

УДК 681.6
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, Cu₂ZnSn(S,Se)₄ І МЕТАЛІВ (Ag, Cu),
НАДРУКОВАНИХ НА 3D-ПРИНТЕРІ, ДЛЯ ПРИСТРОЇВ
ЕЛЕКТРОНІКИ
(остаточний)

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

Д.І. Курбатов

2020

Рукопис закінчено 22 грудня 2020 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 23.12.2020 р. № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: провідний науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук, старший науковий співробітник	(21.12.2020)	Д.І. Курбатов Вступ, висновки, підрозділи 1.3.2, 1.3.4., 2.3, 4.2
Головний науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(21.12.2020)	А.С. Опанасюк Вступ, висновки, підрозділи 1.3.2, 2.2, 4.1, 4.4
Старший науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(21.12.2020)	О.Г. Пономарьов підрозділи 1.3.2, 2.3
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(21.12.2020)	О.А. Доброжан підрозділи 1.3.1, 2.1. 2.4, 3.1, 4.4
Науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(21.12.2020)	М.М. Колесник підрозділи 2.4, 2.5, 3.3, 4.3
Науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(21.12.2020)	Я.В. Знаменщиков, підрозділ 1.3.3, 2.2, 3.2
Молодший науковий співробітник, канд. хім. наук	(21.12.2020)	Р.М. Пшеничний підрозділи 1.2, 2.1, 3.1
Старший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(21.12.2020)	М.М. Іващенко підрозділ 1.4, 2.6
Науковий співробітник	(21.12.2020)	А.В. Шамардин підрозділ 1.3.4, 2.5, 3.1, 4.2
Науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(21.12.2020)	О.В. Д'яченко підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення

Молодший науковий співробітник	(21.12.2020)	О.І. Гузенко підрозділи 3.3, 4.3, оформлення
Лаборант, студент	(21.12.2020)	Я.В. Ярошенко оформлення, рисунки
Лаборант, студент	(21.12.2020)	М.С. Єрмаков оформлення, література
Лаборант, студент	(21.12.2020)	В.В. Волобуєв оформлення, література

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 128 стор., 46 рис., 10 табл., 165 джерела.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ZnO , Ag , Cu , НАНОЧАСТИНКИ, ЧОРНИЛА, ПОЛІОЛЬНО-КОЛОЇДНИЙ СИНТЕЗ, 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 Ag , Cu та напівпровідникових сполук 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 (Ag , Cu) та напівпровідників (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 багатшарових структур різного розміру та форми придатних для створення сонячних елементів, сенсорних та електронних приладів.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	7
ВСТУП	8
1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe.....	9
1.1 Основні фізичні властивості сполук ZnO, CZTS, CZTSe та їх області застосування	9
1.2 Механізми ядроутворення та росту НЧ CZTS, CZTSe ZnO та Ag, Cu.....	16
1.3 Структурні та оптичні характеристики НЧ та плівок ZnO, CZTS, CZTSe	20
1.4 Приладове використання сполук ZnO, CZTS та CZTSe	35
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	38
2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі	38
2.2 Дослідження морфології, елементного складу та стехіометрії наночастинок та плівок	44
2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень	45
2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів	47
2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	50
2.6 Методики дослідження Раманівських спектрів	52
3 СИНТЕЗ НЧ МЕТАЛІВ І НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ЧОРНИЛА НА ЇХ ОСНОВІ	53
3.1 Синтез НЧ металів Ag, Cu і напівпровідників ZnO, CZTS, CZTSe	53
3.2 Створення чорнил на основі синтезованих НЧ	55
3.3 Друк плівок чорнилами на основі суспензій металевих та напівпровідникових НЧ	62
4 ОПТИМІЗАЦІЯ МОРФОЛОГІЧНИХ, СТРУКТУРНИХ ТА ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЧ ТА ПЛІВОК ZnO, CZTS, CZTSe, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛЬНОГО СИНТЕЗУ	68

4.1 Морфологія, структура та субструктура НЧ та плівок ZnO	68
4.2 Морфологія, структурні та субструктурні характеристики НЧ CZTS, CZTSe	84
4.3 Структурні, субструктурні та оптичні характеристики плівок CZTS нанесених з використанням суспензії НЧ	92
4.4 Морфологія поверхні, структурні та субструктурні характеристики плівок CZTS, CZTSe на гнучких підкладках.....	98
ВИСНОВКИ	109
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	112

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- СЕ – сонячний елемент
ОКР – області когерентного розсіювання
ФЕП – фотоперетворювачі
ПВП – полівінілпіролідон
ПАР – поверхнево-активні речовини
ЕГ - етиленгліколь
ДЕГ – діетиленгліколь
НЧ – наночастинки
ЗЗ – заборонена зона
КВ – крапля на вимогу
БС – безперервний спосіб
CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,
CZTSe – $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
CIS – CuInSe_2
CIGS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$
 $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}\text{-(SnO}_2)_{0,1}$ – ITO
 $\text{SnO}_2\text{:F}$ – FTO

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, 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 (ЗЗ) 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 ЗЗ, 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, ОПТИЧНІ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe

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

Останнім часом суттєво зріс науковий інтерес до вивчення наночастинок (НЧ) та плівок оксиду цинку (ZnO). Це пов'язано з можливістю створення на їх основі цілого ряду приладів опто-, мікро- і наноелектроніки [1,2], сенсорики [3], геліоенергетики [4,5] тощо. ZnO - прямозонний напівпровідник *n*-типу провідності з широкою ЗЗ ($E_g = 3,37$ еВ при кімнатній температурі), близькою до іншого напівпровідника GaN, область застосування з яким у багато чому перекривається, та найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ), що значно перевищує теплову енергію при кімнатній температурі ($kT = 25$ меВ). Оксид не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути одержаний за допомогою недорогих методик.

Оксид цинку завдяки своїм унікальним фізичним, електричним та оптичним властивостям, радіаційній, хімічній та термічній стабільності в атмосфері, нетоксичності є перспективним матеріалом для створення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії як антивідбиваючого покриття або віконного матеріалу, детекторів ультрафіолетового випромінювання, газових сенсорів, пристроїв генерації поверхневих акустичних хвиль, фотонних кристалів, фотодіодів тощо [6-8].

Оксид цинку у рівноважних умовах кристалізується в гексагональній структурі вюрцита (рис.1.1), з періодами ґратки $a = 0,3250$ нм та $c = 0,5205$ нм, а їх відношення $c/a \sim 1,60$ є близьким до ідеального значення для гексагональної комірки $c/a = 1,633$ [1,2]. Зона провідності матеріалу сформована 4s станами іонів Zn^{2+} (симетрія Γ_1), а валентна зона - 2p станами іонів O^{2-} та 3d рівнями Zn^{2+} .

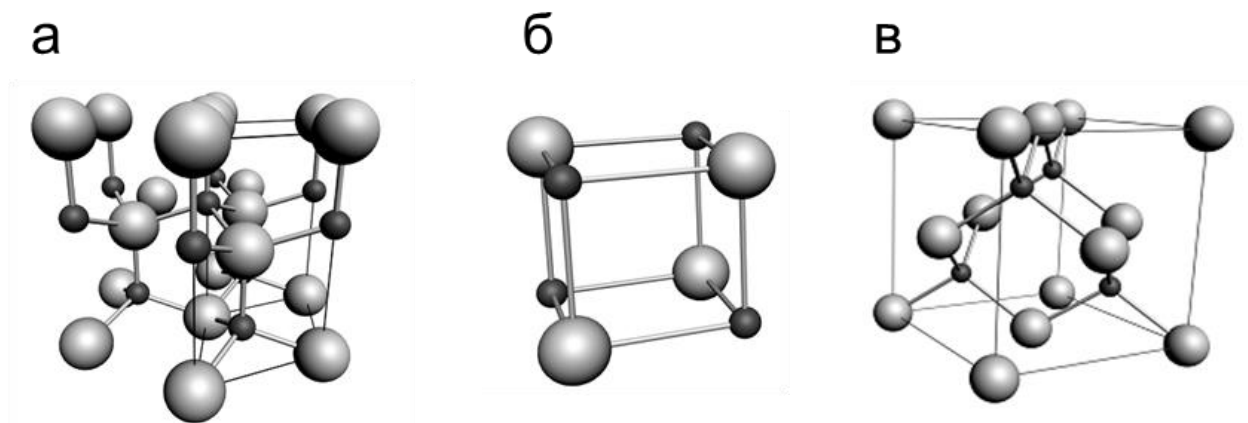


Рисунок 1.1 - Елементарні комірки кристалічних фаз ZnO типу вюрцити (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (чорні – сфери атоми Zn, сірі – атоми O) [1]

Валентна зона під дією кристалічного поля та спін-орбітальної взаємодії розщеплюється на три підзони А (Γ_{9v}), В (Γ_{7v}) та С (Γ_{7v}). Основні фізичні властивості оксиду цинку наведені у таблиці 1.1.

У структурі кам'яної солі ZnO кристалізується лише при відносно високому тиску $P \sim 10$ ГПа. Гратка ZnO в структурах вюрцити і сфалериту не має інверсійної симетрії. Такі властивості ґратки матеріалу приводять до того, що в гексагональній і кубічній формі оксид цинку є п'єзoeлектриком, а в гексагональній формі ще і піроелектриком. Гексагональна структура ZnO має точкову групу симетрії $6mm$ або C_{6v} , і просторову групу симетрії $R\bar{6}3mc$ або $C_{6v}4$. Як і в більшості напівпровідників групи A_2B_6 , зв'язок в оксиді цинку є переважно іонним, що пояснює його високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку. ZnO є напівпровідником n -типу провідності внаслідок природнього відхилення від стехіометричного складу, що пов'язано з присутністю в кристалічній ґратці таких власних дефектів, як кисневі вакансії (V^0) і міжвузловий цинк (Zn^i). Звичайно, нелегований ZnO характеризується дуже високою концентрацією електронів 10^{21} см^{-3} і є практично виродженим матеріалом [2].

Таблиця 1.1 - Основні властивості ZnO, CZTS та CZTSe [1,2]

Основні характеристика	ZnO	CZTS	CZTSe
Параметри кристалічної ґратки			
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічна стабільна фаза) сфалерит, кам'яна сіль	кестерит станіт	кестерит станіт
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605	4564	5675
Просторова група	P63mc (вюртцит)	I4 (кестерит) I42m (станіт)	I4 (кестерит) I42m (станіт)
Стала ґратки a , нм	0,32495 (вюртцит)	0,5430 (кестерит)	0,5688 (кестерит)
Стала ґратки c , нм	0,52069 (вюртцит)	1,0845 (кестерит)	1,1341 (кестерит)
Електрофізичні властивості			
Ширина $33 E_g$, еВ	3,37	1,50	1,00
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	200	-	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	-	15-35	40-55
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24	0,07	0,06
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39	0,26	0,24
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$3 \cdot 10^{24}$	$4,6 \cdot 10^{23}$	$3,7 \cdot 10^{23}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$6 \cdot 10^{24}$	$3,3 \cdot 10^{24}$	$3,0 \cdot 10^{24}$
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	7,80/3,70	(10,2-12,5)/(7,7- 8,4)	(11,5- 13,4)/(8,6- 9,3)
Термодинамічні та інші властивості твердого стану			
Температура плавлення T_m , К	1975	1259	1074
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10^{-6} K^{-1}	4,31	1,80	40,00
Модуль Юнга E , 10^6 Н/см^2	12,80	87,70-88,50	70,60-76,60
Термічна провідність k , Вт/см·К	0,54	0,47	0,43
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,19	4,30	4,35

Проте, все ще не з'ясовано якими донорними дефектами обумовлена така висока провідність чи міжвузловим цинком Zn^i чи кисневою вакансією V^o . В [1,2] висувається ідея, що міжвузловий Zn^i частіше ніж кисневі вакансії V^o виступає в оксиді як донор з енергією іонізації близько $E_d = (30-50)$ меВ. Існує також гіпотеза, що провідність *n*-типу, нелегованих плівок ZnO, обумовлена присутністю водню (H), який може виступати як донор з енергією іонізації близько $E_d = 30$ меВ [1,2]. Це припущення має деякий сенс, оскільки водень може легко дифундувати у оксид цинку у значних кількостях, внаслідок великого коефіцієнту дифузії. Теоретично доведено, що впроваджений H може виступати джерелом електронів і поводити себе в матеріалі як мілкий донор.

У ряді досліджень вивчали вплив легування ZnO на його фізичні властивості. Було встановлено, що контролюючи вміст легуючої домішки, у широких межах можна, наприклад, змінювати оптичні та електричні властивості оксиду цинку. Для зміни ширини ЗЗ ZnO широко використовуються ізовалентні домішки, такі як елементи періодичної системи елементів Al, Be, Mg і Cd [9-15]. Легування Cd застосовувалося багатьма авторами для звуження ширини ЗЗ ZnO , а легування Mg - для її збільшення [11,12,16-24]. Оскільки радіуси іонів Mg^{2+} (0,057 нм) та Zn^{2+} (0,060 нм) дуже близькі, то Mg легко може бути включений в елементарну комірку ZnO без будь-яких суттєвих структурних деформацій матеріалу [25].

Легування ZnO акцепторними домішками V групи (N, As, P) дозволяє отримати матеріал *p*-тип провідності, але існує проблема відтворюваності його властивостей, яка пояснюється великою концентрацією власних дефектів донорного типу та низькою розчинністю введеної домішки [14].

Чотирикомпонентні сполуки CZTS та CZTSe останнім часом розглядаються як перспективна альтернатива відомим матеріалам поглинальних шарів пліткових СЕ наземного використання, таким як $CuInSe_2$ (CIS), $CuIn_{(1-x)}Ga_{(x)}Se_2$ (CIGS) та CdTe, оскільки вони містять токсичний метал кадмій (Cd) або рідкісні метали індій (In), галій (Ga) та телур (Te), що є головною перешкодою для їх широкомасштабного використання. На відміну

від сполук CIG, CIGS та CdTe, складові компоненти CZTS та CZTSe нетоксичні та широко розповсюджені в земній корі, сполуки є прямозонними, і мають високий коефіцієнт оптичного поглинання ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda \leq 825 \text{ нм}$) [26-28]. Ширина ЗЗ сполуки CZTSe складає $E_g = 1,0 \text{ eV}$, в той час як CZTS $E_g = 1,5 \text{ eV}$, таким чином, створюючи твердий розчин CZTSSe можна точно підлаштувати характеристики матеріалу під максимум Шоклі-Квайзера [28].

У напівпровідникових сполуках CZTS та CZTSe природним чином виникає електропровідність *p*-типу, тобто з переважанням концентрації дірок, над концентрацією електронів в умовах рівноваги. Це відбувається через велику ймовірність утворення власних дефектів виду Cu_{Zn} та V_{Cu} , які виступають донорними центрами [26,27]. Ці дефекти та дефектні комплекси можуть як приводити до зміни ширини ЗЗ матеріалу так і діяти як центри рекомбінації для носіїв заряду, тим самим обмежуючи напругу холостого ходу (V_{oc}), а отже, ККД ФЕП на основі шарів CZTS (рис. 1.2). У CZTS подібний розмір іонних радіусів Cu ($r_{\text{Cu}} = 0,077 \text{ нм}$) та Zn ($r_{\text{Zn}} = 0,074 \text{ нм}$), є основним фактором, що сприяє розладу в структурі CZTS в кристалографічній площині Cu-Zn.

При нормальній температурі та тиску більшість напівпровідникових сполук типу $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ кристалізуються в тетрагональній або орторомбічній симетрії. Сполука CZTS з тетрагональною симетрією має дві структурні форми (рис. 1.3): станіт (просторова група $I42m$) та кістерит (просторова група $I4$) [26,27]. Фаза кістерит відрізняється від станіту

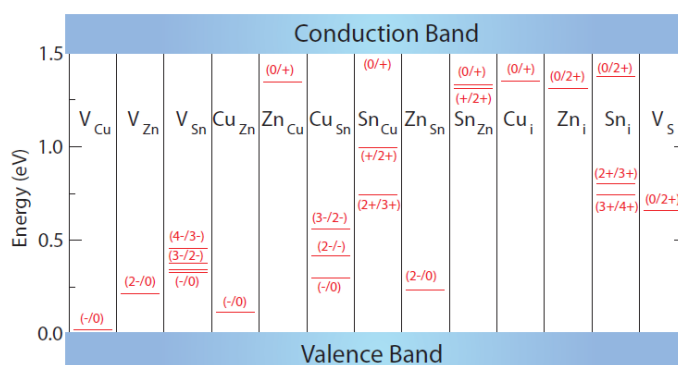


Рисунок 1.2 - Розраховані рівні енергії власних внутрішніх дефектів у ЗЗ сполуки CZTS

розташуванням у кристалічній ґратці більш неупорядкованих катіонів Cu та Zn. Структура кістерит має найменшу енергію, однак різниця в енергії основного стану між цими структурами незначна (2–3 меВ/атом), що дозволяє припустити, що обидві форми матеріалу можуть співіснувати [26-29].

У 2007 році автори роботи [30] за допомогою нейтронної дифракції та методів PCA встановили, що CZTS зазвичай має структуру кістериту. На основі розрахунків з перших принципів у було підтвержено, що структура кістериту є більш термодинамічно стійкою, ніж структура станіту. Крім того, у роботах [31,32] автори за допомогою вимірювання розсіювання нейтронів та ядерно-магнітного резонансу виявили розлад між Cu та Zn в площинах Cu/Zn, розташованих при позиціях Вайкофа $z = 1/4$ та $3/4$, що приводить до утворення в CZTS антивузлових дефектів Zn_{Cu} та Cu_{Zn} .

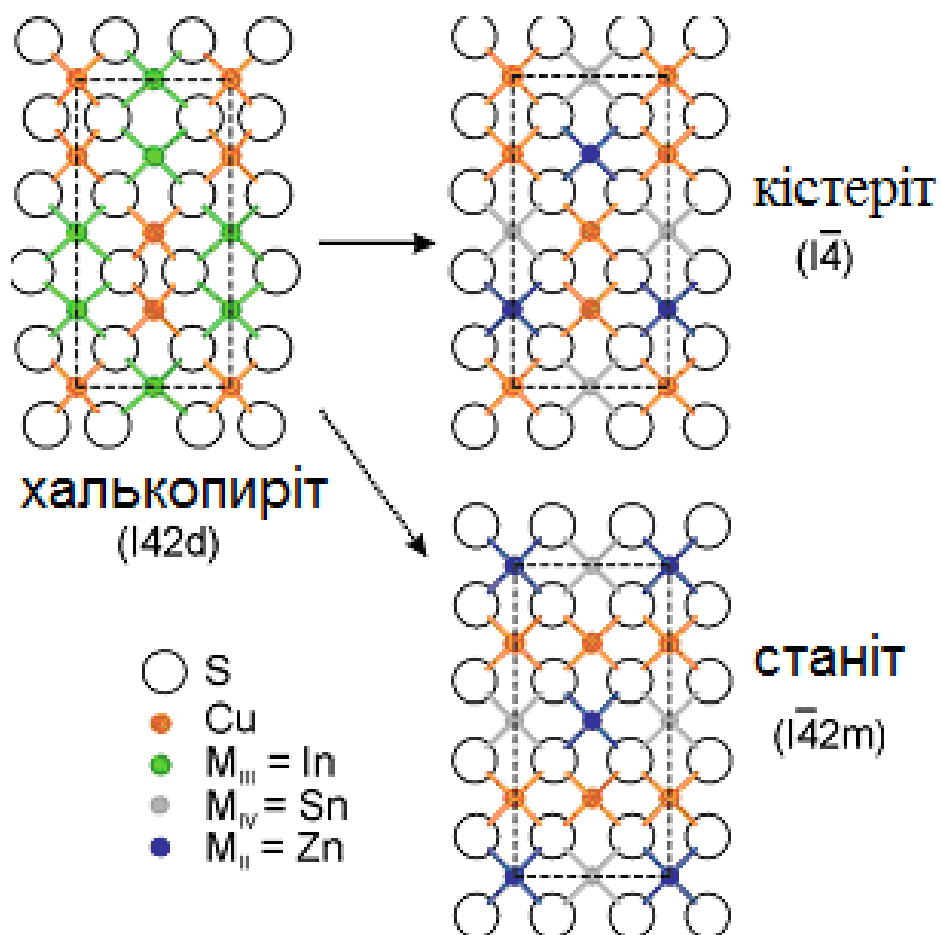


Рисунок 1.3 – Елементарні комірки кристалічних фаз сполук CZTSe та CZTS типу кістерит, станіт та їх порівняння зі структурою халькоперіта

У роботі [33] автори досліджували вплив температури на сталу ґратки CZTS з фазою кістерит. При температурі $T_\phi \approx 1150$ К було виявлено індукований температурою фазовий перехід від структури тетрагонального типу кістерит (просторова група I4) до кубічної структури сфалеритового типу (просторова група F43m). У температурному інтервалі $T_\phi = (1140-1155)$ К може виникати область фазового переходу, в якій співіснують тетрагональна і кубічна фаза сполуки одночасно. Ширина ЗЗ CZTS з фазою кестерит складає $E_g \approx 1,5$ еВ при $T \approx 300$ К, а для фази станіт вона на (0,1-0,2) еВ менша.

Однією з причин, яка заважає широкому застосуванню CZTS та CZTSe при створенні СЕ, є наявність проблем з фазовою чистотою, тобто включенням у склад матеріалу сполук з різною шириною ЗЗ і фізичними властивостями, таких як Cu_2SnS_3 , Cu_xS_y , Zn_xS_y та ін., які негативно впливають на роботу приладів. Вони можуть забезпечувати шляхи для струмів витоки через СЕ, або виступати рекомбінаційними центрами для неосновних носіїв заряду. Фазова діаграма CZTS зображена на рис. 1.4 [34,35]. Основні фізичні властивості сполук CZTS та CZTSe наведені у таблиці 1.1.

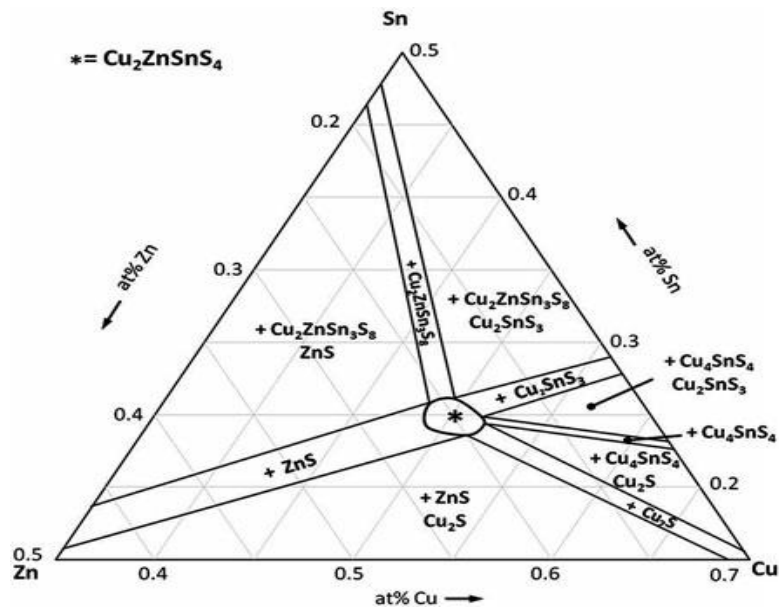


Рисунок 1.4 - Фазова діаграма, яка показує очікувані вторинні фази у сполучі CZTS при 675 К

Робочі характеристики приладів електроніки суттєво залежать від конфігурації та параметрів 33 матеріалів функціональних шарів. Енергетична зонна структура ZnO, CZTS та CZTSe представлена на рис. 1.5. З рисунку видно, що дно зони провідності (E_c) та верх валентної зони (E_v) цих матеріалів розташовані в точці Γ зони Брілюена, що підтверджує прямозонність цих сполук. Зона валентності ZnO заповнена енергетичними рівнями Zn 3d та O 2p. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація цинку, яка відповідає рівню Zn 3s [36]. Зона валентності сполук CZTS, CZTSe складається з Cu 3d, S 3p, Zn 3d та Sn 5s, Se p енергетичних рівнів, в той час як зона провідності – з Sn 5s та S 3p [37,38].

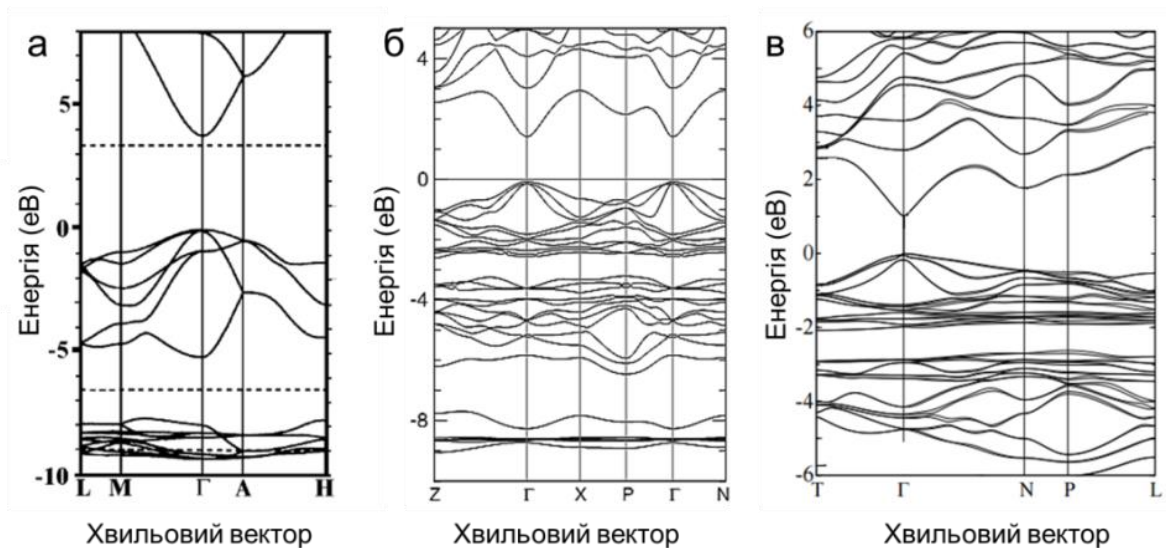


Рисунок 1.5 - Енергетична структура ZnO (а), CZTS (б) та CZTSe (в) [36-38]

1.2 Механізми ядроутворення та росту НЧ CZTS, CZTSe ZnO та Ag, Cu

Одним з найбільш перспективних методів створення НЧ Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe є метод поліольно-колоїдного синтезу. Він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданим фазовим і хімічним складом, морфологічними властивостями та кристалічною ґраткою [39,40]. За звичай у процесі синтезу

частинок різних матеріалів при підвищених температурах (160-240 °С) відбувається окислювально-відновна реакція прекурсорів поліолом (наприклад, ЕГ) в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) (наприклад, полівінілпіролідону (ПВП)) Задання типу та/або відношення кількості початкового прекурсору до кількості поліольного розчиннику та контроль температури реакції дозволяють прецизійно контролювати розміри НЧ та їх форму. Важливою особливістю поліольно-колоїдного методу є те, що процес зародкоутворення відокремлений у часі від процесу росту НЧ. Початкові прекурсори під час даного синтезу є екологічно безпечними та відносно дешевими на відміну від поширеного колоїдного методу, що використовує токсичні та дорогі прекурсори (октадецен, олейламін, фосфонові кислоти, тощо) [39,40].

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 НЧ на ранній стадії дозрівання та формування їх морфології (форми). Слід відмітити, що також для маніпуляції розмірами НЧ в розчин можуть додаватися іони інших органічних та неорганічних сполук (целюлоза, аскорбінова кислота, іони хлору, тощо) [41-45]. 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) [46].

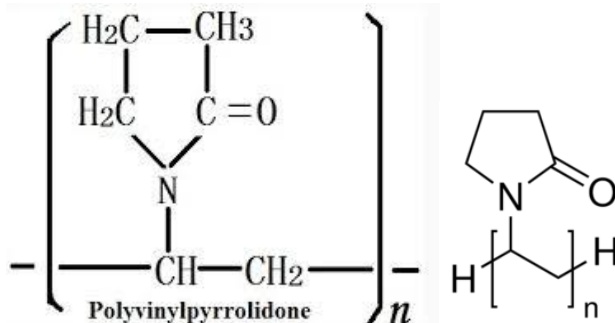


Рисунок 1.6 – Структурна формула органічної сполуки ПВП

ПВП-металічні комплекси селективно пасивують ріст матеріалу в різних напрямках. Так, наприклад, в НЧ срібла, як правило, менш енергетичні кристалографічні площини (111) та (100) покриваються таким комплексом, що дає можливість росту кристалів в напрямі [110], з утворенням нанодротів. Контроль часу реакції дозволяє створювати нанокуби, квазісферичні об'єкти, у випадках коли ріст в напрямках перпендикулярних різним кристалографічним площинам відбувається на початковому етапі рівномірно [47].

Синтез НЧ у рідкій фазі передбачає декілька етапів (рис. 1.7). 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 НЧ. Така модель називається Ламерівською [48]. Процес нуклеації має місце з причини перенасичення розчину, який стає термодинамічно нерівноважним. Таким чином, для того щоб процес нуклеації розпочався потрібне суттєве перенасичення розчину, що дає можливість отримати супер малі кристали. Загальна зміна вільної енергії системи ΔG визначається як сума вільної енергії одержаної внаслідок формування нового об'єму твердої частинки та нової поверхні кристалу. Слід відмітити, що існує правило, що чим більший рівень перенасичення розчину, тим менші критичні радіуси ядер кристалів [49].

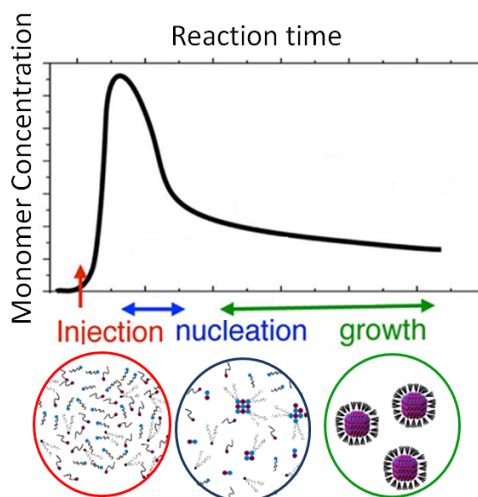


Рисунок 1.7 – Етапи росту НЧ

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 НЧ. Додатковим методом досягнення цього є підтримка умов насичення розчину шляхом контролю у ньому концентрації металів шляхом інжекції відповідних прекурсорів, що повторюється [50].

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 НЧ 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 [51].

Процес стабілізації стану матеріалів є важливим та заслуговує на пояснення. Слід відмітити, що поліольний синтез у рамках концепції колоїдної хімії продукує нестабільні НЧ, поверхня яких є чутливою до процесів агломерацій в більш масивні форми. Дві частинки 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 припустимо у випадку коли потрібні малі НЧ. Стабілізації їх розміру можна досягти за рахунок електростатичної стабілізації (розмістити заряджені іони на поверхні кристалів) та стеричної стабілізації (розмістивши карбонові ланцюги із ефективною групою, які прикріплюються до поверхні кристалу) [52]. Наприклад, НЧ 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 [53-55].

1.3 Структурні та оптичні характеристики НЧ та плівок ZnO, CZTS, CZTSe

1.3.1 Методи отримання НЧ та плівок ZnO, CZTS та CZTSe

Для отримання плівок ZnO та CZTS (CZTSe) у наш час використовують широкий спектр методів, який включає фізичні (термічне випаровування, молекулярно-променеву епітаксію та співвипаровування елементів, магнетронне розпилення, тощо) [56] та хімічні (хімічне осадження з розчину, хімічне осадження з газової фази, спрей-піроліз) [57] методи. Як правило, фізичні методи дозволяють отримувати більш досконалі плівки з кращою кристалічною якістю, вони забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу у порівнянні з хімічними, але ці методи потребують використання складного обладнання, наявності високого вакууму та складного технологічного обладнання, тобто є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами нанесення плівок ZnO та CZTS (CZTSe) є хімічні, серед яких особливу увагу привертає спрей-метод та методи друку. Це прості та безвакуумні техніки, які використовуються для отримання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції [58]. Найбільш поширеними типами підкладок для конденсації досліджених сполук є орієнтуючі кремнієві, неорієнтуючі скляні, та скляні з підшаром ІТО, ФТО [59]. Плівки ZnO та CZTS (CZTSe) в залежності від підкладки, що використовується для їх росту, мають полікристалічну [60] або монокристалічну [61] 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 (CZTSe) [62]. Важливо відмітити, що у більшості робіт [61,62] присвячених дослідженню нанорозмірних структур, для їх одержання використовувались хімічні методи.

Відомо, що введення сторонніх домішок до кристалічної ґратки напівпровідникових матеріалів є одним із ефективних способів контролю їх електричних властивостей. Для збільшення концентрації основних носіїв заряду, та, як наслідок, зменшення питомого опору плівки ZnO звичайно легують атомами третьої (Al, Ga, In) [13], або сьомої групи періодичної системи елементів (F, Cl) [7]. Слід відзначити, що легування оксиду атомами азоту (N) дозволяє змінити тип провідності матеріалу [14], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гетеропереходів.

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

Процеси синтезу НЧ на основі неорганічних матеріалів з однаковими розмірами, формою та елементним складом інтенсивно досліджується протягом останніх двох десятиріч [63]. Для синтезу НЧ CZTSe широкого поширення набув хімічний колоїдний синтез, у процесі якого спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солей металів та елементарного селену, в органічних сполуках в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної системи до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст НЧ стабілізованих поверхнево-активними речовинами (ПАР) [64].

Таблиця 1.2 - Препаратори та фізико-хімічні умови нанесення плівок ZnO та CZTS (CZTSe) методом спреї-піролізу

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, T_s , К	Посилання
Отримання плівок ZnO						
1	Хлорид цинку (ZnCl ₂)	H ₂ O	0,10	кремній, скло	623-823	[65]
		H ₂ O	0,10	скло	773	[9]
		H ₂ O	0,10-0,30	скло	523-723	[66]
2	Дигідрат ацетат цинку (Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O)	H ₂ O	0,004	скло	573	[67]
3	Ацетат цинку Zn(CH ₃ COO) ₂	H ₂ O + CH ₃ OH (метанол)	0,20	скло	693	[68]
		H ₂ O	0,50	скло	453-723	[69]
		H ₂ O	0,10	скло	623	[70]
4	Гексагідрат нітрат цинку (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	H ₂ O	0,30	скло	453-723	[71]
Отримання плівок CZTS						
5	Хлорид міді (CuCl ₂)	(CH ₃) ₂ SO (диметилсульфооксид)	0,010	кальцій-натрієве скло	623	[72]
	Хлорид цинку (ZnCl ₂)		0,005			
	Хлорид олова (SnCl ₂)		0,005			
	Тіомочевина (CS(NH ₂) ₂)		0,040			
6	Хлорид міді (CuCl)	H ₂ O + C ₂ H ₅ OH	0,02	кальцій-натрієве	553-633	[73]

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, T_s , К	Посилання
	Хлорид цинку ($ZnCl_2$) Хлорид олова ($SnCl_2$) Тіомочевина ($CS(NH_2)_2$)	(етанол)	0,01 0,01 0,08	скло		
7	Ацетат міді ($Cu(CH_3CO_2)_2$) Ацетат цинку ($Zn(CH_3CO_2)_2$) Хлорид олова ($SnCl_2$) Тіомочевина ($CS(NH_2)_2$)	H_2O	0,025 0,025 0,025 0,200	скло	623	[73]

Крім того, до широкопоширених хімічних методів синтезу частинок CZTSe відносять сольвотермальний [74] та гідротермальний [75] синтез.

У загальному вигляді реакційна система для синтезу НЧ складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та ПАР. В залежності від типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, ізопропанол, вода, етанол) та неполярних (хлороформ, толуол, гексан) розчинниках. Подальший процес відділення НЧ від розчинників методом центрифугування веде до утворення наноматеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту та процесу очищення суспензії НЧ [74]. Узагальнення прекурсорів, температур зародкоутворення, часу росту частинок CZTS, CZTSe, які були отримані авторами [74-80] представлено в таблиці 1.3.

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

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

№ п/п	Початкові прекурсори	Поверхнево-активні речовини, розчинники	Температура зародкоутворення та росту НЧ, К	Час росту, t_p , хв	Поси- лання
6	Хлорид міді (CuCl_2), ацетат цинку ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), хлорид олова (SnCl_2), селеномочевина ($\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$)	олейламін ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$)	523	30	[79]
7	Ацетат міді ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), йодид цинку (ZnI_2), ацетат олова ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), селен (Se)	олейламін ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$)	503	90	[80]

1.3.2 Методи друку плівок металів та напівпровідникових сполук з використанням принтерів

2d та 3d друк як перспективні та економічно доцільні способи створення приладів електроніки вимагають використання малих крапель рідини для друку на підкладках для одержання високоякісного та відторювального процесу виготовлення одношарових та багатошарових структур [81]. Таким чином, чорнило для друку може бути створено 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 економічного 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 [82].

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) [83].

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 ізольованому 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 [84].

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. 1.8) 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 [85].

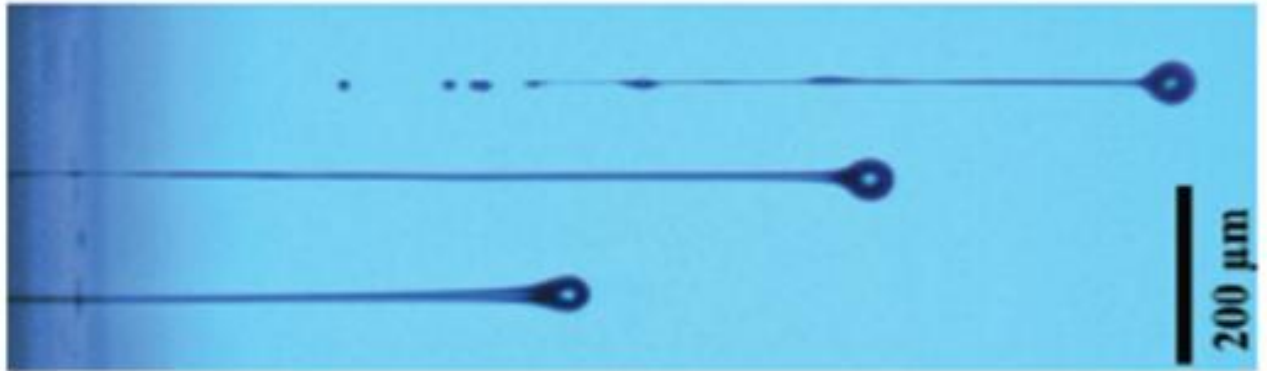


Рисунок 1.8 – Формування супутніх крапель під час друку [85]

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.1.9). 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 [85].

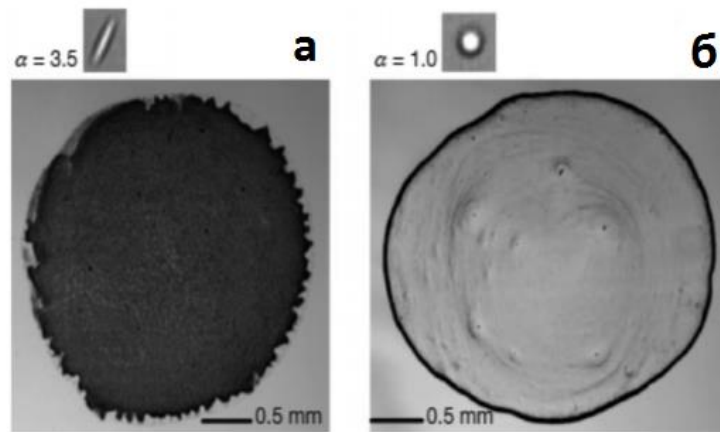


Рисунок 1.9 - Ефект кавового кільця. Вид капель еліпсоїдних (а) та сферичних (б) форм після випаровування

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 [86].

Із застосуванням технологій друку і напилення у наш час вже отримують різноманітні електронні функціональні поверхні в формі плівок і покриттів, які можуть наноситися на будь-які текстильні та інші вироби з будь-якими радіусами кривизни. При цьому вони виконують роль ємнісних датчиків або світлових полів великої площі, комплексних датчиків для вимірювання важливих параметрів навколишнього середовища або медичних показників, таких як температура і вологість. Крім того, вони можуть використовуватися в якості легких і гнучких елементів сонячних батарей або плоских друкованих акумуляторів для забезпечення енергією мініатюрних приладів. Таким чином, спектр електроніки та цифрової техніки в перспективі вже не буде обмежуватися персональними комп'ютерами, планшетами,

мобільними телефонами, ігровими приставками і тому подібними пристроями в специфічному виконанні. Нові системи можуть бути без проблем інтегровані в будь-які відповідні для цієї мети виробу. Це відкриває нові, раніше невідомі і навіть вельми екзотичні можливості їх вбудовування в «розумні» об'єкти і сприяє розширенню їх взаємодії з самоврядними і автономними цифровими системами в «інтернеті речей».

1.3.3 Структурні, субструктурні характеристики та стехіометрія НЧ і плівок ZnO, CZTS, CZTSe

Термодинамічною стабільною фазою, в якій кристалізується ZnO є вюртцит з елементарною коміркою гексагональної сингонії, яка належить до просторової групи $R\bar{3}m$. Зв'язок атомів Zn та O в елементарній комірці матеріалу носить змішаний іонний та ковалентний характер. Параметри кристалічної ґратки плівок оксиду мають наступні значення $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$ нм, $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$ нм та $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$, а об'єм елементарної комірки матеріалу складає $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [87,88]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі та сфалериту.

Сполуки CZTS та CZTSe кристалізуються у структурі кестериту або станіту з елементарною ґраткою тетрагональної сингонії. Структури станіту та кестериту відносяться до просторових груп $I4_2m$ та $I4$ відповідно. Авторами робіт [89] також було отримано мало вивчену структуру CZTSSe типу вюртциту.

Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл катіонів Cu та Zn в елементарній комірці сполуки. Кожен аніон сірки або селену оточений двома катіонами міді, одним катіоном цинку та олова, в той час як кожен катіон сполуки оточений чотирма аніонами халькогенів [90]. Кестерит та станіт мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що приводить до складнощів під час створення однофазних плівок та НЧ.

Параметри кристалічної ґратки сполук CZTS, CZTSe приймають наступні значення: $a_{CZTS} = (0,542-0,548)$ нм, $c_{CZTS} = (1,082-1,095)$ нм, $c/2a_{CZTS} = (0,998-1,001)$, $V_{ком.CZTS} = (0,317-0,329)$ нм³, $a_{CZTSe} = (0,565-0,569)$ нм, $c_{CZTSe} = (1,129-1,133)$ нм, $c/2a_{CZTSe} = (0,996-0,999)$, $V_{ком.CZTSe} = (0,345-0,352)$ нм³ [91-93].

Дослідження текстури плівок ZnO та CZTS (CZTSe) є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі. Авторами робіт [94-96] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважальними орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO лежить у напрямках [101], [100] або [002], вона суттєвим чином залежить від умов нанесення шарів. Так, в роботі [97] при температурі підкладки $T_s > 590$ К у плівках ZnO спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Z у кристалічній структурі матеріалу.

Така зміна осі текстури пояснюється тим, що у плівках нанесених при низьких температурах підкладки спостерігається менший рівень щільності кристалітів, що веде до їх змішаної орієнтації. Збільшення температури підкладки T_s приводить до ущільнення росту кристалітів та утворення суцільних плівок. Відомо, що кристалічна площина (002) у ZnO має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в термодинамічно рівноважних умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію зразків [98-99]. Переважальним напрямом росту кристалітів у плівках CZTS (CZTSe) є [112]. Поряд з ним, менш часто але зустрічається ріст кристалітів у напрямі [312] [100].

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO та CZTS (CZTSe) здійснюють значний вплив на структурночутливі електричні і оптичні властивості матеріалу, а через них на функціональні характеристики приладів на їх основі, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина ЗЗ плівок ZnO може бути суттєво збільшена шляхом використання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів [101]. В той самий час, при використанні сполук CZTS (CZTSe), як поглинальних шарів

SE, важливо отримувати плівки з розмірами кристалітів близькими до мікронних значень (більших довжини вільного пробігу сгенерованих світлом неосновних носіїв заряду). Однак, плівки одержані з використанням хімічних методів, звичайно характеризуються малим розміром зерен та ОКР, досить високими рівнями мікродеформацій, мікронапружень та значною густиною дислокацій, в порівнянні зі значеннями які є характерними для конденсатів, що наносяться фізичними вакуумними методами, наприклад, магнетронним розпиленням, термічним випаровуванням, тощо [102].

Зміна температури підкладки ($T_s = 480-773$ K) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено в [95, 97], веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні $L = (13-32)$ нм, рівня мікродеформацій - $\varepsilon = 1,298-4,019 \cdot 10^{-3}$, мікронапружень - ($\sigma = 1,36 - 1,77$ ГПа та густини дислокацій - $\rho = 9,54-47,56 \cdot 10^{14}$ лін/м²). При нанесенні плівок CZTS (CZTSe) методом спреї-піролізу зміна об'єму розпиленого початкового слабо впливає на розміри ОКР, значення яких знаходиться у діапазоні $L = (20-40)$ нм [71].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, нанесених методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється частковою дифузією атомів цинку в підкладку [95, 97] та процесами хемосорбції атомів кисню із газової фази за межами зерен, що найбільше проявляється при використанні повітря як газу носія в процесі розпилення прекурсорів. Так, авторами роботи [67,88] були отримані наступні значення елементного складу для досліджених плівок $C_O = 52,75$ ат. %, $C_{Zn} = 47,25$ ат. %. Як було встановлено в [103], збільшення T_s від 623 K до 723 K приводить до покращення стехіометрії шарів $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, але подальше збільшення T_s вище цих температур суттєво погіршує стехіометрію матеріалу $C_O = (46,02)$ ат. %, $C_{Zn} = (27,81)$ ат. %.

Контроль елементного складу чотирикомпонентних плівок CZTS (CZTSe) є складною та важливою задачею, оскільки він визначає їх фазовий стан, кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості. Виявлення впливу об'єму розпиленого прекурсору V_s на елементний склад плівок показало, що вони

були збагачені міддю та збіднені сіркою [73]. Авторами робіт [104-105] показано, що елементний склад плівок CZTS близький до стехіометрії можна отримати при температурі підкладки $T_s = (573-648)$ К. Збільшення цієї температури приводило до підвищення концентрації сірки у матеріалі, що сприяло зменшенню кількості точкових дефектів типу вакансій і, як наслідок, збільшенню якості плівок. Але, слід відмітити, що при $T_s > 673$ К відбувається ревіпарування таких елементів сполуки як олово та цинк, та, як наслідок, утворення вторинних фаз, наприклад, Cu_xS . При збільшенні T_s в діапазоні (573-648) К 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 робіт [76,89] встановлено, що у процесі синтезу НЧ CZTS (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. Ця проблема вирішувалась авторами шляхом вибору початкових прекурсорів з близькою реакційною здатністю. Так, у роботі [106] авторами була зроблена спроба контролю елементного складу НЧ CZTSe. Найбільш близькі до стехіометричного значення складу плівки були одержані при використанні в процесі синтезу ацетату міді, йодиду цинку, ацетату олова та елементарного селену. При цьому елементний склад НЧ CZTSe був такий: $C_{Cu} = 26,3$ ат. %, $C_{Sn} = 14,2$ ат. %, $C_{Zn} = 10,6$ ат. %, $C_{Se} = 48,9$ ат. %, в той час як стехіометричний склад визначається такими значеннями концентрацій елементів: $C_{Cu} = 25,0$ ат. %, $C_{Zn} = 12,5$ ат. %, $C_{Sn} = 12,5$ ат. %, $C_{Se} = 50,0$ ат. %. Основним недоліком такого підходу стало утворення вюрцитної фази чотирикомпонентної сполуки, що є небажаним при використанні сполуки у ФЕП.

1.3.4 Оптичні та термоелектричні характеристики НЧ CZTS, (CZTSe), одержаних колоїдним методом

Авторами [76] були синтезовані НЧ чотирикомпонентної сполуки CZTSe із середнім розміром 17 нм, матеріал частинок мав ширину $E_g = 1,52$ еВ. Отримане значення E_g більше відповідає сполуці CZTS, а в НЧ CZTSe спостерігається при нестехіометричному елементному складі або наявності вторинних фаз. Більш точні результати вимірювань оптичних характеристик ($E_g = 1,02$ еВ) для НЧ CZTSe були проведені авторами [107]. Прояв квантово-розмірних ефектів у таких частинках спостерігали автори [100]. Так, були синтезовані НЧ CZTSe із розмірами (3-4) нм, матеріал яких мав $E_g = 1,7$ еВ, це значення зменшувалось до $E_g = 1,0$ еВ при збільшенні розмірі частинок до 17 нм.

У 2009 році авторами роботи [108] було запропоновано використовувати чотирикомпонентні сполуки на основі міді як нового широкозонного матеріалу для створення термоперетворювачів. Було з'ясовано, що часткова заміна Cu елементами II групи періодичної системи (Zn, Cd, Hg) збільшує концентрацію дірок у матеріалі які є основними носіями заряду.

Авторами роботи [64] було досліджено вплив концентрації вакансій селену на електричну провідність та коефіцієнт Зеєбека k наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe при температурах вимірювання $T = (300-723)$ К. Встановлено, що збільшення V_{Se} приводить до збільшення від $\sigma = (1,8-2,4) \cdot 10^4$ См/м до $\sigma = (2,5-2,9) \cdot 10^4$ См/м. В той самий час коефіцієнт Зеєбека збільшувався в діапазоні $k = (144-175)$ мкВ/К.

У роботі [109] авторами було досліджено вплив рівня легування НЧ CZTSe атомами Cu на електричну провідність наноструктурованого матеріалу. Показано, що внаслідок заміни атомів Zn^{2+} атомами Cu^+ відбувається збільшення концентрації дірок у матеріалі шляхом генерації додаткових основних носіїв заряду. Зміна концентрації Cu ($x = 0,0-0,1$) приводила до збільшення k від $0,42 \cdot 10^4$ См/м до $0,79 \cdot 10^4$ См/м при температурі 723 К.

Встановлено, що збільшення концентрації міді, та, як наслідок, кількості основних носіїв заряду призводило до зменшення коефіцієнту Зеєбека в інтервалі (298-240) мкВ/К.

1.4 Приладове використання сполук ZnO, CZTS та CZTSe

Плівки оксиду цинку широко використовуються під час виробництва СЕ, зокрема тонкопліткових [110,111]. Відомо, що основна функція струмопровідного та віконного шарів СЕ це пропускання якомога більшої кількості фотонів сонячного світла до поглинального шару та утворення гетеропереходів у структурі. Тонкі шари ZnO, які використовуються з цією метою, повинні мати високі значення коефіцієнту пропускання та провідності, бути однофазними, мати низький рівень мікронапружень, мікродеформацій та малу густину дислокацій, що може бути досягнуто за рахунок оптимізації параметрів нанесення плівок. Збільшення коефіцієнту пропускання шарів ZnO можливе, наприклад, шляхом отримання нанокристалічних плівок, оскільки при цьому відбувається збільшення ширини ЗЗ матеріалу [110,111]. Аналіз літературних даних показав [112-114], що найбільший вплив на структурні, субструктурні, оптичні, електричні характеристики, елементний склад плівок ZnO чинить температура підкладки.

Найбільше значення ефективності СЕ на основі поглинального шару CZTS у наш час складає $\eta = 12,6 \%$. Однак це значення є суттєво нижчим ефективності тонкопліткових приладів з поглинальними шарами CdTe (22,1 %, [115]) або CIGS (22,6 %, [115]) та теоретичних значень ККД (32-34 %). Це обумовлено тим, що плівки CZTS мають не оптимальні структурні характеристики та стехіометрію, а також містять ряд вторинних фаз з різною шириною ЗЗ. Це призводить до виникнення високого послідовного та малого шунтуючого опору СЕ, високої швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду та малого часу життя неосновних носіїв заряду, що суттєво погіршує характеристики створених приладів [116]. Покращують структурні

характеристики та знижують вміст вторинних фаз у тонких шарах CZTS, як правило, післяростовими відпалами при високих температурах в атмосфері різних газів (включаючи пару сірки) [116]. Показано, що ефективність ФЕП залежить від елементного складу плівок, так найвищі значення ККД перетворення сонячної енергії були отримані у приладах з поглинальними шарами CZTS, які були збагачені цинком ($C_{Zn}/C_{Sn} = 1,10-1,20$) та збідненні міддю ($C_{Cu}/C_{(Zn + Sn)} = 0,80-0,85$) [116,117]. Одним із найважливіших параметрів функціональних шарів приладів є товщина (d), CZTS, яка, зазвичай, контролюється об'ємом розпиленого початкового прекурсору. Встановлено, що СЕ з високою ефективністю, як правило, містять поглинальні шари CZTS з товщиною (1-3) мкм [118].

Чотирикомпонентні сполуки на основі міді розглядаються як дешевий та нетоксичний матеріал альтернативний відомим для багатьох областей застосування: фотоперетворення, фотокаталізу, сесорики тощо. Крім того, сполука CZTSe, що має p -тип провідності, розглядається як перспективний термоелектричний матеріал завдяки оптимальній електронній зонній структурі та низькій провідності [119,120]. Функціональні властивості шарів CZTSe для застосування у термоелектриці залежать від точного контролю їх елементного складу. Слід зазначити, що концентрація носіїв заряду в матеріалі є одним із основних параметрів, які впливають на ефективність термоелектричного перетворення енергії [121].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних НЧ з однаковою формою розмірами та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі НЧ 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 НЧ стабілізованих ПАР. Для формування чорнил на основі колоїдних частинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 150 °С, спирт, гексан, ацетон, вода тощо), 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) [122].

Для синтезу НЧ 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)

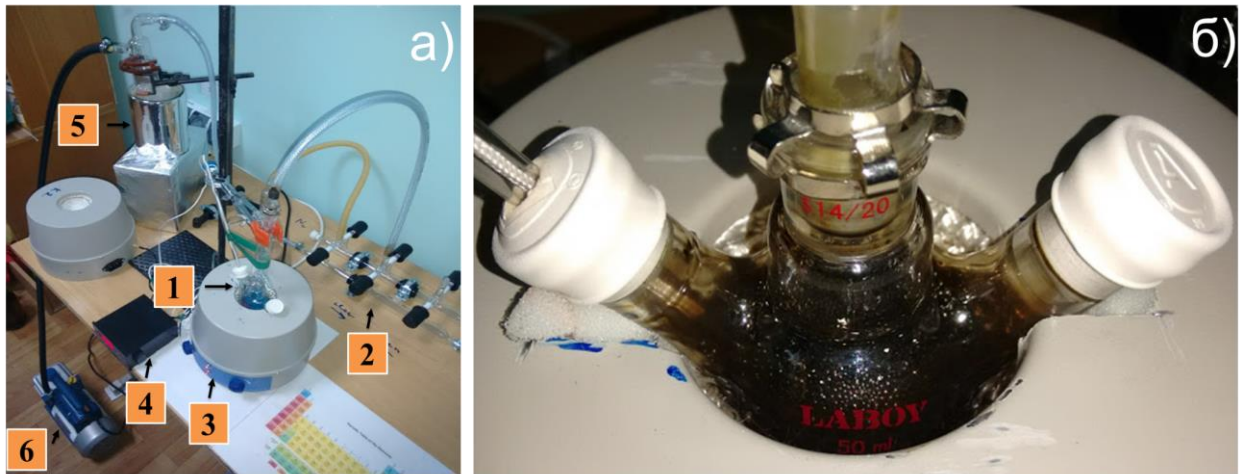


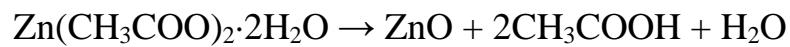
Рисунок 2.1 – Вигляд установки для колоїдного синтезу НЧ (а), що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Дьюара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи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

У свою чергу реакційна система для синтезу НЧк 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 НЧ від розчинників веде до утворення наноматеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту та процесу очищення суспензії НЧ.

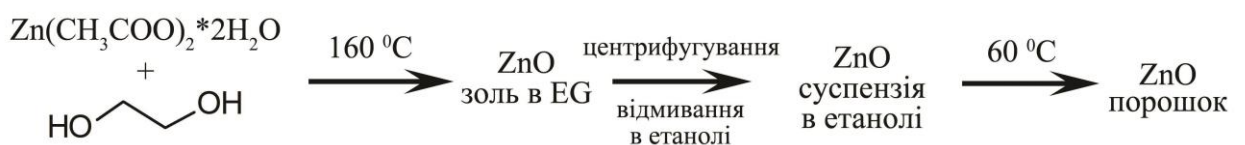
Частинки ZnO були одержані методом поліольно-колоїдного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь (ЕГ). Синтез проводили з різною концентрацією вихідної солі. Наважку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) та 10 мл 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 тефлоновою 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 НЧ 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 НЧ ZnO сушили при температурі 60 °С упродовж 24 год. Схематично процес одержання оксиду цинку можна представити наступним чином:



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

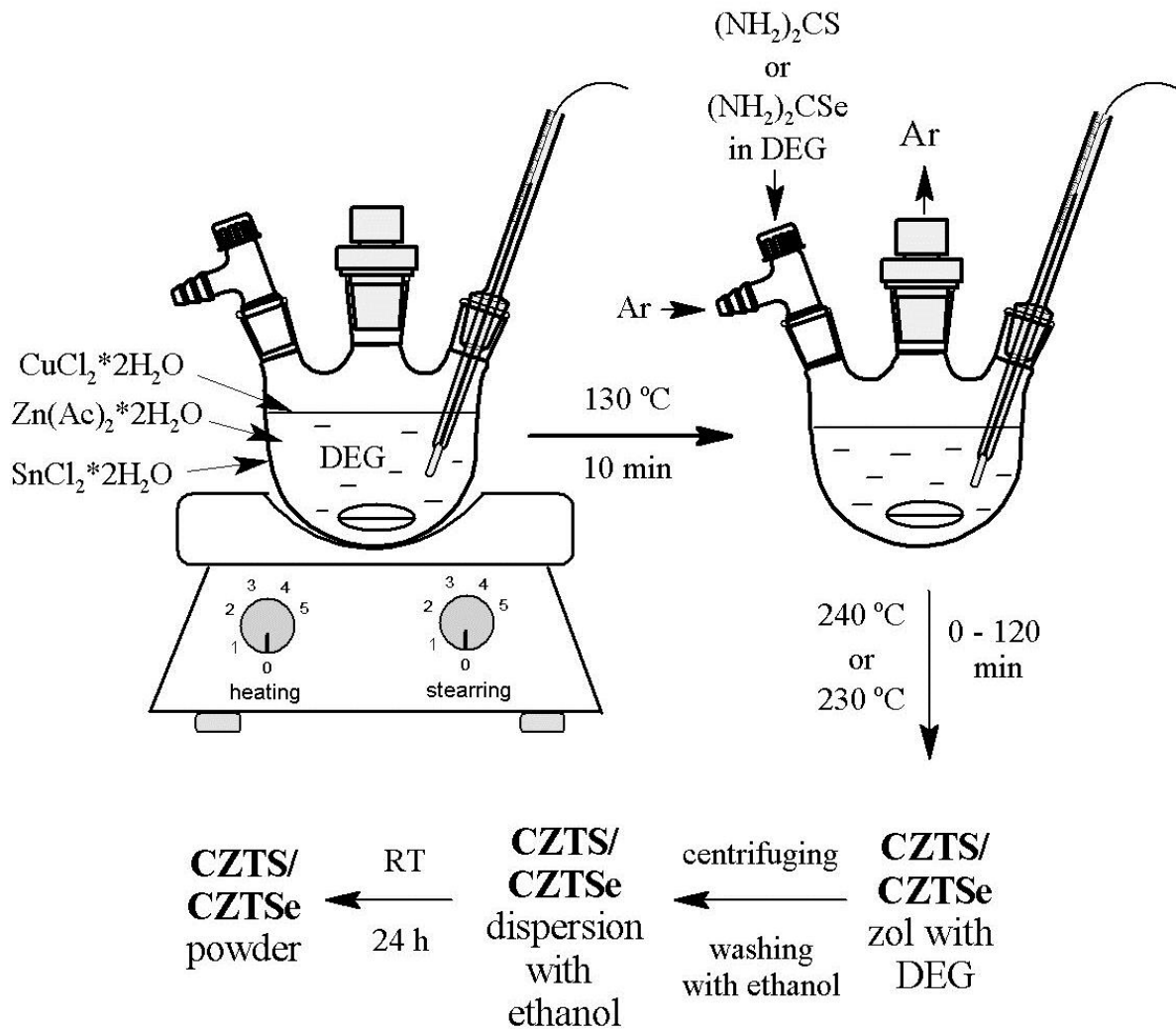


Рисунок 2.2 – Схеми синтезу НЧ CZTS та CZTSe

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 НЧ з інтервалом витримки при температурі реакційного середовища $\tau = 0, 15, 30, 45, 60$ хв. У подальшому

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

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



Рисунок 2.3 – Методика синтезу НЧ Cu

Спочатку розчиняли 4 г гуарової камеді у 120 мл води. Процес розчинення тривав 30 хв. при інтенсивному перемішуванні розчину в хімічному стакані на 600 мл за допомогою магнітної мішалки з підігрівом. Гуміарабік був використаний як захисне середовище НЧ міді від злипання та окиснення після додавання речовини відновника. В іншому стакані готували розчин 2,5 г (0,01 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 80 мл води. Потім додавали розчин солі купруму до охолодженого розчину гуміарабіку продовжуючи інтенсивне його перемішування впродовж 10 хв. Далі у одержаний розчин краплями додавали 3,6 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Даний об'єм відновника відповідав мольному

співвідношенню до використаної солі як 1:10. Після додавання гідразин гідрату продовжували перемішування суміші 1 год.

Одержаний золь центрифугували 20 хв. з частотою обертання 5000 об/хв. Відділений продукт тричі відмивали від органічної складової етанолом з наступним центрифугуванням. Одержаний осад диспергували в 100 мл дистильованої води використовуючи ультразвуковий диспергатор. Вологий порошок міді сушили 3 год. в вакуумі при кімнатній температурі.

Синтез НЧ 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 гідразин гідрат. Розчини відновників по краплям додавали до першого розчину. В усіх випадках, крім синтезу з гідрaziном, 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.

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

2.2 Дослідження морфології, елементного складу та стехіометрії наночастиннок 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 [123]:

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

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 НЧ і плівок були проведені на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського 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 [124].

Якість текстури НЧ і плівок оцінювалась за методом Харріса [124,125]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована за нормаллю до їх поверхні. Полусна 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 φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [126]. 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 λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

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

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

де відношення c/a вважалося 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:

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

$$c_{CZTS(Se)} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}. \quad (2.7)$$

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі у відповідності з методикою [126]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази НЧ 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 мікрореформацій ϵ у НЧ та плівках досліджених матеріалів за напівшириною

дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [127]. 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 [127].

Таким чином, задача дослідження субструктури НЧ 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° 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 мікродеформацій (ε) у синтезованих зразках були розраховані за фізичним уширенням дифракційного піку (112) за формулами [127]:

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

де λ – довжина хвилі;

β – значення фізичного розширення відповідного дифракційного максимуму; θ – кут дифракції.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [128]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.9)$$

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

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

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

Згідно з [129], 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:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.10)$$

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

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

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.11)$$

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 (2.10), (2.11) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_{ε} .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [130]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.12)$$

Таким чином, співвідношення (2.10) – (2.12) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

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

2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження напівпровідникових НЧ 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 прозорості 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 [131]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.13)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [132]

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

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.15)$$

Для визначення оптичної ширини ЗЗ E_g матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [132]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.16)$$

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

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

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

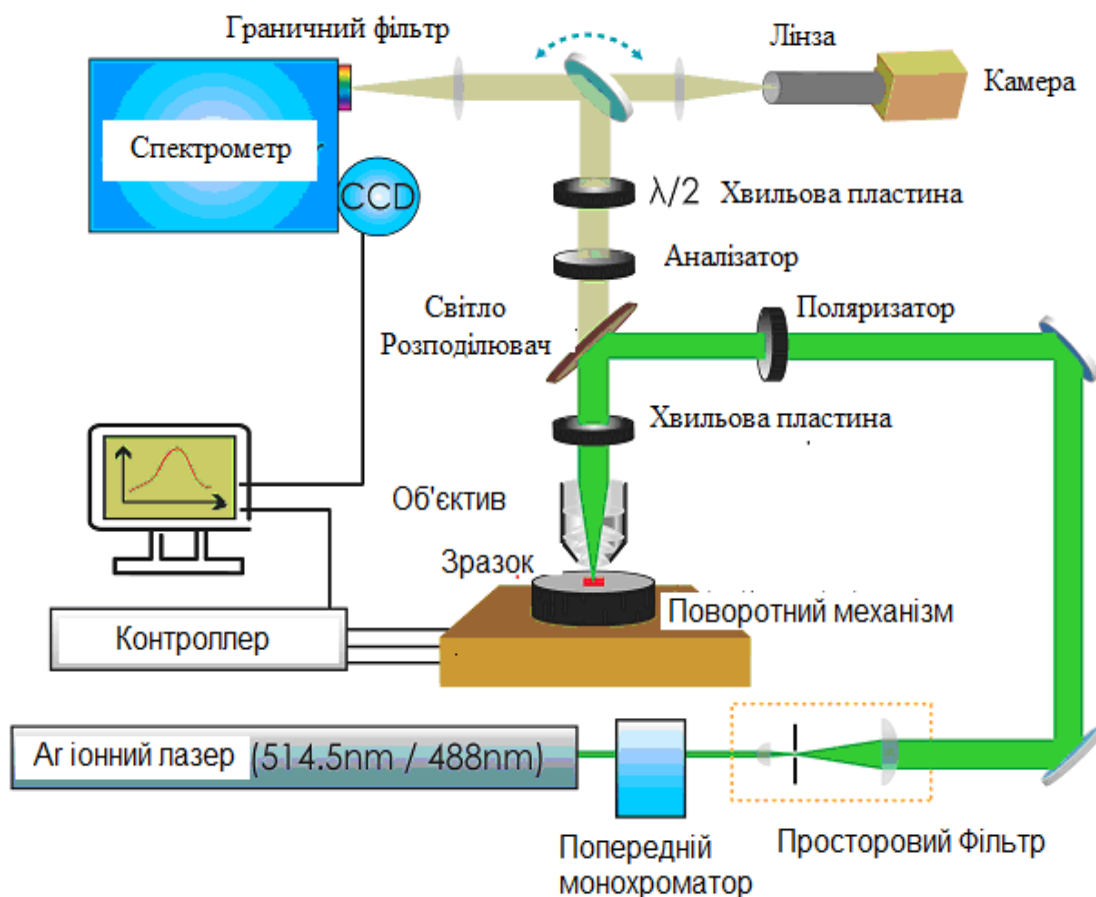


Рисунок 2.5 - Принципова схема прилада, що використовувався для вимірювання раманівських спектрів розсіювання НЧ та плівок

3 СИНТЕЗ НЧ МЕТАЛІВ І НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ЧОРНИЛА НА ЇХ ОСНОВІ

3.1 Синтез НЧ металів Ag, Cu і напівпровідників ZnO, CZTS, CZTSe

У наш час активно розвивається напрямок пов'язаний із створенням приладів електроніки та їх елементів з використанням дво- (2D) та тривимірного (3D) друку. Методи 2D та 3D друку, які відносять до розряду хімічних методів, є доступною, економічною, гнучкою та безвідходною технологією, що дозволяє суттєво спростити процедуру створення таких приладів та знизити їх вартість [133,134]. Для 2D друку використовуються звичайні струменеві принтери, в яких фарба замінюється на наночорнила (nanoinks), що містять суспензію НЧ металів або напівпровідників, розміщених в екологічно безпечному органічному або водному середовищі [135]. Використання 3D принтерів при цьому дозволяє друкувати елементи приладів електроніки на підкладках будь-якої форми, наприклад, на поверхні людського тіла, одязі, предметах побуту тощо [134]. Технологія 2D та 3D друку чорнилами на основі металевих НЧ дозволяє створювати розводку електричних схем, а використання напівпровідникових сполук – активні та пасивні елементи приладових структур.

Однак, на наш час нерозв'язаною науковою і технологічною проблемою є синтез НЧ різних матеріалів з контрольованими характеристиками та розробка їх стабільних колоїдних розчинів з необхідною в'язкістю та поверхневим натягом, що можуть бути використані як чорнила для друку.

Для синтезу НЧ у нашому дослідженні були вибрані наступні металеві та напівпровідникові матеріали – Cu, Ag, ZnO, CZTS, CZTSe. Мідь та срібло є традиційними матеріалами, що використовуються для створення струмопровідних доріжок елементів електроніки [135], чотирикомпонентні сполуки CZTS, CZTSe, які мають *p*-тип провідності - перспективні матеріали для створення термоперетворювачів, тонкоплівкових СЕ третього покоління, фотодетекторів, каталізаторів тощо [136].

Напівпровідникова сполука ZnO, завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, високій термічній та хімічній стабільності, відсутності у складі екологічно небезпечних складових, біосумісності, є перспективним матеріалом для створення віконних та струмопровідних шарів SE, чутливих елементів сенсорів газів, рідин, УФ випромінювання, температури, вологості, елементів прозорі та гнучкої електроніки, тощо. Це широкозонний матеріал з *n*-типом провідності, що багато років використовується у різних науково-технічних областях. Але з розвитком нанотехнологій спостерігається різке підвищення інтересу до оксиду цинку, оскільки на його основі можуть бути створені нові наноматеріали, що мають унікальні властивості. Це обумовлено тим, що оксиду цинку притаманні як напівпровідникові, так і п'єзо- та піролітичні властивості. У той же час використовуючі особливості кристалічної структури (три швидкі напрями росту і дві полярні поверхні), можна ефективно керувати морфологією нанооб'єктів, що створюються.

Важливою характеристикою, яка визначає ефективність роботи різноманітних сенсорів є їх чутливість до дії джерела зовнішнього впливу (енергії випромінювання, температури, присутності молекул речовини, тощо). Покращення рівня чутливості цих приладів можливе шляхом збільшення контактної площі активного матеріалу, що у свою чергу, досягається його наноструктуруванням. Для зменшення вартості виготовлення таких приладів і пристроїв, їх активні елементи повинні бути створені з використанням простих у реалізації та дешевих безвакуумних методів. Одним з них є нанесення плівок з використанням різних видів 2D та 3D друку. Серед різних методів друку елементів та приладів електроніки особливу увагу науковців привертає двовимірний інжекційний, тривимірний та метод розпилення наночорнил на основі вказаних матеріалів. Однак відповідні напівпровідникові чорнила на основі сполук ZnO, CZTS, CZTSe у світі на цей час не виробляються, а вартість чорнил на основі Ag є високою та сягає 350 євро за 10 г [137]. Також, необхідно відмітити, що сполуки ZnO, CZTS, CZTSe мають *n*- та *p*-тип електричної провідності, тобто з використанням

гетеропереходів на їх основі можуть бути створені різноманітні прилади електроніки, а хімічні елементи, що входять до їх складу є широкопоширеними у природі, дешевими у видобутку та екологічно безпечними [136].

3.2 Створення чорнил на основі синтезованих НЧ

Основною метою проведених досліджень було створення чорнил на основі металевих (Cu, Ag) і напівпровідникових (ZnO, CZTS, CZTSe) НЧ, синтезованих поліольно-колоїдним методом, подальше нанесення, з використанням розроблених наночорнил, плівок, вивчення структурних, субструктурних, оптичних характеристик НЧ і тонких шарів в залежності від хіміко, і фізико-технологічних умов отримання, пробний друк струмопровідних доріжок і активних шарів приладів електроніки з використанням спреї методу та методу принтіngu.

Для цього, у роботі були розроблені наночорнила на основі НЧ Cu, Ag, ZnO, CZTS, CZTSe синтезованих у поліольному середовищі і стабілізованих молекулами ПВП. Для друку НЧ синтезовані в оптимізованих умовах, були дисперговані у суміші різних речовин включаючи α -терпінеолу, целюлозу, спирт, етиленгліколь, ацетон, полівінілпіролідон (ПВП), ізопропиловий спирт та дистильовану воду. Методика синтезу наночорнил на основі НЧ Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe була нами докладно описана в роботах [138-142].

Електро-мікроскопічні знімки синтезованих НЧ Ag, ZnO, CZTS, CZTSe зняті 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, $15,0 \pm 2,0$ нм, $12,0 \pm 2,5$ нм $10,0 \pm 2,0$ для Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe, відповідно.

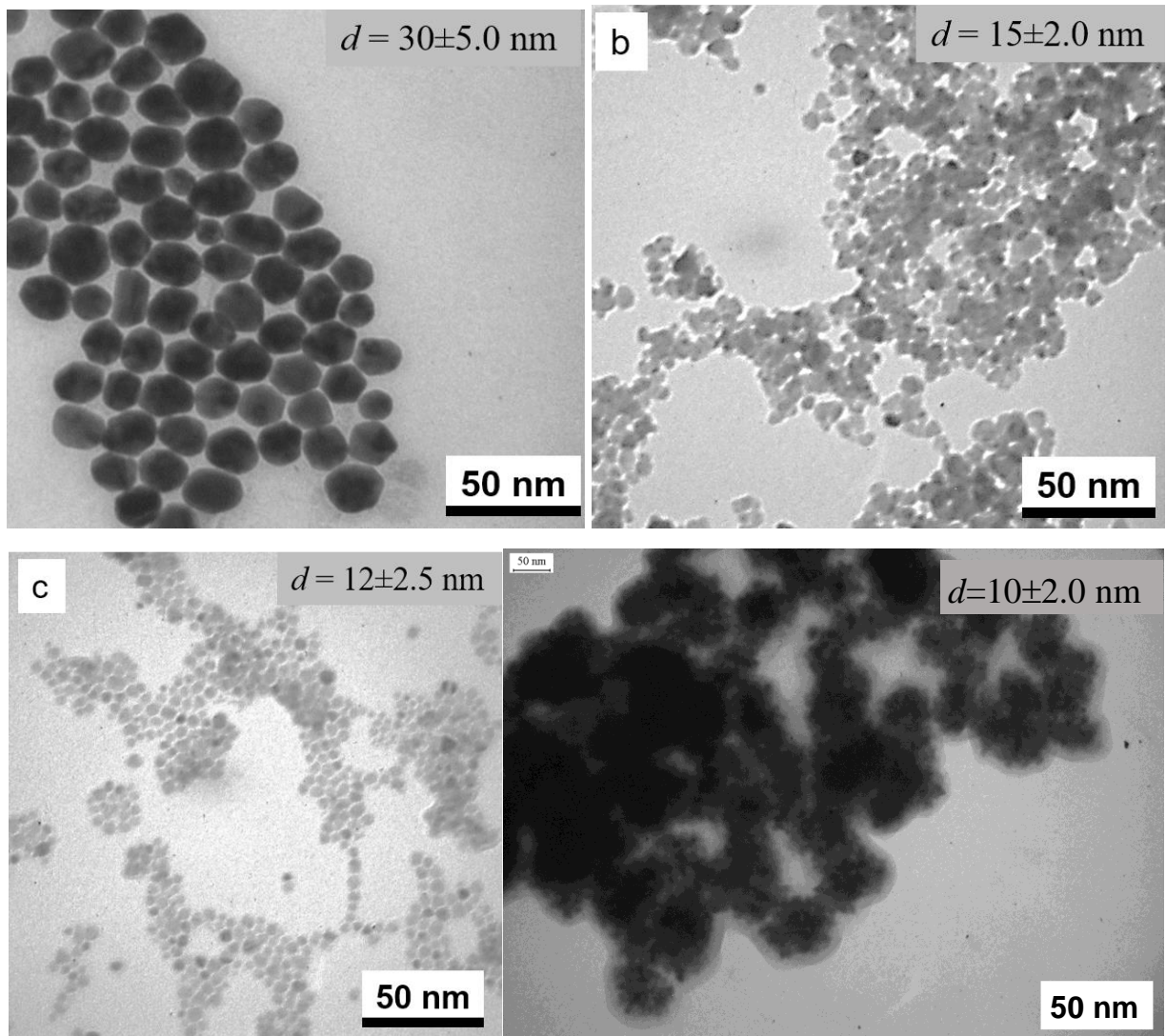


Рисунок 3.1 – Електронно-мікроскопічні знімки (метод ПЕМ)
НЧ Ag (а), ZnO (б), CZTS (в), CZTSe (г)

Слід відмітити, що для стабілізації поверхні НЧ були використані органічні сполуки: поліакрилова кислота (у випадку срібла), олеїламін (для чотирикомпонентної сполуки), етиленгліколь (для оксиду цинку).

Це дозволило створити колоїдні суспензії вказаних матеріалів стабільні протягом тривалого часу у суміші вода/спирт/гліколь/ПВП. Відповідні суспензії в подальшому були використані для друку плівок принтерами.

В результаті синтезу НЧ міді одержані однофазні зразки. Встановлено, що на чистоту кінцевого продукту впливає не тільки кількість доданого до розчину солі купруму з полімером–стабілізатором колоїдного розчину

відновника (гідразину гідрату), а й методика відмивання та висушування відділеного осаду частинок міді. При використанні для відмивання води чи ізопропілового спирту та висушуванні на повітрі утворена мідь частково окислюється до гідроксокарбонату.

На рис. 3.2 наведені електроннограми, а на рис. 3.3 дифрактограми від деяких синтезованих НЧ. Аналіз електроннограм та дифрактограм свідчить, що частинки вивчених матеріалів були однофазними, при цьому НЧ Ag, Cu мали кубічну кристалічну структуру, ZnO – гексагональну, а CZTSe, CZTS – тетрагональну.

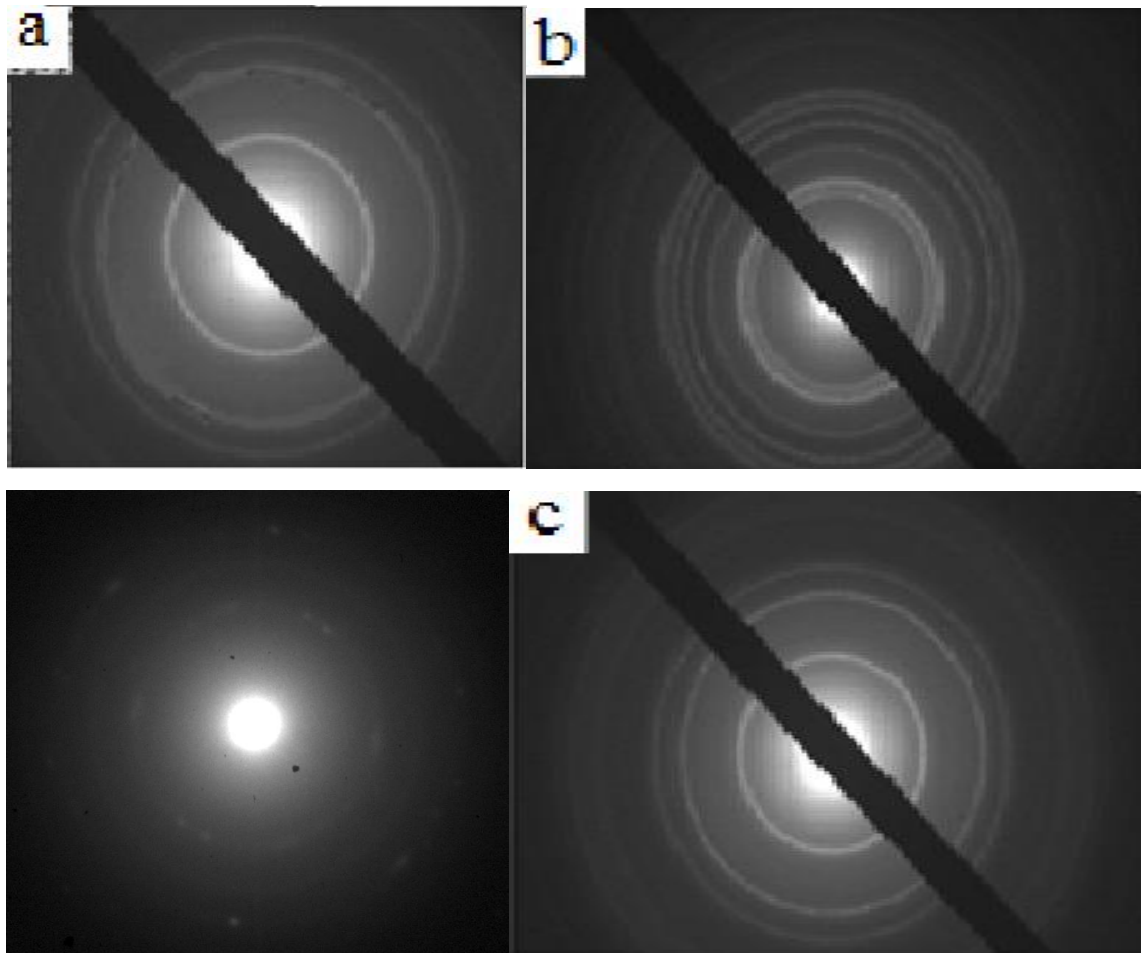


Рисунок 3.2 – Електроннограми від квазісферичних НЧ Ag (а), ZnO (б), CZTSe (в), CZTS (г)

Встановлено, що на дифрактограмах від НЧ 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). від CZTSe – (112), (204), (116), (008), (413) (рис.3.3). Найбільш інтенсивними у спектрах були рентгенівські лінії (111), (111), (101), (112) для частинок Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe відповідно.

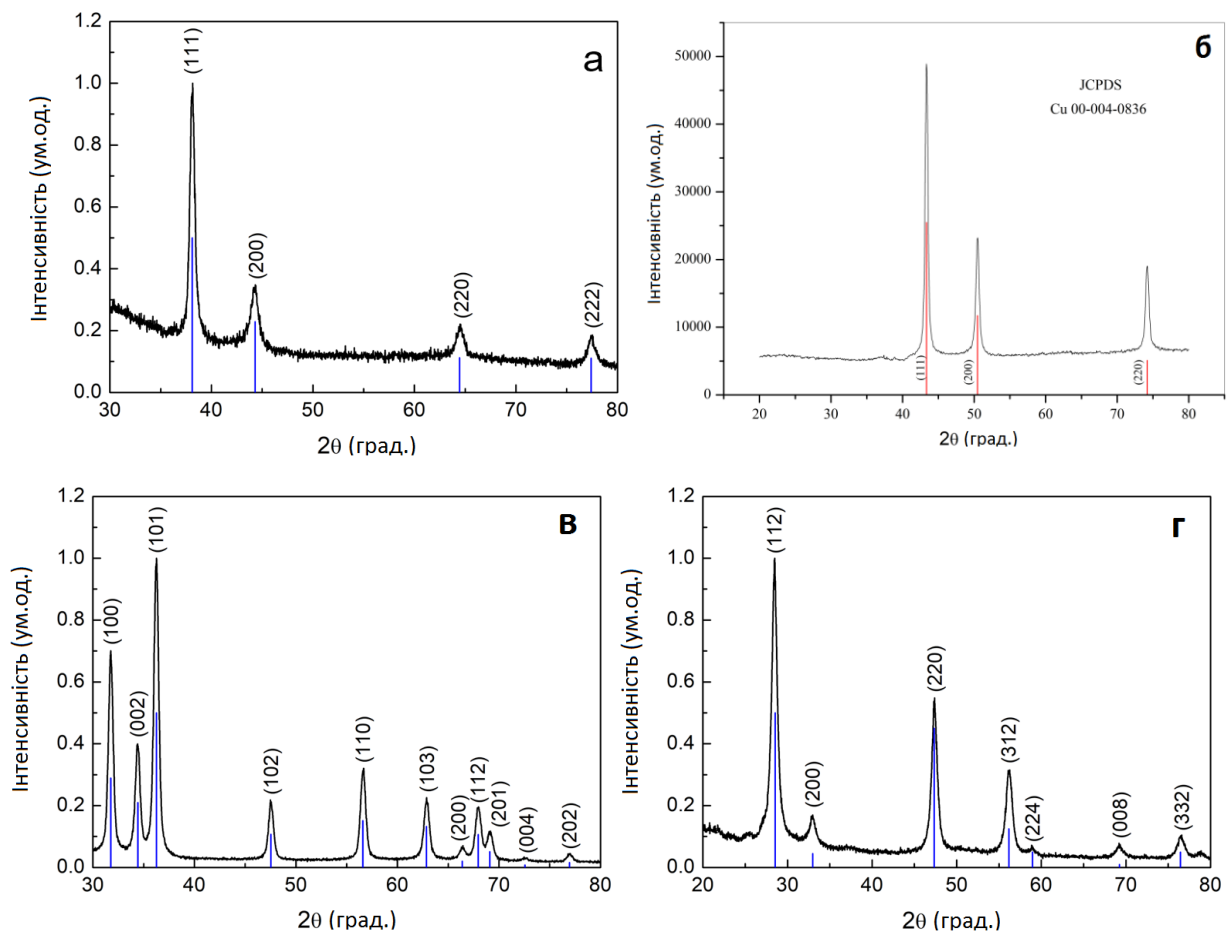


Рисунок 3.3 - Дифрактограми від НЧ Ag (а), Cu (б), ZnO (в), CZTS (г). Вертикальні лінії відповідають даним карток бази JCPDS (Ag – № 00-048-1516; Cu -№ 00-004-0836, ZnO – № 01-089-1397; CZTS – № 00-026-0575)

Таким чином, нами було синтезовано колоїдно стабільні чорнила на основі однофазних НЧ Cu, Ag, ZnO, CZTS, CZTSe, що мали малий розбіг за розмірами (рис. 3.4). Це робить їх придатними для використання при друці елементів та приладів електроніки на підкладках із різних матеріалів включаючи гнучкі.



Рисунок 3.4 - Щойно синтезовані НЧ Ag, ZnO і CZTS після заміщення ПАВ та краплі чорнил створені на основі суспензії сполук CZTS, CdS, ZnO у суміші вода-спирт-гліколь-ПВП на скляній підкладці

На рис. 3.5 наведені спектральні залежності оптичної густини від суспензії НЧ Ag (рис. 3.5 а), коефіцієнту пропускання сполуки - ZnO (рис. 3.5 б) та коефіцієнту поглинання сполуки - CZTS (рис. 3.5 в).

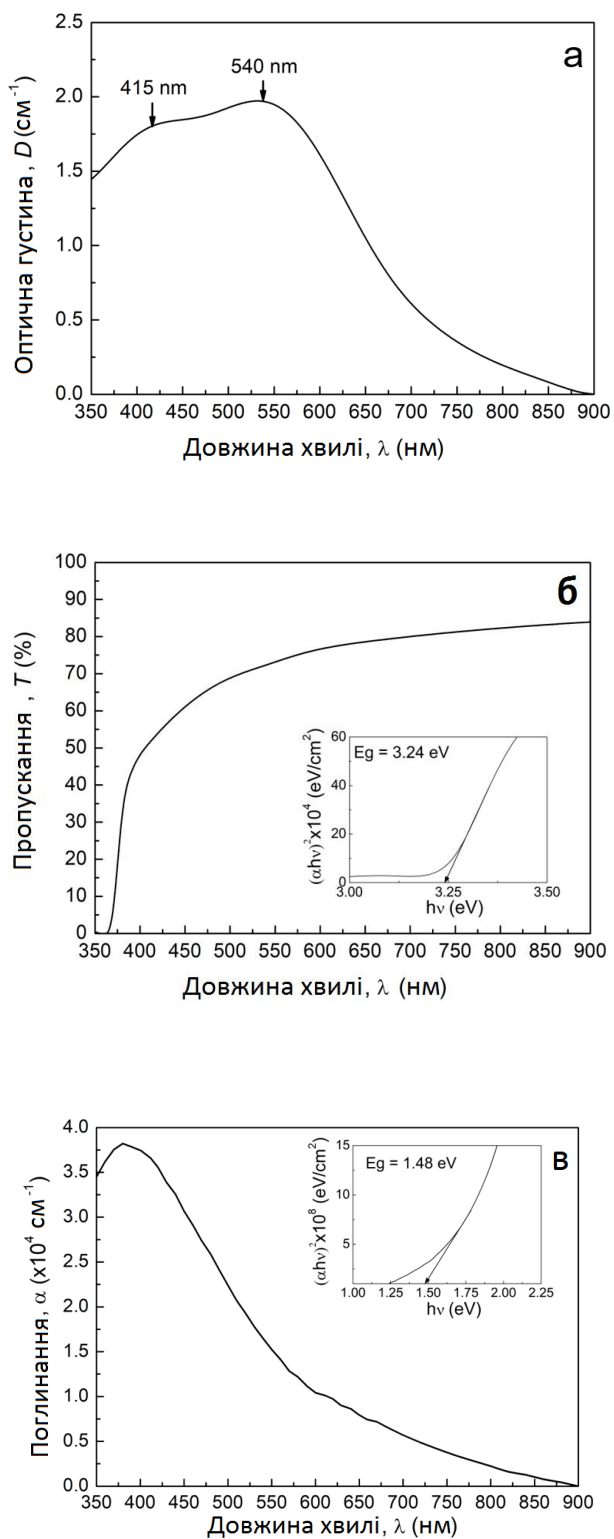


Рисунок 3.5 - Спектральні залежності оптичної густини суспензії НЧ Ag (а), коефіцієнту пропускання сполуки - ZnO (б), коефіцієнту поглинання сполуки - CZTS (в). На вставках представлені графіки залежностей, які були використані для визначення ширини ЗЗ відповідних матеріалів

Виявлено, що НЧ срібла демонструють плазмонні ефекти із піками при довжині хвилі $\lambda = 415$ нм і $\lambda = 540$ нм. Це свідчить про те, що синтезовані частинки можуть бути використані як покриття у тонкоплівкових СЕ з метою збільшення зовнішнього квантового виходу перетворювачів за рахунок збільшення кількості фотонів поглинутих матеріалом у видимій області сонячного спектру.

З'ясовано, що суспензія НЧ ZnO має високі значення коефіцієнту пропускання ($T = (60-80) \%$) при довжині хвилі, що лежить в інтервалі $\lambda = (425 - 900)$ нм. Розрахована ширина ЗЗ матеріалу склала $E_g = 3,24$ еВ. Це значення досить добре корелює з довідниковими значеннями наведеними для масивного матеріала ($E_g = 3,27$ еВ).

В той же час НЧ CZTS, CZTSe характеризувалися високими значеннями коефіцієнту поглинання ($\alpha = 0,5-3,5 \cdot 10^4$ см⁻¹) у діапазоні довжини хвилі $\lambda = (350 - 700)$ нм. Ширина ЗЗ CZTS складала $E_g = 1,48$ еВ, це значення є близьким до оптиму Шоклі-Квайзера ($E_g = 1,50$ еВ) для матеріалів поглинальних шарів СЕ з максимальною ефективністю.

Таким чином, показано, що чорнила на основі НЧ Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe мають морфологічні, структурні, субструктурні та оптичні характеристики придатні для наступного нанесення плівок і можуть бути використані для друку елементів електроніки, зокрема струмопровідних доріжок електронних схем, віконних та поглинальних шарів СЕ, активних шарів термоперетворювачів, сенсорів газів тощо.

Для створення чорнил диспергування НЧ проводиться в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-ПВП іноді з ацетоном. Відомо що гліколи (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. ПВП (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 НЧ задавалася масовою часткою розчинених наноматеріалів та додаванням рідин до середовища диспергування.

3.3 Друк плівок чорнилами на основі суспензій металевих та напівпровідникових НЧ

Для пробного друку плівок чорнилами на основі суспензій металевих та напівпровідникових НЧ нами було модифіковано раніше розроблений 3D принтер та розроблена приставка до нього, що дозволило друкувати елементи електронних схем на поверхнях з матеріалу, що змочуються цими чорнилами, будь якої форми. Зображення відповідного принтера та приставки наведено на рисунку 3.6. На рис. 3.7 наведено фотографія прототипу струмопровідних доріжок електронного приладу надрукованого з використанням чорнил на основі НЧ 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.

Струмопровідні дорожки з міді, нажаль, швидко окислювалися, що, мабуть, обумовлено їх нанокристалічною структурою. Відомо, що у міді окисна плівка товщиною 1 нм утворюється вже через 3 звилини, а через 30 хвилин вона досягає товщини 1,5 нм. Оскільки розмір кристалітів плівок Cu дорівнював розміру синтезованих НЧ і не перевищував (15-20) нм, процеси окислення суттєво впливали на вигляд та властивості таких шарів.



Рисунок 3.6 – 3D принтер та розроблена приставка до нього для друку чорнилами на основі суспензій металічних і напівпровідникових НЧ

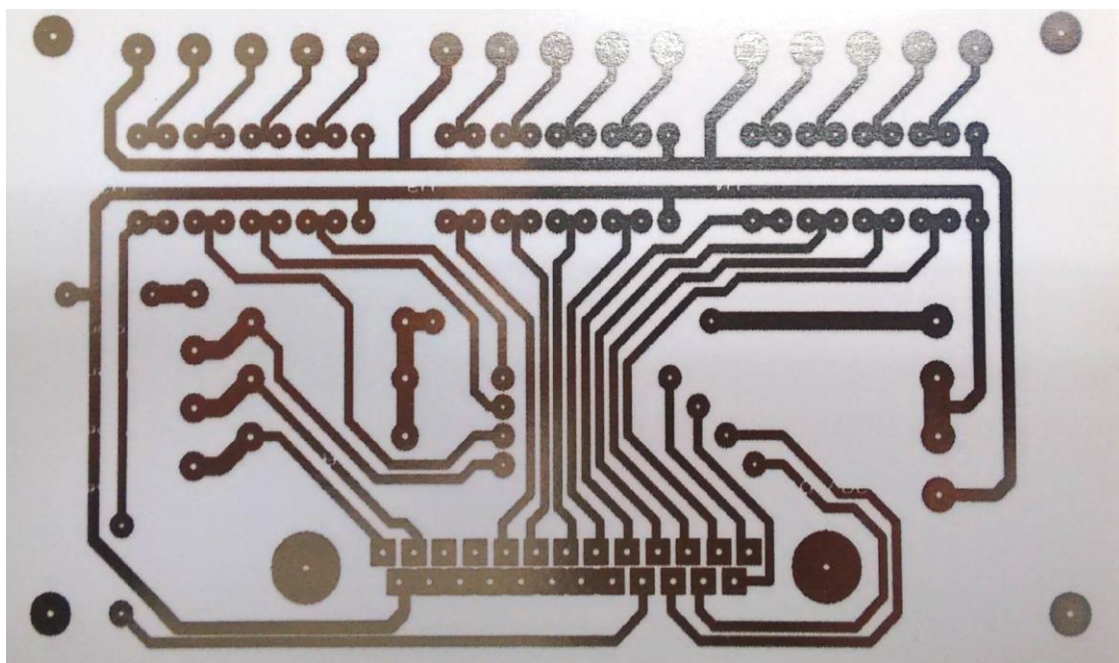


Рисунок 3.7 – Приклад прототипу розводки електронного приладу надрукованого на принтері з використанням чорнил на основі НЧ Ag

З використанням надрукованої на фотопапері електричної розводки нами була створена робоча версія найпростішого електронного приладу – мультівібратора. На рисунку 3.8. наведена функціональна електрична схема, вигляд електропровідних доріжок, що були використані для створення приладу та практична реалізація мультівібратора.

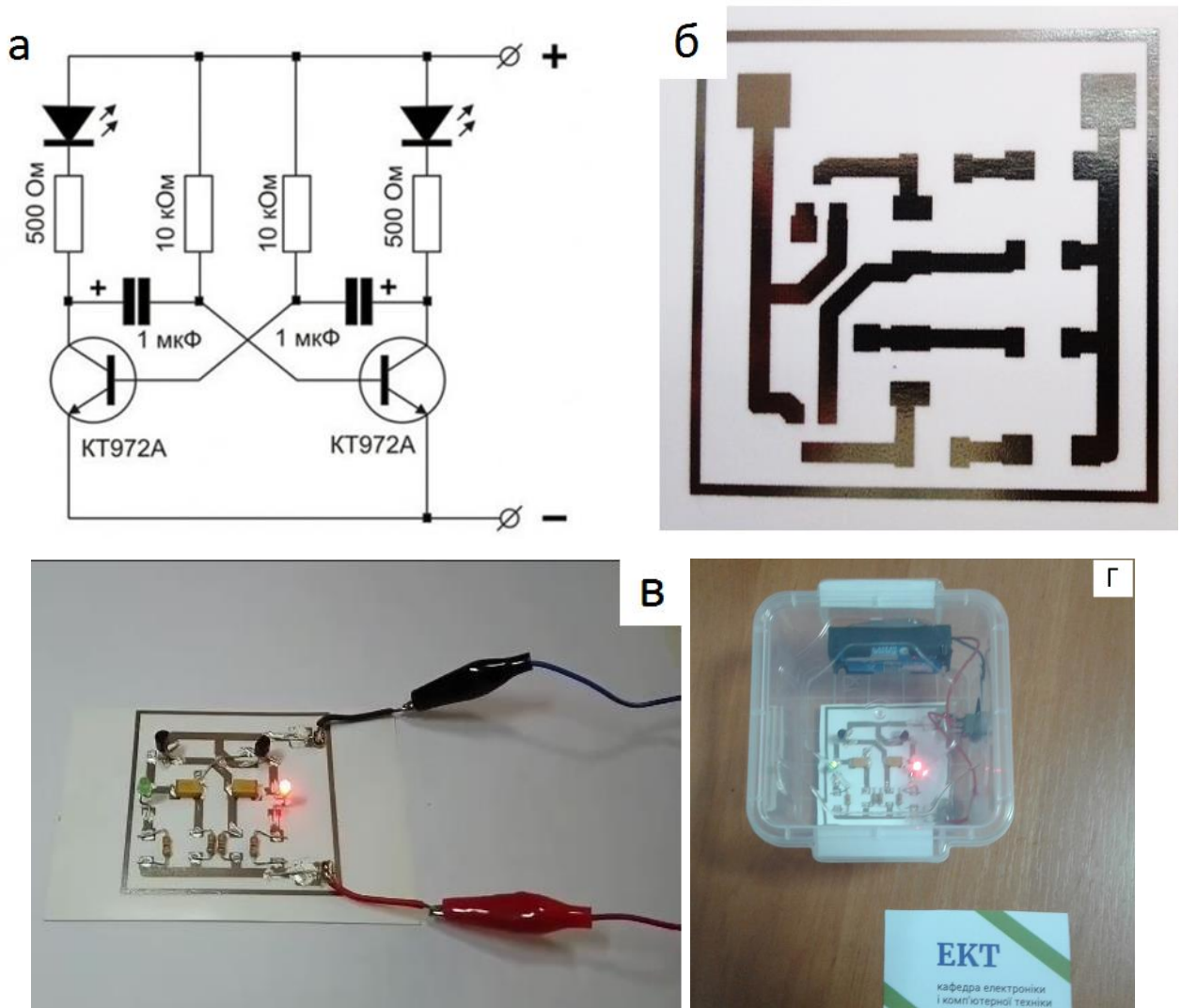


Рисунок 3.8 - Принципова електрична схема (а), електропровідні доріжки, які були використані для створення приладу (б), практична реалізація мультівібратора (в, г)

Приклад друку плівок чорнилами на основі НЧ сполук ZnO і CZTS на склі та на гнучкій поліамідній підкладці наведено на рис. 3.9.

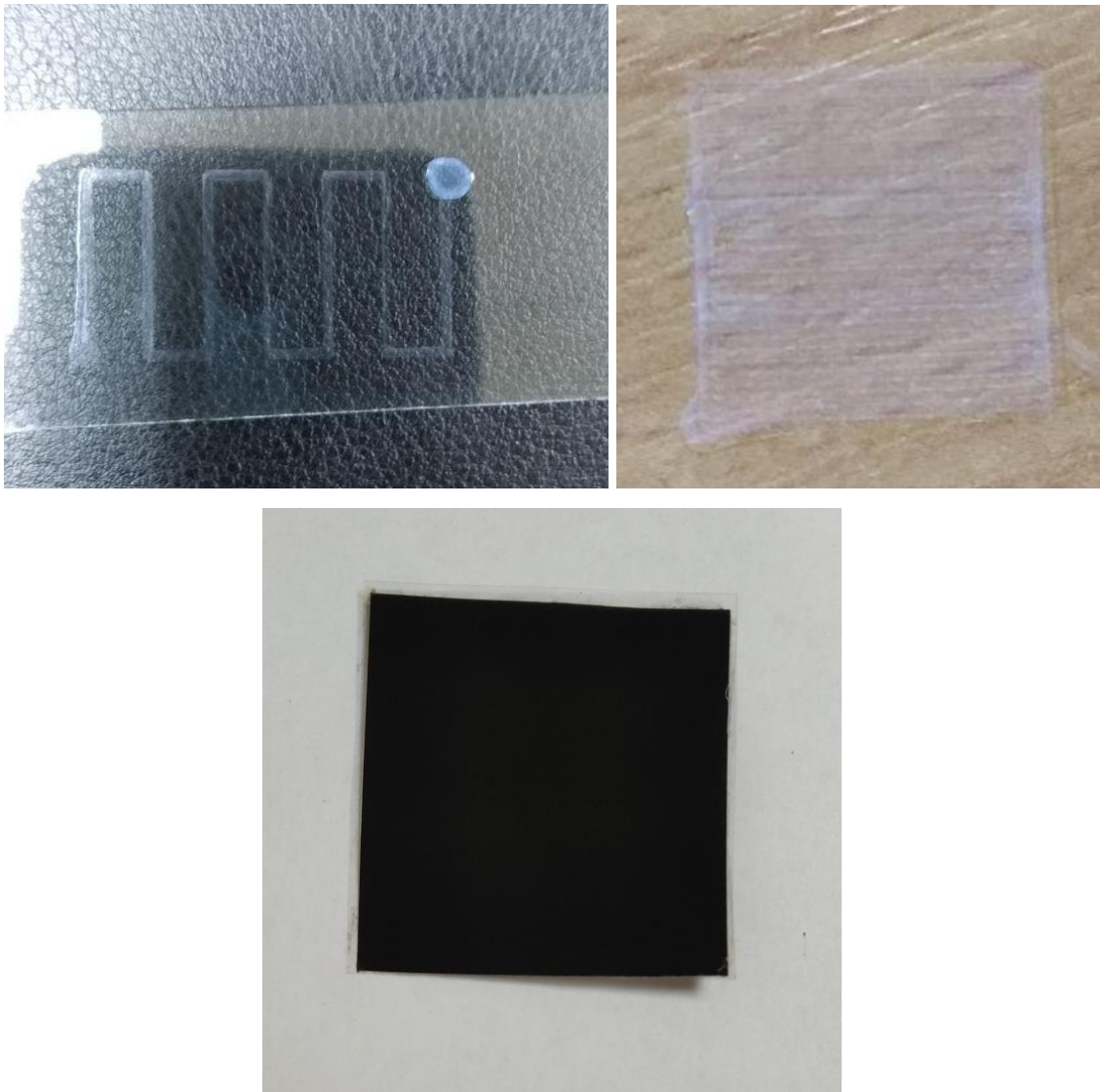


Рисунок 3.9 - Приклад друку плівок чорнилами на основі НЧ ZnO на склі та CZTS на гнучкій поліамідній підкладці

Також нами методом розпилення чорнил на основі НЧ були отримані багатошарові структури, які фактично є прототипами СЕ третього покоління. Для цього на молибденову або скляну підкладки розробленим методом послідовно наносилися шари CZTS (CZTSe), CdS, ZnO. Кожен шар наносився після висихання попереднього. В результаті була створено ФЕП з конструкцією Mo/CZTS (CZTSe)/CdS/ZnO. У цьому приладі молибден виконує роль тильного струмознімального контакту, шар CZTS (CZTSe) – поглинального шару, ZnO – віконного шару. Для узгодження зонних діаграм поглинального і віконного шарів нами використано прошарок CdS, що є

традиційним при створенні СЕ на основі шарів CZTS (CZTSe). Фотознімки відповідних структур наведено на рис. 3.10.

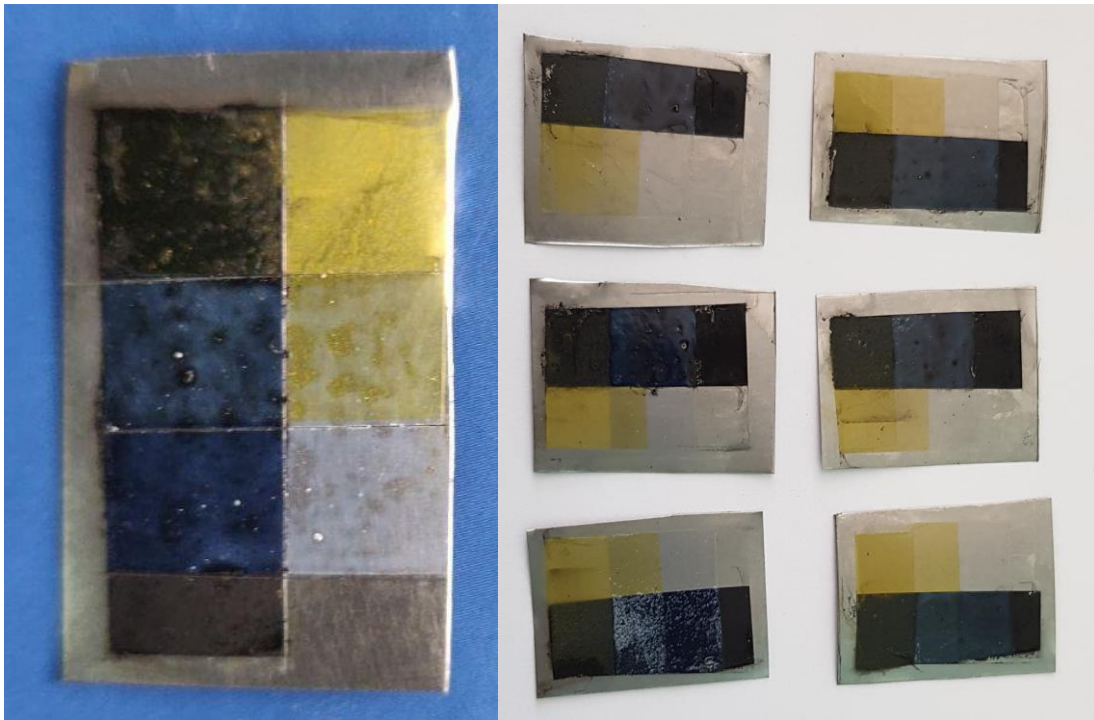


Рисунок 3.10 – Фотознімки прототипів СЕ з конструкцією CZTS (CZTSe)/CdS/ZnO на молибдені (а) та склі (б)

Одночасно в однакових умовах нами створювалося декілька зразків, які у подальшому піддавалися відпалам у аргоні протягом 10 та 60 хвилин при температурах 250, 450, 550 °С. Це традиційна операція що використовується для видалення з матеріалу органіки та підвищення кристалічної якості робочих шарів приладу. Для спрощення розшифрування дифрактограм від багатошарової структури нами створювалися контрольні зразки. Для цього кожен матеріал у тих самих технологічних умовах розпилювався безпосередньо на скляну (молибденову) підкладку, як це видно з рис. 3.10.

Дифрактограми від отриманих багатошарових структур наведені на рис. 3.11. Як видно з рисунку, на дифрактограмі виявляються відбивання від усіх матеріалів, що входять до складу багатошарової структури. Це підтверджує можливість використання розробленого підходу для створення приладових структур.

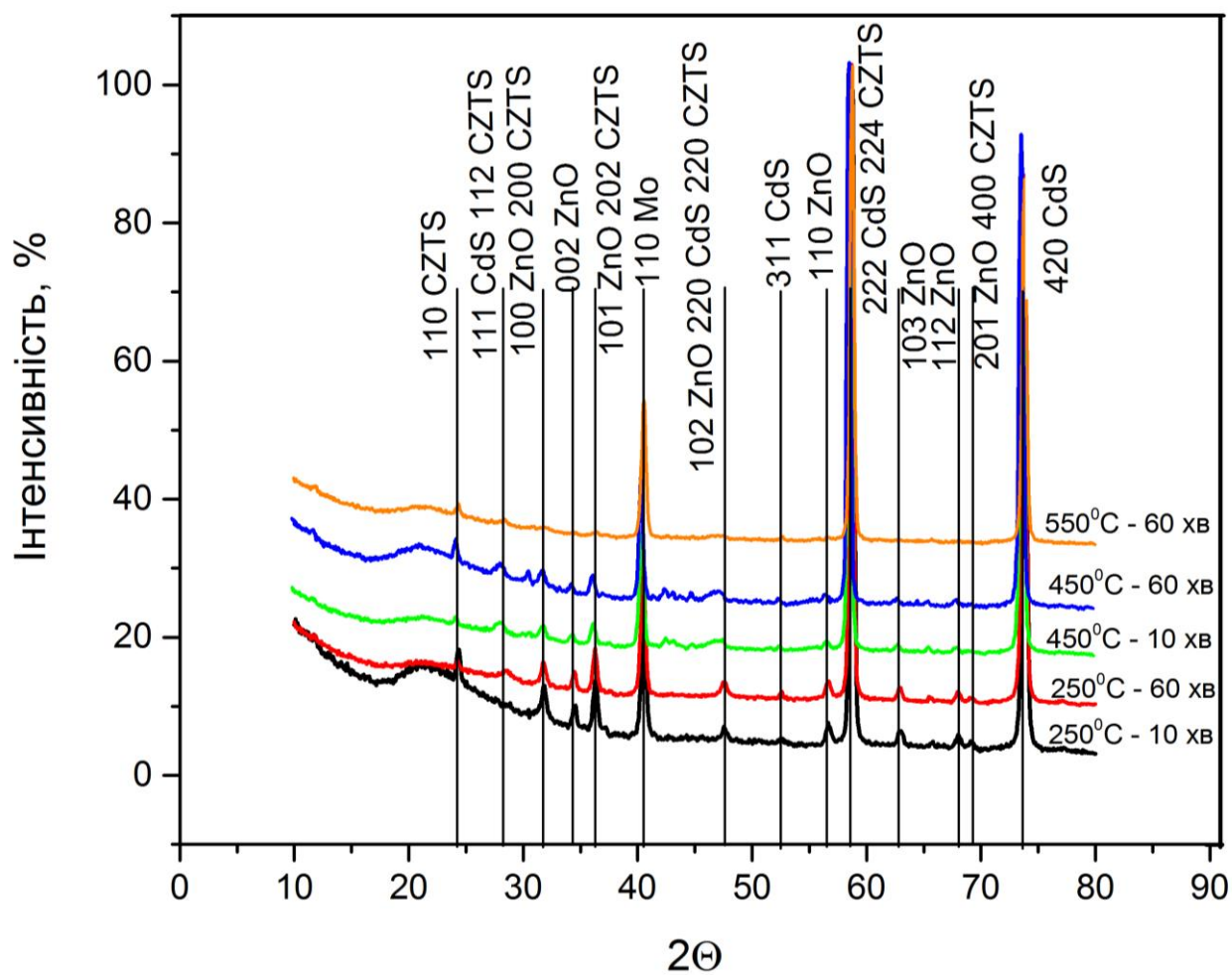


Рисунок 3.11 – Дифрактограми від багатошарових структур CZTS/CdS/ZnO на молібдені відпалених при температурі T_a , °C: 250, 450, 550 та часі 10 та 60 хвилин.

4 ОПТИМІЗАЦІЯ МОРФОЛОГІЧНИХ, СТРУКТУРНИХ ТА ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЧ ТА ПЛІВОК ZnO, CZTS, CZTSe, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІОЛЬНОГО СИНТЕЗУ

4.1 Морфологія, структура та субструктура НЧ та плівок ZnO

У наш час все активніше розвивається напрямок, пов'язаний з розробкою гнучких електронних приладів з використанням простих та дешевих невакуумних методів. Таким чином вже розроблені гнучкі СЕ, термоелектричні генератори, газові сенсори, акумулятори, тощо. Серед безлічі методів, що використовуються для виготовлення таких приладів, велику увагу дослідники приділяють двомірному струменевому, тривимірному і друку розпилюванням матеріала [143,144]. Метод розпилювального друку має такі переваги, як масштабованість, низька вартість і можливість нанесення плівок на різні типи підкладок, включаючи гнучкі органічні [143]. Перспективним матеріалом для створення функціональних елементів мікроелектронних пристроїв є напівпровідникова сполука ZnO, що володіє фізико-хімічними властивостями, придатними для використання як базовий матеріал СЕ, термоелектричних пристроїв, сенсорів та ін. [145]. Для розробки гнучкої електроніки перспективним є використання наноматеріалів, розміщених в органічній матриці, що дозволяє отримувати плівки, стійкі до деформації і розтягування, при збереженні високих робочих характеристик. Одним з масштабованих, точних і універсальних методів синтезу наноматеріалів є поліолового метод, який дозволяє отримувати НЧ з контрольованими фізико-хімічними властивостями [146].

Як відомо, робочі характеристики приладів електроніки визначаються морфологією матеріалу, його хімічним складом, структурними і субструктурними характеристиками, які, в свою чергу, визначаються умовами виготовлення НЧ та плівок [147,148]. У цьому розділі викладені результати вивчення структурних, субструктурних властивостей і хімічного складу НЧ

ZnO, синтезованих поліольним методом, і плівок, нанесених методом розпилення наночорнил на гнучкі поліамідні підкладки.

Одержані з використання методу ПЕМ електронно-мікроскопічні знімки та електронограми від НЧ ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв, наведені на рис. 4.1. Як видно з рисунку, зі збільшенням часу росту НЧ, спочатку їх розмір збільшується від $(12,0 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $17,3 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 120$ хв), а потім дещо зменшується до $(12,5 \pm 3,0)$ нм ($t_{\text{рост.}} = 180$ хв). На нашу думку, це пояснюється тим, що при часі $t_{\text{рост.}} > 120$ хв НЧ вступають у режим дозрівання Освальда [149,150]. Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні тощо. Аналіз електронограм показав, що незалежно від часу росту синтезовані НЧ є однофазними, в подальшому це було підтверджено рентгенодифрактометричним методом.

Дослідження морфологічних характеристик зразків на основі наночорнил та плівок ZnO також проводилось за допомогою атомно-силової мікроскопії. Для цього крапля наночорнил наносилася на поверхню підкладки з поліестеру та висушувалася. Як видно з рис. 4.2, наночорнила та щойно нанесені плівки ZnO містять НЧ розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшується при збільшенні температури та часу відпалу. Показники, що характеризують шорсткість поверхні плівок подані у табл. 4.1.

Слід відзначити, що значення середньоарифметичного (середньоквадратичного) 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 НЧ та випаровуванням матеріалу органічної матриці із об'єму плівки при відпалах.

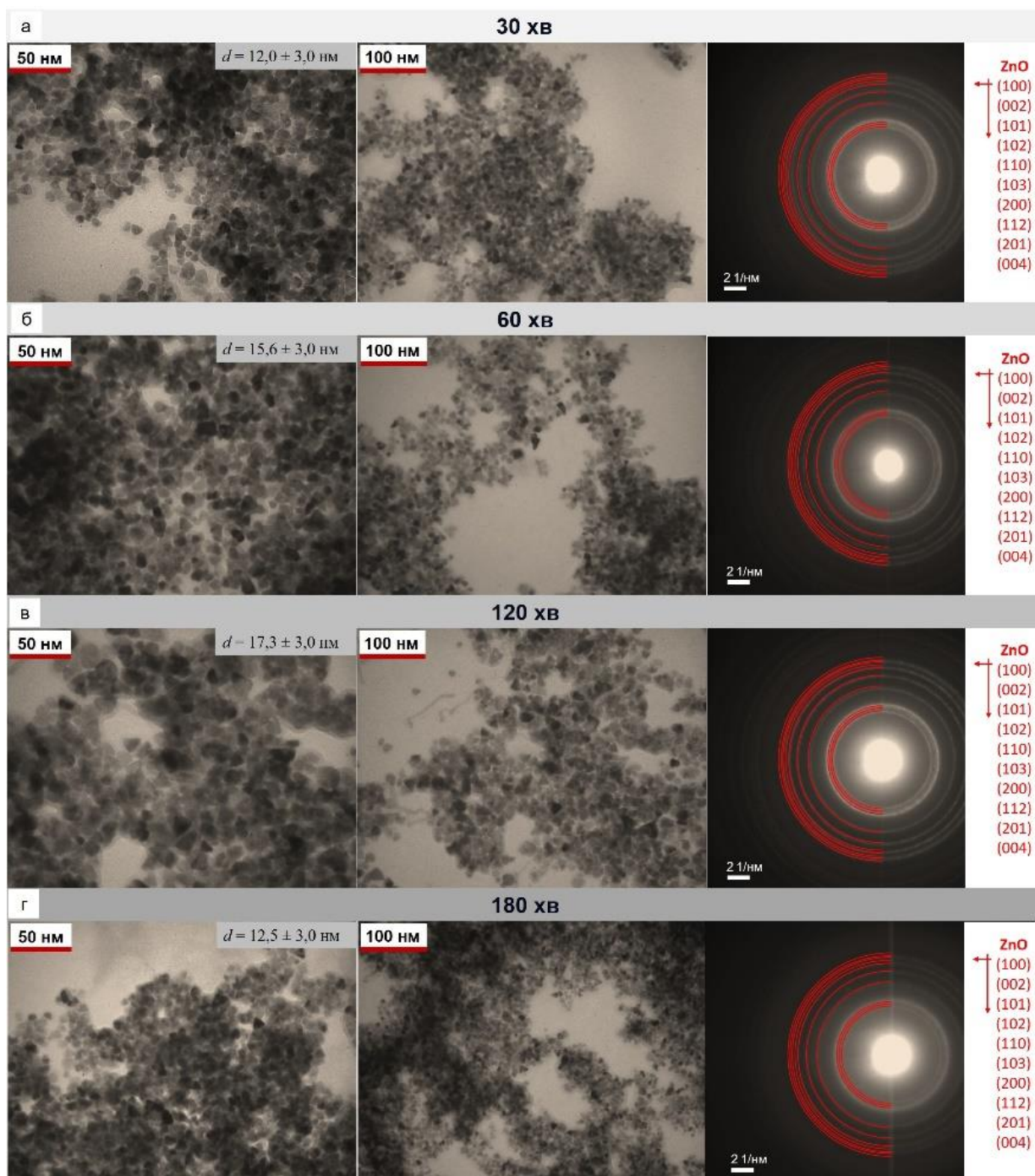


Рисунок 4.1 – Електронно-мікроскопічні знімки та електроннограмми від НЧ ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г).

Використано метод ПЕМ

Результати досліджень морфології поверхні та хімічного складу синтезованих НЧ, 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 10x10 мкм. Середня товщина шарів складала $2 \pm 0,4$ мкм.

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

Слід відзначити, що синтезовані НЧ, 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 γ_{ZnO} від 0,46 до 0,85. Це ми пов'язуємо зі збільшенням розмірів кристалітів та відповідно зменшенням активної площі адсорбції атомів кисню на їх поверхні та 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 НЧ ZnO синтезованих при різному часі росту (а) та від щойно нанесених і відпалених плівок ZnO при різних режимах обробки (б). Крім цього, на рисунку наведені спектри від підкладок (поліестерової у випадку дослідження НЧ та поліамідної у випадку плівок). Вертикальні сині лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної фази (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних джерел [151,152].

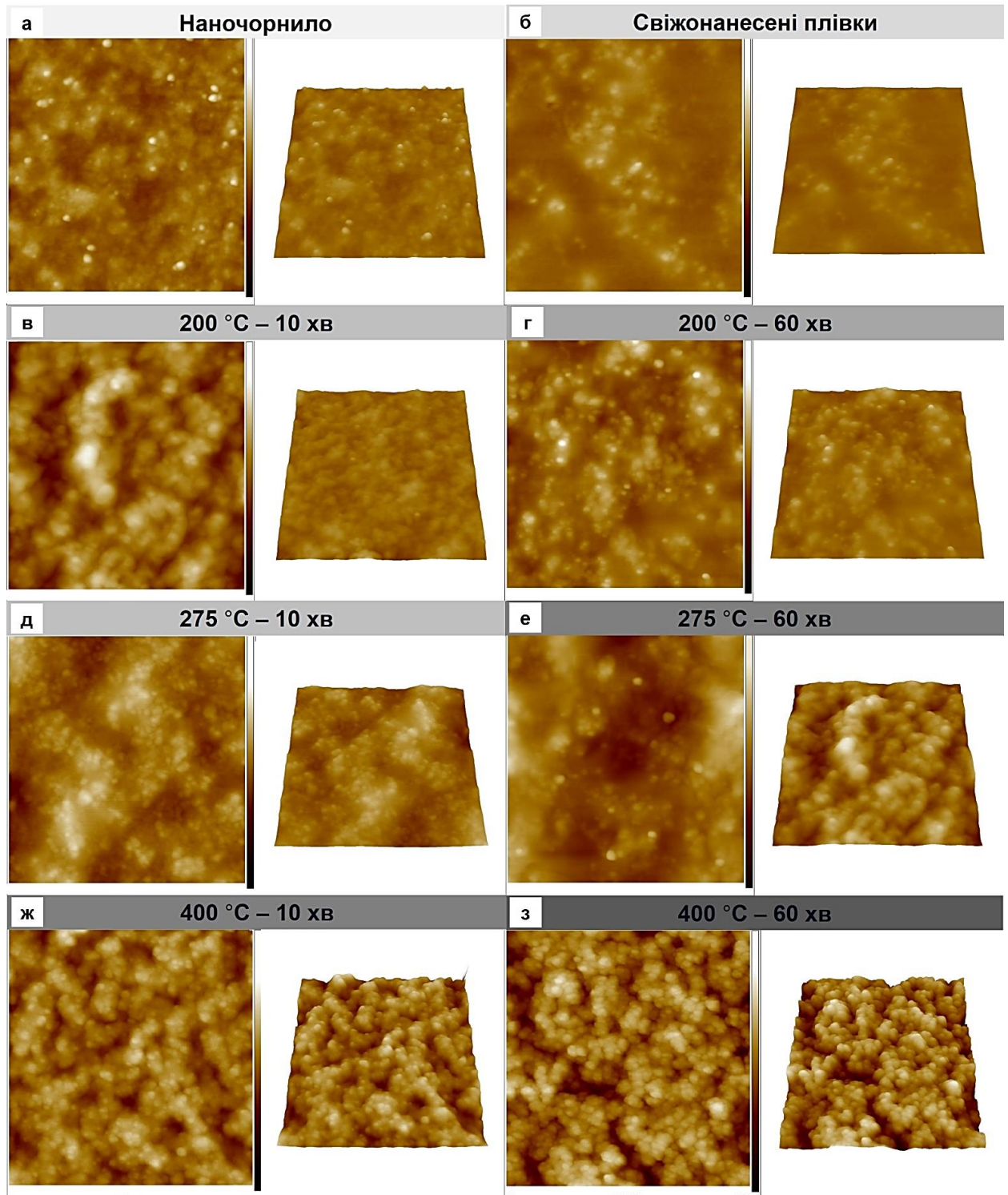


Рисунок 4.2 - Мікрознімки поверхні плівки ZnO, одержаної висушуванням наночорнил на підкладці з поліестеру (а), плівок щойно нанесених спреї методом (б) та відпалених (в-з). Площа сканування поверхні становила 2 x 2 мкм. Використаний метод атомно-силової мікроскопії

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		

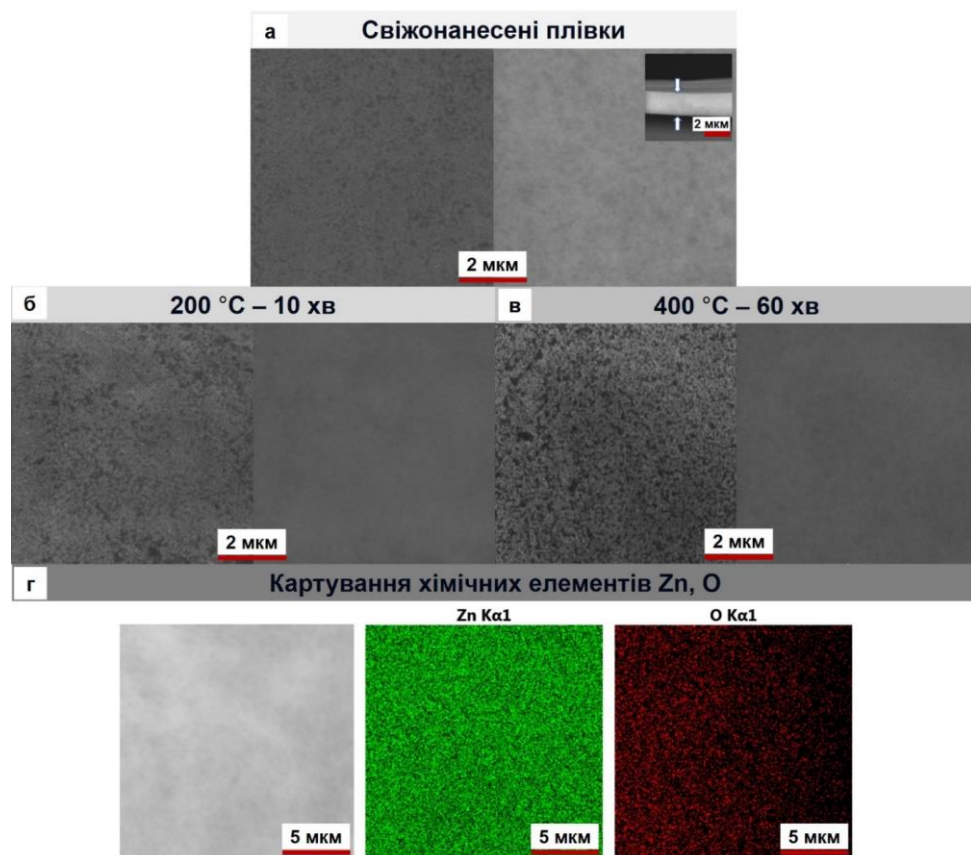


Рисунок 4.3 - СЕМ знімки щойно нанесених (а), відпалених (б, в) плівок ZnO та картування основних хімічних елементів у таких плівках (г)

Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що синтезовані НЧ та утворені плівки мають однофазну кристалічну структуру оксиду цинку гексагональної модифікації. Вторинних фаз в одержаному матеріалі з точністю метода виявлено не було.

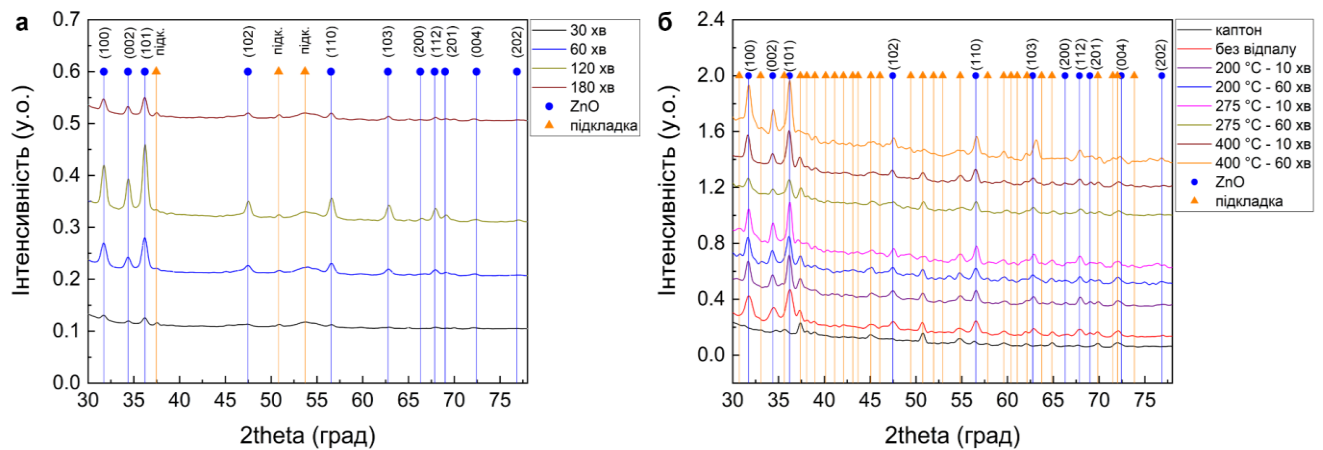


Рисунок 4.4 - Дифрактограми від синтезованих при різному часі росту (помаранчеві вертикальні лінії відповідають поліестровій підкладці, дані взяті із [128]) НЧ ZnO (а) та від щойно нанесених та відпалених при різних температурі та часі плівок (сині вертикальні лінії відповідають карті ZnO з бази даних JCPDS №01-079-2205; помаранчеві вертикальні лінії – поліамідній підкладці, дані взяті із [151,152]) (б)

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

в однієї фракції, при незначному збільшенні розмірів іншої, та, як наслідок, зменшення середнього розміру НЧ. Така поведінка росту більш детально описана у роботі [152].

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

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.

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

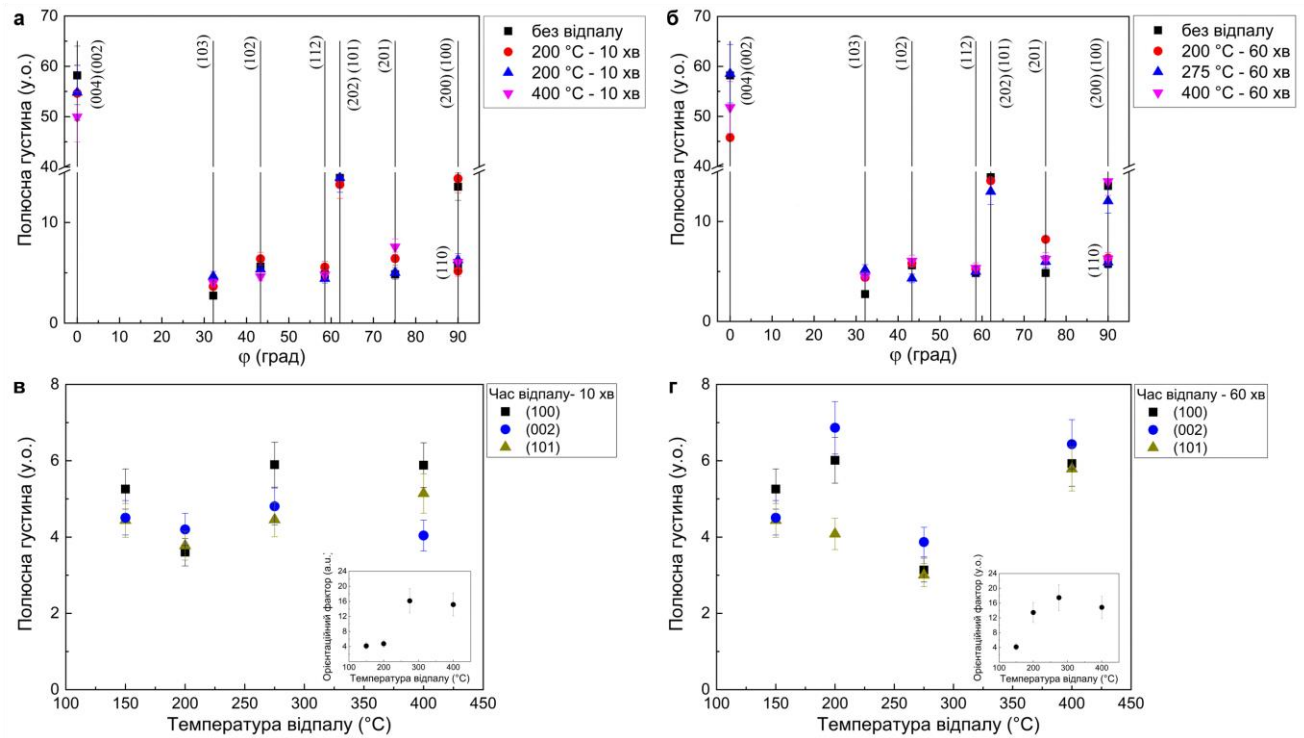


Рисунок 4.5 - Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої поверхні для плівок ZnO відпалених при різній температурі при часі $t_{відп.} = 60$ хв (а); залежність орієнтаційного фактору f від температури $T_{відп.}$ (б)

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

Час росту (хв)	1ша ітерація			5та ітерація			$V_{\text{ґрат.}}$ нм ³
	a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a	
30	0,32464	0,52156	1,60659	0,32454	0,52186	1,60801	0,04759
60	0,32476	0,52095	1,60412	0,32472	0,52105	1,60458	0,04760
120	0,32582	0,52157	1,60078	0,32588	0,52139	1,59996	0,04777
180	0,32509	0,52199	1,60567	0,32502	0,52221	1,60673	0,04795
Температура відпалу, (°C)	Час відпалу 10 хв						
Щойно нанесені плівки	0,32525	0,52042	1,60006	0,32487	0,52177	1,60609	0,04779
200	0,32535	0,52169	1,60347	0,32527	0,52272	1,60703	0,04789
275	0,32534	0,52247	1,60592	0,32522	0,52335	1,60922	0,04856
400	0,32532	0,52251	1,60614	0,32523	0,52378	1,61049	0,04889
Температура відпалу, (°C)	Час відпалу 60 хв						
Щойно нанесені плівки	0,32525	0,52169	1,60396	0,32522	0,52177	1,60437	0,04779
200	0,32538	0,52116	1,60169	0,32542	0,52106	1,60122	0,04778
275	0,32615	0,52236	1,60158	0,32619	0,52225	1,60106	0,04812
400	0,32525	0,52169	1,60396	0,32522	0,52177	1,60437	0,04779
Довідник	$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$; $V_{\text{ґрат.}} = 0,04781$ нм ³ , JCPDS № 01-080-0074						

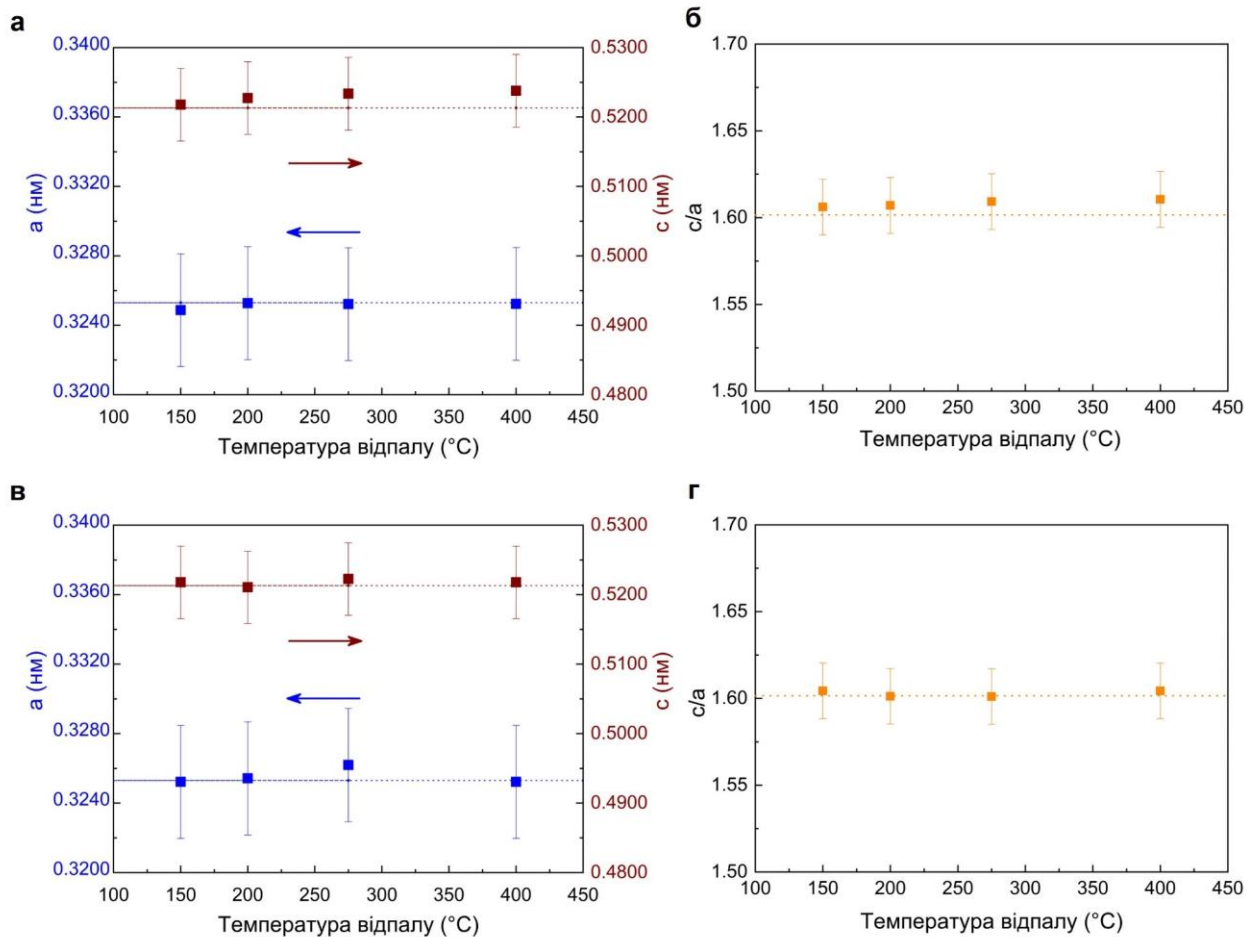


Рисунок 4.6 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на параметри кристалічної ґратки a , c , c/a при $t_{відн.} = 60$ хв (в, г) (результати одержані після 5-тої ітерації)

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 НЧ $V_{ґрат}$ монотонно збільшується при зростанні часу відпалу. Як свідчать результати досліджень, частинки одержані при часі синтезу 120 хв, мають найкращу стехіометрію, внаслідок чого і були вибрані для подальшого створення чорнил та нанесення плівок.

Матеріал щойно нанесених плівок мав такі параметри кристалічної ґратки $a = 0,32487$ нм, $c = 0,52177$ нм, $c/a = 1,60609$, $V_{ґрат} = 0,04779$ нм³. При збільшенні температури відпалу стали 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.

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

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

Таблиця 4.3 - Результати розрахунків розміру ОКР (L) та рівня мікродеформацій (ε) у НЧ та плівках ZnO

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

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

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

В таблиці 4.4 та на рис. 4.7 наведено результати розрахунку концентрації дислокацій на межах кристалітів (ρ_L), всередині (ρ_ε) ОКР та загальної (ρ) в плівках ZnO, одержані за даними визначення L і ε в різних кристалографічних напрямках. Досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями $\rho = (1,6-9,1) \cdot 10^{13}$ лін/м² в порівнянні з результатами одержаними іншими авторами. Як видно з рис. 4.7 при збільшенні температури відпалу проявляється тенденція до зменшення значень ρ у різних напрямках у кристалічній ґратці матеріалу. В роботі [131] автори встановили, що у нанокристалічних плівках ZnO, нанесених при $T_s = 200$ °С, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, і складають $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$ лін/м².

Для виявлення залишкових домішок у НЧ та плівках вимірювали спектри FTIR (рис. 4.8). Було виявлено, що поліамідний субстрат містить такі групи зв'язків: C-N, C-C, CSH-CH₂, C-N + N-H, C-O, CH₂, N-H [153,154]. Сліди молекул етиленгліколю та води (використовувані в процесі синтезу) були виявлені як в синтезованих НЧ ZnO так і у щойно нанесених плівках, про що свідчать піки поглинання, пов'язані з молекулярними зв'язками: O-H, C-H, CH₂, C-O-H, C-O, C-C [154]. 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

Таблиця 4.4 - Результати розрахунків рівня мікронапружень (σ), густини дислокацій на границях (ρ_L), всередині (ρ_ϵ) та загальна концентрація дислокацій (ρ) у щойно нанесених та відпалених ($t_{відп.} = 60$ хв) плівках ZnO

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

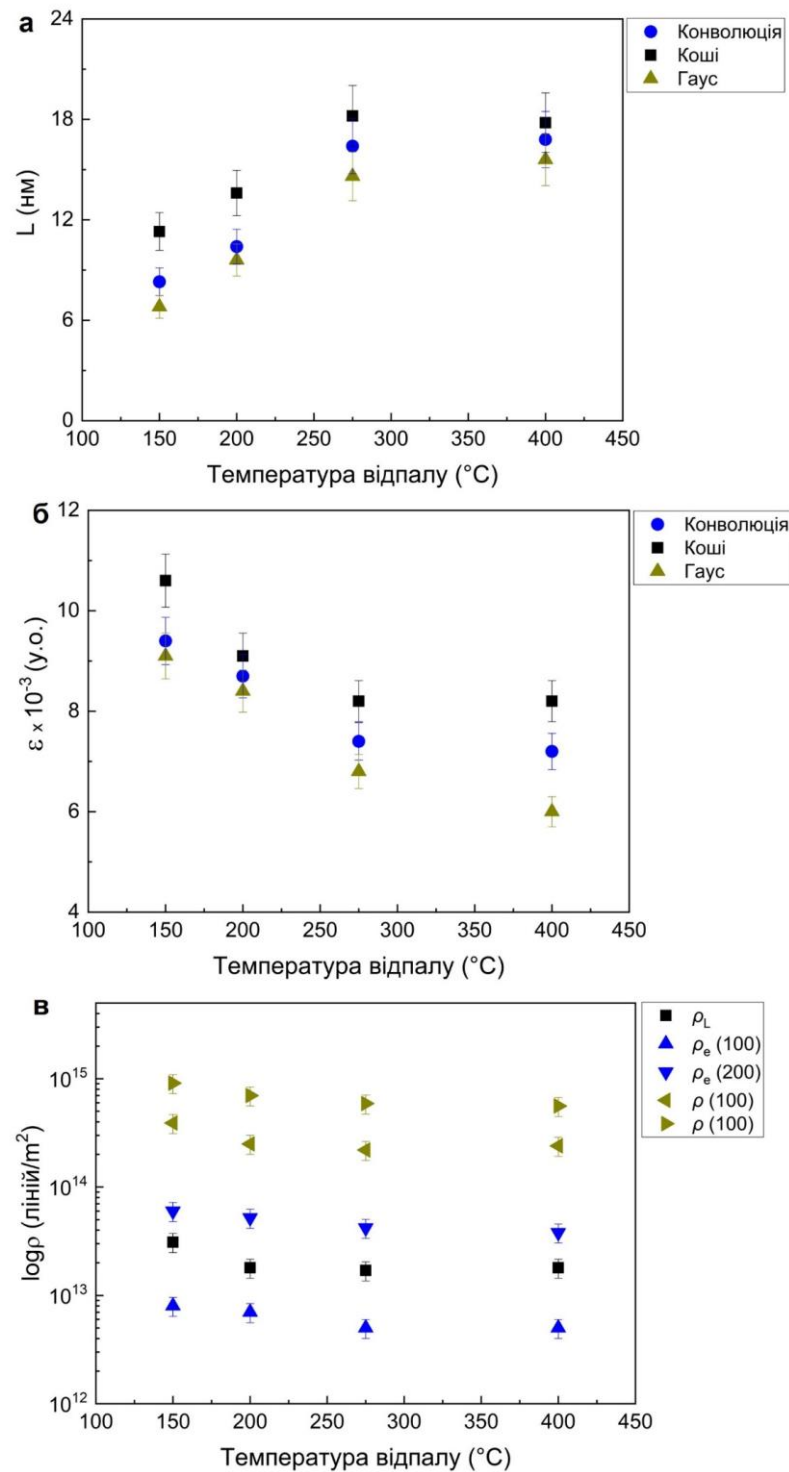


Рисунок 4.7 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на розміри ОКР (L), рівень мікродоформацій (ε), густину дислокацій (ρ) на границях (ρ_L), всередині (ρ_e) та загальну густину (ρ) для пари площин (100)-(200) при $t_{\text{відп.}} = 60$ хв. Для апроксимації використовувались функції Коші, Гауса та метод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

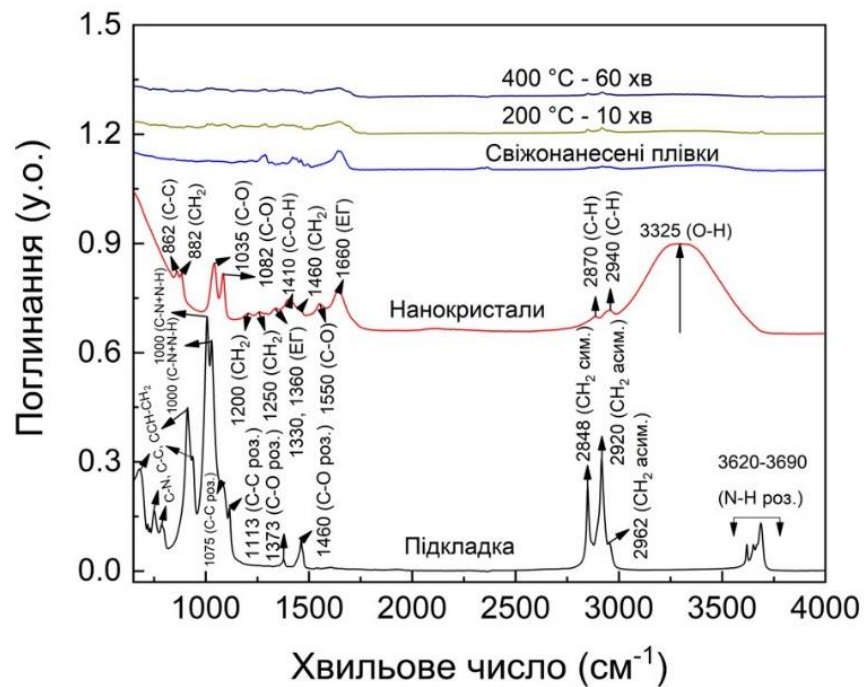


Рисунок 4.8 - Інфрачервоні (ІЧ) Фур'є спектри від поліамідної підкладки, НЧ, щойно синтезованих та відпалених плівок ZnO.

хімічних зв'язків до 2000 cm^{-1}). Вони, 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 приводить до того, що плівка залишається неушкодженою після температурного відпалу та багаторазового згинання підкладки.

Вивчення оптичних характеристик дозволило визначити, що ширина ЗЗ матеріалу становила $E_g = (3,2 \pm 0,1) \text{ eV}$, а коефіцієнти пропускання плівок були на рівні $T = (75-85)\%$.

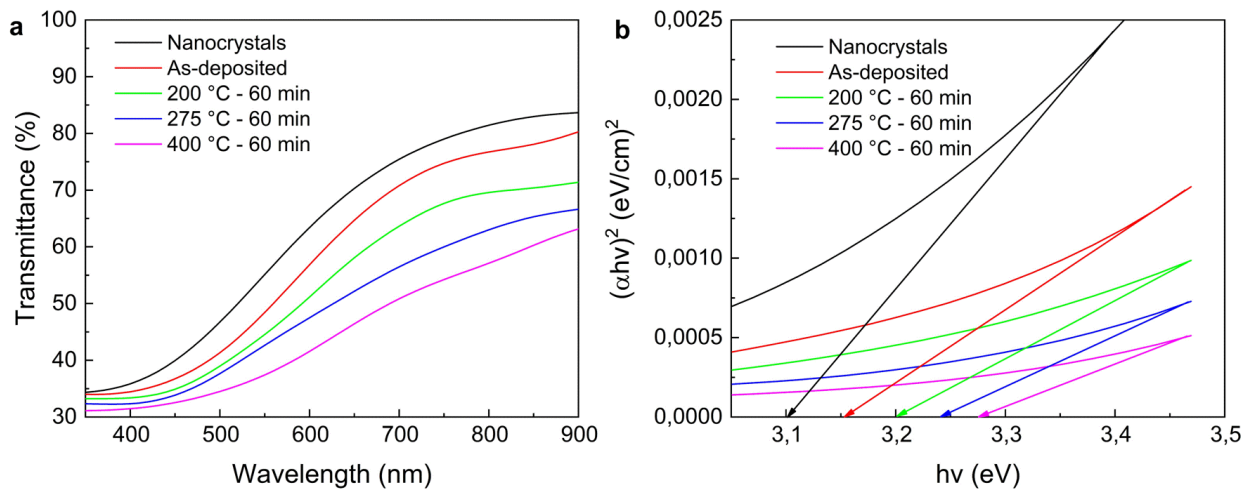


Рисунок 4.9 – Спектральна залежність коефіцієнта пропускання (T) (а) і визначення ширини 33 (E_g) суспензії НЧ ZnO та щойно нанесених і відпалених плівок (б).

4.2 Морфологія, структурні та субструктурні характеристики НЧ CZTS, CZTSe

Однією з причин низького коефіцієнту корисної дії СЕ на основі поглинальних шарів CZTS (CZTSe) є вузька область гомогенності сполук, що зумовлює появу великої кількості дефектів і вторинних фаз під час росту їх тонких шарів. Ефективною стратегією одержання плівок цих сполук з контрольованою кристалічною структурою, високим ступенем кристалічності, мінімальним вмістом вторинних фаз є їх нанесення у три етапи: хімічний колоїдний синтез НЧ CZTS (CZTSe) з наступним осадженням суспензії на підкладки шляхом застосування невакуумних методик, наприклад, спреї-методу, 2D чи 3D друку і нарешті післяростовий термічний відпал одержаних зразків. Як результат, структурні властивості плівок CZTS (CZTSe), такі як фазовий склад, параметри ґратки та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), що відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик приладів електроніки, в основному будуть залежати від умов одержання НЧ і післяростової обробки тонких шарів.

Першими найважливішими завданнями під час формування плівок CZTS (CZTSe) з запрограмованими властивостями є синтез НЧ та розробка чорнил, на основі суспензій їх частинок, які мають малий розбіг за розмірами та монофазний склад. Це може бути досягнуто шляхом точного контролю кінетичних і термодинамічних умов синтезу і росту таких частинок [141]. Серед важливих питань при цьому є вибір органічних лігандів, які відіграють ключову роль у визначенні структурних характеристик частинок. Доведено, що олеїламін (ОЛА) може слугувати як стабілізатором, так і розчинником у процесі росту НЧ з CZTS (CZTSe) з передбачуваними структурними властивостями [141]. 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.

Таким чином, найпершим етапом отримання плівок чотирикомпонентних сполук є синтез їх НЧ з контрольованими характеристиками. Результати вивчення впливу хіміко-технологічних умов синтезу на характеристики таких частинок, які дозволили оптимізувати процедуру синтезу викладені нижче.

Електронно-мікроскопічні знімки від НЧ CZTS та CZTSe синтезованих при різному часі росту, одержані з використання методу ПЕМ, наведені на рис. 4.10. Встановлено, що, зі збільшенням часу росту НЧ, їх розмір збільшувався від $12,0 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 30$ хв) до $17,3 \pm 3,0$ нм ($t_{\text{рост.}} = 60$ хв). Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні та інші.

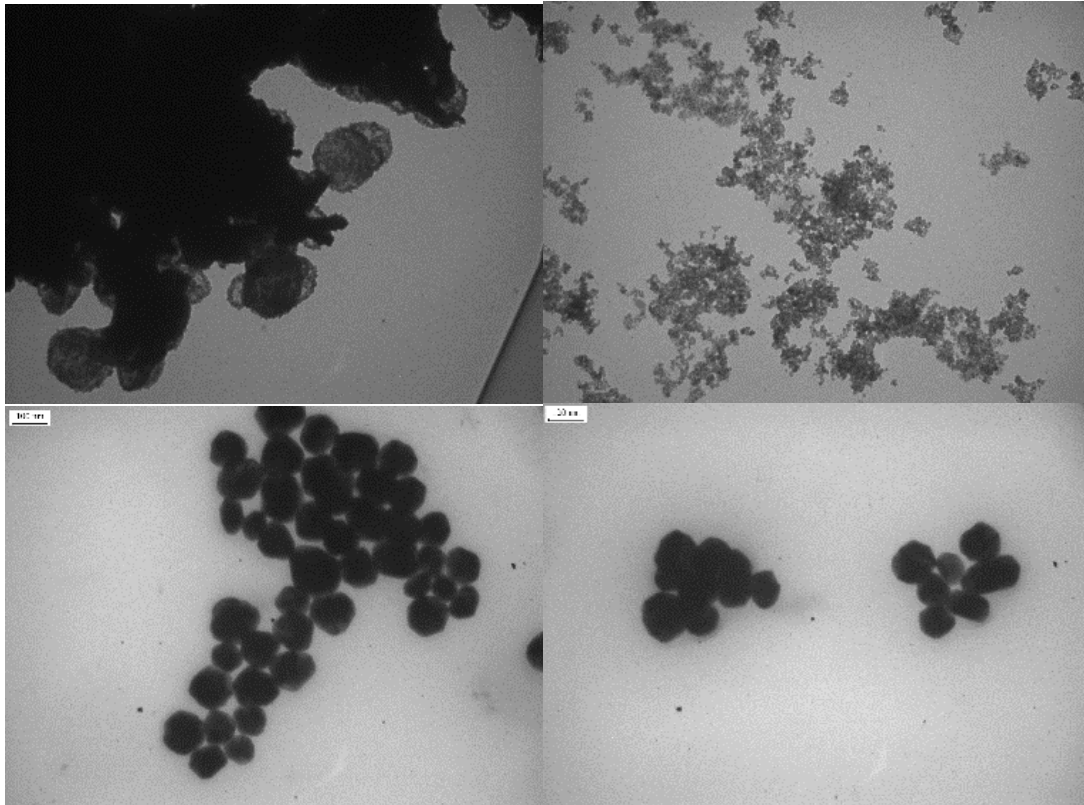


Рисунок 4.10 - Електронно-мікроскопічні знімки конгломератів
НЧ CZTS та CZTSe

На рис. 4.11 представлені дифрактограми від НЧ CZTS та CZTSe, одержаних при часі синтезу від 0 до 60 хвилин. На дифрактограмах від CZTS можна побачити, що домінувальною є лінія на кутах $(28,60-28,85)^\circ$, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази CZTS. Також спостерігалися піки на кутах $(47,60-47,85)^\circ$, $(56,35-56,60)^\circ$, $(76,60-77,15)^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (220), (312) та (332).

Відповідно на дифрактограмах від НЧ CZTSe спостерігалися відбиття на кутах $(27,25-27,30)^\circ$, $(45,30-45,35)^\circ$, $(53,60-53,65)^\circ$, $(65,85-66,40)^\circ$, $(72,65-72,75)^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази CZTSe. Сторонні фази дифрактометрично в матеріалі не виявлялися, тобто їх концентрація не перевищувала виявної здатності методу (3-5 % за масою) [155].

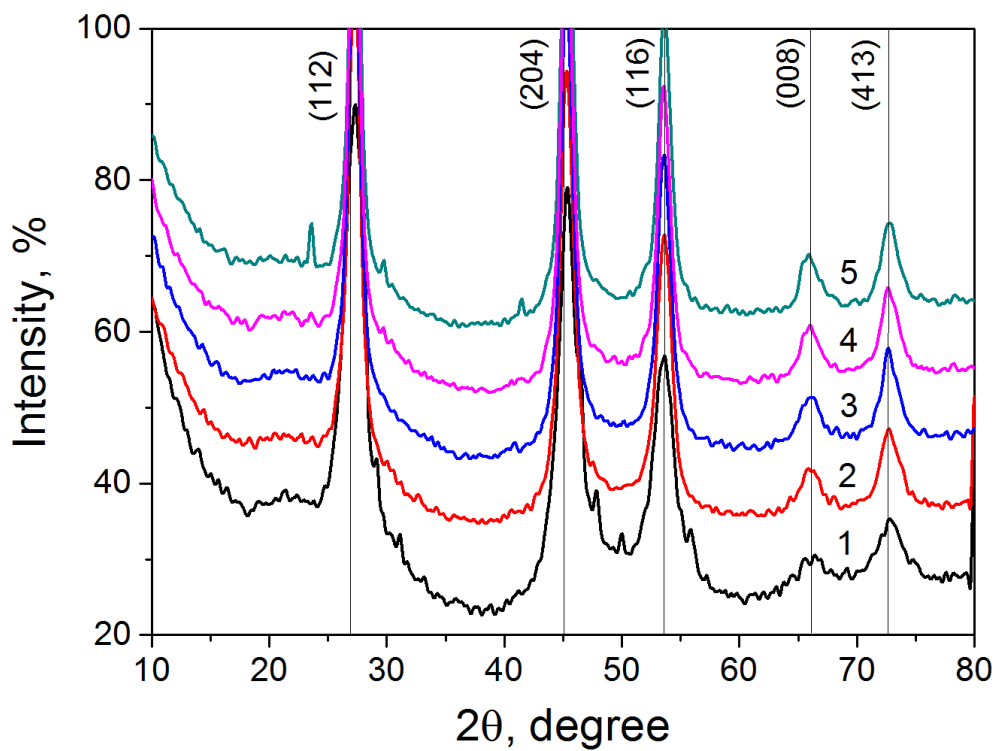
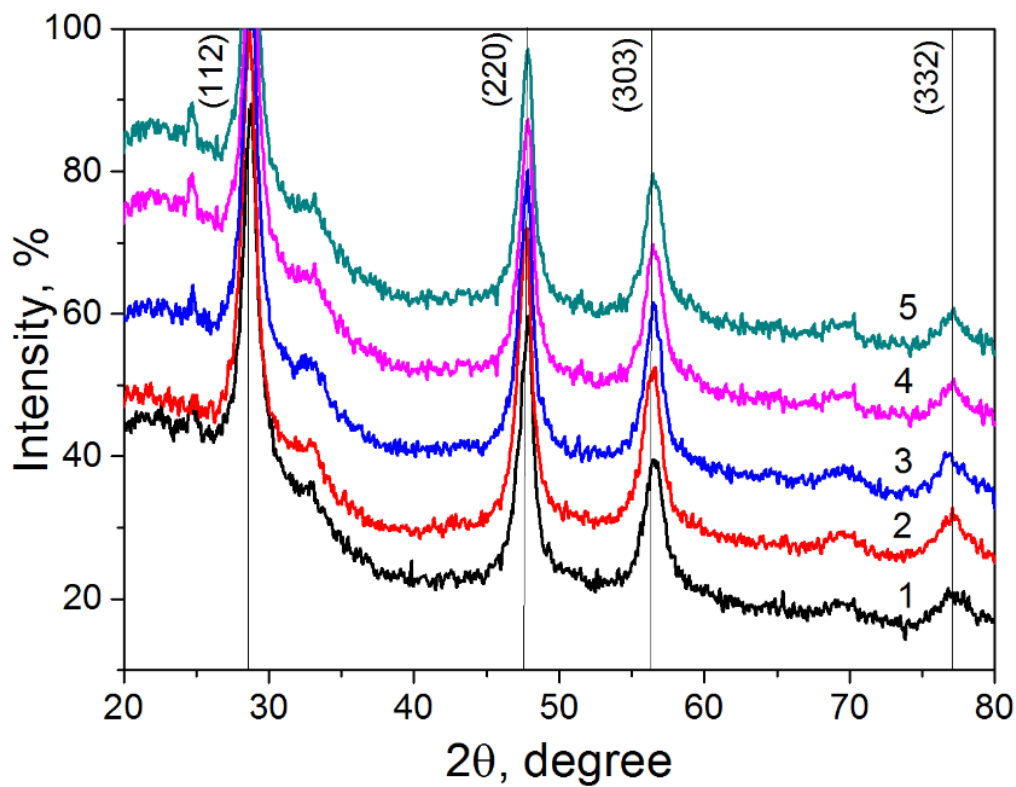


Рисунок 4.11 - Дифрактограми від НЧ CZTS (а) та CZTSe (б) синтезованих при різному часі τ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

Однак, слід відмітити, що згідно літературним даним відбивання від деяких фаз, що можуть бути присутніми в матеріалі співпадають з відбиваннями від основної фази CZTS (CZTSe) [155], тому потрібні подальші дослідження фазового складу НЧ з використанням раманівської спектроскопії.

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

Для встановлення впливу часу росту на структурні особливості НЧ CZTS (CZTSe) визначалися розміри областей когерентного розсіювання (L), рівень мікродеформацій (ε) та сталі кристалічної ґратки матеріалів (a , c , c/a , $V_{\text{грам}}$). Відповідні значення розрахованих величин наведені у таблиці 4.5, там же наведені довідникові значення сталих кристалічної ґратки вивчених сполук.

Результати визначення розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε в НЧ CZTS та CZTSe, одержані за фізичним уширенням дифракційного піку (112), наведені на рисунку 4.12.

Аналіз цих результатів свідчить, що зі збільшенням часу синтезу розмір ОКР НЧ CZTS збільшується від 8,0 нм ($\tau = 0$) до 8,7 нм ($\tau = 60$ хв), аналогічне збільшення L від 4,7 нм до 9,5 нм спостерігається і у випадку сполуки CZTSe.

Слід відзначити, що розмір ОКР практично співпадає з розміром НЧ визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії (рис. 4.9). Це свідчить про те що частинки, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу в НЧ обох сполук зменшується рівень мікродеформацій від $4,8 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,4 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для CZTS та від $8,2 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ хв) до $4,1 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 60$ хв) для CZTSe.

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

Таблиця 4.5 - Деякі структурні і субструктурні характеристики синтезованих НЧ CZTS і CZTSe

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

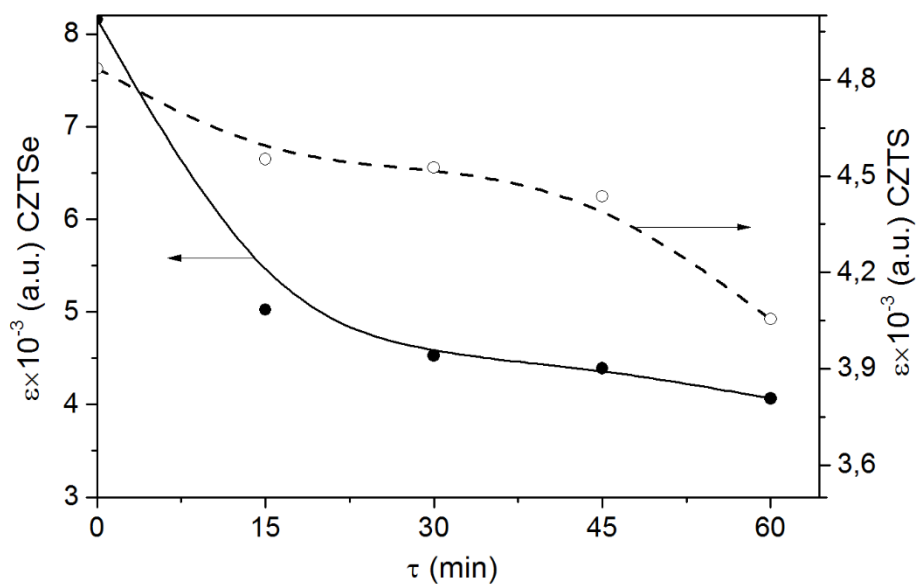
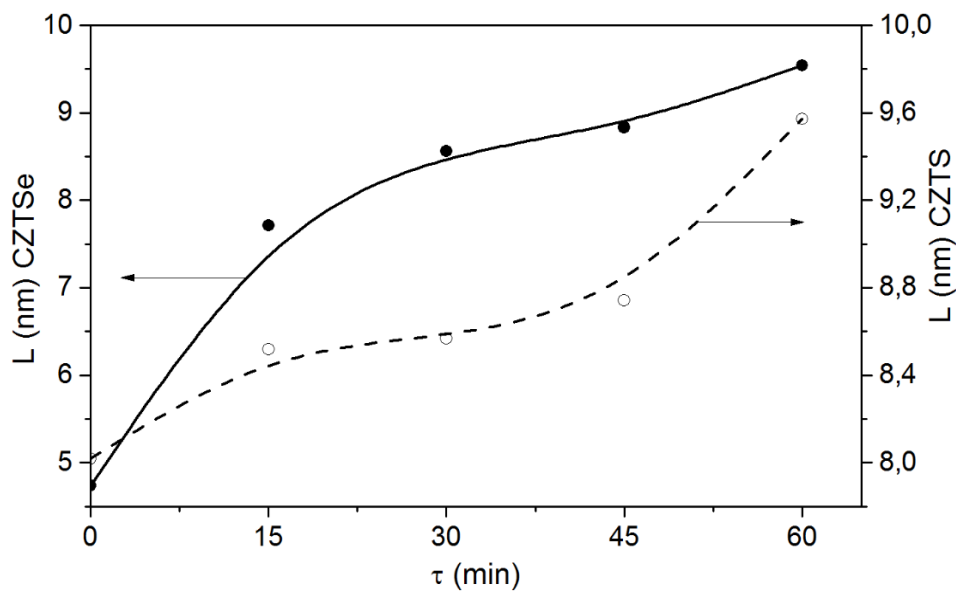


Рисунок 4.12 - Залежності розмірів ОКР L та рівня мікродеформацій ε від часу синтезу НЧ сполук CZTS (а), CZTSe (б)

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки НЧ CZTS та CZTSe наведені в таблиці 4.5. Аналіз цих результатів показує, що сталі ґратки сполук змінюються у діапазоні $a_{CZTS} = (0,53568-0,54026)$ нм, $c_{CZTS} = (1,04429-1,07039)$ нм, $c/2a_{CZTS} = (0,97473-0,99062)$; $a_{CZTSe} = (0,56624-0,56726)$ нм, $c_{CZTSe} = (1,11545-1,12134)$ нм, $c/2a_{CZTSe} = (0,98838-1,00701)$. Як значення розраховані для CZTS так і для CZTSe виявилися меншими за табличні, характерні для масивного матеріалу (таблиця 4.5.). Встановлено, що період ґратки найближчий до масивних матеріалів стехіометричного складу мають НЧ CZTS синтезовані при часі 60 хв. та частинки CZTSe, одержані при часі синтезу (30-45) хв. Аналогічні тенденції спостерігаються для відношення констант кристалічної ґратки $c/2a$. Нами розраховано об'єм елементарної комірки вивчених сполук. Показано, що його значення знаходиться в інтервалі $V_{unit} = (0,300-0,312)$ нм³ для CZTS та $V_{unit} = (0,358-0,361)$ нм³ для CZTSe. Ці значення також є меншими ніж наведені у довіднику для масивного матеріалу ($V_{unit(CZTS)} = 0,3195$ нм³, та $V_{unit(CZTSe)} = 0,3673$ нм³) [125].

Відомо, що відношення інтенсивності ряду дифракційних відбивань від кристалографічних площин фаз кістериту і станіту є різним. Так згідно [156] відношення $I_{(112)}/I_{(204)}$ для фази кістерит складає $\sim 2,5$, в той час як для фази станіт ~ 4 , відповідно відношення $I_{(112)}/I_{(312)}$ для цих фаз складає 4 та 9. Таким чином, визначивши ці відношення, ми отримуємо можливість встановити вид домінуючої фази у матеріалі. Для CZTS розраховані відношення інтенсивності для площин (112) та (204) склали (1,31-1,21). Для CZTSe розраховані відношення інтенсивності для площин (112) та (312) склали (1,68-1,78). Ці значення є близькими до одержаних для нелегованих плівок із кістеритною фазою. Таким чином, досліджені зразки, скоріше за все, мають структуру кістериту. Це також підтверджується розрахунком відношення параметрів кристалічної ґратки матеріалу $c/2a$: для CZTS як вже вказувалося воно складало $c/2a_{CZTS} = (0,97473-0,99062)$; для CZTSe - $c/2a_{CZTSe} = (0,98838-1,00701)$. Таке відношення (близько одиниці) є характерним для кестеритної фази [157]. Таким чином аналіз дифрактограм свідчить, що в результаті синтезу одержані

однофазні (з точністю методу) кристалічні зразки CZTS та CZTSe тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кістериту.

Для створення чорнил синтезовані та відмиті НЧ як вказувалося раніше, розчиняли в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-ПВП, створюючи колоїдний розчин. Зміна співвідношення компонент розчину дозволяла одержувати чорнила необхідної густини. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих НЧ CZTS та CZTSe.

4.3 Структурні, субструктурні та оптичні характеристики плівок CZTS нанесених з використанням суспензії НЧ

Для того щоб отримати плівки CZTS з використанням наночорнил, існує декілька широко відомих методів, таких як спін-коатінг, краплинне лиття, спреї-метод, 2D друк, 3D друк тощо [82,83]. Спреї-метод - це недорогий, не вакуумний і універсальний метод осадження плівок на підкладки великої площі з різних матеріалів, включаючи гнучкі [58].

На жаль, плівки нанесені розпиленням 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, N₂, H₂S і т.ін.), це запобігає їх контакту з повітрям або вологою. У той же час, як показано в [35], 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_{unit}) та розміри ОКР (L), плівок CZTS, нанесених методом розпилення наночорнил на неорієнтовальні скляні підкладки і відпалених при різних температурах ($T_a = (250-450) \text{ }^\circ\text{C}$) і тривалості ($t_a = (2-10) \text{ хв}$) в атмосфері навколишнього середовища.

На рисунку 4.13 наведено ПЕМ зображення синтезованих НЧ CZTS з квазісферичною формою і середнім діаметром 16 нм. Як видно, з рисунку НЧ не агрегуються через наявність на їх поверхні молекул OLA, що робить їх придатними для формування чорнил.

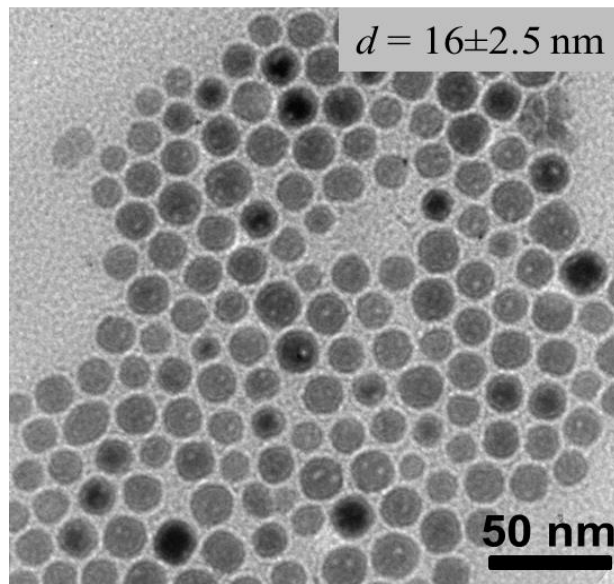


Рисунок 4.13 - ПЕМ зображення синтезованих НЧ CZTS

Синтезовані наночорнила розпилювалися спреї-методом в результаті формувалися плівки на скляних підкладках. Електронно-мікроскопічний метод показав, що одержані шари CZTS мали товщину $(1,4 \pm 0,3) \text{ мкм}$, що є оптимальним значенням для поглинання приблизно 99% сонячного випромінення. Це робить їх придатними для використання у фотовольтаїці.

На рис. 4.14 представлені дифрактограми як від синтезованих НЧ так і від плівок, нанесених при різних умовах обробки. На дифрактограмах від синтезованих частинок 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 SnO₂. Збільшення t_a до 3 хв при постійній температурі $T_a = 450$ °C привело до зменшення вмісту фази SnO₂ у зразку, про що свідчить зниження інтенсивності споріднених піків на рисунку. Подальше збільшення t_a до (5-10) хв викликало появу небажаної кубічної фази Cu₂S і відповідно відбивань від кристалографічних площин (111), (200).

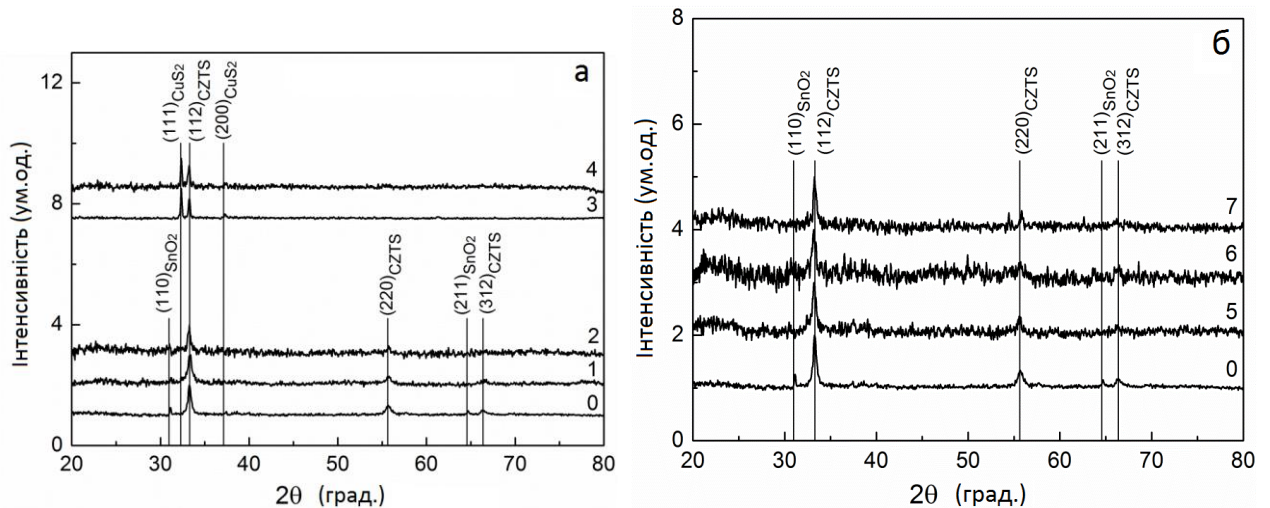


Рисунок 4.14 - Дифрактограми від НЧ (а) та плівок CZTS (б), осаджених при $T_s = 250$ °C, $T_a = 450$ °C, та різних T_a , хв: 2 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4) (а), $T_s = 250$ °C, $t_a = 3$ хв і різні T_a , °C: 250 (5), 300 (6), 350 (7) (б). Вертикальні лінії відповідають положенням піків CZTS (JCPDS, № 00-026-0575), SnO₂ (JCPDS, № 00-041-1445), Cu₂S (JCPDS, № 00-033-0492).

Оскільки плівки CZTS з найменшим вмістом вторинних фаз SnO₂ і Cu₂S 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. 4.13 б, зменшення T_a не викликало зародження будь-яких вторинних фаз. Слід зазначити, що

обробку плівок відпалами при $T_a > 450$ °C ми не проводили через ймовірність випаровування Sn і S з кристалічної ґратки CZTS. Наявність фази SnO₂ можна пояснити тим, що відпал плівок CZTS у навколишньому повітрі викликає головним чином окислення олова [158]. Виникнення фази Cu₂S при тривалому часі відпалу ($t_a = 5-10$ хв) при $T_a = 450$ °C 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. 4.15 наведено залежності параметрів ґратки матеріалу тонких плівок CZTS від умов росту.

Як видно з рисунка, при $t_a = 3$ хв і $T_a = 350$ °C, 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, $c/2a = 0,99043-0,99948$, $V_{unit} = 0,316-0,319$ нм³), ці значення добре корелюють з довідниковими даними ($a = 0,5427$ нм, $c = 1,0848$ нм, $c/2a = 0,9994$, $V_{unit} = 0,320$ нм³ [JCPDS, № 00-026-0575]).

Результати розрахунку середніх розмірів ОКР плівок CZTS в напрямі перпендикулярному кристалографічній площині (112), наведені на рис. 4.16 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 [142].

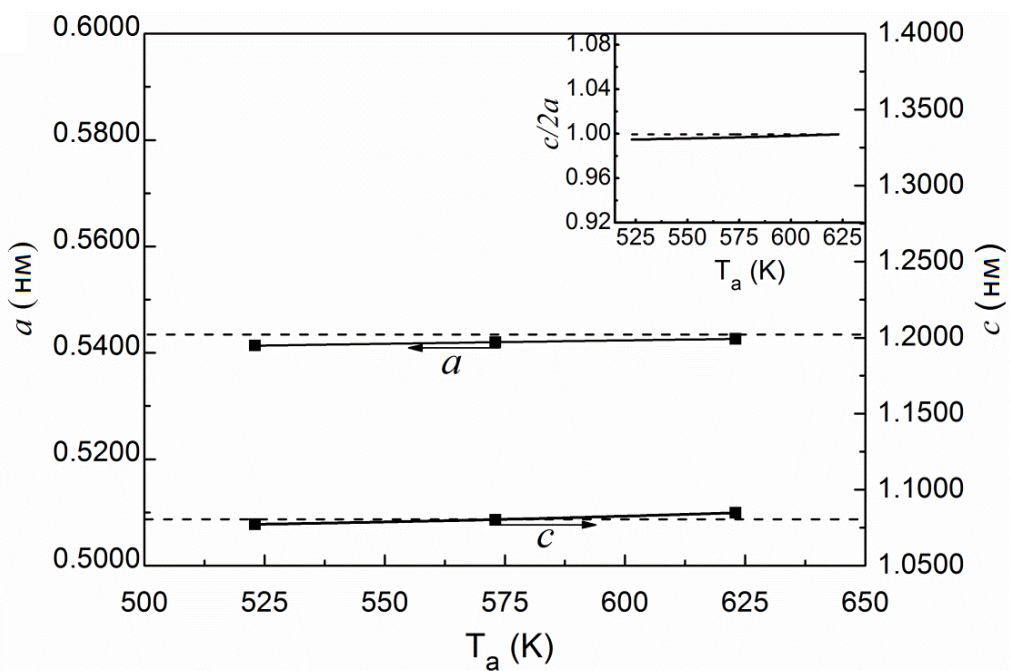
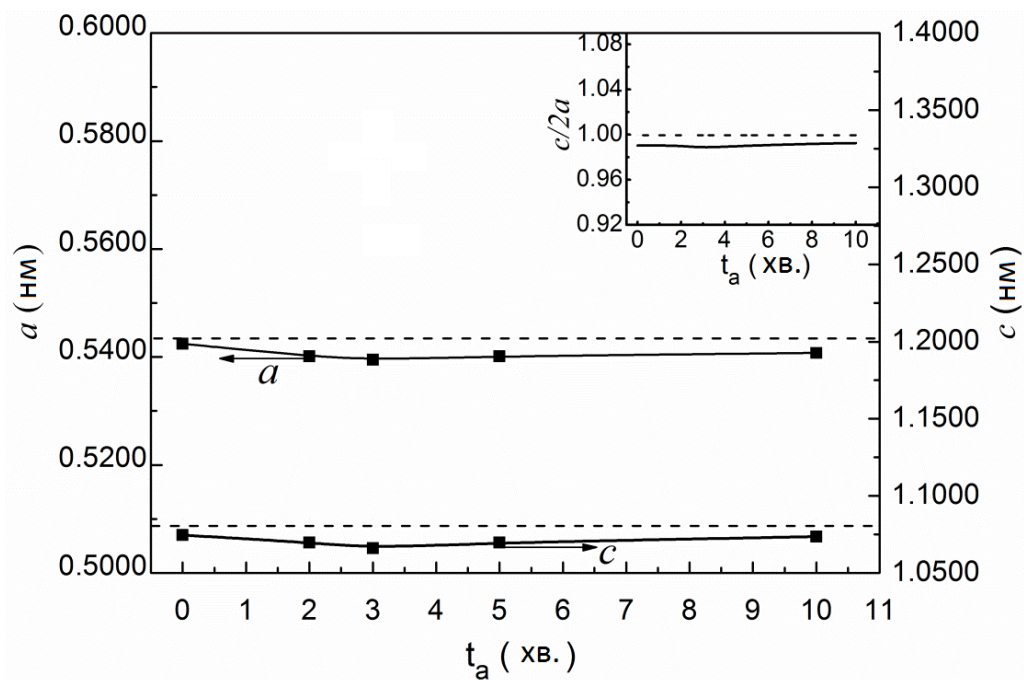


Рисунок 4.15 - Залежність параметрів ґратки a , c та їх відношення $c/2a$ від часу відпалу t_a (а) та температури T_a (б)

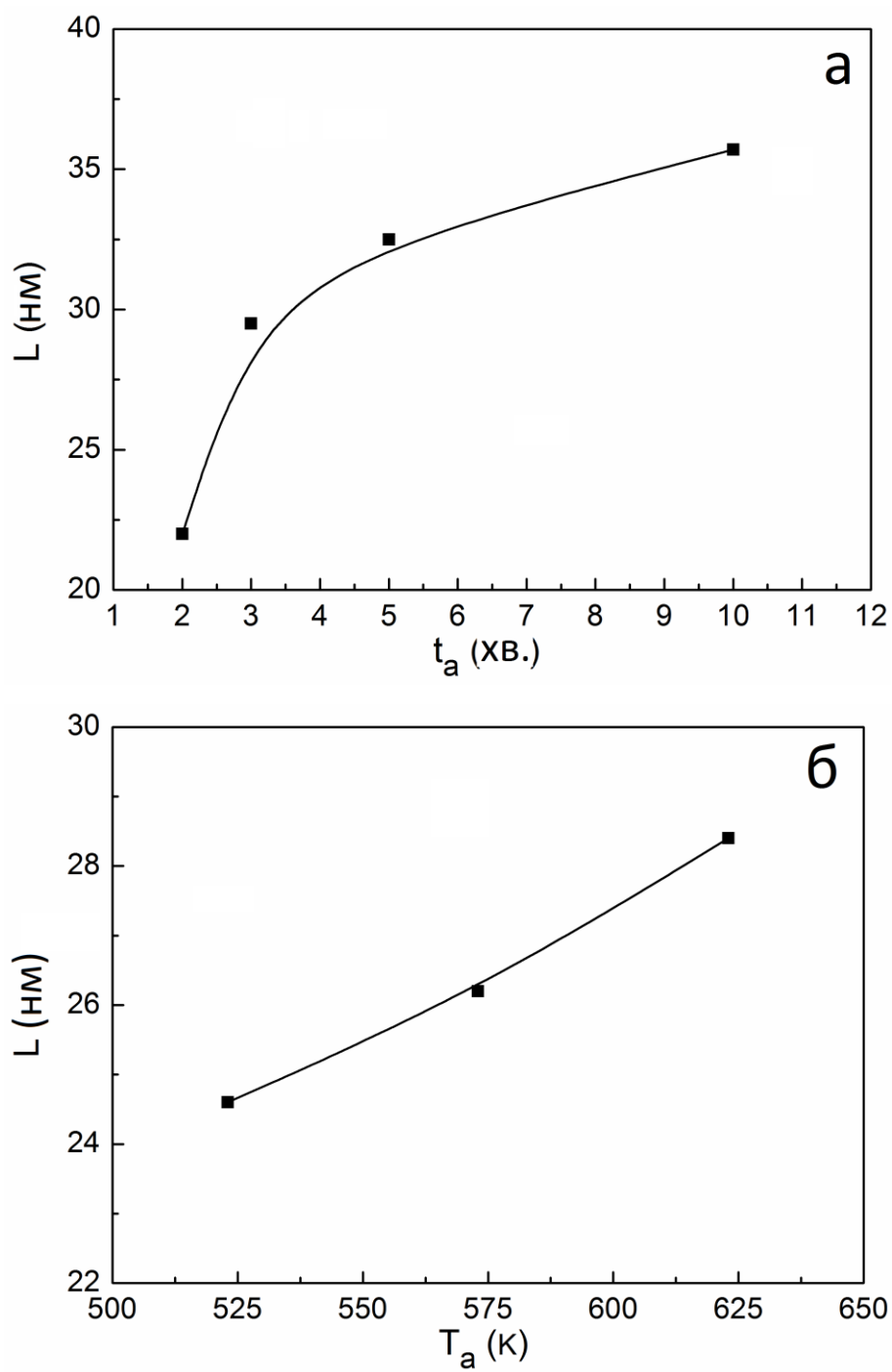


Рисунок 4.16 - Залежність розмірів ОКР (L) плівок CZTS від часу відпалу t_a (а) і температури T_a (б)

4.4 Морфологія поверхні, структурні та субструктурні характеристики плівок CZTS, CZTSe на гнучких підкладках

Для визначення можливості використання розробленої технології нанесення плівок для створення приладів гнучкої електроніки, нами досліджувалися характеристики тонких шарів сполук CZTS, CZTSe на гнучких органічних підкладках. Окрім нижчої ціни порівняно з жорсткими підкладками, гнучкість дає можливість використовувати для нанесення плівок цілий ряд дешевих та таких що легко масштабуються невакуумних технологій - 2D, 3D друку, трафаретний друк гравіруванням, лезове покриття та метод розпилення (спрей-метод). Останній метод передбачає розбрискування чорнил що містять НЧ напівпровідникових матеріалів на заздалегідь вибрану підкладку. У цьому процесі краплі рідини прилипають до підкладки і завдяки поверхневому натягу починають зливатися, утворюючи суцільну плівку. Подальше випаровування розчинника дозволяє утворювати тверді плівки, які, зазвичай, містять органічні залишки. Видалення органічної складової може бути здійснене шляхом її розкладання та наступного випаровування при підвищених температурах. При цьому товщину плівки можна збільшити за допомогою нанесення декількох шарів один на одному, зберігаючи однаковий рисунок друку [134].

Звичайно плівки нанесені методом розбрискування є нанокристалічними, в той час як для багатьох приладових використань потрібні шари з мікронними розмірами зерен. Повне видалення органіки, а також збільшення розміру зерна в плівках CZTS, CZTSe, як правило, досягають шляхом післяростового термічного відпалу тонких шарів. Зазвичай температура відпалу знаходиться в інтервалі (500-600) °C, а час відпалу складає 1-2 години, однак це збільшує споживання енергії необхідної для проведення циклу виробництва приладів електроніки [34].

У цьому розділі викладені результати вивчення плівок CZTS, нанесених спреєм-методом на гнучкі поліімідні підкладки. Для того, щоб стимулювати

ріст зерен та отримати зерна мікронних розмірів, ми застосовували термічну обробку плівок при достатньо низьких температурах $T_a = (150-200 \text{ }^\circ\text{C})$ та часі відпалу $\tau = (30-120 \text{ хв})$. Досліджено вплив процедури відпалу на розмір та форму зерен, товщину, структуру кристалітів, фазовий і хімічний склад та мікроструктурні параметри плівок CZTS.

НЧ були синтезовані, як описано в методичній частині звіту. Протокол синтезу дозволив отримати високу відтворюваність частинок від партії до партії і вихід матеріалу, що був близький до 90%. На рис. 4.17 а наведене типове ПЕМ-зображення квазісферичних НЧ CZTS з розподілом за розмірами (7-4) нм. Дифракційні кільця на електроннограмі від НЧ, належать одній фазі фази кестеріта CZTS (JCPDS № 00-026-0575). Рентгенограми від синтезованих нанокристалів підтверджують результати електроннографії. На цих рентгенограмах спостерігається основний інтенсивний рефлекс на куті $28,5^\circ$ і слабкий рефлекс при $56,2^\circ$. Дифракційні відбивання відносяться до рефлексів (112) і (312) кристалічної структури кестерітної фази CZTS (рис. 4.18). В той же час відбиття від кристалографічної площини (220) майже повністю придушене, що вказує на переважальний ріст НЧ.

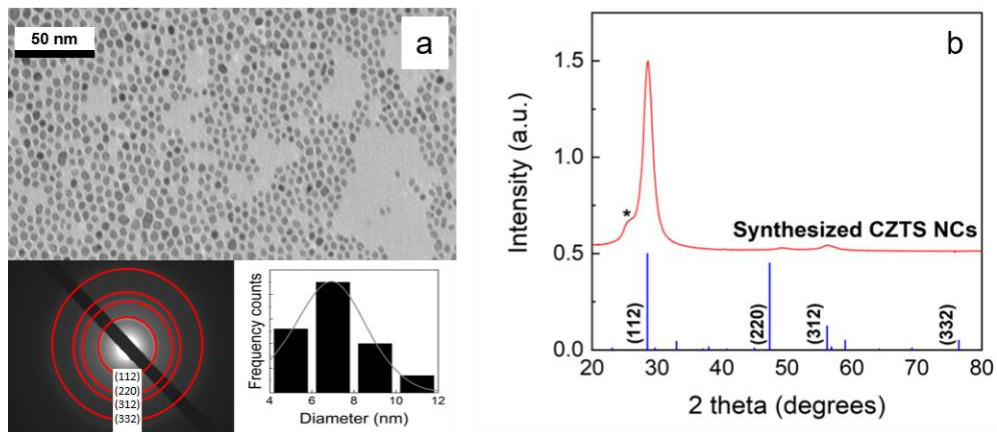


Рисунок 4.17 - ПЕМ-зображення синтезованих НЧ CZTS (а). На лівій вставці представлена електроннограма, а на правій - гістограма розподілу нанокристалів за розмірами ($d = (4-7) \text{ нм}$). Дифрактограма від синтезованих НЧ (вертикальні сині лінії відповідають фазі кестеріта JCPDS № 00-026-0575) (б)

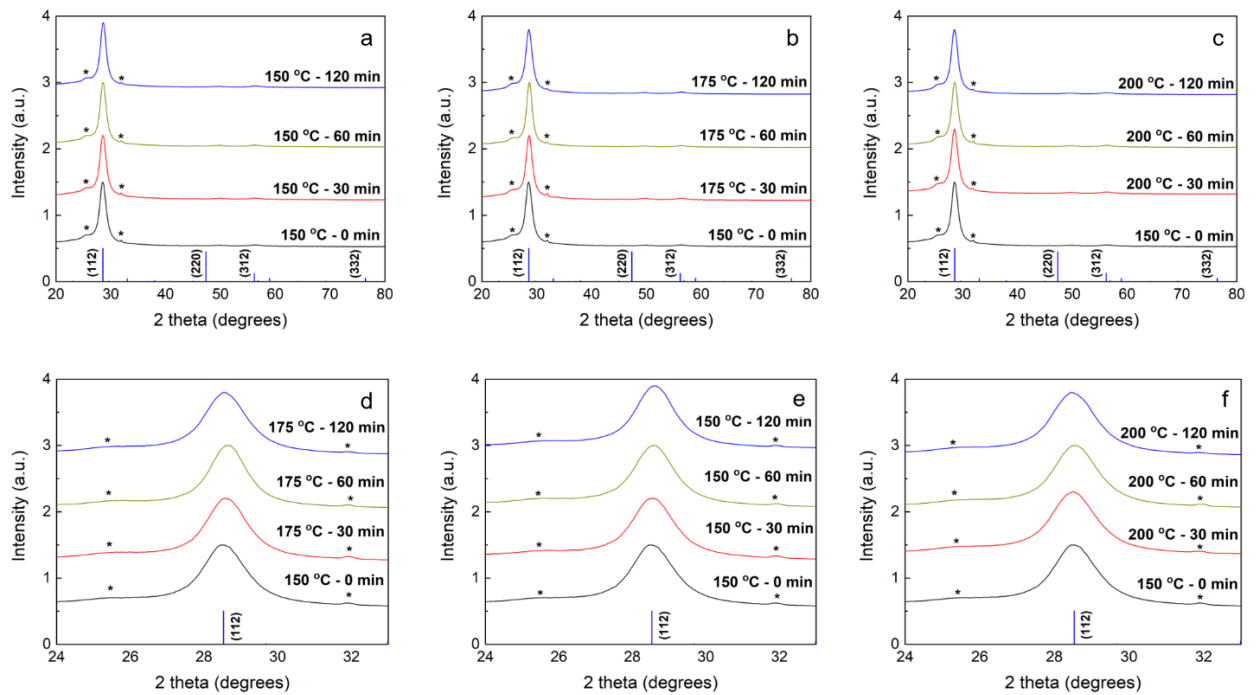


Рисунок 4.18 - Рентгенограми від нанесених плівок CZTS (150 °C - 0 хв), термічно оброблених при різній температурі: 150 °C (а), 175 °C (б), 200 °C (в) для інтервалу часу відпалу - 30, 60, 120 хв. Вертикальні сині лінії, відповідають картці JCPDS № 00-033-0492 від кестеріту. На вставках показано збільшене зображення відбивання від площини (112)

Встановлено, що синтезовані НЧ містили у незначній кількості вторинну фазу Cu_2S з кубічною ґраткою, слабкий пік на куті $25,4^\circ$ може бути приписаний відбиванню від площини (111) (JCPDS # 00-033-0492) саме цієї фази. На рентгенівській дифрактограмі від плівок CZTS після осадження (рис. 4.17, 150 °C - 0 хв) спостерігається типова картина дифракції від кестерітної структури, вона є аналогічною отриманій від нанокристалів одразу після їх синтезу. Висока інтенсивність основного піку при $28,6^\circ$ вказує на сильну переважальну орієнтацію плівок у напрямі [112]. Відносно слабкий пік при $56,2^\circ$ належить відбиттю від кристалографічної площини (312). Встановлено, що плівки CZTS після осадження також містять невелику кількість вторинної фази Cu_2S (JCPDS № 00-033-0492) [124,125]. Пік при $25,4^\circ$ і додатковий пік при $31,8^\circ$ порівняно з картиною від синтезованих НЧ свідчать про утворення

кубічної вторинної фази Cu_2S . Ці піки відповідають відбиванням від площин (111) та (200) цієї фази.

З метою зменшення вмісту вторинної фази Cu_2S і підвищення кристалічного якості плівок CZTS вони були проведені відпалу при температурах (150-200) °C протягом (30-120) хв. Слід зазначити, що плівки, відпалені при більш низьких температурах і часі залишалися вологими, а плівки, відпалені при більш високих температурах, містили тривимірні тріщини на поверхні зразків, які при цьому мали погану адгезію до підкладки. Як видно з рис. 4.18 і таблиці 4.6, при збільшенні температури і часу відпалу інтенсивність піків фази Cu_2S , які спостерігалися, починає зменшуватися. У той же час півширина (FWHM) піку що відповідає відбиттю від площини (112) фази кестеріта CZTS зменшується, що свідчить про поліпшення якості кристалічної структури плівок.

З метою вивчення впливу обробок відпалом на структурні і мікроструктурні параметри плівок CZTS ми визначали їх розмір кристалітів (D), параметри ґратки (a , c , c/a), об'єм елементарної комірки (V_{unit}) фази CZTS у відпалених зразках. Результати розрахунків представлені в таблиці 4.6. Встановлено, що розраховані значення розмірів кристалітів добре корелюють з даними одержаними в результаті ПЕМ-вимірювань.

Було з'ясовано, що збільшення T_a і t_a приводить до незначних змін значень величин a , c , c/a , V_{unit} , в той же час вони були близькі до еталонних даних, що свідчить про хорошу стехіометрію та високу структурну якість плівок.

Аналіз результатів досліджень морфології поверхні плівок методом АСМ дозволив встановити, що збільшення T_a і t_a веде до збільшення розміру зерна шарів з (100 ± 10) нм (при $T_a = 150$ °C, $t_a = 0$ хв) до $(2,5 \pm 0,1)$ мкм (при $T_a = 200$ °C, $t_a = 60$ хв). Подальше збільшення часу відпалу шарів до 120 хв. не приводило до зміни розміру їх зерен (рис. 4.19).

Таблиця 4.6 - Структурні властивості нанокристалів CZTS після синтезу, після осадження і термічно оброблених плівок. Для розрахунків був обраний найбільш інтенсивний (112) пік фази CZTS

Зразок	$2\theta_{(112)}$, град	FWHM, град	$D_{(112)}$, нм	a , нм	c , нм	c/a	V_{unit} , нм ³	E_g , еВ
Щойно синтезовані НЧ	28.50	1.77	5.1	0.5421	1.0813	1.9946	0.318	1.46
Щойно синтезовані плівки (150 °С – 0 хв)	28.50	1.50	6.0	0.5421	1.0813	1.9946	0.318	1.48
150 °С – 30 min	28.60	1.43	6.3	0.5403	1.0704	1.9812	0.312	1.49
150 °С – 60 хв	28.60	1.37	6.6	0.5403	1.0704	1.9812	0.312	1.48
150 °С – 120 хв	28.60	1.30	7.0	0.5403	1.0704	1.9812	0.312	1.50
175 °С – 30 хв	28.55	1.40	6.5	0.5412	1.0758	1.9879	0.315	1.49
175 °С – 60 хв	28.55	1.31	6.9	0.5412	1.0758	1.9879	0.315	1.52
175 °С – 120 хв	28.55	1.25	7.2	0.5412	1.0758	1.9879	0.315	1.52
200 °С – 30 хв	28.50	1.34	6.7	0.5421	1.0813	1.9946	0.318	1.51
200 °С – 60 хв	28.50	1.23	7.3	0.5421	1.0813	1.9946	0.318	1.51
200 °С – 120 хв	28.50	1.19	7.6	0.5421	1.0813	1.9946	0.318	1.52
Довідник (JCPDS # 00-033-0492)	28.53	-	-	0.5427	1.0848	1.9989	0.320	1.50

У той же час середня шорсткість поверхні плівок (R_a) зменшується з (430 ± 20) нм для вихідного зразка до (130 ± 20) нм для зразка, відпаленого за 60 хв.

Як видно з рис. 4.20 де наведені мікрознімки поверхні і поперечного перерізу плівок CZTS, одержаних методом СЕМ товщина плівок зменшується від 520 нм до 360 нм в процесі відпалів. Це можна пояснити випаровуванням органічних залишків під час процедури відпалу тонких шарів.

Ширина Σ напівпровідникових матеріалів є одним з найбільш важливих параметрів необхідних для оцінки можливості їх використання у фотодетекторах, сонячних елементах, тощо. Значення E_g матеріалу НЧ і плівок CZTS, отримані нами із вимірювання та обробки їх оптичних спектрів наведені в таблиці 4.6. Як видно з рисунку, значення E_g матеріалу знаходяться в інтервалі $(1,46-1,52) \pm 0,5$ еВ, що добре збігається з літературними даними. Вважається, що фаза кестеріту має дещо більшу ширину $\Sigma E_g = (1,45-1,65)$ еВ порівняно з фазою станіта, яка складає $E_g = (1,25-1,45)$ еВ.

Хімічний склад синтезованих НЧ CZTS, осаджених та відпалених плівок наведений в таблиці 4.7. Ми виявили надлишок міді та дефіцит цинку як в нанокристалах так і плівках. Однак термічний відпал приводив до поліпшення стехіометрії тонких шарів, про що свідчить зміна параметрів γ_1 , γ_2 , γ_3 . Добре відомо, що оптимальними для застосування матеріала у СЕ є параметри стехіометрії, що дорівнюють $\gamma_1 = (0,80-0,85)$ та $\gamma_2 = (1,1-1,2)$ [159]. У нашому випадку найбільш близькі до оптимальних значення цих параметрів були отримані для плівок CZTS, відпалених при 200 °С протягом 60 та 120 хв. Слід зазначити, що залишки атомів Cl з вмістом 1,5-2,0 ат.% спостерігалися у всіх зразках через використання хлоридних металів у процесі синтезу НЧ. Огляд літератури показав, що НЧ CZTS часто мають дефіцит цинку незважаючи на його надлишок у прекурсорі порівняно з міддю та оловом. Методи уникнення, цього ефекту просто збільшуючи кількість солі цинку у вихідник розчинах, виявились неефективними. Однак післяростовий відпал плівок CZTS, проведений нами, не тільки покращив стехіометрію матеріалу але дозволив також зменшити кількість вторинної фази Cu_2S у тонких шарах.

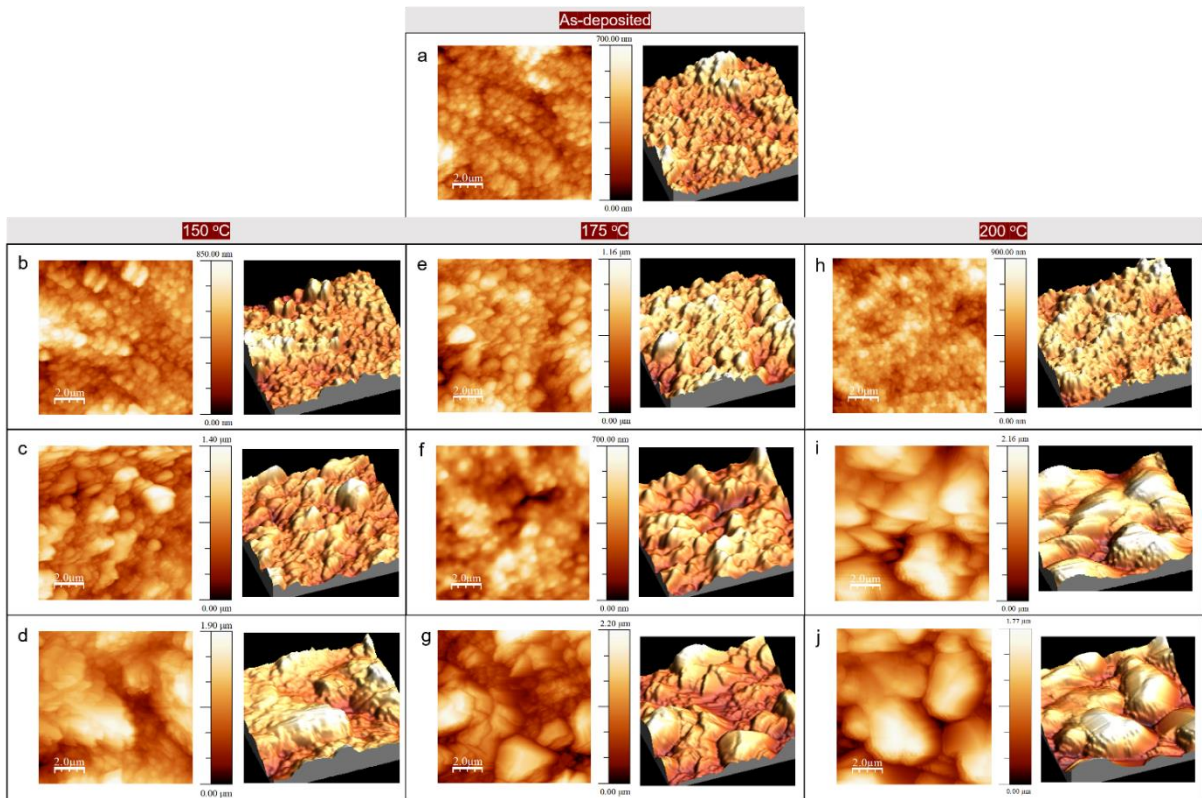


Рисунок 4.19 - АСМ мікроснімки і відновлена топологія (а) щойно нанесених і відпалених плівок CZTS при різних температурах і часу: (б) 150 °С - 30 хв, (в) 150 °С - 60 хв, (г) 150 °С - 120 хв, (д) 175 °С - 30 хв, (е) 175 °С - 60 хв, (ж) 175 °С - 120 хв, (з) 200 °С - 30 хв, (и) 200 °С - 60 хв, (к) 200 °С - 120 хв. плівок CZTS. Відсканована ділянка поверхні плівки розміром 10x10 мкм

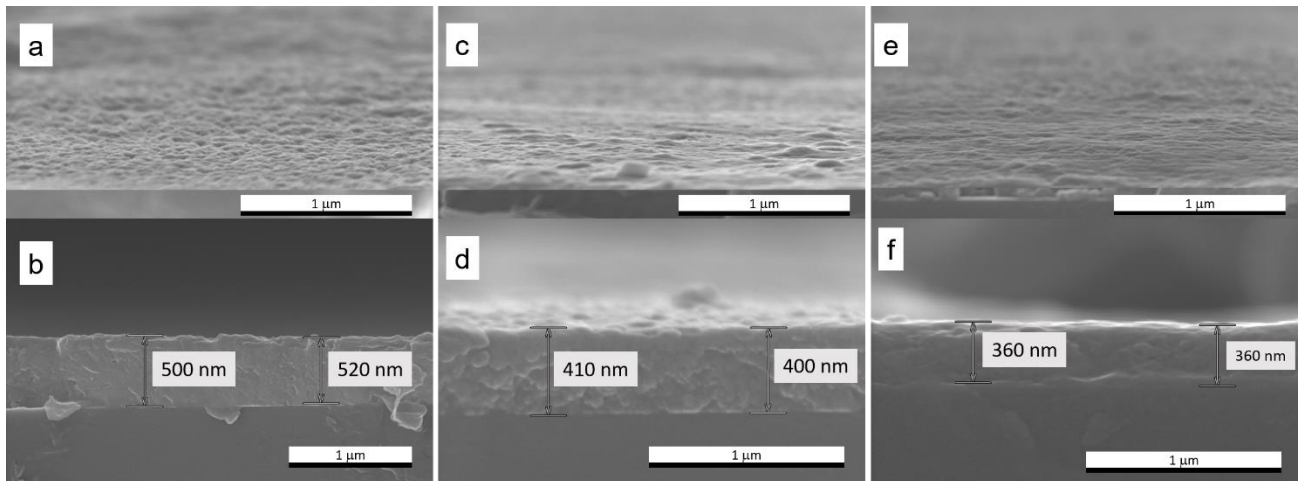


Рисунок 4.20 - СЕМ-зображення поверхні і поперечного перерізу плівок CZTS, відпалених при 150 °С (а, б), 175 °С (в, г) і 200 °С (д, е) протягом 120 хв

Таблиця 4.7 - Хімічний склад синтезованих НЧ CZTS та щойно осаджених і термічно оброблених плівок

Елемент	НЧ	Щойно осаджені плівки	Відпалені плівки									Теоретична стехіометрія сполуки
			150 °С			175 °С			200 °С			
			30	60	120	30	60	120	30	60	120	
			хв	хв	хв	хв	хв	хв	хв	хв	хв	
at. %												
Cu	30.0	29.5	27.8	27.6	24.6	25.4	25.1	24.8	25.2	24.6	24.4	25.0
Zn	6.9	7.7	8.2	8.9	9.1	8.4	8.5	9.2	8.5	8.9	9.5	12.5
Sn	14.1	12.5	11.0	11.5	11.6	11.2	11.4	12.0	11.4	11.8	12.3	12.5
S	49.0	50.3	53.0	52.0	51.4	55.0	55.0	54.0	54.9	54.7	53.8	50.0
γ_1	1.43	1.46	1.45	1.35	1.29	1.30	1.26	1.27	1.27	1.19	1.12	1.0
γ_2	0.49	0.62	0.75	0.77	0.78	0.75	0.75	0.77	0.75	0.75	0.77	1.0
γ_3	0.61	0.59	0.52	0.53	0.48	0.46	0.46	0.46	0.46	0.45	0.45	0.5

На рис. 4.21 наведені раманівські спектри від НЧ CZTS, одержаних при різному часі синтезу, а також від нанесених і відпалених протягом різного часу плівок. Зйомки проводилися в діапазоні частот від 200 cm^{-1} до 600 cm^{-1} . На отриманих спектрах виявляються піки при частотах 295 cm^{-1} , $336\text{-}339 \text{ cm}^{-1}$, 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} . Згідно з літературними даними [160-163] вони належать сполукам CZTS, Cu_xS , $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. Пік при частоті 337 cm^{-1} є чіткою характеристикою присутності кестеритної фази сполуки CZTS. Проте в зразках можливе існування залишкових фаз Cu_xS і $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$, які дають піки при частотах 295 cm^{-1} і 355 cm^{-1} . При збільшенні часу синтезу наночастинок пік фонної моди, що реєструється при 336 cm^{-1} , зсувається до частоти 339 cm^{-1} ,

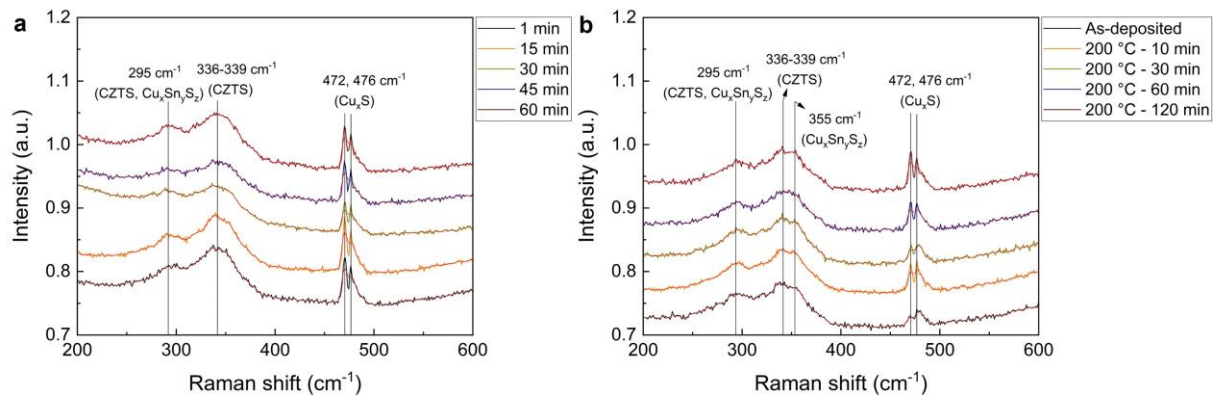


Рисунок 4.21 - Раманівські спектри від НЧ CZTS, одержаних при різному часі росту (а), і плівок, щойно нанесених, і відпалених при 200 °С протягом різного часу (б)

при цьому його півширина зменшується. Остання величина є характерною для масивних матеріалів, що свідчить про поліпшення кристалічної структури наночастинок, можливо пов'язаної із збільшенням їх розмірів. Пік при частоті 295 cm^{-1} також може бути віднесений до чотирикомпонентної сполуки з кестеритною структурою, але з огляду на його велику ширину можна зробити припущення про можливу присутність в наночастинках ще одної фази $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. На одержаних спектрах також спостерігалися піки при частотах 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} , які можуть належати сполуці Cu_xS . Наші результати узгоджуються з результатами інших дослідницьких груп, які вивчали плівки CZTS одержані хімічними і фізичними методами [160-163].

Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (Фур'є-ІКС) була використана нами для виявлення залишкових домішок у отриманих зразка. Відповідні залежності наведені на рис. 4.22. Поліімідна підкладка демонструє характерне поглинання групи імідів за частот, що лежать у інтервалі приблизно 2840-2990 cm^{-1} (валентні коливання групи OH) та інші піки поглинання: 1720 cm^{-1} (асиметричне та симетричне коливання карбонільного зв'язку CO), 1445 cm^{-1} (амід CO), 1380 cm^{-1} (валентні коливання групи CN), 720-1100 cm^{-1} (демідна кільцева деформація) [164].

Активні ПЧ-коливання фази кестериту сполуки CZTS можна виявити на коротших довжинах хвилі [165], тому ми зосередимо свою увагу на органічних залишках, що містяться у зразках. Спектри FTIR від синтезованих НЧ (а також чорнил) показали присутність молекул ЕГ і H_2O у матеріалі, доказом чого є наявності чітко виражених піків поглинання при 3325 cm^{-1} (валентні коливання групи О-Н), 2940 cm^{-1} (анти-симетричне розтягнення зв'язку С-Н), 2870 cm^{-1} (симетричне розтягнення зв'язку С-Н) 1660 cm^{-1} (пік ЕГ), 1460 cm^{-1} (вигин молекули CH_2), 1410 cm^{-1} (вигин С-О-Н), 1360 cm^{-1} (пік ЕГ), 1330 cm^{-1} (пік ЕГ), 1250 cm^{-1} (хитання CH_2), 1200 cm^{-1} (скручування CH_2), 1082 cm^{-1} (розтягнення зв'язку С-О), 1035 cm^{-1} (розтягнення С-О), 882 cm^{-1} (хитання CH_2), 862 cm^{-1} (розтягнення С-С) [154]. Як видно з рис. 4.21, FTIR-спектри відпалених плівок з точністю методу не показують присутності хімічних зв'язків води і ЕГ незалежно від температури і часу відпалу, що вказує на повне розкладання і випаровування органічних залишків під час стадії відпалу.

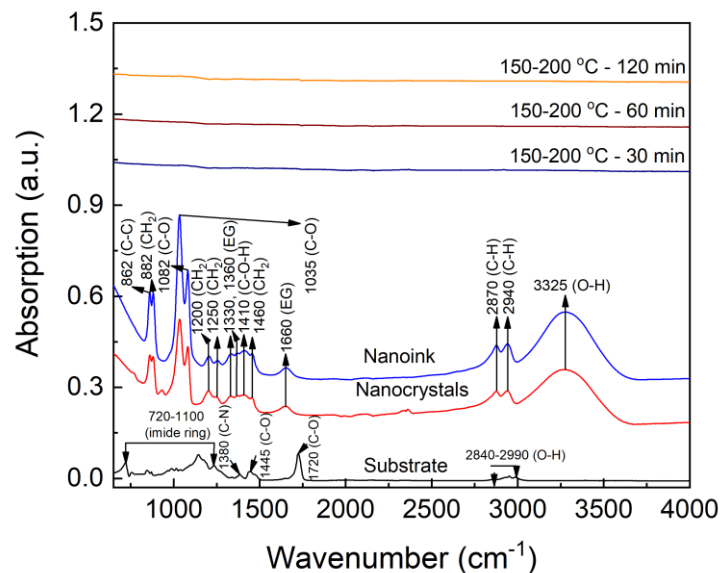


Рисунок 4.22 - ІК-Фур'є-спектри поліімідної підкладки, НЧ після синтезу та чорнила, плівок, відпалених при $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30, 60, 120 хв

ВИСНОВКИ

1. Вдосконалено експериментальну установку та створено методики синтезу НЧ Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe. Шляхом диспергування цих частинок у екологічно безпечних розчинниках - суміші вода-спирт-гліколь-ПВП (іноді з ацетоном) з низькими температурами випаровування ($T < 120$ °C) сформовані чорнила з контрольованими характеристиками та створено принтер для друку плівок цими чорнилами, для чого розроблена нова друкуюча головка принтера. Показано, що контроль концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що використовуються для наступного одержання тонких металічних та напівпровідникових шарів.

2. Методами сканувальної, просвічувальної електронної та атомно-силової мікроскопії, дифрактометрії, раманівською і ІЧ Фур'є спектроскопії вивчена залежність фазового і хімічного складу, якості текстури, розмірів областей когерентного розсіювання, рівня мікродеформацій, густини дислокацій, сталих кристалічної ґратки, НЧ Ag, Cu, ZnO, CZTS, CZTSe від часу їх синтезу та складу прекурсорів. Виявлені умови при яких частинки досліджених матеріалів стають однофазними, при цьому НЧ Ag, Cu мали кубічну, ZnO – гексагональну, а CZTS, CZTSe – тетрагональну ґратку.

3. Проведено порівняння особливостей росту НЧ сполук ZnO, CZTS, CZTSe, Ag, Cu. Вивчено механізми їх ядроутворення та росту. В результаті оптимізовано умови синтезу нанокристалів з заданими фізико-хімічними характеристиками. Встановлено, наприклад, що час дозрівання Освальда для нанокристалів ZnO триває 120 хв., а оптимальна температура синтезу, при якій атоми цинку вбудовуються в кристалічну ґратку сполуки CZTSe, становить 280 °C при синтезі 120 хвилин, при цьому оптимальним складом для синтезу є мольне відношення використаних прекурсорів складових матеріалу 2: 1,5: 1: 4. Показано, що НЧ ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при $t_{pocm} = 120$ хв. в той час як частинки CZTS, CZTSe при $t_{pocm} = 60$ хв.

4. Досліджені НЧ ZnO синтезовані поліольно-колоїдним методом та плівки нанесені розпиленням чорнил на основі суспензії цих частинок на гнучких поліамідних підкладках. Плівки були відпалені у атмосфері при температурах (200-400) °C протягом 10 та 60 хв для видалення органічних домішок, що містилися у розчинниках. Утворені плівки ZnO характеризувалися однофазністю та містили нанокристали ($d = (12,0-17,3) \pm 3$ нм у залежності від часу синтезу $t_{\text{посм.}} = (30-180)$ хв) розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшувався при збільшенні температури та часу відпалу, що підтверджено результатами досліджень. Структурні та субструктурні характеристики НЧ та плівок покращувалися при збільшенні температури $T_{\text{відп.}}$ та часу $t_{\text{відп.}}$ відпалу. Утворені плівки характеризувалися надлишком кисню у своєму складі та рівномірним розподілом хімічних елементів за поверхнею. Вони були суцільними, мали добру адгезію до поверхні підкладки та товщину $(2,0 \pm 0,4)$ мкм. Матеріал частинок та плівок характеризувався високим коефіцієнтом пропускання світла ($T = (60 - 80) \%$) та мав $33 E_g = (3,3 \pm 0,1)$ еВ.

5. З використанням наночорнил, на основі суспензії НЧ CZTS ($d = 4-7$ нм) одержані плівки чотирикомпонентної сполуки товщиною 520 нм на гнучких поліамідних підкладках. Досліджено вплив низькотемпературного відпалу ($T_a = (150-200) ^\circ\text{C}$) і часу відпалу ($t_a = (30-120)$ хв) на фазовий склад, величину сталих ґратки ($a, c, c/2a$), об'єм елементарної комірки (V_{unit}) та розміри ОКР (L) матеріалу. Фазовий та хімічний аналіз показали, що синтезовані НЧ CZTS та нанесені плівки мають тетрагональну кристалічну структуру з дефіцитом цинку та невеликими включеннями вторинних фаз Cu_xS , $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. Збільшення часу відпалу плівок t_a привело до зменшення вмісту вторинних фаз в шарах, збільшення розмірів їх кристалітів з 5,1 до 7,6 нм, покращення кристалічної структури та стехіометрії плівок, одночасно товщина шарів зменшувалася до 360 нм. FTIR-спектри відпалених плівок з точністю методу не показують присутності хімічних зв'язків води і ЕГ незалежно від температури і часу відпалу, що вказує на повне розкладання і випаровування органічних залишків під час післяростового відпалу.

Таким чином показано, що досліджені шари мають характеристики, що роблять їх придатними для використання у гнучких СЕ третього покоління.

6. При різних фізико-технологічних умовах методом друку одержані плівки ZnO, CZTS, CZTSe, Ag, Cu. Досліджені морфологія поверхні, структурні (якість текстури, періоди ґратки, об'єм елементарної комірки), субструктурні (розмір областей когерентного розсіювання, рівень мікрODEформацій, густина дислокацій на межах зерен, в їх об'ємі та повна) та деякі оптичні (коефіцієнт поглинання, ширина ЗЗ) характеристики і хімічний склад надрукованих плівок. Визначені оптимальні фізико-технологічні умови створення наноструктурованих плівок досліджених матеріалів. Показано, що структурні та субструктурні характеристики плівок покращувалися при збільшенні температури $T_{відн.}$ та часу $t_{відн.}$ відпалу.

7. З використанням наночорнил на основі срібла та міді методом 3D друку на фотопапері створені прототипи струмопровідних доріжок електронних схем, в з використанням напівпровідникових матеріалів активні шари електронних приладів. 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. Також методом розпилення чорнил на основі НЧ на склі з підшаром Mo були одержані багатошарові структури, з конструкцією CZTS (CZTSe)/CdS/ZnO, які фактично є прототипами СЕ третього покоління. Кожен шар наносився після висихання попереднього. Таким чином, було доведено, що розроблений підхід придатний для створення багатошарових приладових структур.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2005. – V. 98. – P. 041301 (120pp).
2. 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.
3. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review / Bhati V., Hojamberdiev M., Kumar M. // *Energy Reports.* – 2019.
4. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review / Vittal R., Ho K. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* –2017. – V. 70. – P. 920-935.
5. Effect of ZnO Double Layer as Anti-Reflection Coating Layer in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells / Chanta E., Wongratanaphisan D., Gardchareon A., Phadungdhithada S., Ruankham P. et. al. // *Energy Procedia.* –2015. – V. 79. – P. 879-884.
6. Thickness dependent H₂S sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis / P.S. Shewale, G.L. Agawane, S.W. Shin [et al.] // *Sens. Actuators B.* – 2013. – V. 177. – P. 695-702.
7. 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.
8. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor / S.D. Shinde, G.E. Patil, D.D. Kajale [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 528. – P. 109-114.
9. 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.
10. 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.

11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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).
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.

20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Evolution of local structures in polycrystalline $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($0 < x < 0.15$) 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.
25. 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.
26. Chen S. Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$, 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.
27. Kentaro I. *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells* / Kentaro Ito (ed.). – John Wiley & Sons, 2015 – 440 p.
28. S. Botti Band structures of Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ from many-body methods / Silvana Botti, David Kammerlander [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – P. 241915.

29. 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.
30. Cu₂ZnSnS₄ as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 79, № 11. – P. 115126 (8pp).
31. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of Cu₂ZnSnSe₄ kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // *Phys. Status Solidi C.* – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.
32. Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film Cu₂ZnSnS₄ solar cell absorbers / M. Bar, B.A. Schubert, B. Marsen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 112103(3pp).
33. Theoretical investigation on thermoelectric properties of Cu-based chalcopyrite compounds / Biao Wang, Hongjun Xiang [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 95. – P. 035201.
34. 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
35. ZnSe etching of Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄: 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.
36. 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).
37. Cu₂ZnSnS₄ 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).

38. 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.
39. 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
40. 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.
41. 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.
42. 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
43. 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.
44. 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
45. 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.
46. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / Kallum M. Koczkur, Stefanos Mourdikoudis [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44.
47. 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.

48. 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.
49. Polte J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective / Jörg Polte // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17, № 36.
50. 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.
51. Near surface nucleation and particle mediated growth of colloidal Au nanocrystals / Yingwen Cheng, Jinhui Tao [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10, № 25.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. 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.
56. 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.
57. 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.

58. Perednis D. Thin film deposition using spray pyrolysis / Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler // *Journal of Electroceramics*. – 14. – 2005. – V. 2, № 3. – P. 103–111
59. 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.
60. Nagaoka A. Growth of CZTS Single Crystals / Akira Nagaoka, Kenji Yoshino // *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. – 2015.
61. 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.
62. Shannon C.R. Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals / C.R. Shannon, B.A. Parkinson, A.L. Prieto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12054-12055.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural optoelectrical 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.
67. 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.

68. 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.
69. 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.
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 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / 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 $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Se}_{1+x+2y}$ / A. Shavel, J. Arbiol, A. Cabot // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 13. – P. 4514-4515.
74. Shi L. Thickness tunable $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanosheets / L. Shi, Q. Li // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13, № 21. – P. 6507-6510.
75. Kush P. Photoelectrical properties of surfactant-free kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ hydrophilic nanocrystal ink and the stability in polar solvents / P. Kush, S. Deka // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – V. 16. – P. 2600(14pp).
76. 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.
77. Kush P. Anisotropic kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ colloidal nanoparticles: photoelectrical and photocatalytic properties / P. Kush, S. Deka // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 162. – P. 608-616.

78. Wei K. Synthesis and characterization of nanostructured stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ for thermoelectric applications / K. Wei, G.S. Nolas // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7, № 18. – P. 9752-9757.
79. Shi L. Thickness tunable $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanosheets / L. Shi, Q. Li // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, № 21. – P. 6507-6510.
80. Synthesis and Characterization of Colloidal CZTS Nanocrystals by a Hot-Injection Method / A. Méndez-López, A. Morales-Acevedo [et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2016.
81. Kamyshny A. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics / Alexander Kamyshny, Shlomo Magdassi // Chemical Society Reviews. – 2019. – V. 48, № 6.
82. 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.
83. 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.
84. A review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics / Justin M. Hoey, Artur Lutfurakhmanov [et al.] // Journal of Nanotechnology. – 2012.
85. He P. Controlling Coffee Ring Formation during Drying of Inkjet Printed 2D Inks / Pei He, Brian Derby // Advanced Materials Interfaces. – 2017. – V. 4, № 22.
86. 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.
87. 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.

88. 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.
89. 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).
90. 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).
91. 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.
92. Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2009. – V. 93, № 8. – P. 1230-1237.
93. Effect of starting-solution pH on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // *phys. status solidi a*. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1525-1530.
94. 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.
95. 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.
96. 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.

97. 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.
98. 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.
99. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / S. Schorr, H.-J. Hoebler, M. Tovar // *Eur. J. Mineral.* – 2007. – V. 19. – P. 65-73.
100. 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.
101. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO / X.D. Li, T.P. Chen, P. Liu [et al.] // *Opt. Express*. – 2013. – V. 21, № 12. – P. 14131-14138.
102. Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers / A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519, № 8. – P. 2488-2492.
103. 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.
104. Effect of deposition temperature on the properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films / S.A. Khalate, R.S. Kate, J.H. Kim [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2017. – V. 103. – P. 335-342.
105. Ramirez E.A. Cu₂ZnSnS₄ films grown in one-step process by spray pyrolysis with improved properties / E.A. Ramirez, A. Ramirez, G. Gordillo // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2017. – V. 67. – P. 110-117.

106. 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.
107. Aldakov D. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis properties and applications / D. Aldakov, A. Lefrancois, P. Reiss // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – P. 3756-3776.
108. Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ / M.-L. Liu, I.-W. Chen, F.-Q. Huang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, № 37. – P. 3808-3812.
109. Hot-injection synthesis of Cu-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals to reach thermoelectric zT of 0.70 at 450 °C / D. Chen, Y. Zhao, Y. Chen [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7, № 44. – P. 24403-24408.
110. Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process / H.L. Ma, Z.W. Liu, D.C. Zeng [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 283. – P. 1006-1011.
111. Mani G.K. Impact of annealing duration on spray pyrolysis deposited nanostructured zinc oxide thin films / G.K. Mani, J.B.B. Rayappan // *Superlattices Microstruct.* – 2014. – V. 67. – P. 82-87.
112. Mote V.D. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles / V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole // *J. of Theor. and Appl. Phys.* – 2012. – V. 6. – P. 6(8pp).
113. Mariappan R. Influence of molar concentration on the physical properties of nebulizer-sprayed ZnO thin films for ammonia gas sensor / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – V. 16, № 5. – P. 1328-1335.
114. Nehru L.C. Studied on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by the spray pyrolysis method / L.C. Nehru, M. Umadevi, C. Sanjeeviraja // *Int. J. Mater. Eng. Technol.* – 2012. – V. 2, № 1. – P. 12-17.
115. Solar cell efficiency tables (version 50) / M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* – 2017. – V. 25, № 7. – P. 668-676.

116. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2011. – V. 95. – P. 1421-1436.
117. Beyond 11 % efficiency: characteristics of state-of-the-art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells / T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – V. 3, № 1. – P. 34-38.
118. Fabrication of 7.2 % efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals / Q. Guo, G.M. Ford, W.-C. Yang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 49. – P. 17384-17386.
119. $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ nanocrystals: synthesis and thermoelectric properties / M. Ibanez, R. Zamani, A. LaLonde [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, № 9. – P. 4060-4063.
120. $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ nanoparticles: synthesis and thermoelectric properties / W. Li, M. Ibanez, R.R. Zamani [et al.] // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15, № 44. – P. 8966-8971.
121. A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$ (Q = S, Se) / M.-L. Liu, F.-Q. Huang, L.-D. Chen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, № 20. – P. 202103(3pp).
122. 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.
123. Крèгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крèгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
124. 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.
125. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.

126. 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.
127. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. – Київ: Вища школа, 1983. – 264 с.
128. 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.
129. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.
130. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 / А.Н. Георгобиани. – М.:Наука, 1986. – 320 с.
131. 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.
132. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.
133. 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.
134. S. Magdassi, A. Kamyshny “Nanomaterials for 2D and 3D Printing”, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
135. Yan Long Tai, Ying Xia Wang, Zhen Guo Yang, Zhi Qiang Chai Green approach to prepare silver nanoink with potentially high conductivity for printed electronics / John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
136. 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.

137. 900190 Sigma-Aldrich Silver nanoparticle inkjet ink
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900190>.
138. Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films obtained by pulsed spray pyrolysis / O.A. Dobrozhan, V.B Loboda, Ya.V. Znamenshchikov, A.S. Opanasyuk, H. Cheong // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2017. – V. 9. – P. 01028(7pp).
139. Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1+x}\text{SnSe}_{4-y}$ nanoparticles / M. Ibanez, T. Berestok, O. Dobrozhan, A. [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – V. 18, № 226.
140. Dobrozhan O.A. Morphology, chemical composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 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.
141. 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.
142. 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).
143. Patil P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P.S. Patil // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – V. 59. – P. 185-198.
144. 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.
145. 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.

146. 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.
147. Structural and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin film absorbers from ZnS and Cu₃SnS₄ 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.
148. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film Cu₂ZnSnS₄ photocathodes / S.C. Riha, S.J. Fredrick, J.B. Sambur [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2010. – V. 3. – P. 58-66.
149. Baldan A. Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the γ' -precipitates in nickel-base superalloys Part II: Nickel-base superalloys / A. Baldan // Journal of Materials Science. – 2002. – V. 37, № 12. – P. 2379–2405.
150. Kabalnov A. Ostwald ripening and related phenomena / A. Kabalnov // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2001. – V. 22, № 1. – P. 1-12.
151. Shanak H. X-ray diffraction investigations of α -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.
152. 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.
153. 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.
154. 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
155. Phase-selective synthesis and formation mechanism of CZTS nanocrystals / B. Zhou, D. Xia, Y. Wang [et al.] // RSC Adv. – 2015.

156. Ternary and Multinary Compounds: Proceedings of the 11th International Conference, University of Salford, 8-12 September, 1997 (345 page).
157. 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.
158. 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).
159. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2014. – V. 4, № 7. – P. 1301465(5pp).
160. Fernandes P.A. Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517, № 7. – P. 2519-2523.
161. Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar [et al.] // Sol. Energy. – 2012. – V. 85, № 2. – P. 249-255.
162. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontane [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104, № 2. – P. 021901(5pp).
163. Kodigala S.B. Thin film solar cells from earth abundant materials: growth and characterization of $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$ thin films and their solar cells / S.B. Kodigala. – London: Newnes, 2013. – 190 p.
164. S.-H. Hsiao, Y.-T. Chou. Synthesis and electrochromic properties of aromatic polyimides bearing pendent triphenylamine units / S.-H. Hsiao, Y.-T. Chou // Polymer. – 2014. – 55. – P. 2411-2421.
165. M. Himmrich, H. Haeuseler. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds / M. Himmrich, H. Haeuseler // Spectrochim. Acta. – 47. – 1991 – P. 933-942.