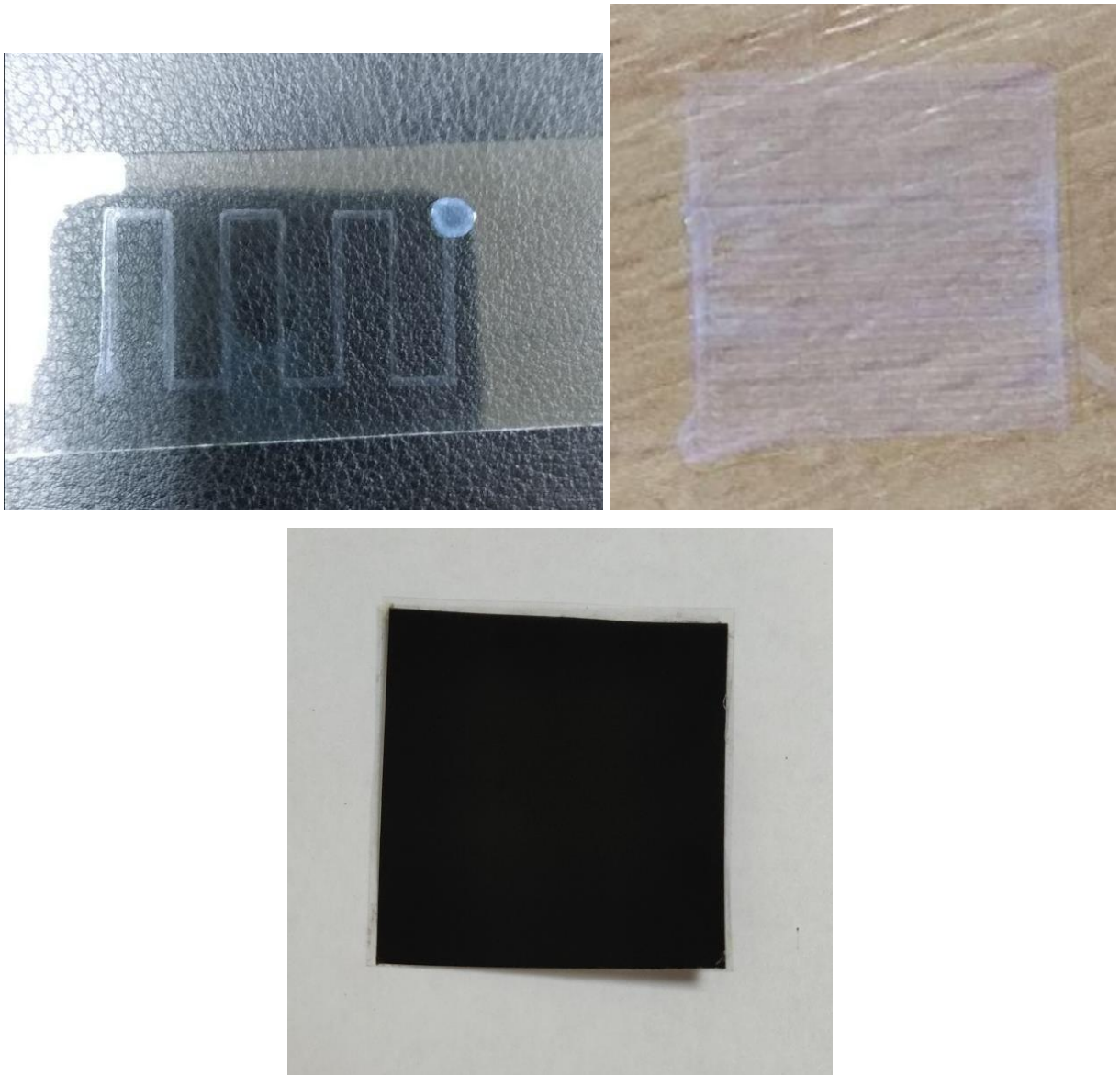


Рисунок 3.7 - Приклад друку плівок чорнилами на основі наночастинок ZnO та CZTS

### **3.3 Структурні, субструктурні та оптичні характеристики плівок CZTS нанесених з використанням суспензії наночастинок**

Однією з причин низького ККД СЕ на основі поглинальних шарів CZTS є вузька область гомогенності сполуки, що зумовлює появу великої кількості дефектів і вторинних фаз під час росту плівок. Ефективною стратегією одержання тонких шарів цієї сполуки з контрольованою кристалічною структурою, високим ступенем кристалічності, мінімальним вмістом

вторинних фаз 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 одержаних зразків [115-117]. Як результат, структурні властивості плівок CZTS, такі як фазовий склад, параметри ґратки та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), які відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик фотоперетворювачів, в основному залежать від умов одержання і післяростової обробки тонких шарів.

Першим найважливішим завданням для формування плівок CZTS з запрограмованими властивостями є розробка чорнил, що складаються з наночастинок, які мають малий розбіг за розмірами та монокристалічний склад. Це може бути досягнуто шляхом точного контролю кінетичних і термодинамічних умов синтезу і росту наночастинок [118]. Серед важливих питань при цьому є вибір органічних лігандів, які відіграють ключову роль у визначенні структурних характеристик наночастинок. Доведено, що олеїламін (ОЛА) може слугувати як стабілізатором, так і розчинником у процесі росту наночастинок з CZTS з передбачуваними структурними властивостями [118]. Крім того, частинки, обмежені за допомогою ОЛА, за рахунок гідрофобності амінів, що мають довгі вуглецеві ланцюги, можуть бути дисперговані 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, 3D друк тощо [119-121]. Метод спрей-піролізу - це недорогий, не вакуумний і універсальний метод осадження плівок CZTS на підкладки великої площі з різних матеріалів, включаючи гнучкі [122].

На жаль, плівки нанесені спрей-піролізом наночорнил, складаються з дрібних зерен і містять ізолюючі молекули ОЛА 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 ґратку матеріала, широко застосовують термічні відпали. Як правило, обробка відпалом плівок CZTS здійснюється в різних атмосферах (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S і т.ін.), це запобігає їх контакту з повітрям або вологою. Навпаки, як показано в [123], 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 ґратки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/2a$ ), об'єм елементарної комірки ( $V_{\text{unit}}$ ) та розміри ОКР ( $L$ ), плівок CZTS, нанесених методом розпилення наночорнил на неорієнтувальні підкладки і відпалених при різних температурах ( $T_a = 250\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ ) і тривалості ( $t_a = 2\text{-}10\text{ хв}$ ) в атмосфері навколишнього середовища.

На рисунку 3.8 наведено ТЕМ зображення синтезованих наночастинок 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.

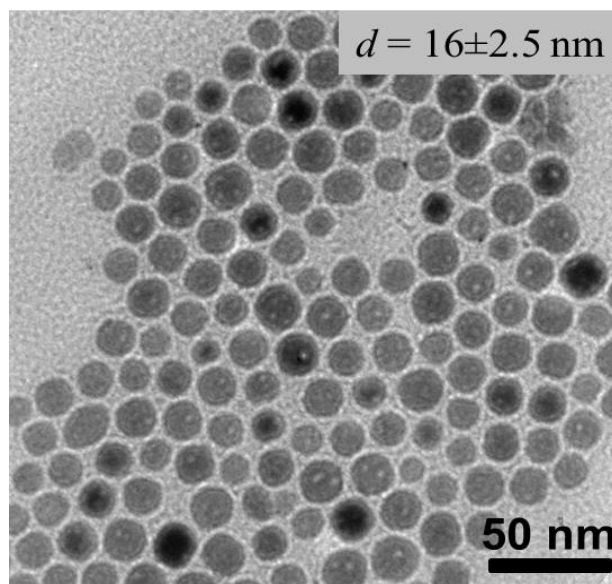


Рисунок 3.8 - ТЕМ зображення синтезованих наночастинок CZTS



Синтезовані наночорнила розпилювалися методом спреї-піродіза в результаті формувалися плівки. Електронно-мікроскопічний метод показав, що одержані шари CZTS мали товщину  $1,4 \pm 0,3$  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 наночастинок так і від плівок, нанесених при різних умовах обробки. На дифрактограмах від синтезованих наночастинок спостерігалось 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<sub>2</sub>. Збільшення  $t_a$  до 3 хв при постійній температурі  $T_a = 450$  °С привело до зменшення вмісту фази SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>S і відповідно відбивань від кристалографічних площин (111), (200).

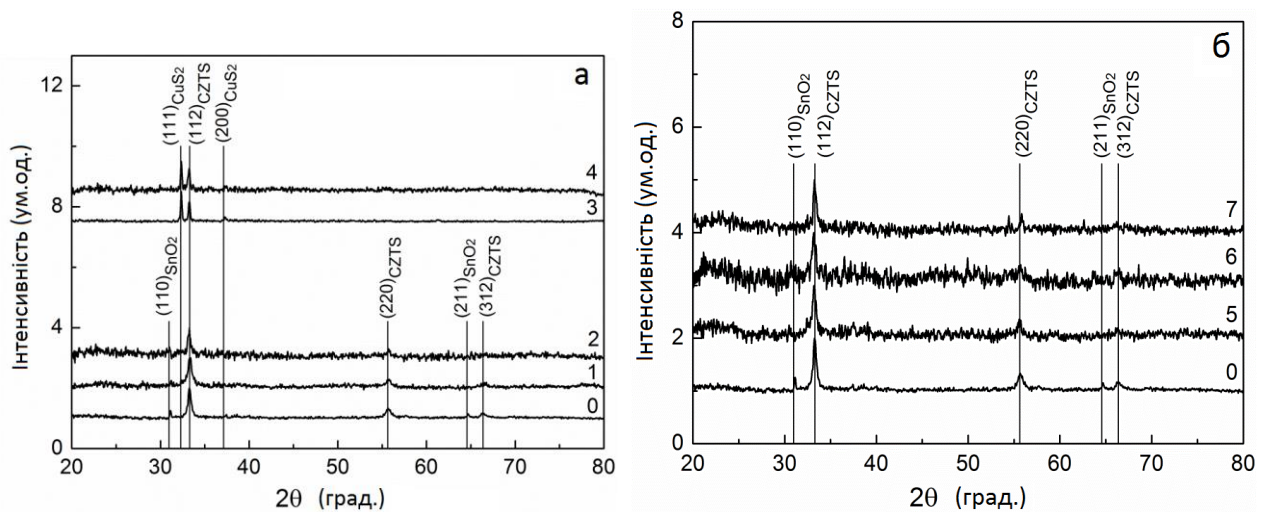


Рисунок 3.9 - Дифрактограми від наночастинок (а) та плівок CZTS (б), осаджених при  $T_s = 250$  °С,  $T_a = 450$  °С, та різних  $T_a$ , хв: 2 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4) (а),  $T_s = 250$  °С,  $t_a = 3$  хв і різні  $T_a$ , °С: 250 (5), 300 (6), 350 (7) (б). Вертикальні лінії відповідають положенням піків CZTS (JCPDS, № 00-026-0575), SnO<sub>2</sub> (JCPDS, № 00-041-1445), Cu<sub>2</sub>S (JCPDS, № 00-033-0492).

Оскільки плівки CZTS з найменшим вмістом вторинних фаз  $\text{SnO}_2$  і  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $T_a > 450$  °С ми не проводили через ймовірність випаровування Sn і S з кристалічної ґратки CZTS. Наявність фази  $\text{SnO}_2$  можна пояснити тим, що відпал плівок CZTS у навколишньому повітрі викликає головним чином окислення олова [124]. Виникнення фази  $\text{Cu}_2\text{S}$  при тривалому часі відпалу ( $t_a = 5-10$  хв) при  $T_a = 450$  °С можна пояснити ймовірністю втрати Sn-S у плівках.

Параметри ґратки 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 ґратки матеріалу тонких плівок CZTS від умов росту.

Як видно з рисунка, при  $t_a = 3$  хв і  $T_a = 350$  °С, розраховані значення  $a$  і  $c$ ,  $c / 2a$  наближалися до довідникових даних, що вказує на те, що плівки CZTS мають хорошу кристалічну якість і стехіометричний хімічний склад. Встановлено, що розраховані параметри ґратки та об'єм елементарної комірки матеріалу знаходилися в інтервалі ( $a = 0,54250-0,54267$  нм,  $c = 1,07462-1,08478$  нм,  $c / 2a = 0,99043-0,99948$ ,  $V_{\text{unit}} = 0,316-0,319$  нм<sup>3</sup>), ці значення добре корелюють з довідниковими даними ( $a = 0,5427$  нм,  $c = 1,0848$  нм,  $c / 2a = 0,9994$ ,  $V_{\text{unit}} = 0,320$  нм<sup>3</sup> [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  $T_a$ .

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 якості плівок [125].

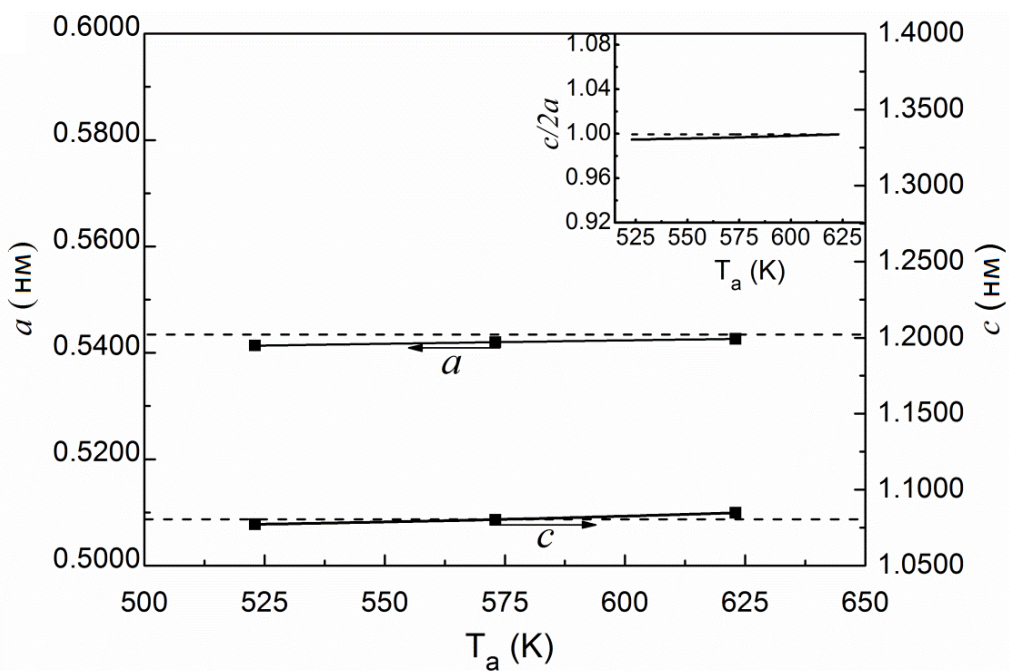
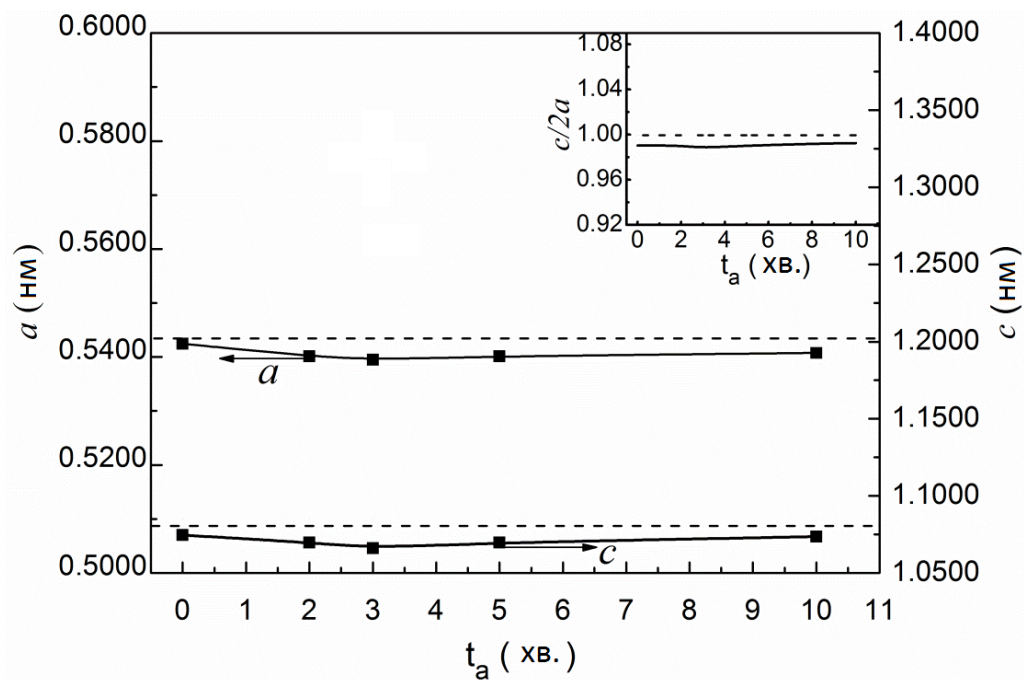


Рисунок 3.10 - Залежність параметрів ґратки  $a$ ,  $c$  та їх відношення  $c/2a$  від часу відпалу  $t_a$  (а) та температури  $T_a$  (б)

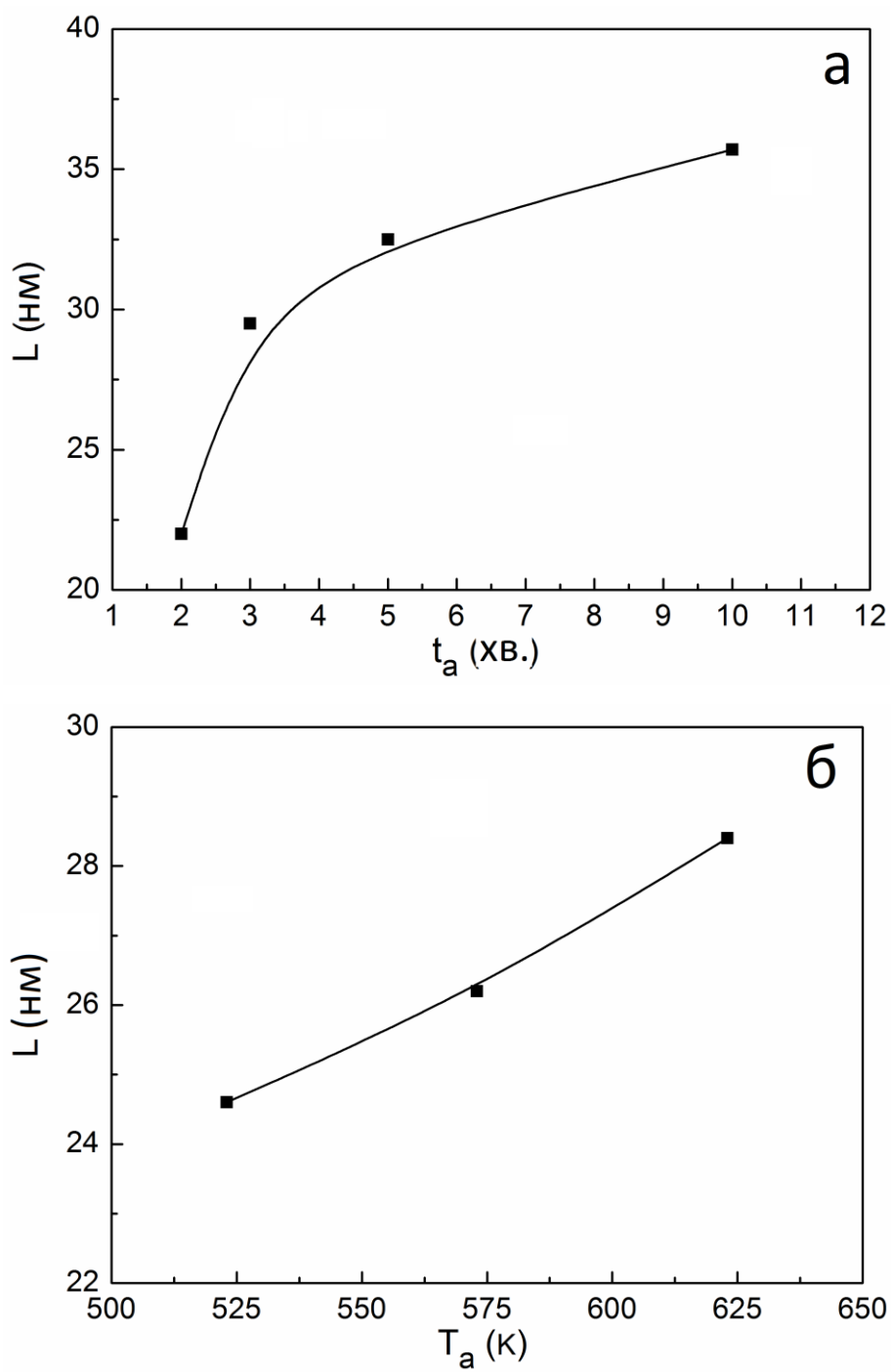


Рисунок 3.11 - Залежність розмірів ОКР ( $L$ ) плівок CZTS від часу відпалу  $t_a$  (а) і температури  $T_a$  (б)

## 4 MORFOЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ZnO, СИНТЕЗОВАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

### 4.1 Морфологія, структура та субструктура нанокристалів ZnO

Електронно-мікроскопічні знімки та електронограми від наночастинок ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв, одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.1.

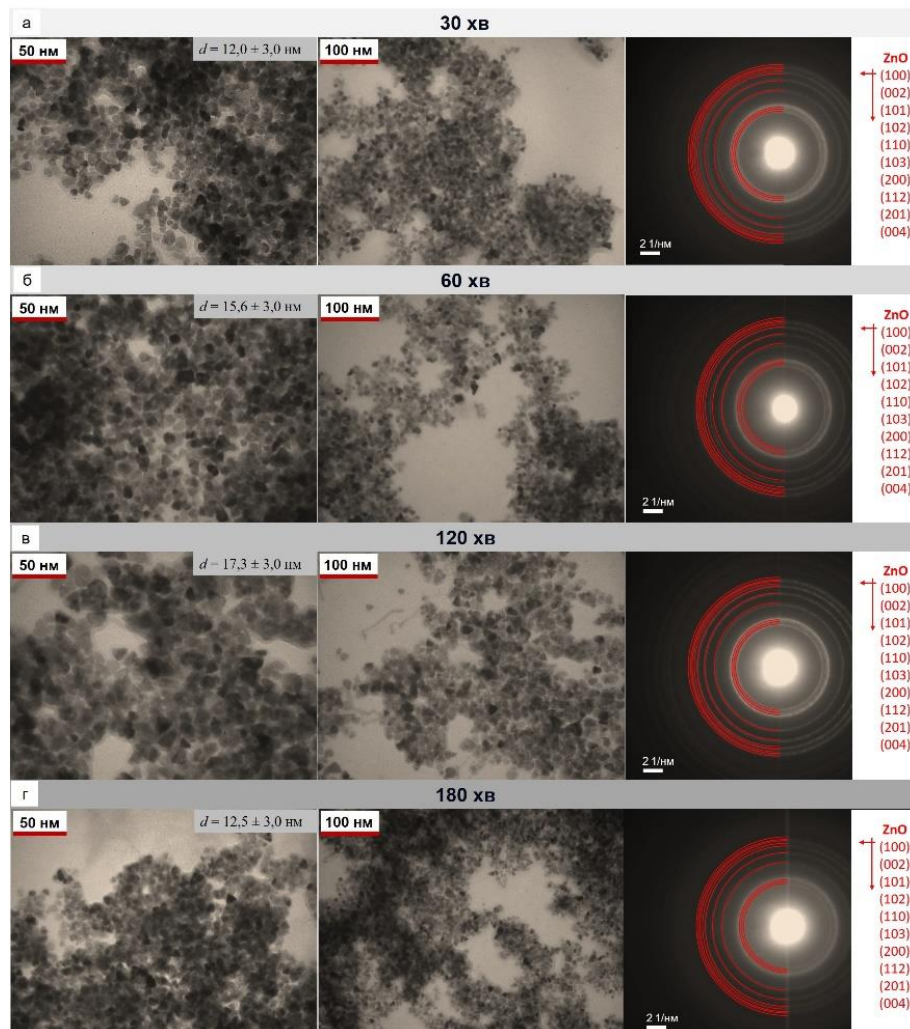


Рисунок 4.1 - Мікрознімки та відповідні електронограми від наночастинок ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г).

Використано метод просвічувальної мікроскопії

Як видно з рисунку, зі збільшенням часу росту нанокристалів, спочатку їх розмір збільшується з  $12,0 \pm 3,0$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 30$  хв) до  $17,3 \pm 3,0$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 120$  хв), а потім дещо зменшується до  $12,5 \pm 3,0$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 180$  хв). На нашу думку, це пояснюється тим, що при часі  $t_{\text{рост.}} > 120$  хв наночастинки вступають у режим дозрівання Освальда [126, 127]. Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, об'ємні трикутні та інші. Аналіз електронограм показав, що незалежно від часу росту синтезовані нанокристали є однофазними, в подальшому це було підтверджено рентгенодифрактометричним методом.

Дослідження морфологічних характеристик зразків на основі наночорнил та плівок ZnO також проводилось за допомогою атомно-силової мікроскопії. Для цього крапля наночорнил наносилася на поверхню підкладки з поліестеру та висушувалася. Як видно з рис. 4.2, наночорнила та щойно нанесені плівки ZnO містять нанокристали розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшується при збільшенні температури та часу відпалу. Показники, що характеризують шорсткість поверхні плівок подані у табл. 1. Слід відзначити, що значення середньоарифметичного (середньо-квадратичного) відхилення профілю поверхні від серединної лінії  $R_{ms}$ , ( $R_a$ ) є відносно малими, що свідчить про малорозвиненість поверхні плівок ZnO. Значення  $R_{ms}$  збільшуються від 10,5 нм до 43,2 нм ( $R_a$  від 8,8 нм до 32,7 нм), при збільшенні температури та часу відпалу. Це може бути пояснене ростом розмірів нанокристалів та випаровуванням матеріалу органічної матриці із об'єму плівки при відпалах.

Результати досліджень морфології поверхні та хімічного складу синтезованих наночастинок, щойно нанесених та відпалених плівок ZnO з використанням сканувальної електронної мікроскопії подані на рис. 4.3 та в табл. 4.1. Встановлено, що як вихідні так і відпалені плівки були наноструктурованими. Було показано, що вони залишалися суцільними навіть після 50 згинань в області знімання морфології поверхні  $10 \times 10$  мкм. Середня товщина шарів складала  $2 \pm 0,4$  мкм.

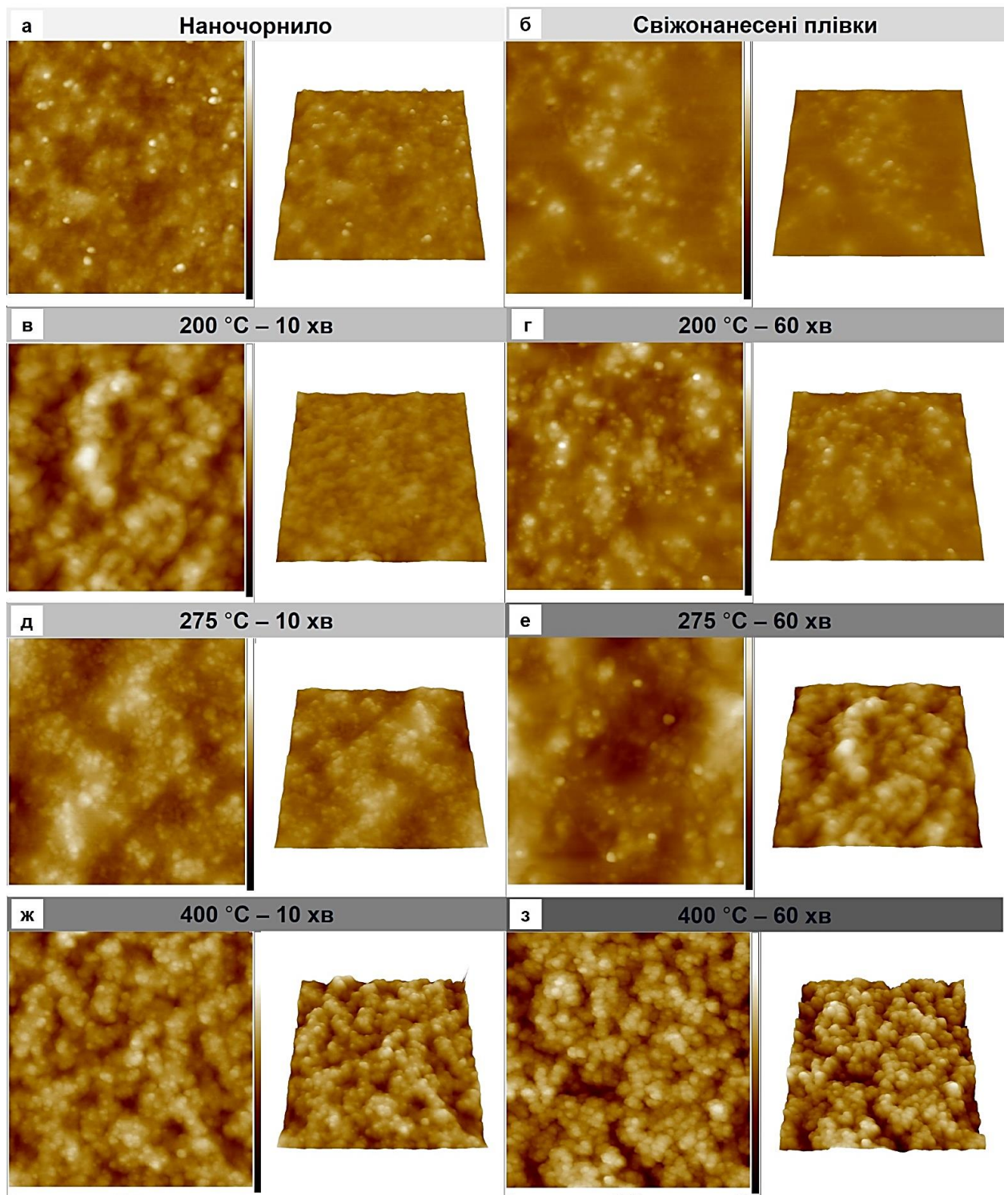


Рисунок 4.2 - Мікрознімки поверхні плівки ZnO, одержаної висушуванням наночорнил на підкладці з поліестеру (а), плівок щойно нанесених спреї методом (б) та відпалених (в-з). Площа сканування поверхні становила 2 x 2 мкм. Використаний метод атомно-силової мікроскопії

Таблиця 4.1 - Шорсткість поверхні, усереднений хімічний склад, та оптичні характеристики зразків

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

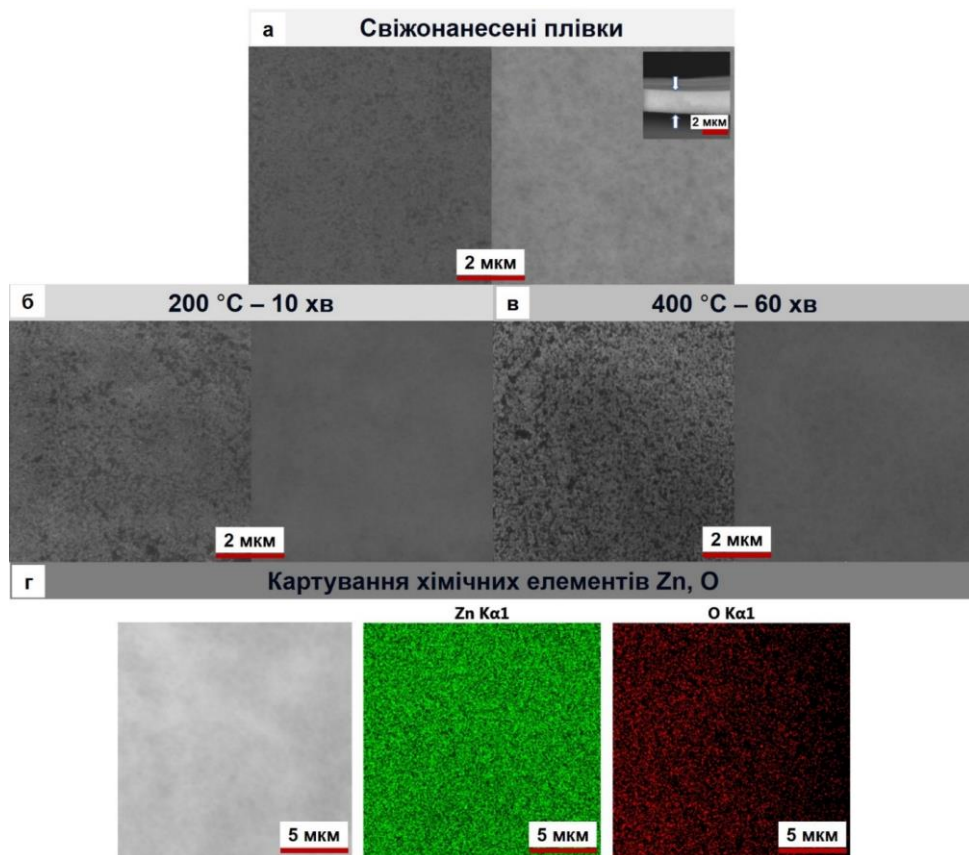


Рисунок 4.3 - СЕМ знімки щойно нанесених (а), відпалених (б, в) плівок ZnO та картування основних хімічних елементів у таких плівках (г)



Такі характеристики дозволяють використовувати створені плівки у приладах електронної техніки, включаючи термоелектричні та фотоелектричні перетворювачі, сенсори, тощо.

Слід відзначити, що синтезовані наночастинки, щойно нанесені та відпалені плівки ZnO містили надлишок кисню, який частково пов'язаний з присутністю у матеріалі органічних домішок. Збільшення температури та часу відпалу дозволило покращити стехіометрію матеріалу плівок  $\gamma_{Zn/O}$  від 0,46 до 0,85. Це ми пов'язуємо зі збільшенням розмірів кристалітів та відповідно зменшенням активної площі адсорбції атомів кисню на їх поверхні та по межах зерен, видаленням з плівок вихідних прекурсорів, які містять кисень. Картування розподілу хімічних елементів (рис. 4.3 г) дало можливість встановити, що атоми цинку та кисню рівномірно розподілені за поверхнею плівок.

На рис. 4.4 представлені дифрактограми від наночастинок ZnO синтезованих при різному часі росту (а) та від щойно нанесених і відпалених плівок ZnO при різних режимах обробки (б). Крім цього, на рисунку наведені спектри від підкладок (поліестерової у випадку дослідження наночастинок та поліамідної у випадку плівок). Вертикальні сині лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної фази (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних джерел [128, 129]. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що синтезовані наночастинки та утворені плівки мають однофазну кристалічну структуру оксиду цинку гексагональної модифікації. Вторинних фаз в одержаному матеріалі з точністю метода виявлено не було.

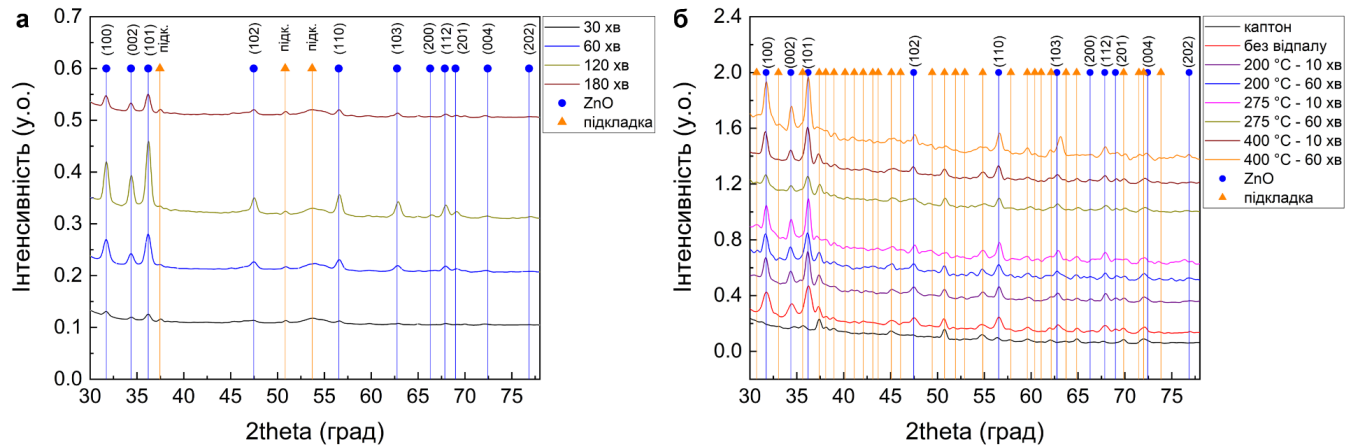


Рисунок 4.4 - Дифрактограми від синтезованих при різному часі росту (помаранчеві вертикальні лінії відповідають поліестровій підкладці, дані взяті із [128]) наночастинок ZnO (а) та від щойно нанесених та відпалених при різних температурі та часі плівок (сині вертикальні лінії відповідають карті ZnO з бази даних JCPDS №01-079-2205; помаранчеві вертикальні лінії – поліамідній підкладці, дані взяті із [129]) (б)

Аналіз інтенсивності та напівширини піків оксиду цинку на дифрактограмах показав, що зі збільшенням часу росту наночастинок, кристалічна якість матеріалу покращується в інтервалі часу росту  $t_{рост.} = 30-120$  хв, та погіршується при  $t_{рост.} > 120$  хв. Як вже вказувалося при збільшенні часу росту наночастинок вступають у стадію дозрівання Освальда, у якій відбувається десорбція атомів хімічних елементів з поверхні кристалів, та, як наслідок, розкид їх розмірів, одночасно збільшується кількості поверхневих дефектів у наноматеріалі. При цьому відбувається переважальне зменшення розмірів нанокристалів однієї фракції, при незначному збільшенні розмірів іншої, та, як наслідок, зменшення середнього розміру наночастинок. Така поведінка росту більш детально описана у роботі [130].

Для встановлення впливу режимів росту та відпалу на структурні особливості плівок ZnO визначалися їх текстура, сталі кристалічної ґратки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{зр.ат.}$ ), розміри областей когерентного розсіювання ( $L$ ) та рівень мікрореформацій ( $\varepsilon$ ). Розрахунки полюсної густини  $P_i$  дозволили виявити у шарах ZnO, аксіальну текстуру росту [002] (рис. 4.5 а).

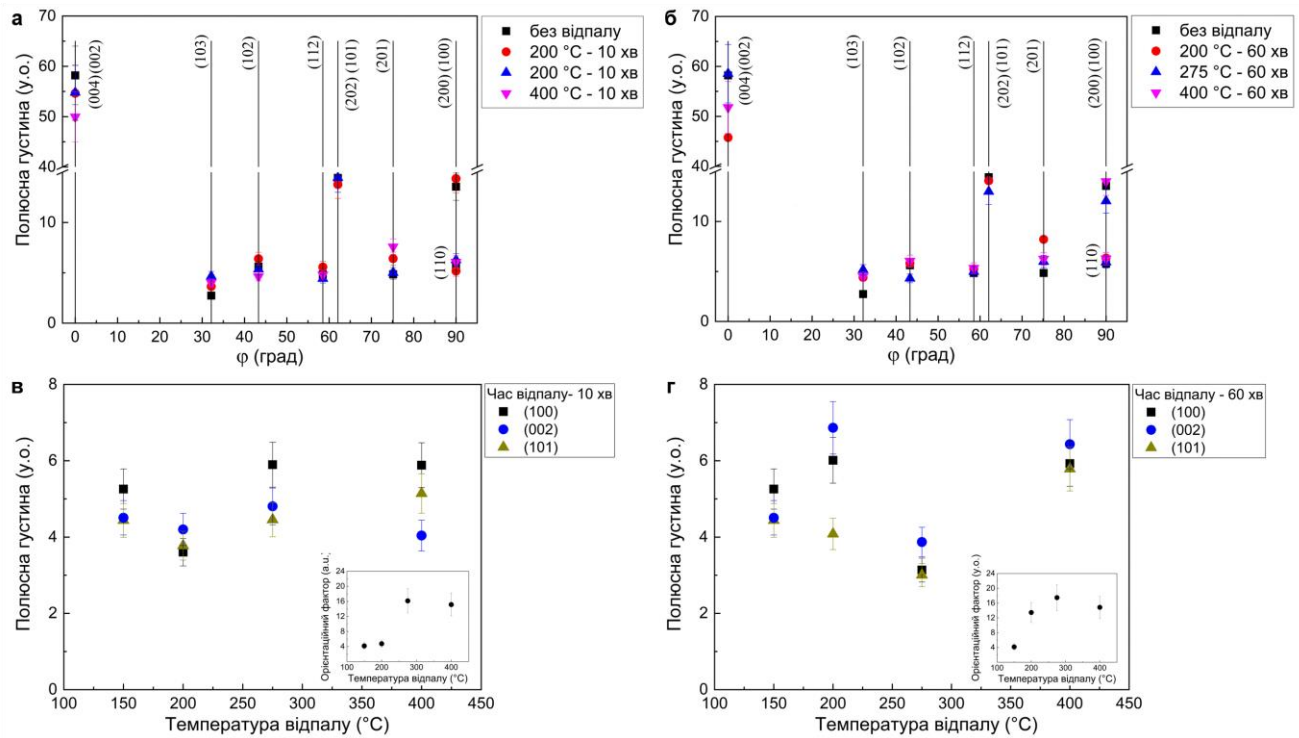


Рисунок 4.5 - Залежність полюсної густини  $P_i$  від кута  $\phi$  між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої поверхні для плівок ZnO відпалених при різній температурі при часі  $t_{відн.} = 60$  хв (а); залежність орієнтаційного фактору  $f$  від температури  $T_{відн.}$  (б)

Залежності орієнтаційного фактору  $f$  плівок від температури та часу відпалу представлені на рис. 4.5 б. Як видно з рисунку, при збільшенні температури відпалу відповідне значення орієнтаційного фактору збільшується, як при часі відпалу 10 так і 60 хвилин. Це свідчить про деяке покращення якості текстури плівок при відпалах.

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

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки оксиду цинку після 1-ї та 5-ї ітерації представлені в таблиці 4.2. На рис.4.6 представлені залежності сталих ґратки  $a$ ,  $c$  та їх відношення  $c/a_{ZnO}$  одержані після п'ятої ітерації для матеріалу плівок ZnO в залежності від умов їх відпалу.

Таблиця 4.2 - Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{\text{ґрат.}}$ ) наночастинок та плівок ZnO

Час росту (хв)	1ша ітерація			5та ітерація			$V_{\text{ґрат.}}$ , нм <sup>3</sup>
	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	
30	0,3246 4	0,5215 6	1,6065 9	0,3245 4	0,5218 6	1,6080 1	0,0475 9
60	0,3247 6	0,5209 5	1,6041 2	0,3247 2	0,5210 5	1,6045 8	0,0476 0
120	0,3258 2	0,5215 7	1,6007 8	0,3258 8	0,5213 9	1,5999 6	0,0477 7
180	0,3250 9	0,5219 9	1,6056 7	0,3250 2	0,5222 1	1,6067 3	0,0479 5
Температура відпалу, (°C)	Час відпалу 10 хв						
Щойно нанесені плівки	0,3252 5	0,5204 2	1,6000 6	0,3248 7	0,5217 7	1,6060 9	0,0477 9
200	0,3253 5	0,5216 9	1,6034 7	0,3252 7	0,5227 2	1,6070 3	0,0478 9
275	0,3253 4	0,5224 7	1,6059 2	0,3252 2	0,5233 5	1,6092 2	0,0485 6
400	0,3253 2	0,5225 1	1,6061 4	0,3252 3	0,5237 8	1,6104 9	0,0488 9
Температура відпалу, (°C)	Час відпалу 60 хв						
Щойно нанесені плівки	0,3252 5	0,5216 9	1,6039 6	0,3252 2	0,5217 7	1,6043 7	0,0477 9
200	0,3253 8	0,5211 6	1,6016 9	0,3254 2	0,5210 6	1,6012 2	0,0477 8
275	0,3261 5	0,5223 6	1,6015 8	0,3261 9	0,5222 5	1,6010 6	0,0481 2
400	0,3252 5	0,5216 9	1,6039 6	0,3252 2	0,5217 7	1,6043 7	0,0477 9
Довідник	$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$ ; $V_{\text{ґрат.}} = 0,04781$ нм <sup>3</sup> , JCPDS № 01-080-0074						

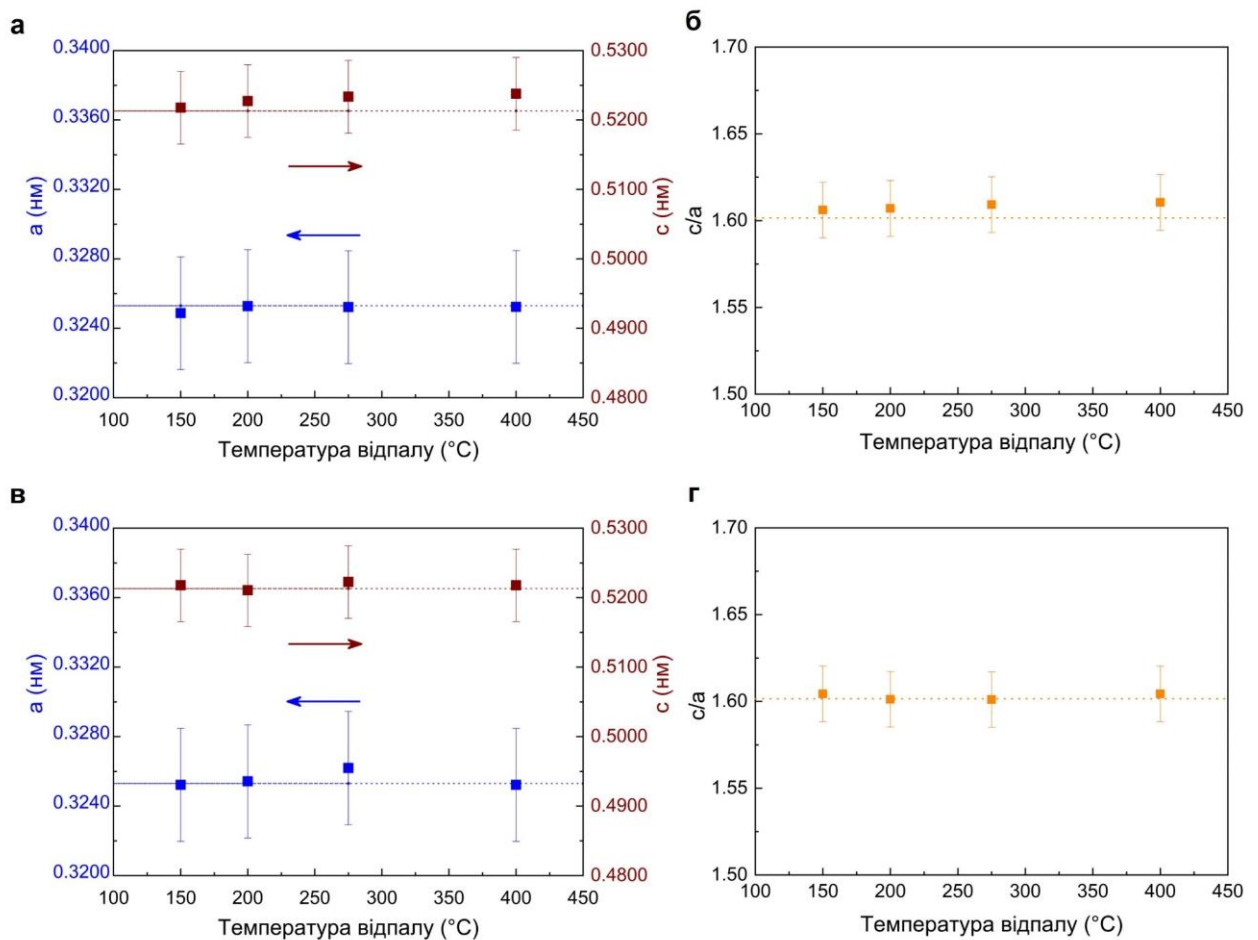


Рисунок 4.6 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на параметри кристалічної ґратки  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  при  $t_{відн.} = 60$  хв (в, г) (результати одержані після 5-тої ітерації)

Як видно з рис. 4.6 та таблиці 4.2, розраховане значення сталої ґратки  $a$  для наночастинок ZnO збільшується від 0,32454 нм (30 хв.) до 0,32588 нм (120 хв.) при збільшенні часу синтезу, наближаючись до довідникових даних ( $a = 0,32535$  нм), що пов'язано з покращенням стехіометрії матеріалу. При подальшому збільшенні часу синтезу це значення зменшується до 0,32502 нм. Слід відзначити, що значення параметру  $c$  при цьому змінюється у інтервалі  $c = (0,52105- 0,52221)$  нм.

Відношення  $c/a$  при збільшенні часу  $t_{відн}$  спочатку зменшується від 1,60801 до 1,59996 ( $t_{відн} = 120$  хв.), а після цього збільшується до 1,60673 (див. табл. 4.2). Значення об'єму елементарної комірки наночастинок  $V_{ґрат}$  монотонно збільшується при зростанні часу відпалу. Як свідчать результати

досліджень, частинки одержані при часі синтезу 120 хв, мають найкращу стехіометрію, внаслідок чого і були вибрані для подальшого створення чорнил та нанесення плівок.

Матеріал щойно нанесених плівок мав такі параметри кристалічної ґратки  $a = 0,32487$  нм,  $c = 0,52177$  нм,  $c/a = 1,60609$ ,  $V_{\text{ґрат.}} = 0,04779$  нм<sup>3</sup>. При збільшенні температури відпалу сталі  $a$ ,  $c$  збільшувалися, як і об'єм елементарної комірки (див. таблицю 4.2), наближаючись до даних характерних до стехіометричного матеріалу. Наближення складу відпалених плівок до стехіометричного підтверджується і результатами хімічного аналізу шарів (таблиця 4.1).

Результати розрахунку середнього розміру ОКР та рівня мікрдеформацій трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) для плівок ZnO представлені в таблиці 4.3. При цьому для апроксимації рентгенівських ліній використовувались або лише функції Коші, Гауса або і ті і інші (метод згортки). Слід відмітити, що субструктурні характеристики визначені за допомогою методу потрійної згортки є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, одержаних із аналізу уширення рентгенівських ліній. Оскільки, параметри субструктурних характеристик досліджених зразків, одержані методом згортки, є найбільш точними, обговорення результатів та додаткові розрахунки рівня мікронапружень, густини дислокацій у зразках проводилося саме за ними.

Таблиця 4.3 - Результати розрахунків розміру ОКР ( $L$ ) та рівня мікрдеформацій ( $\varepsilon$ ) у наночастинках та плівках ZnO

Наночастинки							
Час росту, хв	$(hkl)$ площини	$L$ , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ , у.о.		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
30	(100)-(200)	3,8	8,6	4,4	10,3	11,2	10,7
	(101)-(202)	3,1	7,0	5,6	7,4	8,3	7,9
	(102)-(103)	3,0	6,6	4,7	6,0	7,0	6,2
60	(100)-(200)	6,7	10,2	8,4	9,4	10,1	9,7
	(101)-(202)	6,2	9,8	7,8	6,4	7,3	6,7
	(102)-(103)	6,9	9,4	7,4	4,9	5,8	5,3
120	(100)-(200)	10,5	13,2	12,4	8,2	9,5	9,0
	(101)-(202)	10,3	12,4	12,0	5,6	6,8	6,4
	(102)-(103)	9,8	12,0	11,8	4,6	5,2	4,8
180	(100)-(200)	11,2	14,8	13,8	9,2	10,2	9,5
	(101)-(202)	10,9	13,6	13,5	6,9	7,8	7,4
	(102)-(103)	10,2	13,3	12,2	6,1	6,9	6,6
Плівки, час відпалу $t_{відн.} = 60$ хв							
Щойно нанесені	(100)-(200)	6,8	11,3	8,3	9,1	10,6	9,4
	(101)-(202)	5,2	9,3	7,4	6,2	7,1	6,7
	(102)-(103)	4,0	7,8	5,5	4,8	5,8	5,2
$T_{відн} = 200$ °C	(100)-(200)	9,6	13,6	10,4	8,4	9,1	8,7
	(101)-(202)	8,4	12,8	9,8	5,4	6,1	5,7
	(102)-(103)	7,9	10,4	8,3	3,7	4,6	4,2
$T_{відн} = 275$ °C	(100)-(200)	14,6	18,2	16,4	6,8	8,2	7,4
	(101)-(202)	13,3	16,3	14,6	4,2	5,9	5,0
	(102)-(103)	11,5	13,0	12,4	3,4	4,5	3,8
$T_{відн} = 400$ °C	(100)-(200)	15,7	17,8	16,8	6,0	8,2	7,2
	(101)-(202)	14,8	17,6	15,8	3,6	4,2	3,9
	(102)-(103)	13,5	16,3	14,8	3,0	3,9	3,5

Як видно з табл. 4.3 зміна часу росту з 30 хв до 180 хв приводить до збільшення розмірів нанокристалів у напрямі [100] з 4,4 нм до 13,8 нм ( $t_{рост.} = 180$  хв). Аналогічне зростання розмірів ОКР спостерігається також у напрямках [101] та [102]. Слід відзначити, що ці дані відповідають розмірам наночастинок, одержаних з використанням просвічувальної мікроскопії. Це свідчить про те що синтезовані нанокристали в основному складаються з однієї області ОКР.

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

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

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

В таблиці 4.4 та на рис. 4.7 наведено результати розрахунку концентрації дислокацій на межах кристалітів ( $\rho_L$ ), всередині ( $\rho_\varepsilon$ ) ОКР та загальної ( $\rho$ ) в плівках ZnO, одержані за даними визначення  $L$  і  $\varepsilon$  в різних кристалографічних напрямках. Досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями  $\rho = (1,6-9,1) \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup> в порівнянні з результатами одержаними іншими авторами. Як видно з рис. 4.7 при збільшенні температури відпалу проявляється тенденція до зменшення значень  $\rho$  у різних напрямках у кристалічній ґратці матеріалу. В роботі [131] автори встановили, що у нанокристалічних плівках ZnO, нанесених при  $T_s = 200$  °C, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, і складають  $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$  лін/м<sup>2</sup>.

Для виявлення залишкових домішок у наночастинках та плівках вимірювали спектри FTIR (рис. 6). Було виявлено, що поліамідний субстрат містить такі групи зв'язків: C-N, C-C, CCH-CH<sub>2</sub>, C-N + N-H, C-O, CH<sub>2</sub>, N-H [132]. Сліди молекул етиленгліколю та води (використовувані в процесі



Таблиця 4.4 - Результати розрахунків рівня мікронапружень ( $\sigma$ ), густини дислокацій на границях ( $\rho_L$ ), всередині ( $\rho_\epsilon$ ) та загальна концентрація дислокацій ( $\rho$ ) у щойно нанесених та відпалених ( $t_{відп.} = 60$  хв) плівках ZnO

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

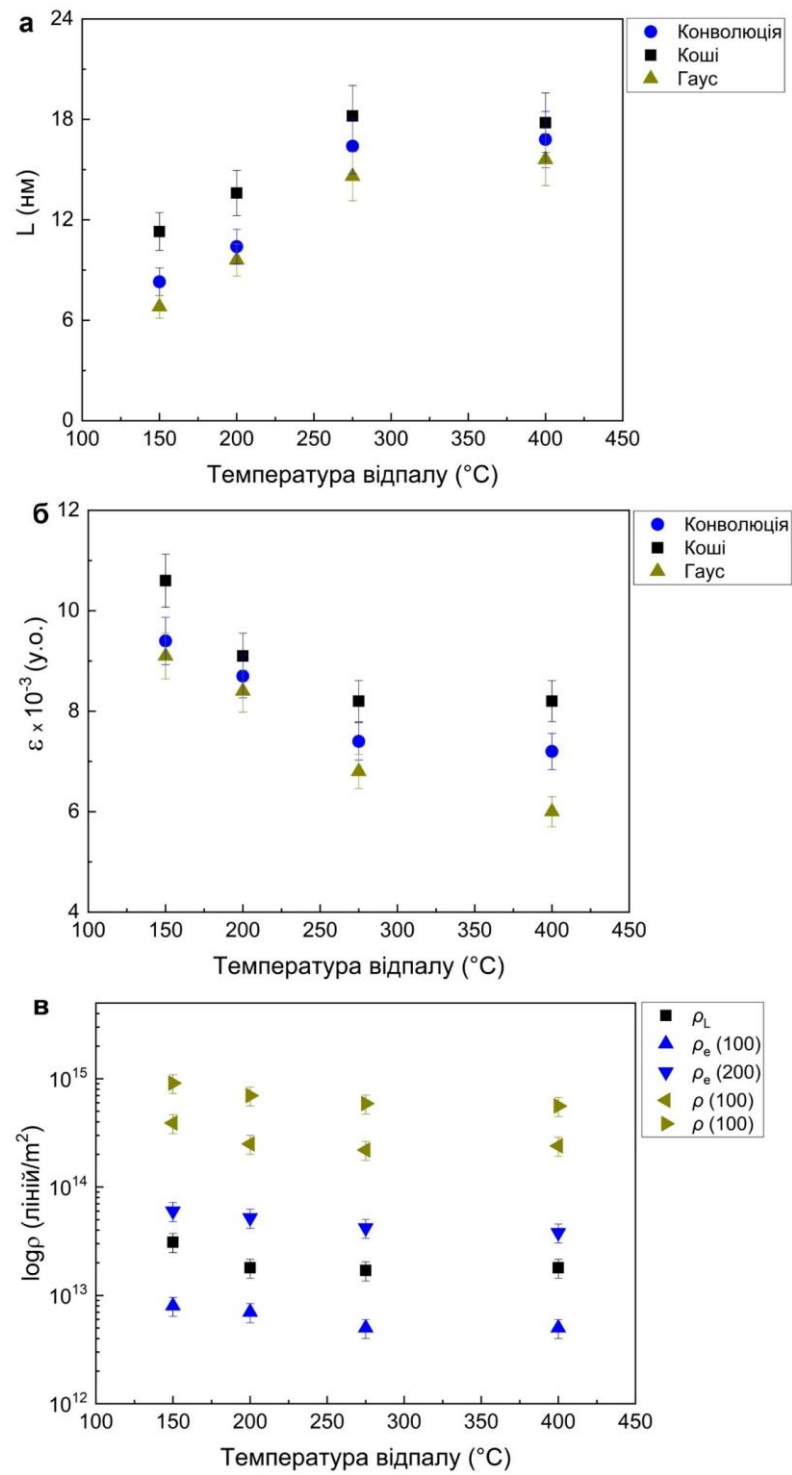


Рисунок 4.7 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на розміри ОКР ( $L$ ), рівень мікродформацій ( $\varepsilon$ ), густину дислокацій ( $\rho$ ) на границях ( $\rho_L$ ), всередині ( $\rho_e$ ) та загальну густину ( $\rho$ ) для пари площин (100)-(200) при  $t_{\text{відп.}} = 60$  хв. Для апроксимації використовувались функції Коші, Гауса та метод потрійної згортки

синтезу) були виявлені як в синтезованих наночастинках ZnO так і у щойно нанесених плівках, про що свідчать піки поглинання, пов'язані з молекулярними зв'язками: O-H, C-H, CH<sub>2</sub>, C-O-H, C-O, C-C [133]. Як видно з рисунка, відпал плівок приводять до значного зниження вмісту органічних сполук в матеріалі. Однак, слід зазначити, що такі зразки все ще містять залишки органіки (див. діапазон хімічних зв'язків до 2000 см<sup>-1</sup>). Такі залишки, на наш погляд, знаходяться поблизу підкладки та на границях зерен матеріалу, утворюючи органічну матрицю, яка посилює адгезію плівки до поверхні субстрату, утворюючи зв'язки з поліамідними молекулярними групами. Це призводить до того, що плівка залишається неушкодженою після температурного відпалу та багаторазового згинання підкладки.

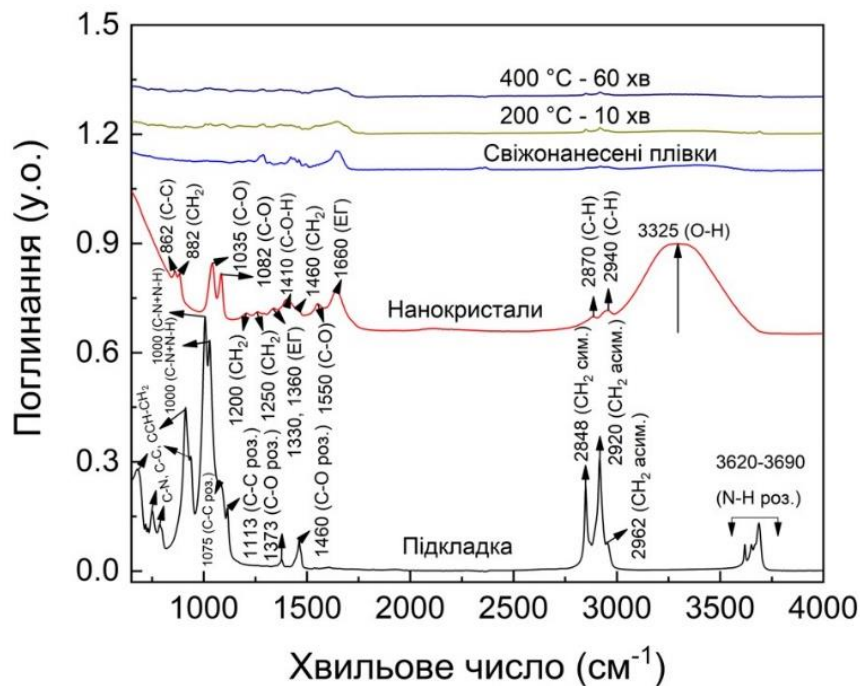


Рисунок 4.8 - Інфрачервоні (ІЧ) Фур'є спектри від поліамідної підкладки, наночастинок, щойно синтезованих та відпалених плівок ZnO.

Вивчення оптичних характеристик дозволило визначити, що пропускна здатність матеріалів становила  $E_g = 3,2 \pm 0,1$  eV, а коефіцієнти пропускання плівок були  $T = 75-85\%$ .

## 4.2 Морфологія хімічний склад та структура нанокристалів ZnO легований Mg

Добре відомо, що легування різними домішками, зокрема ізовалентними, є ефективним методом зміни структурних, оптичних та електричних властивостей наночастинок ZnO [134-135]. Вибір таких домішок звичайно проводиться за простими правилами:

- межа термодинамічної розчинності атомів домішки у матеріалі повинна бути максимально високою, щоб забезпечувати високий рівень легування;

- іонний радіус атомів двох матеріалів має мати близькі значення;

Серед великої кількості інших легуючих домішок магній (Mg) з електронною конфігурацією  $[\text{Ne}]3s^2$  є перспективним кандидатом для заміщення атомів Zn. Легування ZnO Mg дозволяє керувати фізичними властивостями одержаного твердого розчину  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ . Так, змінюючи концентрацію Mg в матеріалі, можна варіювати його період гратки, ширину забороненої зони (від 3,37 eV ZnO до 7,8 eV - MgO) та роботу виходу електрона від значень, характерних для гексагонального ZnO, до кубічного MgO, оптимізуючи при цьому міжфазну межу гетеропереходу, створеного з використанням твердого розчину та значення розривів зон  $\Delta E_v$  і  $\Delta E_c$  на його зонній діаграмі. Оскільки радіуси іонів  $\text{Zn}^{2+}$  (0,060 нм) та  $\text{Mg}^{2+}$  (0,057 нм) дуже близькі, то Zn легко може бути включений в елементарну комірку MgO без будь-яких істотних структурних деформацій матеріалу [137].

На цей час, існує ряд робіт, присвячених легуванню нанокристалів ZnO атомами магнію. Для заміщення атомів цинку у гратці оксиду може бути використаний широкий спектр методів - поліольний процес [138, 139], колоїдний синтез [140], реакцію співосадження компонентів [141, 142], золь-гель метод [143] тощо. Серед інших технологій поліольний процес є одним з найбільш ефективних підходів для синтезу нанокристалів ZnO, оскільки не

потребує створення вакууму, є простим, економічним, високопродуктивним, легко масштабується.

Нам відомо лише дві роботи, присвячені вивченню нанокристалів ZnO, легованих атомами Mg, що синтезувалися з використанням поліольного процесу [144, 145]. Тому нижче викладені результати вивчення морфологічних, структурних, оптичних властивостей та хімічному складі наночастинок ZnO легованих Mg, одержаних нами поліольним синтезом.

На рис. 4.9 наведені дифрактограми від нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO, а також довідникові данні для положення відбивань від гексагональної фази ZnO (вертикальні лінії, які відповідають картці JCPDS №01-079-2205). При концентрації магнію в прекурсорі, що не перевищувала 1,0 ат.% в наночастинках спостерігалася лише гексагональна фаза ZnO. Утворення інших вторинних фаз у матеріалі дифрактометрично не спостерігалася. Однак збільшення концентрації магнію у прекурсорі від 5,0 ат.% до 20,0 ат.% приводить до появи на дифрактограмах відбивань на кутах  $32,8^\circ$ ,  $40,7^\circ$ ,  $43,8^\circ$ ,  $50,5^\circ$ ,  $58,7^\circ$ ,  $60,4^\circ$ , що відповідають гексагональній фазі  $Mg(OH)_2$  (піки позначені зірочками, картка JCPDS № 00-007-0239). При збільшенні концентрації магнію інтенсивності трьох основних відбивань фази ZnO (100), (002), (101) зменшується, а їх півширина збільшується, що свідчить про погіршення якості структури, так зменшення розміру нанокристалів ZnO. Таку поведінку росту нанокристалів можна пояснити тим, що атоми магнію можуть розміщуватися на поверхні наночастинок ZnO, зменшуючи швидкість дифузії Mg в їх середину, що і запобігає росту нанокристалів. Одночасно, інтенсивність відбивань від кристалографічних площин (100) при  $32,8^\circ$  та (110) при  $58,7^\circ$  фази  $Mg(OH)_2$  зростає, що свідчить про збільшення її вмісту в синтезованих наноматеріалах.

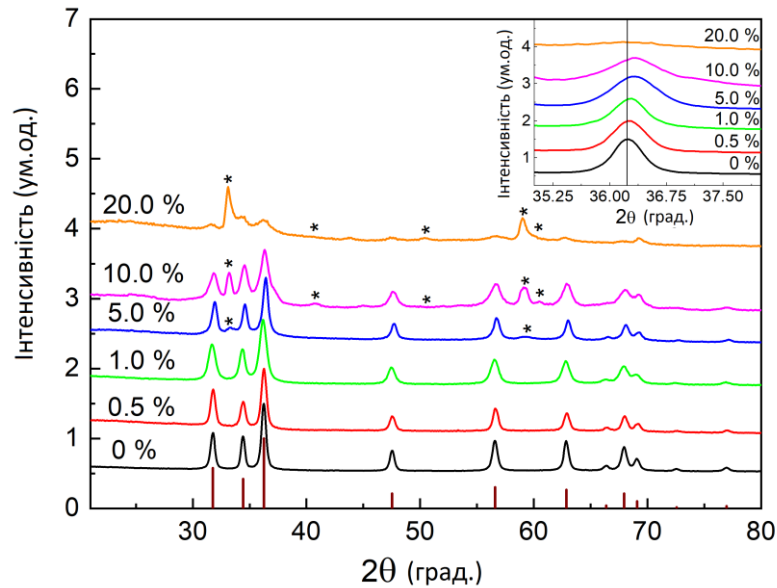


Рисунок 4.9 - Дифрактограми від нелегованих та легованих магнієм нанокристалів ZnO. Вертикальними лініями позначені положення відбивань від гексагональної фази ZnO згідно довідникових даних (картка JCPDS № 01-079-2205). Відбивання від фази Mg(OH)<sub>2</sub> відмічені зірочками. На вставці наведено зміщення піку (101) фази ZnO при різних рівнях легування

Для визначення впливу легування Mg на структурні характеристики нанокристалів ZnO ми визначали розмір їх ОКР ( $L$ ), параметри ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ) та об'єм ґратки ( $V_{unit}$ ) фази ZnO. Результати розрахунків представлені в таблиці 4.5. Встановлено, що якість нанокристалів знижується при збільшенні концентрації Mg.

Розрахунок розміру ОКР нанокристалів за допомогою рівнянь Шеррера [146] показує, що збільшення кількості магнію приводить до зменшення  $L$  від  $\sim 19,1$  нм до  $\sim 8,5$  нм та невеликого збільшення об'єму елементарної комірки речовини  $V_{unit}$  від 43,1 нм до 43,5 нм. Крім цього матеріал легованих Mg нанокристалів ZnO характеризувався меншими значеннями сталих кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  у порівнянні зі значеннями відомими для масивного оксиду цинку. Про це свідчить невелике зміщення положення піку (101) у бік більших кутів на дифрактограмах (вставка на рис. 4.10).

Таблиця 4.5 - Структурні параметри нелегованих та легованих магнієм нанокристалів ZnO

Концентрація домішки, ат.%	$2\theta_{(101)}$ , град.	$(\Gamma^{\text{лег}})/\Gamma^{\text{нел}}_{(101)}$ , %	$FWHM$ , град.	$L_{(101)}$ , нм	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	$V_{\text{unit}}$ , $\times 10^{-3}$ нм <sup>3</sup>
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

Зміна ґратки твердого розчину може бути пояснена як заміщенням дещо меншими катіонами  $\text{Mg}^{2+}$  (0,057 нм) іонів  $\text{Zn}^{2+}$  (0,060 нм) в вузлах кристалічної ґратки так і вбудовуванням їх у міжвузля напівпровідника [147]. Утворення невеликої кількості вторинної фази  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  у наночастинок при концентрації 5,0 ат.%, очевидно, вказує на досягнення межі термодинамічної розчинності магнію в нанокристалах ZnO, що підтверджується фазовою діаграмою системи MgO - ZnO [148-149].

SEM зображення агломератів синтезованих нанокристалів ZnO представлено на рисунку 4.10. З мікрофотографій видно, що у випадку нелегованих зразків, наночастинок мають квазісферичну форму з діаметром  $(15 \pm 3)$  нм. Легування магнієм до 20,0 ат.% приводить до зменшення розміру нанокристалів до  $(10 \pm 3)$  нм, що підтверджується також методом рентгенівського аналізу (таблиця 4.5). З порівняння результатів одержаних методами SEM та EDAX випливає що кристаліти матеріалу складаються з однієї ОКР.

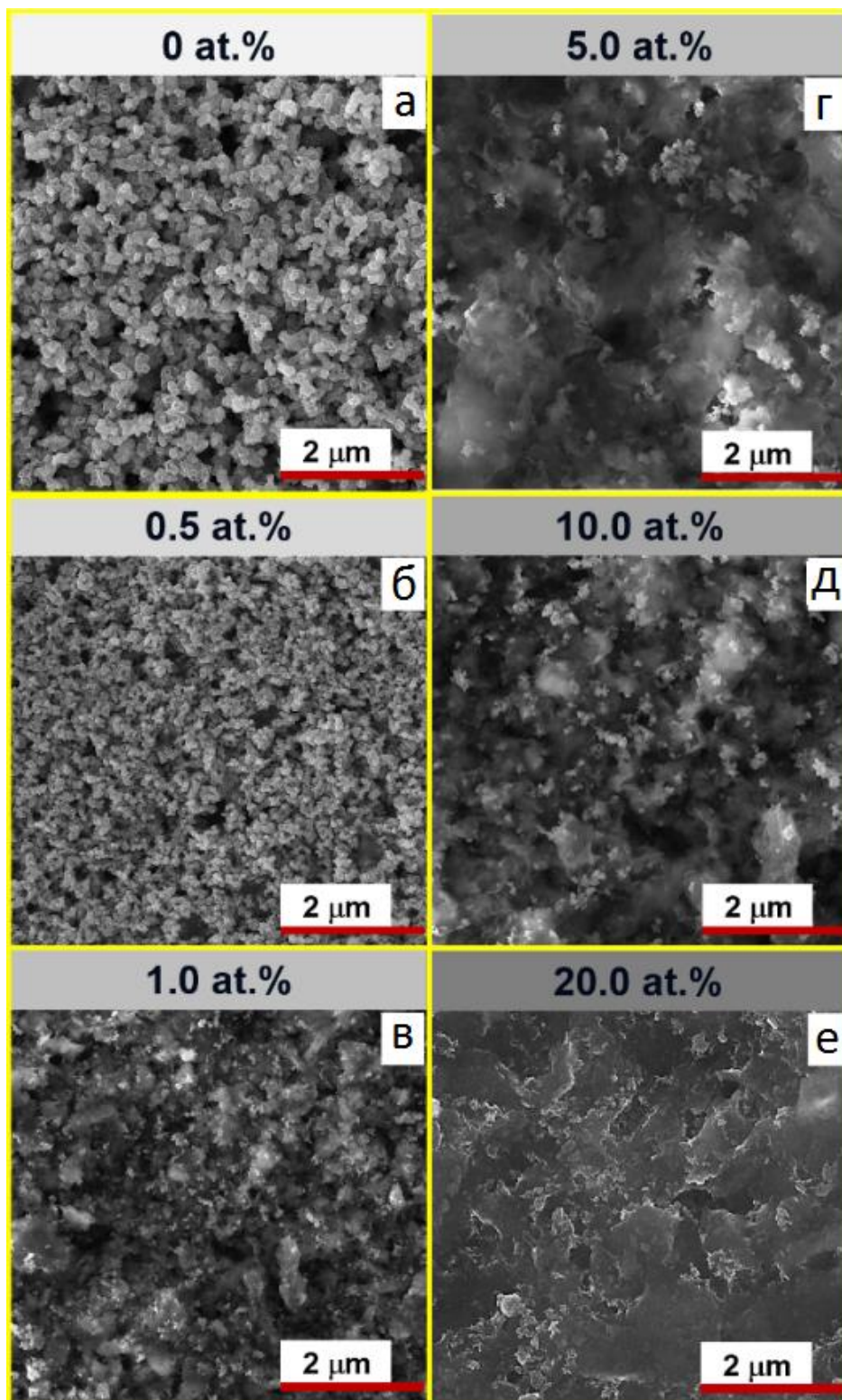


Рисунок 4.10 - SEM зображення нелегованих(а) та легуваних (б-е) нанокристалів ZnO з різною концентрацією магнію: 0,5 ат.%(б), 1,0 ат.%(в), 5,0 ат.%(г), 10,0 ат.%(д), 20,0 ат.%(е)



При легуванні оксиду цинку магнієм вище 0,5 ат.% нанокристали починають втрачати сферичну форму, утворюючи стержнеподібну сітку з аморфними прошарками шириною 70-100 нм. Результати рентгенівського аналізу підтверджують, що легування магнієм погіршує якість кристалічної структури нанокристалів ZnO.

При високих рівнях легування на мікрознімках (20,0 ат.%) виявляються квазісферичні об'єкти діаметром (40-50) нм. Можливо це пов'язано з утворенням вторинної фази  $Mg(OH)_2$ , яка виявляється методами рентгенівської дифрактометрії та раманівських вимірювань.

Слід зазначити, що аналіз результатів одержаних методами XRD, TEM, SEM дозволяє стверджувати, що синтезовані наночастинки ZnO не знаходяться в режимі квантового утримання (відомо, що екситонічний радіус Бора для ZnO становить  $\sim 3,5$  нм [150]), який затруднює процес легування внаслідок впливу ефекту квантової ями.

Результати аналізу складу нелегованих та легуваних наночастинок ZnO методом EDAX (таблиці 4.6 та рис. 4.11) свідчать про успішне включення атомів магнію в кристалічну ґратку оксиду. Одержаний розподіл елементів Mg, Zn, O, (на прикладі зразка з 1 ат.% магнію) свідчить, що розподіл домішки в синтезованих нанокристалах є випадковим за об'ємом. В наночастинках також виявляються сліди C1 (до 0,3 ат.%), який входить у склад прекурсору дихлориду магнію що використовувався під час поліольного процесу. Як видно з табл. 4.6, нелеговані зразки мають високий рівень стехіометрії ( $\gamma_{Zn/O} = 0,97$ ). Збільшення концентрації домішки магнію у прекурсорі веде до збільшення кількості магнію в ґратці наночастинок оксиду цинку до значень 3,6 ат. % (при вмісті в прекурсорі 20 ат.% Mg). Легування також викликає погіршення стехіометрії матеріалу синтезованих нанокристалів з  $\gamma = 0,97$  (для нелегованого оксиду) до  $\gamma = 0,51$  (для зразків легуваних 20 ат.% Mg). Це може бути спричинено утворенням дефектів, пов'язаних з киснем на поверхні нанокристалів, а також утворенням вторинної фази  $Mg(OH)_2$ , що містить кисень.

Таблиця 4.6 - Хімічний склад нелегованих та легованих магнієм нанокристалів ZnO

Вміст в прекурсорі, ат.%	$C_{Zn}$ , ат.%	$C_{O}$ , ат.%	$C_{Mg}$ , ат.%	$C_{Cl}$ , ат.%	$\gamma_{Zn/O}$ для нелег. $\gamma_{(Zn+Mg)/O}$ для легованих Mg
0,0	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

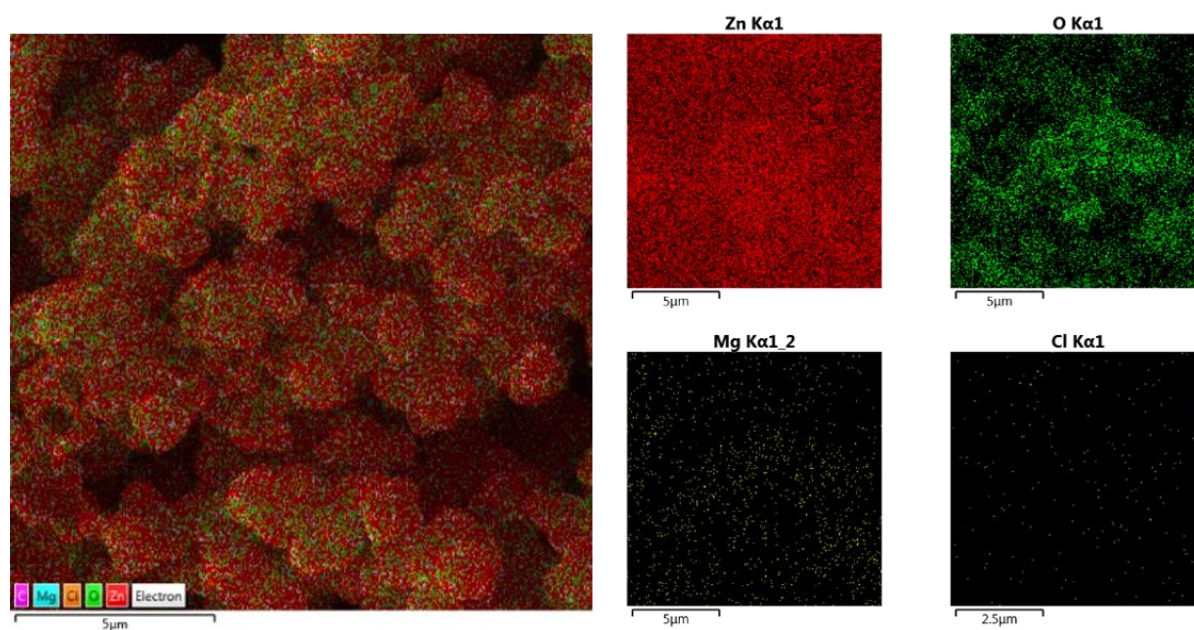


Рисунок 4.11 - Розподіл елементів Mg, Zn, O, Cl у нанокристалах ZnO, з рівнем легування 1,0 ат.% Mg, одержане методом EDAX

### 4.3 Раманівська та оптична спектроскопія легованих магнієм нанокристалів ZnO

Раманівська спектроскопія - ефективний неруйнівний метод оцінки якості структури плівок, наноматеріалів та виявлення включень домішок, утворення дефектів та розупорядкувань кристалічної ґратки.

Відомо, що ZnO з гексагональною структурою належить до просторової групи  $C_{6v}^4$ , що складається з двох атомів у комірці. Оптичні фонони в елементарній комірці оксиду цинку можна описати за допомогою співвідношення  $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$  [151]. Моді  $E_1$  та  $A_1$  – активні до раманівського та інфрачервоного випромінювання полярні фонони, що можуть проявлятися у режимах TO та LO. Режим  $E_2$  - неполярний раман активний режим, що має дві частоти:  $E_2^{(high)}$ , перша приписується аніонам кисню, друга  $E_2^{(low)}$  - катіонам цинку. Крім того, існує режим  $B_1$  який є раман неактивним [151].

На рисунку 4.12 наведені спектри раманівського випромінювання нелегованих та легованих магнієм нанокристалів оксиду цинку у діапазоні частот від  $50 \text{ cm}^{-1}$  до  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Раманівські піки при частотах  $89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $323 \text{ cm}^{-1}$ ,  $370 \text{ cm}^{-1}$  і  $432 \text{ cm}^{-1}$  відповідають модам  $E_2^{(low)}$ ,  $E_2^{(high)} - E_2^{(low)}$ ,  $A_1(TO)$ ,  $E_2^{(high)}$  кристалічної структури гексагонального оксиду, відповідно. Видно, що найінтенсивніший пік  $432 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{(high)}$ ), що характеризує гексагональну структуру ZnO, присутній на спектрах всіх синтезованих нанокристалів. Вставка на рис. 4.12 показує, що пік  $E_2^{(high)}$  з малою інтенсивністю незначно зміщується у область більш високих частот зі збільшенням вмісту магнію в матеріалі. Це вказує на практично сталий коливальний режим атомів кисню [152]. З іншого боку, таке зміщення може свідчити про утворення напружень, які можуть виникати внаслідок впровадження домішкових атомів Mg, що порушує стан коливань ґратки матеріалу [153]. При збільшенні рівня легування матеріалу Mg до 5 ат.%, з'являється додатковий раманівський пік на частоті  $392 \text{ cm}^{-1}$ . Він може бути віднесено до моди  $E_u(TO) \text{ Mg(OH)}_2$  [154, 155].

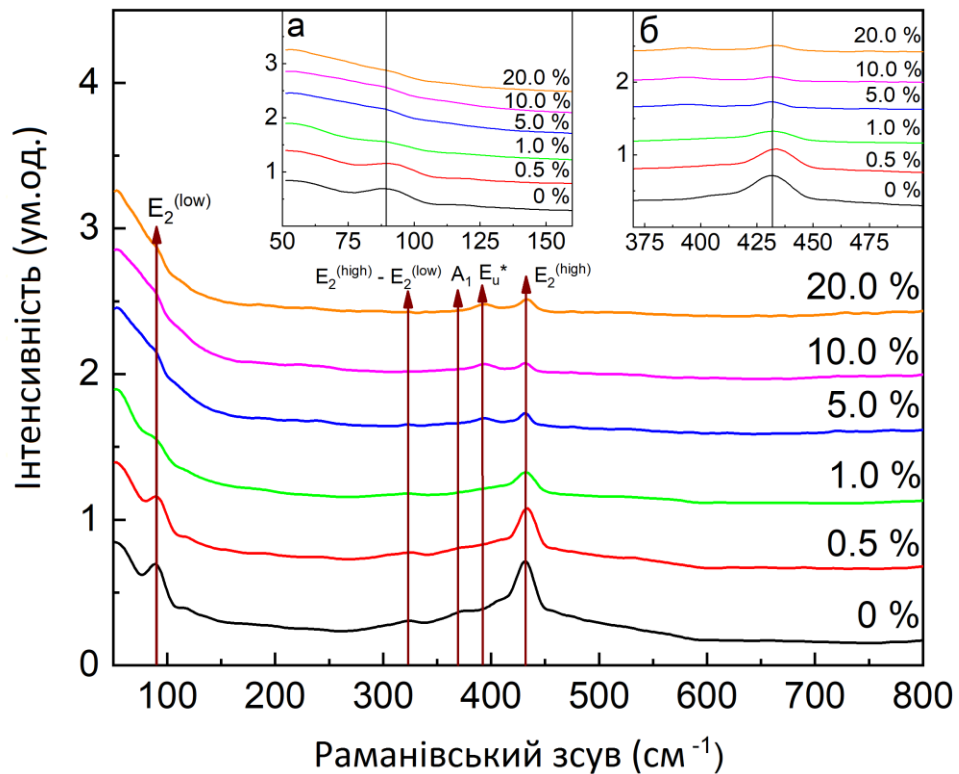


Рисунок 4.12 – Раманівські спектри нелегованих та легованих нанокристалів ZnO. На вставках (а) та (б) показані поведінка мод  $E_2^{(low)}$  та  $E_2^{(high)}$ , відповідно.

Зірочкою позначено режим  $E_u(TO)$  фази  $Mg(OH)_2$

Слід зазначити, що інтенсивність найінтенсивнішого піку моди  $E_2^{(high)}$ , при збільшенні концентрації магнію дещо зменшується а його півширина збільшується. Це свідчить про погіршення якості кристалічної структури нанокристалів оксиду, ймовірно, за рахунок утворення нових дефектів у його ґратці. Зсув положення моди  $E_2^{(low)}$  у червону область від  $89\text{ cm}^{-1}$  до  $91\text{ cm}^{-1}$ , як показано на вставці б рисунку 4.12, свідчить про успішне включення атомів магнію у ґратку оксиду цинку шляхом заміщення Zn у вузлах ґратки. Зе зміщення можна пояснити різницею мас атомів Mg (24,3 а.о.м.) і Zn (65,4 а.о.м.) та збільшеною частотою коливань атома цинку [156]. Ідентифікація мод та їх основні параметри, одержані з раманівських спектрів, представлені в таблиці 4.7. Слід зазначити, що ці результати добре узгоджуються з результатами аналізу зразків методвми XRD, EDAX, SEM, TEM.

Таблиця 4.7 - Ідентифікація раманівських мод та розрахунок відношення інтенсивностей мод для нелегованих та легованих магнієм нанокристалів ZnO [156-159]

Рівень легування, ат.%	Раманівський зсув, $\text{см}^{-1}$	Режим	$(I^{\text{лег}})/I^{\text{нелег}}$ ( $E_2^{\text{(high)}}$ ), %	FWHM ( $E_2^{\text{(high)}}$ ), $\text{см}^{-1}$
0,0	89	$E_2^{\text{(low)}}$	100	20,1
	323	$E_2^{\text{(high)}} - E_2^{\text{(low)}}$		
	370	$A_1(\text{TO})$		
	432	$E_2^{\text{(high)}}$		
0,5	90	$E_2^{\text{(low)}}$	74,8	24,4
	325	$E_2^{\text{(high)}} - E_2^{\text{(low)}}$		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$		
1,0	89	$E_2^{\text{(low)}}$	34,5	25,2
	325	$E_2^{\text{(high)}} - E_2^{\text{(low)}}$		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$		
5,0	90	$E_2^{\text{(low)}}$	20,2	13,6
	393	$E_u(\text{TO})-\text{Mg}(\text{OH})_2$		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$		
10,0	91	$E_2^{\text{(low)}}$	14,3	14,4
	393	$E_u(\text{TO})-\text{Mg}(\text{OH})_2$		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$		
20,0	92	$E_2^{\text{(low)}}$	14,2	15,6
	393	$E_u(\text{TO})-\text{Mg}(\text{OH})_2$		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$		

На рис. 4.13 представлені спектри пропускання та поглинання зразків, зняті в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (320-800)$  нм та залежність  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ , що використана для визначення оптичної ширини забороненої зони нелегованих та легованих Mg зразків. Встановлено, що легування магнієм призводить до зміщення краю поглинання матеріалу в область більших енергій. Можлива зміна ширини забороненої зони за рахунок квантових ефектів, нами виключається, оскільки як вже вказувалися одержані нанокристали мають розміри більші за радіус Бору ZnO [160].

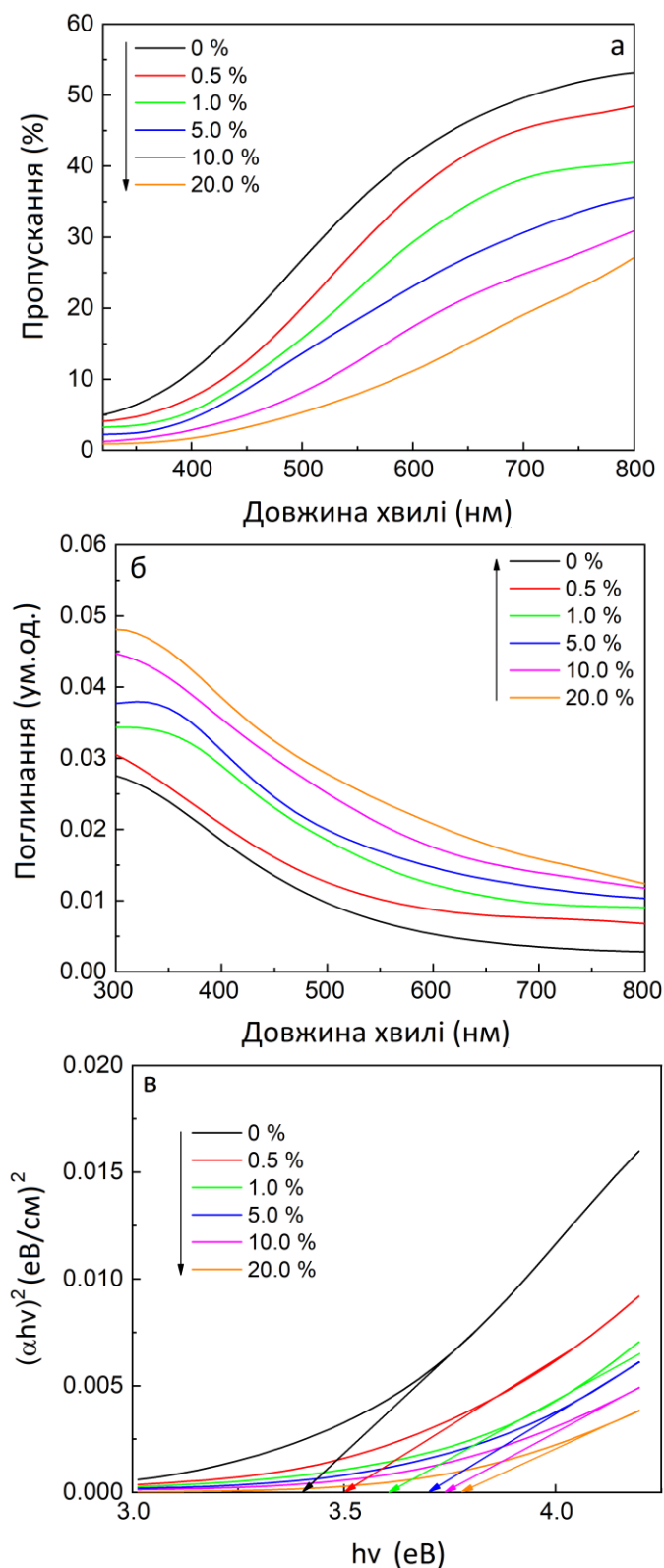


Рисунок 4.13 - Спектри пропускання (а), поглинання (б) нелегованих і легуваних магнієм нанокристалів ZnO та залежність  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ , що використовувалася для визначення  $E_g$  матеріалу

Одержані зміни ширини забороненої зони можна пояснити утворенням твердих розчинів в матеріалі та ефектом Бурштейна-Мосса (Burstein-Moss), що описується рівнянням [161, 162]:

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

де  $h$  стала Планка;

$N$  концентрація носіїв;

$m_e$  ефективна маса електронів в зоні провідності.

Встановлено, що  $E_g$  зразків змінюється в діапазоні від 3,40 еВ (при 0 ат.%) до 3,79 еВ (при 20 ат.%). Результати розрахунків оптичних характеристик зразків наведені на рис. 4.13 с та в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 - Ширина забороненої зони матеріалу нелегованих та легованих магнієм нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат.%	$E_g$ , еВ
0,0	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 [163]

Розупорядкування кристалічної ґратки оксиду, викликане легуванням матеріала, утворення твердих розчинів та надлишок кисню у зразках, як додаткове джерело носіїв заряду у легованих нанокристалах (див. результати EDAX досліджень, таблиця 4.6), можуть розглядатися як основні чинники зміни значень ширини забороненої зони матеріалу наночастинок. Спостерігати

край поглинання гідроксиду магнію ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) нам не вдалося, оскільки цей зонний перехід розташовується в УФ-діапазоні довжин хвиль поблизу 230 нм. Він не входив до досліджуваного нами діапазону довжин хвиль [164]. Одержані значення ширини забороненої зони оксиду цинку подібні до значень, знайдених для легованих магнію нанокристалів, синтезованих з використанням методу розчинів [165].



## ВИСНОВКИ

1. Поліольно-колоїдним методом синтезовані наночастинки Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe та шляхом диспергування цих наночастинок в екологічно безпечній суміші рідин вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон з низькими температурами випаровування ( $T < 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) сформовані чорнила з контрольованими характеристиками. Показано, що контроль концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що використовуються для наступного одержання плівок.

2. Методами сканувальної, просвічувальної електронної та атомно-силової мікроскопії дифрактометрії, ІЧ Фур'є спектроскопії вивчена залежність фазового і хімічного складу, якості текстури, розмірів областей когерентного розсіювання, рівня мікрODEформацій, густини дислокацій, сталих кристалічної ґратки, наночастинок Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe від часу їх синтезу. Частинок досліджених матеріалів були однофазними, при цьому Ag, Cu мали кубічну, ZnO – гексагональну, а CZTS, CZTSe – тетрагональну елементарну ґратку. Показано, що наночастинки ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при  $t_{\text{рост}} = 120$  хв. в той час як частинки CZTS, CZTSe при  $t_{\text{рост}} = 60$  хв.

3. Модифіковано розроблений раніше науковою групою 3D принтер, для друку чорнилами на основі синтезованих наночастинок шляхом заміни традиційної друкуючої голівки на таку, яка дозволяє це робити, та проведено пробний друк плівок металевих та напівпровідникових шарів.

4. З використанням наночорнил на основі срібла та міді методом 3D друку на фотопапері створені прототипи струмопровідних доріжок. Встановлено, що збільшення циклів друку та помірний температурний відпал розводки дає можливість покращити адгезію матеріалу до підкладки та зменшити його опір. На основі одержаної електричної розводки створено працюючу модель мультівібратора.

5. З використанням наночорнил, на основі суспензії нанокристалів CZTS з середнім діаметром  $d = 16$  нм, на неорієнтованих скляних підкладках одержані плівки чотирикомпонентної сполуки товщиною  $(1,4 \pm 0,3)$  мкм. Досліджено вплив температури ( $T_a$ ) і часу відпалу ( $t_a$ ) на фазовий склад, величину сталих ґратки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/2a$ ), об'єм елементарної комірки ( $V_{\text{unit}}$ ) та розміри ОКР ( $L$ ) матеріалу. Фазовий аналіз показав, що синтезовані нанокристали CZTS та нанесені плівки мали тетрагональну кристалічну структуру з включеннями вторинних фаз  $\text{SnO}_2$  та  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Збільшення часу відпалу плівок  $t_a$  до 3 хв привело до зменшення вмісту фази  $\text{SnO}_2$  в шарах, але подальше її збільшення до (5-10) хв викликало появу небажаної фази  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Разом з тим зміна  $T_a$  при постійному  $t_a = 3$  хв приводить до зменшення вмісту фази  $\text{SnO}_2$  у плівках однак не викликає утворення інших вторинних фаз. Показано, що оптимальні умови для одержання плівок CZTS з мінімальним вмістом вторинних фаз і відносно великими розмірами ОКР такі  $t_a = 3$  хв і  $T_a = 350$  °С.

6. Досліджені наночастинки  $\text{ZnO}$  синтезовані полііольно-колоїдним методом та плівки нанесені розпиленням чорнил на основі суспензії цих наночастинок на гнучких поліамідних підкладках. Плівки були відпалені у атмосфері при температурах 200-400 °С протягом 10 та 60 хв для видалення органічних домішок, що містилися у розчинниках. Установлено, що наночастинки  $\text{ZnO}$  були однофазними та змінювали свої розміри в інтервалі  $d = (12,0-17,3) \pm 3$  нм у залежності від часу синтезу  $t_{\text{рост.}}$  = (30-180) хв. Утворені плівки  $\text{ZnO}$  характеризувалися однофазністю та містили нанокристали розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшувався при збільшенні температури та часу відпалу, що підтверджено результатами досліджень. Структурні та субструктурні характеристики наночастинок та плівок покращувалися при збільшенні часу росту  $t_{\text{рост.}}$ , температури  $T_{\text{відп.}}$  та часу  $t_{\text{відп.}}$  відпалу. Утворені плівки характеризувалися надлишком кисню у своєму складі та рівномірним розподілом хімічних елементів по поверхні. Вони були суцільними, мали добру адгезію до поверхні підкладки та мали товщину 2

$(2,0 \pm 0,4)$  мкм. Матеріал наночастинок та плівок характеризувався високим коефіцієнтом пропускання світла ( $T = (60 - 80) \%$ ) та мав ширину забороненої зони  $E_g = (3,3 \pm 0,1)$  еВ.

7. Досліджені морфологічні, структурні, субструктурні та оптичні властивості наночастинок ZnO, легованих магнієм. Показано, що частинки на основі твердого розчину  $Zn_xMg_{1-x}O$  з концентрацією магнію  $C < 1,0$  ат. % ( $C < 5,0$  ат. % у прекурсорі) були однофазними та мали структуру вюрцита, при більших концентраціях легуючої домішки у зразках утворюється вторинна фаза гідроксиду магнію  $Mg(OH)_2$ . Утворені кристаліти мали квазісферичну форму з середніми розмірами  $10 \pm 2,0$  нм,  $3 \pm 2,0$  нм,  $3 \pm 2,0$  нм,  $12 \pm 2,0$  нм,  $14 \pm 2,0$  нм,  $16 \pm 2,0$  нм, для матеріалу з концентрацією Mg, ат. %: 0, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, відповідно. Твердий розчин  $Zn_xMg_{1-x}O$  мав високий коефіцієнт пропускання світла та ширину забороненої зони, що змінювалася в діапазоні від 3,40 еВ (при 0 ат.%) до 3,79 еВ (при 20 ат.%).

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Chen S.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , and Related Materials. In: Paranthaman M., Wong-Ng W., Bhattacharya R. (eds) *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / Springer Series in Materials Science*, V. 218. Springer, 2016. – P. 75-103
2. S. Botti Band structures of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from many-body methods / Silvana Botti, David Kammerlander [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 241915
3. Kentaro I. *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells / Kentaro Ito (ed.)*. – John Wiley & Sons, 2015 – 440 p.
4. High-quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals hybrid with ZnO and  $\text{NaYF}_4$ : Yb, Tm as efficient photocatalytic sensitizers / Yang Y., Que W., Zhang X., Yin X., Xing Y., [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 200. – P. 402-411
5. Enhanced thermoelectric performance of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) by incorporating Ag nanoparticles / Sharma S., Khasimsaheb B., Chen Y., Neeleshwar S. // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 2. – P. 2060-2068
6. Enhanced thermoelectric performance through grain boundary engineering in quaternary chalcogenide  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / Yingcai Zhu, Yong Liu [et al.] // *AIP Advances*. – 2018. – V. 8. – P. 045218
7. Achieving 11.95% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells fabricated by sputtering a Cu-Zn-Sn-Se quaternary compound target with a selenization process / Xinchun Li, Daming Zhuang [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – V. 7. – P. 9948-9957
8. Cd-Free  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell with an efficiency greater than 10% enabled by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  passivation layers / Xin Cui, Kaiwen Sun [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 2751-2764
9. Status review and the future prospects of CZTS based solar cell – A novel approach on the device structure and material modeling for CZTS based

- photovoltaic device / Ravindiran M., Praveenkumar C. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – V. 94. – P. 317-329
10. Ball Mill Synthesis of Bulk Quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and Thermoelectric Studies / Kunal J. Tiwari, D. S. Prem Kumar [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. – V. 46, №1. – P. 30–39
11. Theoretical investigation on thermoelectric properties of Cu-based chalcopyrite compounds / Biao Wang, Hongjun Xiang [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2017. – V. 95. –P. 035201
12. 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).
13. 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.
14. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review / Bhati V., Hojamberdiev M., Kumar M. // *Energy Reports*. – 2019
15. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications / Djurišić A., Ng A., Chen X. // *Progress in Quantum Electronics*. – 2010. – V. 34, №4. – P. 191-259
16. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review / Vittal R., Ho K. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. –2017. – V. 70. – P. 920-935
17. Minami T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes / Minami T. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516, №17. – P. 5822-5828
18. Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semi-transparent organic photovoltaic devices / Amirah Way, Joel Luke [et al.] // *AIP Advances*. – 2019. – V. 9. – P. 085220
19. Effect of ZnO Double Layer as Anti-Reflection Coating Layer in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells / Chanta E., Wongratanaphisan D., Gardchareon A., Phadungdhitidhada S., Ruankham P. et. al.. // *Energy Procedia*. –2015. – V. 79. – P. 879-884

20. 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).
21.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, № 11. – P. 115126 (8pp).
22. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // *Phys. Status Solidi C.* – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.
23. Adachi S. Earth-abundant materials for solar cells:  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  semiconductors / S. Adachi. – Chichester: John Wiley & Sons. – 2015. – 528 p.
24. Effect of temperature on thermal expansion and anharmonicity in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements / H. Dong, Y. C. Chen [et al.] // *Green Chemistry.* – 2015. – V. 17
29. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions / F. Fievet, S. Ammar-Merah [et al.] // *Chemical Society Reviews.* – 2018. – V. 47

30. The effect of agitation state on polyol synthesis of silver nanowire / Amirmostafa Amirjani, Pirooz Marashi [et al.] // *International Nano Letters*. – 2016. – V. 6, № 1. – P. 41–44
31. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis / Sul Lee, Sunho Jeong [et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2008. – V. 43, № 4, P. 330-339
32. Fabrication and Characterization of ZnO Nano-Clips by the Polyol-Mediated Process / Mei Wang, Ai-Dong Li [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2018. – V. 13
33. Polyol-mediated synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells / Hailong Dong, Thomas Schnabel [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 29. – P. 52-57
34. Dement'Eva O. V. Copper nanoparticles synthesized by the polyol method and their oxidation in polar dispersion media. the influence of chloride and acetate ions / O. V. Dement'Eva, V. M. Rudoy // *Colloid Journal*. – 2012. – V. 74, № 6. – P. 668–674
35. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / Kallum M. Koczkur, Stefanos Mourdikoudis [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44
36. High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties / Eun Jong Lee, Min Hwa Chang [et al.] // *APL Materials*. – 2013. – V. 1. – P. 042118
37. Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism / Erika C. Vreeland, John Watt [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27, № 17. – P. 6059-6066
38. Polte J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective / Jörg Polte // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17, № 36
39. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution / Nguyen T.K. Thanh, N. Maclean [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114, № 15. – P. 7610-7630

40. Near surface nucleation and particle mediated growth of colloidal Au nanocrystals / Yingwen Cheng, Jinhui Tao [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10, № 25
41. You H. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve / Hongjun You, Jixiang Fang // *Nano Today*. – 2016. – V. 11, № 2. – P. 145-167
42. Pitto-Barry A. Effect of Temperature on the Nucleation and Growth of Precious Metal Nanocrystals / Anaïs Pitto-Barry, Nicolas P. E. Barry // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58, № 51
43. Mechanisms of nucleation and growth in the formation of charge transfer nanocrystals / Tingting Li, Scott Melis [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2019. – V. 21, № 7
44. Evolution of Colloidal Nanocrystals: Theory and Modeling of their Nucleation and Growth / Joel van Embden, John E. Sader [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, № 37. – P. 16342-16355
45. Kamyshny A. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics / Alexander Kamyshny, Shlomo Magdassi // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – V. 48, № 6
46. Zeng M. Colloidal nanoparticle inks for printing functional devices: Emerging trends and future prospects / Minxiang Zeng, Yanliang Zhang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 41
47. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics / Laxmidhar Nayak, Smita Mohanty [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7, № 29
48. A review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics / Justin M. Hoey, Artur Lutfurakhmanov [et al.] // *Journal of Nanotechnology*. – 2012



49. He P. Controlling Coffee Ring Formation during Drying of Inkjet Printed 2D Inks / Pei He, Brian Derby // *Advanced Materials Interfaces*. – 2017. – V. 4, № 22
50. Influence of the Particle Concentration and Marangoni Flow on the Formation of Cellulose Nanocrystal Films / Alican Gençer, Christina Schütz [et al.] // *Langmuir*. – 2017. – V. 33, № 1. – P. 228-234
51. Arthur J. R. Physical and Chemical Methods for Thin-Film Deposition and Epitaxial Growth / John R. Arthur, Specimen Handling // Preparation, and Treatments in Surface Characterization. – 2005. – V. 12. – P. 239-293
52. Crowell J. E. Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies / John E. Crowell // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2003. – V. 21, № 5
53. Perednis D. Thin film deposition using spray pyrolysis / Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler // *Journal of Electroceramics*. – 14. – 2005. – V. 2, № 3. – P. 103–111
54. The effect of substrate heating temperature upon spray pyrolysis process on the morphological and functional properties of fluorine tin oxide conducting glass / Dahlin Fikri, Akhmad Herman Yuwono [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1826. – P. 020003
55. Nagaoka A. Growth of CZTS Single Crystals / Akira Nagaoka, Kenji Yoshino // *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. – 2015
56. CZTS based thin film solar cells: A status review / M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane [et al.] // *Materials Technology*. – 2013. – V. 28, № 1-2. – P. 98-109
57. Shannon C.R. Solution-based synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals / C.R. Shannon, B.A. Parkinson, A.L. Prieto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12054-12055.
58. 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.

59. 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.
60. 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).
61. 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.
62. Large-scale colloidal synthesis of non-stoichiometric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals for thermoelectric applications / F.J. Fan, Y.-X. Wang, X.-J. Liu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 46. – P. 6158-6163.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. 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.
67. 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.

68. 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.
69. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H<sub>2</sub>S gas sensor / S.D. Shinde, G.E. Patil, D.D. Kajale [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 528. – P. 109-114.
70. ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties, N. Lehraki, M. S. Aida et al., *Current Applied Physics*, 12, 5, 9 2012, Pages 1283-1287
71. Nakayama N. Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> / N. Nakayama, K. Ito // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
72. 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).
73. Shavel A. Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: stannite Cu<sub>2</sub>Zn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Se<sub>1+x+2y</sub> / A. Shavel, J. Arbiol, A. Cabot // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 13. – P. 4514-4515.
74. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanocrystals / H. Wei, W. Guo, Y. Sun [et al.] // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64, № 13. – P. 1424-1426.
75. Kush P. Anisotropic kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> colloidal nanoparticles: photoelectrical and photocatalytic properties / P. Kush, S. Deka // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 162. – P. 608-616.
76. Wei K. Synthesis and characterization of nanostructured stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> and Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> for thermoelectric applications / K. Wei, G.S. Nolas // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7, № 18. – P. 9752-9757.
77. Shi L. Thickness tunable Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanosheets / L. Shi, Q. Li // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13, № 21. – P. 6507-6510.

78. Synthesis and Characterization of Colloidal CZTS Nanocrystals by a Hot-Injection Method / A. Méndez-López, A. Morales-Acevedo [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2016
79. Efficient colloidal route to pure phase kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nanocrystals with controlled shape and structure / Shefali Jain, Parul Chawla [et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – V. 119. – P. 59-71
80. Jagadish C. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications / C. Jagadish, S.J. Pearton. – Elsevier, 2011. – 600 p.
81. Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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).
82. Chen S. Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (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).
83. Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  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.
84. 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.
85. 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.
86. 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.
87. 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.

88. 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.
89. Nakayama N. Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / N. Nakayama, K. Ito // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
90. 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.
91. 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.
92. Shavel A. Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: stannite  $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Se}_{1+x+2y}$  / A. Shavel, J. Arbiol, A. Cabot // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 13. – P. 4514-4515.
93. Effect of deposition temperature on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films / S.A. Khalate, R.S. Kate, J.H. Kim [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2017. – V. 103. – P. 335-342.
94. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals / H. Wei, W. Guo, Y. Sun [et al.] // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64, № 13. – P. 1424-1426.
95. 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.
96. The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method / Jian Yang Lin, Yu Lee Hsueh [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 214. – P. 2-6
97. Pen-on-Paper Flexible Electronics / A. Russo, B.Y. Ahn, J.J. Adams, E.B. Duoss, J.T. Bernhard, and J.A. Lewis. // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – P. 3426-3430

98. Chienga B. W. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method / Buong Woei Chienga, Yuet Ying Loob // *Materials Letters*. – 2012. – V. 73, № 15. – P. 78-82
99. Cation/Anion Substitution in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  for Improved Photovoltaic Performance / B. Ananthoju, J. Mohapatra [et al.] // *Scientific reports*. – 2016. – V. 6. – P. 35369
100. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
101. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
102. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение 68 рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.
103. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
104. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. – Київ: Вища школа, 1983. –264 с.
105. 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.
106. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники  $\text{A}_2\text{B}_6$  и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // *УФН*. – 1974. – Т. 113 (1). – P. 129 – 155.
107. Георгобиани А.Н. Физика соединений  $\text{A}_2\text{B}_6$  / А.Н. Георгобиани. – М.:Наука, 1986. – 320 с.

108. 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.
109. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.
110. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.
111. S. Magdassi, A. Kamysny “Nanomaterials for 2D and 3D Printing”, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
112. Yan Long Tai, Ying Xia Wang, Zhen Guo Yang, Zhi Qiang Chai Green approach to prepare silver nanopink with potentially high conductivity for printed electronics / John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
113. CZTS based thin film solar cells: A status review / M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane [et al.] // Materials Technology. – 2013. – V. 28, №. 1-2. – P. 98-109
114. 900190 Sigma-Aldrich Silver nanoparticle inkjet ink <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900190>
115. Structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films obtained by pulsed spray pyrolysis / O.A. Dobrozhan, V.B Loboda, Ya.V. Znamenshchykov, A.S. Opanasyuk, H. Cheong // J. Nano- Electron. Phys. – 2017. – V. 9. – P. 01028(7pp)
116. Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of Cu<sub>2+x</sub>Zn<sub>1+x</sub>SnSe<sub>4-y</sub> nanoparticles / M. Ibanez, T. Berestok, O. Dobrozhan, A. [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2016. – V. 18, № 226
117. Dobrozhan O.A. Morphology, chemical composition and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by colloidal method / O.A. Dobrozhan, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk // 24th Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2014). 7-13 September, Sevastopol, Crimea, Ukraine. – 2014. – V. 9. – P. 781-782

118. Compound copper chalcogenide nanocrystals / C. Coughlan, M. Ibanez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K.M. Ryan // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – P. 5865-6109
119. Structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film absorbers from  $\text{ZnS}$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  nanoparticle precursors / X. Lin, J. Kavalakkatt, K. Kornhuber, S. Levchenko, M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 535. – P. 10-13
120. Formation of copper zinc tin sulfide thin films from colloidal nanocrystal dispersions via aerosol-jet printing and compaction / B.A. Williams, A. Makajan, M.A. Smeatin, C.S. Holgate, E.S. Aydil, L.F. Francis // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 11526-11535
121. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photocathodes / S.C. Riha, S.J. Fredrick, J.B. Sambur [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 3. – P. 58-66
122. Patil P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P.S. Patil // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – V. 59. – P. 185-198
123. ZnSe etching of Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ : an oxidation route for improved solar-cell efficiency / S. Lopez-Marino, Y. Sanchez, M. Placidi [et al.] // *Chem. - Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 14814-14822
124. Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell absorbers / M. Bar, B.A. Schubert, B. Marsen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 112103(3pp).
125. Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique / T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasyuk [et al.] // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2013. – V. 5. – P. 01009(4pp)
126. Baldan A. Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the  $\gamma'$ -precipitates in nickel-base superalloys Part II: Nickel-base superalloys / A. Baldan // *Journal of Materials Science.* – 2002. – V. 37, № 12. – P. 2379–2405
127. Kabalnov A. Ostwald ripening and related phenomena / A. Kabalnov // *Journal of Dispersion Science and Technology.* – 2001. – V. 22, № 1. – P. 1-12



128. Shao D. Microwave-assisted rapid preparation of nano-ZnO/Ag composite functionalized polyester nonwoven membrane for improving its UV shielding and antibacterial properties / D. Shao [et al.] // *Materials*. – 2018. – V. 11. – P. 1412.
129. Shanak H. X-ray diffraction investigations of  $\alpha$ -polyamide 6 films: orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing / H. Shanak [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – P. 655-663.
130. Zarshenas K. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications / K. Zarshenas [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 19760-19772.
131. Thickness dependent H<sub>2</sub>S 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.
132. Zarshenas K. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications / K. Zarshenas [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 19760-19772.
133. Raman and infrared spectra of ethylene glycol / K. Krishnan [et al.] // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*. – 1966. – V. 64. – P. 111
134. One-pot synthesis of water-stable ZnO nanoparticles via a polyol hydrolysis route and their cell labeling applications / X. Tang, E.S.G. Choo, L. Li, J. Ding, J. Xue // *Langmuir*. – 2009. – V. 25, 9. – P. 5271-5275.
135. Zhao L.-H. Synthesis of water-soluble ZnO nanocrystals with strong blue emission via a polyol hydrolysis route / L.-H. Zhao, S.-Q. Sun // *CrystEngComm*. – 2011. – V. 13, № 6. – P. 1864-1869.
136. Taurian O.E. Self-consistent electronic structures of MgO and SrO / O.E. Taurian, M. Springborg, N.E. Christensen // *Solid State Commun*. – 1985. – V. 55, № 4. – P. 351-355.
137. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr. Sect. A*. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751-767.

138. Sundar Manoharan S. Photoluminescent properties of Mg doped ZnO by microwave combustion and microwave polyol method / S. Sundar Manoharan, S. Arora // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2009. – V. 162, № 1. – P. 68-73.
139. Perez-Altamar M. Study of Bactericidal Properties of Mg-Doped ZnO Nanoparticles / M. Perez-Altamar, H. Marrero, M. Martínez Julca, O. Perales Perez // *MRS Proceedings.* – 2015. – V. 1804. – P. 31-36.
140. Youngjun K. Field-effect-induced transport properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanocrystal solid solution / K. Youngjun, Y. Heesun, P. Byoungnam // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V. 50, № 27. – P. 275302.
141. Green emission from ZnO-MgO nanocomposite due to Mg diffusion at the interface / K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, K. Venugopal Reddy // *J. Lumin.* – 2015. – V. 158. – P. 306-312.
142. Mallika A.N. Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO nanoparticles / A.N. Mallika, A. Ramachandra Reddy, K. Sowri Babu, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy // *Opt. Mater.* – 2014. – V. 36, № 5. – P. 879-884.
143. Effects of thermal annealing on the structural and optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  nanocrystals / J.H. Li, Y.C. Liu, C.L. Shao [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, № 2. – P. 513-517.
144. Sundar Manoharan S. Photoluminescent properties of Mg doped ZnO by microwave combustion and microwave polyol method / S. Sundar Manoharan, S. Arora // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2009. – V. 162, № 1. – P. 68-73.
145. Perez-Altamar M. Study of Bactericidal Properties of Mg-Doped ZnO Nanoparticles / M. Perez-Altamar, H. Marrero, M. Martínez Julca, O. Perales Perez // *MRS Proceedings.* – 2015. – V. 1804. – P. 31-36.
146. A.K. Chatterjee, X-Ray Diffraction, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology* / NY: William Andrew Publishing, Norwich, 2001. – P. 275-332.
147. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751-767.

148. Shreiber D. Size dependence of lattice parameter for  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  nanoparticles / D. Shreiber, W.A. Jesser // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600, № 19. – P. 4584-4590.
149. Segnit E.R. The system  $\text{MgO-ZnO-SiO}_2$  / A.E. Holland // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1965. – V. 48, 8. – P. 409-413.
150. Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties / P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang [et al.] // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11, № 10. – P. 4337-4342.
151. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO / F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65, № 9. – P. 092101.
152. Evolution of local structures in polycrystalline  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $0 < x < 0.15$ ) studied by Raman spectroscopy and synchrotron X-ray pair-distribution-function analysis / Y.-I. Kim, K. Page, A.M. Limarga [et al.] // *Physical Review B.* – 2007. – V. 76, № 11. – P. 115204.
153. Arguello C.A. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals / C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto // *Phys. Rev. B.* – 1969. – V.181, № 3. – P. 1351-1363.
154. Buchanan R.A. Lattice vibration spectra of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  / R.A. Buchanan, H.H. Caspers, J. Murphy // *Appl. Opt.* – 1963. – V.2, № 11. – P. 1147-1150.
155. Vibrational spectrum of brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity / F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 396, № 4. – P. 308-315.
156. Structure and Raman scattering of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method / Z.-Y. Jiang, K.-R. Zhu, Z.-Q. Lin [et al.] // *Rare Met.* – 2018. – V. 37, № 10. – P. 881-885.
157. Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: application in photocatalysis / C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 349. – P. 855-863.

158. Buchanan R.A. Lattice vibration spectra of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  / R.A. Buchanan, H.H. Caspers, J. Murphy // *Appl. Opt.* – 1963. – V. 2, № 11. – P. 1147-1150.
159. Vibrational spectrum of brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity / F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 396, № 4. – P. 308-315.
160. Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route / Y.-S. Fu, X.-W. Du, S.A. Kulinich [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № 51. – P. 16029-16033.
161. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping / B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, № 17. – P. 10244-10248.
162. Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films / A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A.K. Pal // *Thin Solid Films.* – 1991. – V. 204, № 2. – P. 255-264.
163. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98, № 4. – P. 041301.
164. Bhargava R. Effect of reduced graphene oxide (rGO) on structural, optical, and dielectric properties of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{rGO}$  nanocomposites / R. Bhargava, S. Khan // *Adv. Powder Technol.* – 2017. – V. 28, № 11. – P. 2812-2819.