

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ КРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**Гнучка електроніка: перспективи використання та проблематика
реалізації**

Студент гр. ЕІ-81к

А.С. Ганжа

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2022

РЕФЕРАТ

Гнучка електроніка має перспективу широкого використання в таких галузях науки і техніки, як: газова сенсорика, матеріал для оптичних покриттів, фотокаталіз, тощо.

Значення такої перспективи її застосування пояснюється тим, що саме поняття «гнучка електроніка» визначає їх перспективу, а саме: компактність, малогабаритність, легкість, тощо. Крім того, на даний час такі елементи є важливими з точки зору їх використання в якості компактних фотоелектричних перетворювачів для військового використання .

Метою даного дослідження було встановлення фізичних закономірностей синтезу наночастинок різних елементів та сполук як перспективних матеріалів для гнучкої електроніки.

Об'єктом дослідження були наночастинки благородних металів та чотирикомпонентних сполук, отримані при різних технологічних умовах.

Предметом дослідження є структурні, оптичні властивості наночастинок.

Ключові слова: гнучка електроніка, плівки, наночастинка, золото, срібло, CZTS.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ В ЯКОСТІ НАНОЧОРНИЛ.....	4
1.1. Фізичні властивості наночорнил із срібла.....	4
1.2. Фізичні властивості наночорнил із золота.....	5
1.3. Фізичні властивості наночорнил із платини.....	6
1.4. Фізичні властивості наночорнил CZTS.....	7
РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗ НАНОЧОРНИЛ НА ОСНОВІ СРІБЛА, ЗОЛОТА, ПЛАТИНИ ТА CZTS.....	8
2.1. Хімічний метод синтезу наночорнил на основі срібла.....	8
2.2. Хімічний метод синтезу наночорнил на основі золота	12
2.3. Хімічний метод синтезу наночорнил на основі платини	16
2.4. Синтез наночорнил CZTS колоїдним методом.....	20
РОЗДІЛ 3 ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАНОЧОРНИЛ.....	24
3.1. Розробка мультівібраторного пристрою.....	24
3.1.1. Створення струмопровідних контактів сонячних елементів.....	29
3.2. Провідні контакти на основі наночорнил із золота.....	31
3.3. Виготовлення газових датчиків на основі наночорнил із платини.....	33
3.4. Створення тонкоплівкового сонячного елемента.....	36
ВИСНОВКИ.....	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	42

ВСТУП

У наш час технології розвиваються дуже швидко, і технологію гнучкої електроніки можна назвати передовою в сфері створення електроніки. Перехід від традиційного способу створення предметів побуту та промисловості, шляхом складання їх з окремих частин до адитивного виробництва, в якому об'єкт формується в одному робочому циклі за рахунок пошарового нанесення матеріалів (металів, пластмас, скла, тощо) за допомогою 3Д принтеру.

Передові університети, інститути та компанії світу (наприклад, Массачусетський технологічний інститут, Гарвардський університет, компанії Voxel8, Autodesk та ін.) активно використовують 3Д технології для друку елементів електроніки, оптоелектроніки та біооб'єктів;

Технологія 3Д друку чорнилами з металевими наночастинками (Ag, Cu, Sn) дозволяє створювати розводку електричних схем, а чорнила на основі напівпровідникових матеріалів чутливі елементи приладів;

Отже, метою роботи є аналіз інформації про створення елементів гнучкої електроніки та загальну проблематику їх застосування та перспективного використання.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ТЕХНОДОГІЇ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ В ЯКОСТІ НАНОЧОРНИЛ

1.1. Фізичні властивості наночорнил із срібла

Наночорнила зі срібла мають особливе положення серед інших наночорнил. Ця популярність обумовлена широкою областю використання цих наночорнил. По своїй суті, срібло неймовірний і дуже доступний матеріал на нашій планеті, в порівнянні з платиною та золотом. Наночорнила зі срібла дуже цікавлять, в плані створення різних технологій. З самого початку ери нанотехнологій зі срібла було у пріоритеті, воно є хорошими при використанні на практиці, і тому різні дослідники зосередилися на вивченні властивостей на нанорозмірному рівні, що призвело до перспективних відкриттів у багатьох галузях науки і техніки. Властивості, які роблять срібло підходящим, його широке поширення в природі, міцність, корозійностійкість та нечутливість до вологості та окиснення. Також є такі властивості: резонансність, пластичність, в'зкість, володіє високою тепло-і електропровідністю з будь-якою речовиною або матеріалом.

Металеві наночастки (NPs) виступають в якості ключового елемента в наночорнилах. Наночастки срібла (Ag NPs) синтезовані за допомогою різних методів, і кожен з них має свої переваги і недоліки. Срібло володіє багатьма унікальними властивостями в нанометровому діапазоні, і високою електричною провідністю, що дає широкі можливості у використанні в друкованій електроніці [1].

1.2. Фізичні властивості наночорнил із золота

З мініатюризацією мікроелектронних пристроїв літографічна технологія зіткнулася з ще більшою проблемою. Традиційні технології, наприклад, гальванічні і травильні процеси, що супроводжуються технологією літографії, які широко застосовуються в промисловості друкованих плат для виготовлення схем і шаблонів, не тільки вимагають багато часу, але і виробляють велику кількість забруднень. Використання сучасних струменевих принтерів і металевих наночастинок в якості чорнила для отримання електропровідних матеріалів є однією з найбільш вигідною технологією завдяки своїй простоті і економії часу.

Основною проблемою при використанні струменевих процесів для прямого запису і металізації є відсутність відповідних чорнил, які забезпечуватимуть зображення з високою роздільною здатністю і хорошу провідність візерунків. Wu et al. зробив піонерське дослідження цього аспекту, використовуючи технологію друку органічним чорнилом, що містить золотий колоїд, стабілізований низькими гомологами тіолів ($C = 4$). Після відпалу отриманого візерунка при високій температурі було отримано металевий золотий мікрошаблон з високою електропровідністю, що свідчить про можливість використання даної технології. Проте підготовка і процедура друку тиол-стабілізованих наночастинок золота в органічному розчиннику не є екологічно чистою, що обмежує застосування цієї технології у великих масштабах. З іншого боку, екологічно чисті водні золоті колоїди взагалі не могли уникнути агрегації в концентрації, що перевищує значення 0,1 %, навіть з стабілізаторами. Тому висока концентрація золотого колоїдного водного розчину з високою стабільністю проти агрегації має велике значення в даній технології. У статті [2P] показаний метод синтезу наночорнил золота, які захищені двома перекритими адсорбованими шарами і мають низьку

в'язкість, тому їх можна використовувати в комерційних принтерах. Крім того, в експерименті показано те, що відпал мікрошаблонів при 500°C призводить до повного видалення органічних сполук, а провідність спеченого металевих мікрошаблонів аналогічна до провідності масивного золота. Цей підхід простим і універсальним методом для регулювання товщини, щільності і провідності шаблонів після спікання. Тому, синтез наночастинок золота цим методом є найбільш оптимальним, для виготовлення мікрошаблонів методом струменевого друку [2].

1.3. Фізичні властивості наночорнил із платини

Частки колоїдних благородних металів останнім часом привертати значну увагу в багатьох областях завдяки їх новим фізичним і хімічним властивостям. Як правило, наночастки забезпечують високоактивні центри, які не знаходяться в термодинамічно стабільному стані через їх високі поверхневі енергії. Розчинні органічні полімери широко використовуються для синтезу металевих наночастинок через їх доступність і поліпшені стабілізаційні властивості. Полівінілпіролідон (PVP) є найбільш вивченим полімером, який може не тільки контролювати розмір частинок, але й диктувати форму. Молекули PVP сильно взаємодіють через карбонільну групу з поверхнею Pt для підвищення їх стабілізації. У типовому механізмі утворення захищених металевих наночастинок PVP, передбачають три етапи: (I) координація PVP і іонів металів, (II) PVP-стимульована нуклеація, яка виробляє менші частки, і (III) стабілізація утворених частинок за допомогою фізичних і хімічних зв'язків з PVP, шляхом стеричного екранування, а також мінімізація поверхневих енергій частинок, які гальмують контакт між частинками, і таким чином відбувається агломерація [3].

1.4. Фізичні властивості наночорнил CZTS

Сонячна енергія чисте з екологічної точки зору та не вичерпне джерело для добування електроенергії. Серед різних методів використання сонячної енергії сонячна батарея є найбільш доцільним і ефективним застосуванням, оскільки вона може безпосередньо перетворювати сонячну енергію в електрику.

$\text{Cu}_2\text{ZnSn (S,Se)}_4$ (CZTSSe) є перспективним кандидатом для створення поглинаючих плівок на сонячних елементах, через його власний зазор (1 –1,5 eV) і високий коефіцієнт поглинання (більше $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Більше того, його складові є недорогими, землеродними і нетоксичними, що може дозволити собі масові комерційні застосування за низькою ціною, порівняно з більш складними матеріалами, такими як $\text{Cu}_2\text{InGaSe}_4$ (CIGS).

Були синтезовані наночорнила CZTSSe з доброякісними розчинниками. В доброякісному розчині використовується вода і органічні розчинники з низькою молекулярною масою і низькою токсичністю (етанол, тіогліколева кислота, тіогліколят амонію т.д.), а також їх суміш, як дисперсійний носій. Як відомо, вода є найзеленішим і найдешевшим розчинником. Таким чином, чорнила CZTSSe на водній основі можуть бути оптимальними, тому що є екологічно чистими і недорогим способом синтезу високоякісних плівок CZTSSe [4].

РОЗДІЛ 2

СИНТЕЗ НАНОЧОРНИЛ НА ОСНОВІ СРІБЛА, ЗОЛОТА, ПЛАТИНИ ТА CZTS

2.1. Хімічний метод синтезу наночорнил на основі срібла

Розглянемо методи синтезу провідних наночорнил срібла Ag NPs. Багато методів було зареєстровано, фізичний, хімічний та електрохімічний. Кожен метод має свої переваги і недоліки, перш за все, з точки зору вартості і розміру частинок. Серед методів, економічно обгрунтованих, хімічний є кращим. Хімічні методи забезпечують простий спосіб синтезу Ag NPs в розчині.

Метод хімічного синтезу є найбільш поширеним і найбільш вивченим методом будь-яких металевих наночастинок, за останні кілька десятиліть. Цей метод являє собою підходом «знизу-вверх», при якому наночастки формуються з прекурсорів. Поставки прекурсорів іонів і молекул, які створені вгорі в наночастинках під впливом розчинника. Це дуже економічний метод синтезу металевих наночастинок. Наночастки, синтезовані цим методом, мають гарну стабільністю і безліч застосувань [5].

Метод хімічного збіднення є одним з поширених методів які використовуюється для отримання Ag NPs. Цей процес вимагає збіднювач для збіднення наночастинок срібла. Типовий процес синтезу срібних наночорнил: частки срібла сповільнені у в'язкому розчині, який отримали збідненням нітрату срібла в присутності поліакрилової кислоти (РАА) шляхом стабілізації їх в діетаноламіні та перемішуванням протягом 22 годин, внаслідок цього синтезуються Ag NPs з середнім діаметром 5 нм . Частки срібла були в стані зрошування протягом 1.5 годин під температурою 65°C, що призводить до утворення нагромаджених (злипнутих) частинок срібла з

середнім розміром 400 ± 120 нм, як показано на рис.2.1 (а). Після утворення частинок срібла до них додали етанол для видалення домішок за допомогою центрифугування, з швидкістю 9000 об / хв. Отриманні частки срібла були повторно дисперговані в дистильованій воді, щоб видалити зайву поліакрилову кислоту (РАА). Цей же процес тричі повторювали в чистих Ag NPs, які дисперговані у розчині гідроксиетилцелюлозі (НЕС), розчиненої в етанолі і воді, в співвідношенні 1: 1. Суміш гомогенізували при швидкості 2000 об/хв протягом 3 хв і сушили до отримання чорнила. Рис. 1.1. (б) показує вимірянну в'язкість синтезованих чорнил. Сіра область показує діапазон, в якому можна використовувати наночорнила в струменевому друці (inkjet printing) .

Синтезовані чорнила показали хорошу провідність при сушінні та кімнатній температурі протягом 30 хв, з питомим опором $1,99 \cdot 10^{-4}$ Ом/см. Збільшивши температуру відпалу на 110°C , показало зменшення в резистивності синтезованих чорнил. На рис.2.3. (в) показано, що подальше збільшення температури (140°C , 170°C і 200°C) призводить до подальшого зниження питомого опору.

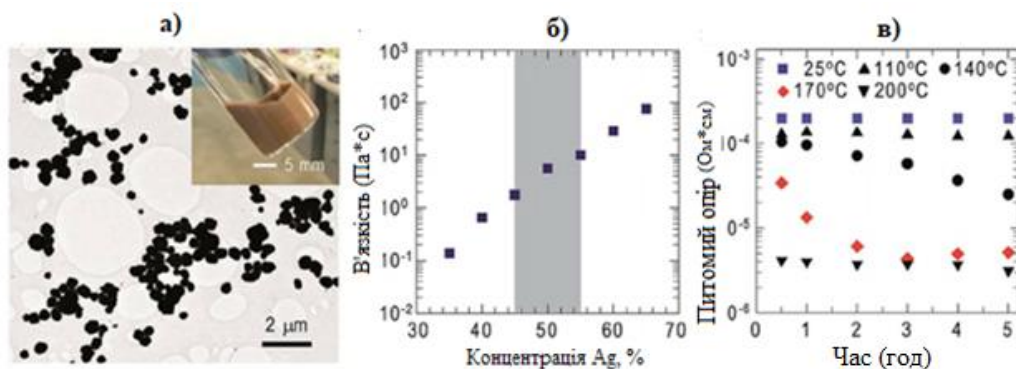


Рис.2.1. а) зображення Ag NPs та фотографія чорнил (вставка); б) в'язкість чорнил (h), сіра область, вказує на діапазон в'язкості чорнила, необхідну для друку; в) питомий опір срібних чорнила, виміряна по часу [6].

Моноетаноламін (МЕА) діє як відновник; РАА діє як стабілізуюча речовина. Спочатку, МЕА, РАА і AgNO_3 послідовно розчиняли в деіонізованій воді при інтенсивному перемішуванні, в кімнатній температурі, протягом 1 години. Реакція вважалася вдалою, коли колір змінювався спочатку на жовтий, а потім на прозорий, як показано на рис.2.2. (а). Потім розчин нагрівають до $65\text{ }^\circ\text{C}$ і перемішують протягом 1 год, при цьому спостерігаються коричневі, помаранчеві і темно-червоні кольори, як показано на рис.2.2. (б) - (г), це означає, що почалося зародження Ag NPs. Рідину для осадження видалили, а частки срібла кілька разів промивали етанолом. Після промивання чисті частки Ag NPs були висушені [6].

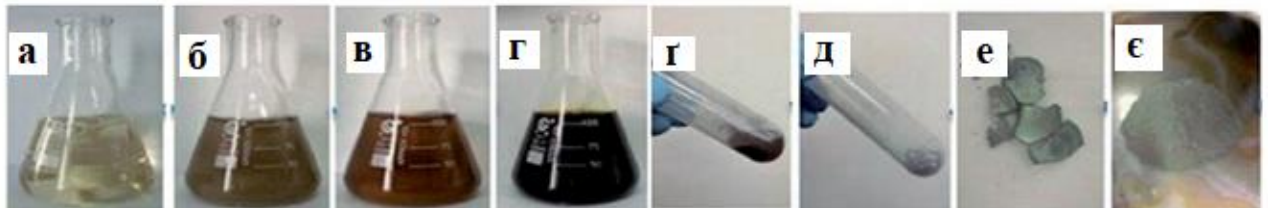


Рис.2.2. Процес синтезу Ag NPs [7]

Таким чином одержали срібні наночорнила, шляхом додаванням Ag NPs в деіонізовану воду і етиленгліколь, під ультразвуку протягом 20 хв. Готова речовина має коричневий в колір з якої вже можна робити провідні шаблони. На рентгенодифракційному аналізі (XRD) видно три основні вершини, які можна спостерігати при $38,2^\circ$, $44,4^\circ$ і $64,5^\circ$, як показано на рис.2.3. (а), з відповідними площинами (111), (200) і (220). Перевага створення РАА-стабілізованих срібних частинок, що їх можна зберігати на кімнатній температурі .

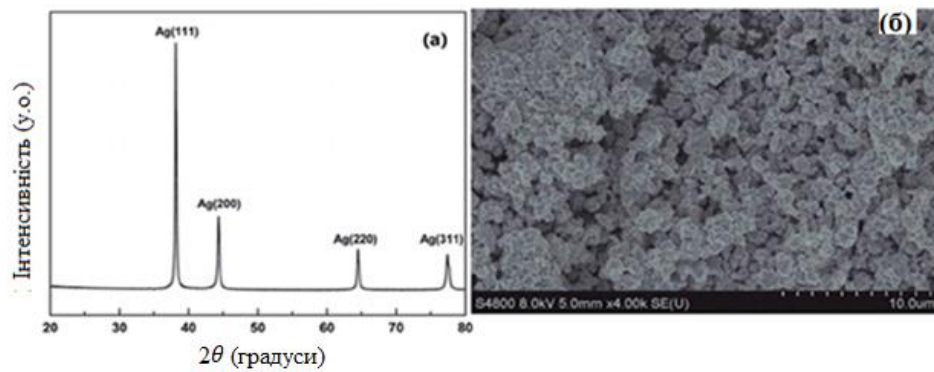


Рис.2.3. (а) XRD графік Ag NPs, (б) з використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), Ag NPs [7].

Розміри частинок срібла знаходяться в діапазоні 20-230 нм, а середній розмір варіюється від 30 до 50 нм, як показано на рис.2.4. (а). Аналіз розміру часток (рис.2.4. (б)) показує вимір в'язкості створених срібних чорнил. На малюнку також показано порівняння поверхневого натягу і в'язкості [7].

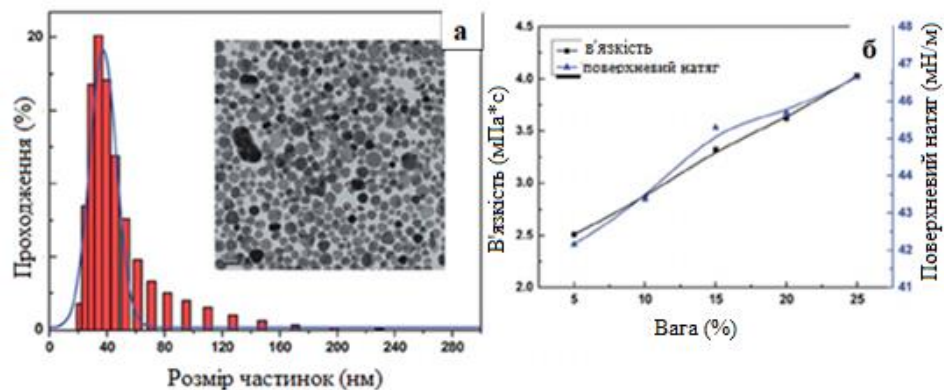


Рис.2.4. а) розподіл частинок за розмірами Ag NPs (PDA) також зображенням із просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ), б) Залежність тагучості і поверхневого натягу і від маси у відсотках [7]

В таблиці 1.1 описані параметри синтезованих чорнил, їхні характеристики.

Таблиця 1.1

Пояснення фізичних параметрів Ag NPs, синтезованих з використанням різних концентрацій срібла[7]

Ag NPs	В'язкість (мПа*с)	Густина (*10 ³ , кг м ³)	Поверхневий натяг γ (мН м ⁻¹)	Z (1/Oh)
5%	2.51	1.056	42.16	9.94
10%	2.86	1.074	43.37	8.93
15%	3.32	1.123	45.29	8.04
20%	3.62	1.158	45.69	7.52
25%	4.03	1.218	46.65	7.00

2.2. Хімічний метод синтезу наночорнил на основі золота

Розглянемо метод синтезу золотих наночорнил (Au NPs) за допомогою **хімічного збіднення**. Типова процедура виглядає наступним чином, водний розчин HAuCl_4 (500 л, 4%) додають до водного розчину полімеру PVP (15 мл) та активно перемішувати. Після перемішування розчину HAuCl_4 -PVP протягом 20 хв, до нього додають свіжоприготований розчин NaBH_4 в об'ємі (2×0,5 мл, 50 мм). Реакція тривала протягом 6 годин при рівномірному швидкому перемішуванні. Отриманий розчин Au NPs/PVP був три дні діалізований для видалення залишкових слідів полімерного ліганда і солі. Вищезгадану дисперсію розчину Au NPs/PVP концентрували до твердої речовини за допомогою вакуумно-морозильної сушарки. Після цього отриману тверду речовину Au NPs/PVP (1 мл, 50 %) розчинили у воді при

кімнатній температурі та додали до нього розчин сополімеру акрилового смолу (AR) (1 мл, 4 %) і безводного етанолу (0,5 мл). Потім суміш диспергировали при ультразвуковому опроміненні при 20 ° C протягом 5 хв. Таким чином, було підготовлене стабільне чорнило Au NPs/PVP /AR (чорнило Au NPs).

Як згадувалося вище, в рамках цієї процедури був прийнятий двоетапний підхід. По-перше, був приготований колоїд золота і захисний PVP, промитий і відділений від надлишку полімеру та інших домішок в розчині. Потім додали другий захисний полімер AR. Відзначимо, що підготовлені Au NPs мають однакові розміри і добре диспергується у водному розчиннику, як показано на рис.2.5. (а), де зображення ПЕМ наночастинок золота і вставка показує зображення з високою роздільною здатністю. Середній діаметр Au NPs склав 2 нм зі стандартним відхиленням 0,59 як показано на рис. 2.5. (б). Оптичні властивості зразків вимірювалися ультрафіолетовим спектрометром (UV-vis, Hitachi, U-2800). Ультрафіолетові спектри які поглинаються цими водними розчинами, а саме свіжим і зістареним розчином (12 місяців) показані на рис.2.5. (в); збіг між двома спектрами вказує на те, що стійкість Au NPs чорнил була відносно хорошою. Пік поглинання поверхневого плазмового резонансу близько 500 нм не спостерігалось, пік навколо цієї довжини хвилі часто реєструвався для частинок розміром більше 5 нм, для Au NPs. На рис.2.5. (г) є схематичним кресленням, що показує процедуру підготовки золотих наночастинок чорнил, яке передбачає наявність структури ядро-оболонка, що складається з двох накладених шарів [8].

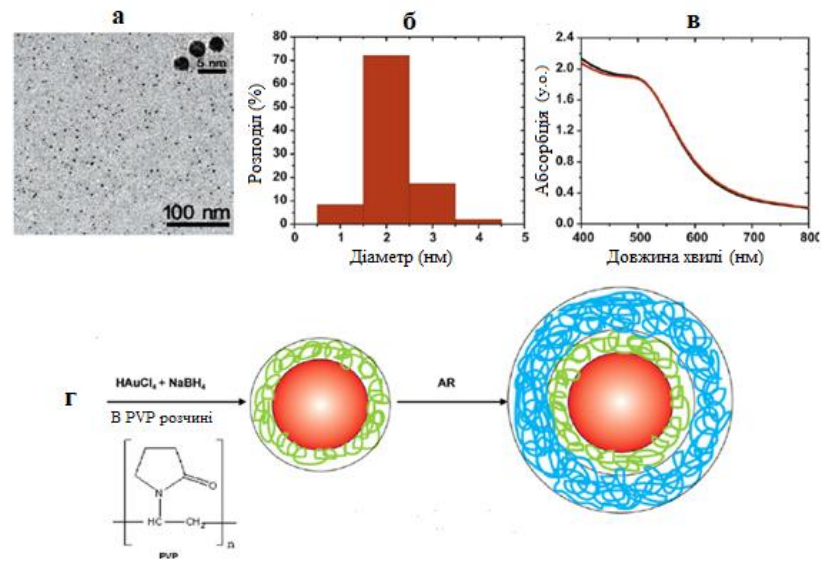


Рис.2.5. Отримання наночастинок золота з двома перекриваючими захисними полімерними шарами. а) зображення ПЕМ наночастинок золота; вкладка показує зображення високого розширення. б) гістограма розміру часток. в) ультрафіолетові спектри що поглинають наночастки золота через 1 день після приготування (чорна лінія) і через 12 місяців після приготування (червона лінія). г) схематичне креслення, що показує процедуру підготовки наночорнил золота [8].

АСМ застосовувалася для вивчення поверхневої структури наночастинок золота. На рис.2.6. показано, що при відсутності AR, захищені частки Au NPs/PVP мали менший діаметр з чіткою межею. Після додавання AR шару на поверхню Au NPs/PVP частки стали більші, та більше не володіли чітким кордоном. Після вимірювання динамічного розсіювання світла (DLS) за допомогою Nano ZS ZEN3600, вдалося підтвердити структуроутворення двох накладених шарів. Частки Au NPs/PVP мали гідродинамічний діаметр близько 4 нм, а після додавання шару AR гідродинамічний діаметр частинок збільшувався приблизно до 10 нм. Значення DLS узгоджуються з даними зображень АСМ. І розподіл за

розмірами частинок Au NPs / PVP був вужчий ніж у Au NPs / PVP/AR чорнил.

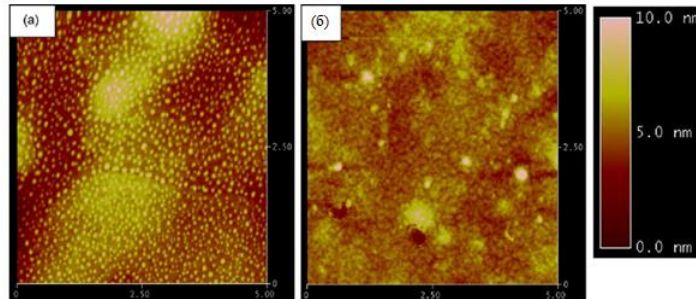


Рис.2.6. Зображення АСМ (5 мкм на 5 мкм) струменевого друкованого шару на кремнієвій пластині. (а) Au NPs /PVP і (б) Au NPs/PVP / AR [8].

Температурна залежність в'язкого чорнила Au NPs була зіставлена з температурною залежністю звичайних фарбувальних чорнил, доступних на ринку, наприклад, чорного чорнила для комерційного Canon принтера, ми спостерігаємо співпадіння (див. рис. 2.7) [8].

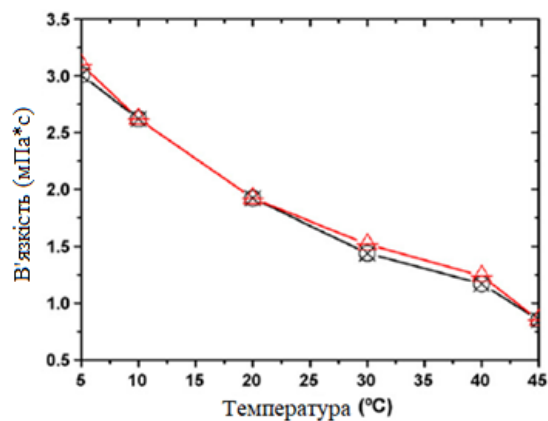


Рис.2.7. Порівняння в'язкості комерційних фарбувальних чорнил і готових нано-чорнил Au NPs з відсотком ваги 20.% при різних температурах: чорна лінія - це в'язкість комерційних фарбувальних чорнил, доступних на

ринку при різних температурах, а червона лінія це в'зкість готових наночорнил Au NPs при різних температурах[8].

2.3. Хімічний метод синтезу наночорнил на основі платини

Для синтезування наночорнил скористаємося методом **хімічного збіднення**. Очищення розчину дуже важливе для успішного синтезу Pt NPs. Розчин PVP (полівінілпіролідон) був очищений за допомогою 10^3 а.о.м. мембран граничної молекулярної маси (MWC0) мембранного діалізатора, що пропускає через себе всі домішки крізь пори. Середній МВт молекул PVP (40^3 а.о.м.) становив набагато більше, ніж у MWC0 використовуваної мембрани (10^3 а.о.м.) і вироблені Pt NPs були сильно скоординовані з PVP. Через часткового негативного ефекту перенесення заряду PVP на іони металу, молекули PVP сформували координований комплекс з іонами Pt^{4+} $[Pt: PVP]^{4+}$, це є перший крок до синтезу наночорнил Pt NPs/PVP. В результаті цього оптичні спектри поглинання розчину H_2PtCl_6 , що містить PVP в EtOH, були зміщені з 260,0 нм до 261,9 нм, як показано на рис.2.8.

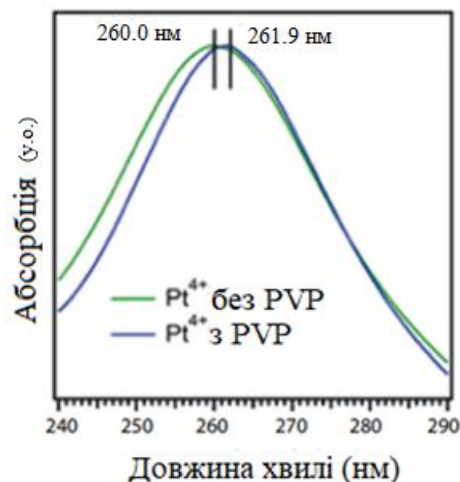


Рис.2.8. Ультрафіолетові оптичні спектри H_2PtCl_6 в EtOH, що містять PVP [9]

В розчині, що показує вершину поглинання при 261,9 нм в ультрафіолетовому оптичні спектрі воно поступово зменшувалось і остаточно зникло. Експозиція експоненціальної ознаки в оптичних спектрах показала формування смуги для виробництва Pt NPs. Хоча ядра Pt почали формуватися лише після 20 хв кипіння і завершилися через 30 хв, агрегації NPs не було навіть після 3 годин кипіння при температурі 90 °С, що свідчило про надійність утворених Pt NPs/PVP показані на (рис. 1.9.) [9].

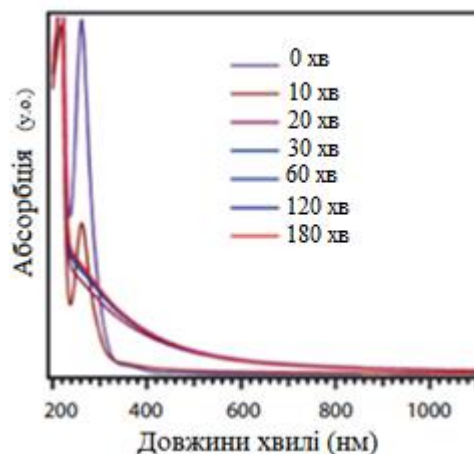


Рис.2.9. Ультрафіолетові оптичні спектри зразка Pt PVP який отриманий збідненням EtOH. Через 30 хвилин кипіння, всі іони металу прекурсора Pt були сформовані до Pt NPs. Навіть після 180 хв кипіння не було зміни спектрів або кольору розчину [9].

ПЕМ (рис.2.10.) показує, що більшість NPs складаються з сферичних частинок, а ті з монокристалічних. Діаметр більше ніж 300 Pt NPs був визначений випадково і середній діаметр знайдений він буде 3.1 ± 1.0 нм.

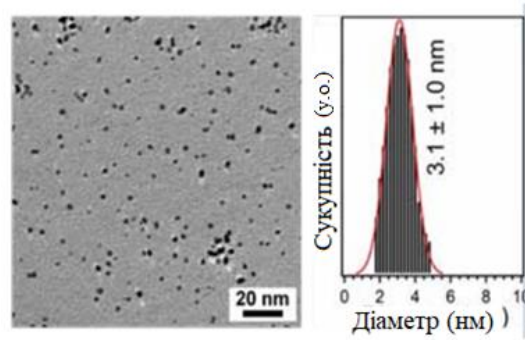


Рис.2.10. Репрезентативне зображення Pt NPs/PVP [10]

Метод рентгенодифракційного аналізу (XRD) широко використовується в дослідженнях наночастинок в якості основного інструменту для отримання деяких критичних характеристик, таких як кристалічна структура, розмір кристаліта, деформація і чистота зразка. Серед інших методів найпростіший і найбільш широко використовуваний метод оцінки середнього розміру кристаліта - від повної ширини при половинному максимумі (FWHM) дифракційної вершини використовуючи формулу Дебая - Шеррера, показано на рис.2.11.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} - \text{формула Дебая - Шеррера}; \quad (1)$$

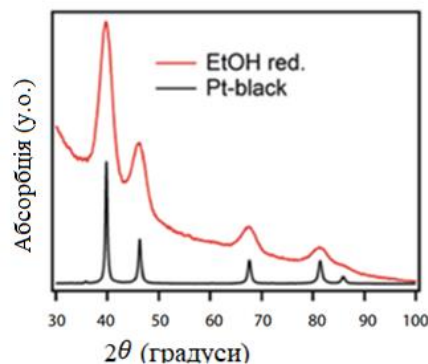


Рис.2.11. Рентгенівська дифракція наночастинок Pt PVP [10]

Шляхом однокрокового синтезу досить складно синтезувати Pt NPs/ PVP, які більше 3,3 нм. Для отримання великих NPs, монодисперсні одноступінчасті синтезоване Pt/PVP використовувалися в якості зерен для ступінчастого зростання щоб отримати наночастки розміром більше 3,1 нм. Для другого етапу синтезу Pt NPs/ PVP потрібно 100 мл 90% - ного розчину етанолу, що містить частки зерен (одноступінчасті Pt NPs/ PVP 3,1 Нм) і H_2 $PtCl_6$, та кип'ятити протягом 3 год на повітрі. Третій і четвертий етап зростання Pt NPs/ PVP проводився аналогічним чином, де частки які зросли в другому етапі використовувалися у якості зерен для зростання третьому етапі, а частки які зросли у третьому етапі аналогічно використовувались для четвертого етапу зростання. Зі збільшенням етапів зростає діаметр Pt NPs/PVP, де частки зерен служили ядрами для більших частинок. Середні діаметри Pt PVP після вимірів ПЕМ 3.1±1.0, 3.9±1.1, 4.9±1.4 і 5,7±1,6 нм. Отримані результати видно на рис.2.12.

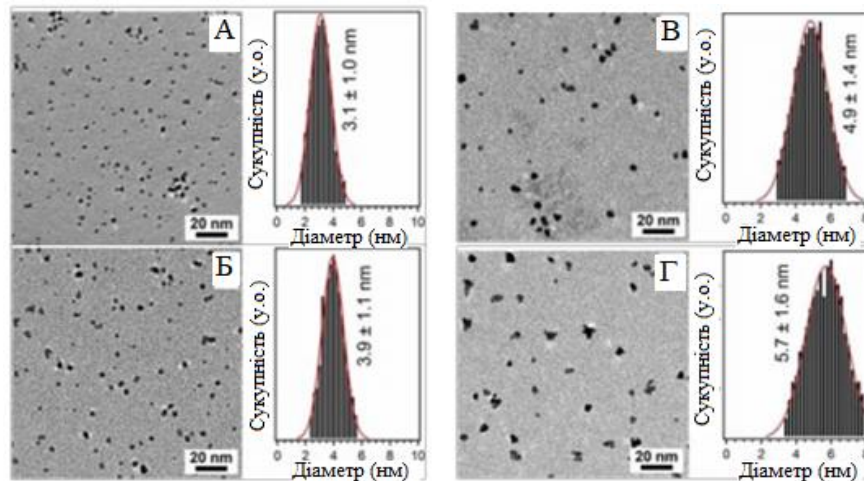


Рис.2.12. А) репрезентативне зображення ПЕМ для першого етапу Pt-NPs. (Б) репрезентативне зображення ПЕМ для другого етапу Pt NPs. (В) репрезентативне зображення ПЕМ для Pt NPs третього етапу. (Г) репрезентативне зображення ПЕМ для четвертого етапу Pt NPs [10]

Збіднення EtOH простий і ефективний метод для виробництва малих і монодисперсних Pt NPs/PVP. Відлив прекурсора розчину H_2PtCl_6 90% - ним етанолом при температурі 90 °C на повітрі дало стержень 3.1 ± 1.0 нм Pt NPs. В поетапному методі росту зерен, частки етанолу були налаштовані від $3,1 \pm 1,0$ нм до $5,7 \pm 1,6$ нм з достатньою монодисперсністю.

Розміри кристаліту, що визначаються за допомогою XRD, порівнянні з розподілами розмірів ядра Pt PVP, що визначаються ПЕМ-аналізом. Більшість частинок складаються з монокристалу зі сферичною формою, за винятком найбільших частинок. Вони мають таку ж геометрію кристалу, як у масивної платини (рис 1.13.) [10].

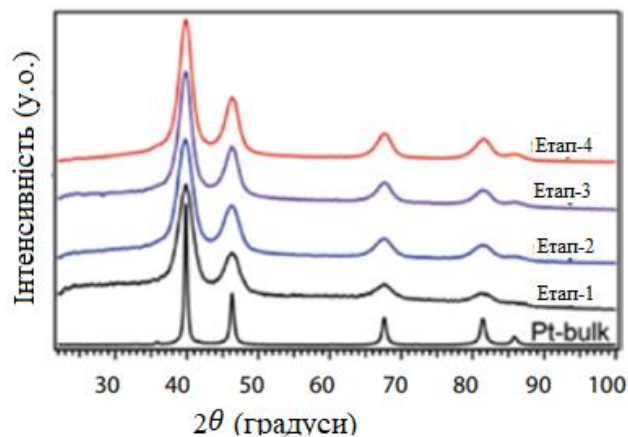


Рис.2.13. Дифрактограма утвореного Pt PVP в порівнянні з масивною платиною [10]

2.4. Синтез наночорнил CZTS колоїдним методом

Перспективним шляхом створення **наночорнил** є використання наночастинок вище зазначених металевих та напівпровідникових сполук синтезованих **колоїдним методом**, який дає можливість отримати

наноматеріали із заданими структурними, оптичними та функціональними властивостями.

Розчин з наночастинок буває двох видів. Перший складається з проміжних наночастинок (таких як металеві елементи та сульфіти), а другий з наночастинок сформованих поетапно CZTS. Дисперговану порошкову суміш Cu, Zn, Sn і S в етанолі, провели реактивне рідкофазне спікання коли температура відпалу перевищує температуру плавлення Zn (420°C) і Sn (231°C), це сприяє кристалізації плівки CZTS на рис.2.14. можна побачити синтезовані чорнила.

Також є гідротермальний метод синтезу, він складається з декількох етапів. По перше, сировину (наприклад, хлориди металів Na_2S) додають в розчинник (наприклад, воду) та перемішують поки хлориди повністю не розчиняться, потім цю суміш в нержавіючу посудину та герметизують. Потім цю посудину тримають під певною температурою протягом певного часу. Після цього отриманий порошок центрифугують і промивають кілька разів для видалення домішок. Найбільш очевидною перевагою гідротермального методу є те, що наночастки CZTS можна отримати при більш низькій температурі, від 95°C до 240°C [11].

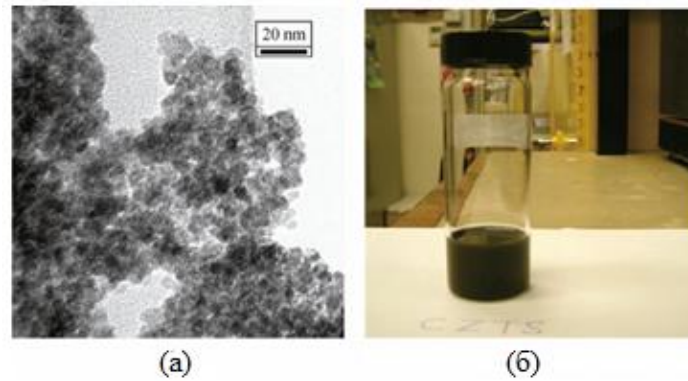


Рис.2.14. (а) ПЕМ зображення CZTS нанокристалів підготовлених гідротермальним методом, (б) зображення наночорнил CZTS/етанол [12]

Після синтезу наночастинок їх потрібно стабілізувати, що нанокристали в чорнилі не збиралися та не осідали, такі наночорнила будуть не стійкими. Для цього можна використати метод вуглецево-ланцюгових лігандів покриття як показано на рис.2.15. та характеристики стабілізованих чорнил на рис.2.16 [12].

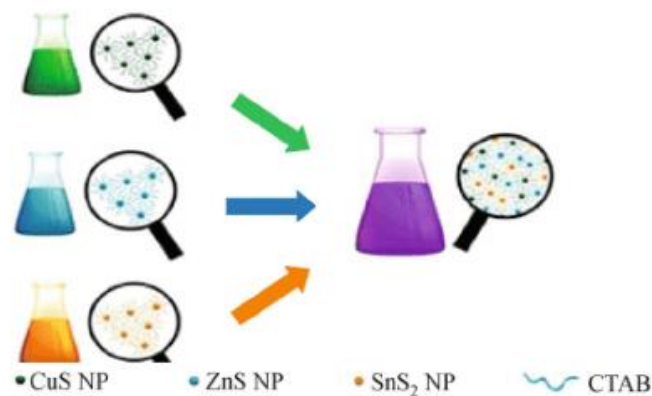


Рис.2.15. Принципова схема приготування розчину CZTS з використанням сульфідів металів з цетилтриметиламонієм бромідом в якості лігандів покриття. Типова ілюстрація вуглецевих ланцюгових лігандів, що покривають нанокристали [12]

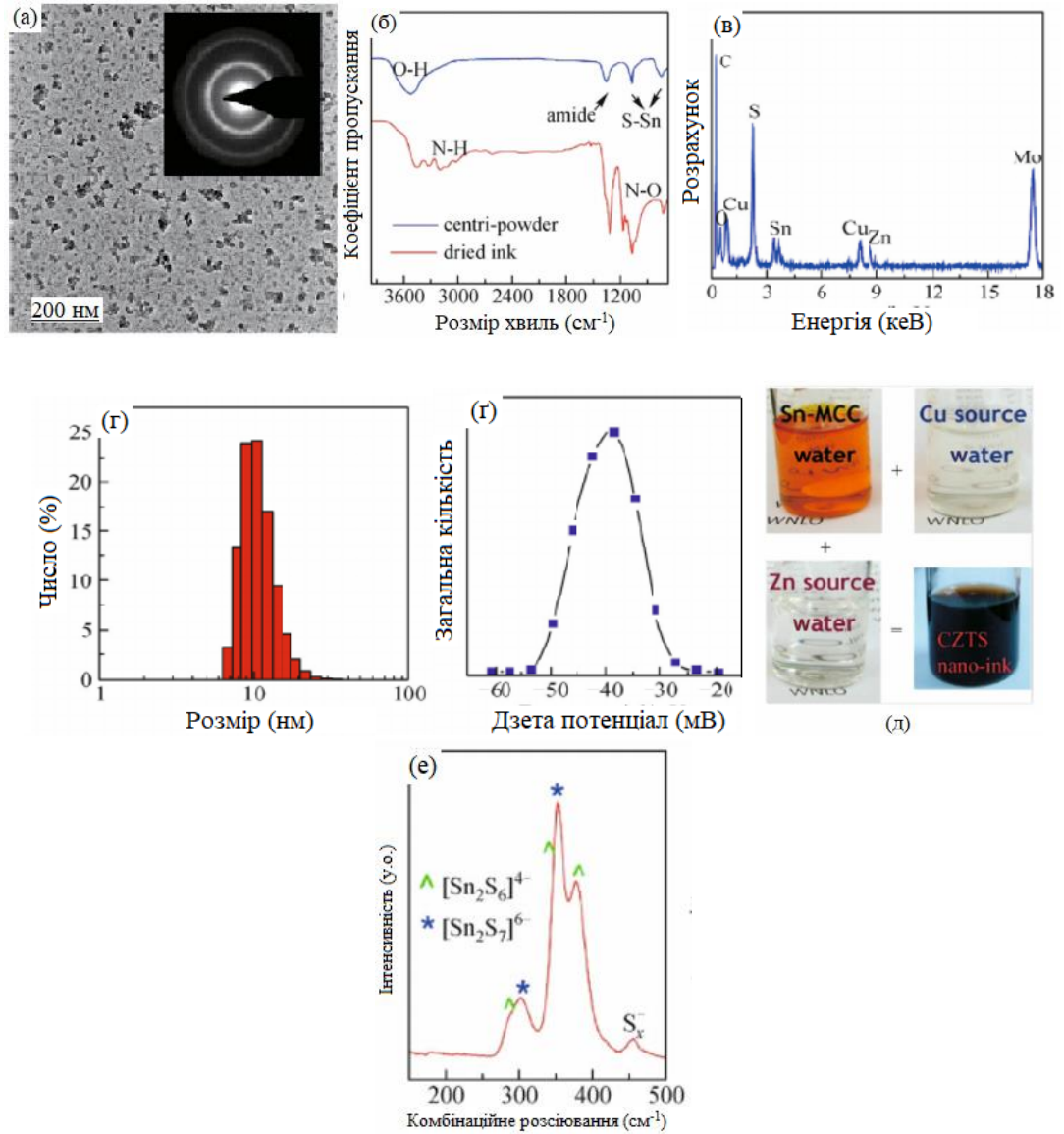


Рис.2.16. Характеристики синтезованих наночорнил CZTS. (а) ПЕМ зображення диспергованих нанокристалів з шаблоном SAD

РОЗДІЛ 3

ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАНОЧОРНИЛ

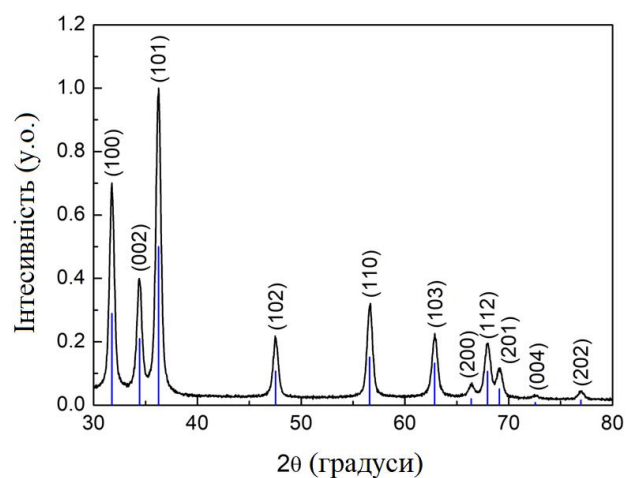
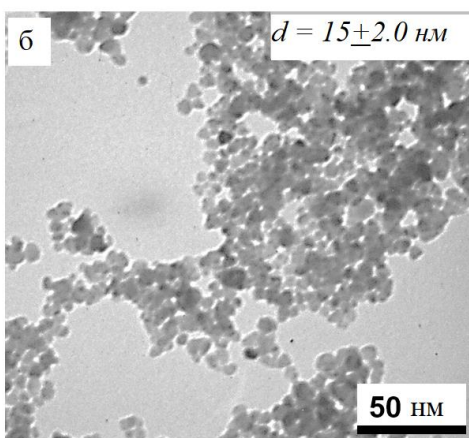
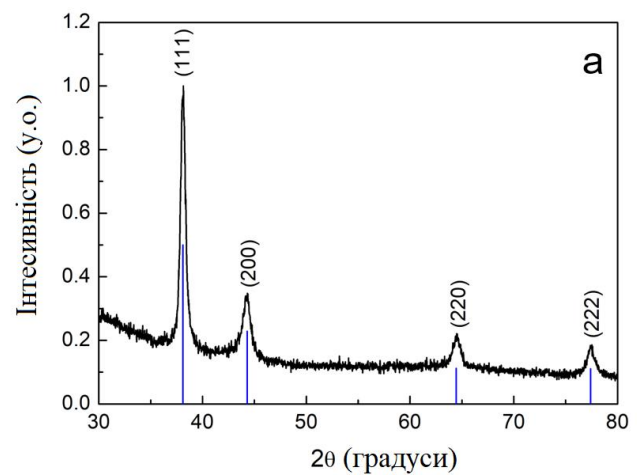
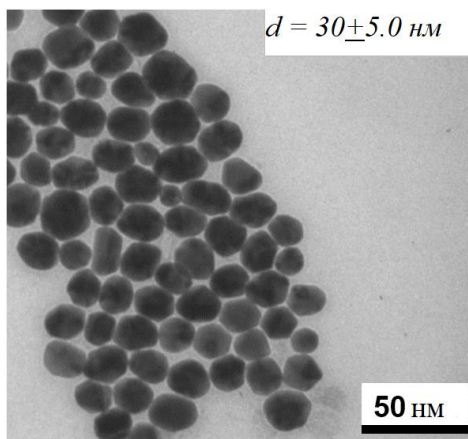
3.1. Розробка мультівібраторного пристрою

Наночорнила зі срібла використовуються для виготовлення низьковольтних схем, гнучких печатних плат, елементи для конденсаторів та резисторів, біосенсорів, та діелектричних внутрішніх шарів які сумісні з багатьма підкладками включаючи полієфір, скло та кераміка. Ці чорнила підходять для трафаретного, екзографічного, глибокого, фотошаблонного і тампонного друку. Порівняний з масивним сріблом, хімічно синтезоване чорнило Ag NPs має більш кращу електропровідність та низьку резистивність.

Друк приладових структур з наночорнил відбувається за допомогою різних методів 3Д друку. Струменевий друк (Ink-jet printing) – це хороший метод друку завдяки точному нанесенню чорнила на різні підкладки, такі як папір, скло, поліетилентерефталат (ПЕТ) та полімерні підкладки. Перевага струменевого друку в тому що це недорогий метод для електронного друку на широких підкладках за менший час. Ще одною перевагою є наявність керованого сопла для розпилення чорнила з наконечника струменевого принтера [13].

Авторами [14] розроблені провідні доріжки мультівібраторного пристрою методом струменевого друку, на основі металевих (Ag) і напівпровідникових (ZnO, Cu₂ZnSnS₄) наночастинок синтезованих хімічними методами.

Отримані зображення синтезованих наночастинок (рис.3.1) показали, що кристали Ag, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ мають квазісферичну форму з середніми розмірами $30 \pm 5,0$ нм, $15 \pm 2,0$ нм, $12 \pm 2,5$ нм. Слід зазначити, що органічні матеріали використовувалися для стабілізації поверхні наночастинок: поліакрилової кислоти (у разі срібла), етиленгліколю (для оксиду цинку) і олеїламіну (для халькогенідів міді). Це дозволило утворити колоїдно стійку суспензію у воді і гексані, яка могла бути використана для 2D і 3D друку. В'язкість чорнила регулювали за допомогою масового навантаження дисперсних наноматеріалів і додаванням етиленгліколю.



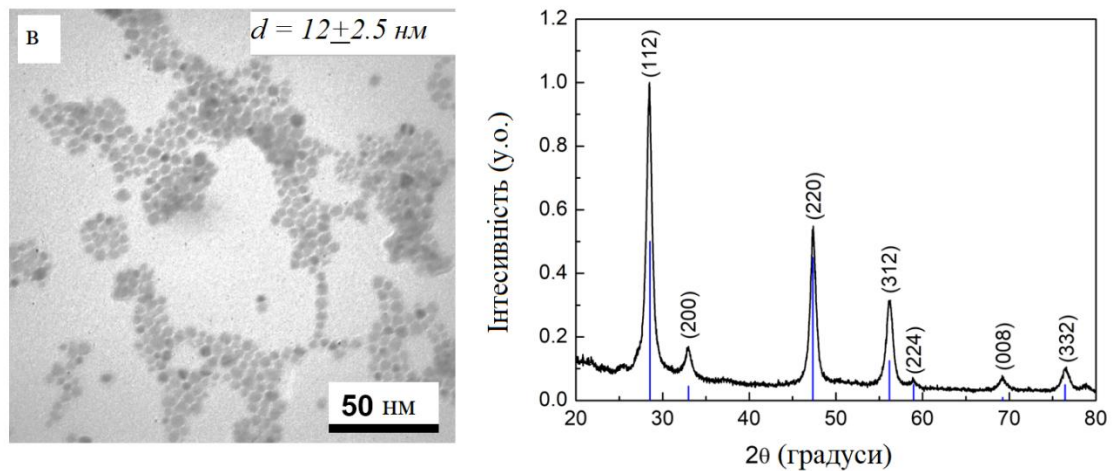


Рис.3.1. Зображення наночастинок Ag (а), ZnO (б), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (в) отриманих через просвічуючий електронний мікроскоп, та дифрактограми отримані через XRD [14]

Встановлено, що відбитки від кристалографічних площин спостерігаються на рентгенівських моделях частинок срібла (111), (200), (220), (222); з оксиду цинку - (101), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202); від $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - (112), (200), (220), (312), (224), (008), (332).

Аналіз дифрактограм показав, що наночастки матеріалів є однофазними, а Ag мають кубічні, ZnO - гексагональні, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - тетрагональні одиничні решітки.

На рис.3.2. показані спектральні залежності оптичної щільності Ag (рис.3.2.(а)), коефіцієнти пропускання ZnO (рис.3.2.(б)) і коефіцієнти поглинання для наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (рис.3.2.(в)).

Було виявлено, що наночастки срібла показали плазмонні ефекти на вершинах при $\lambda = 415$ нм і 540 нм. Це свідчить про те, що синтезовані наноматеріали також є перспективними для використання в сонячних елементах для збільшення зовнішнього квантового виходу за рахунок

збільшення кількості поглинених фотонів у видимій області сонячного спектру.

Наночастки оксиду цинку мали високі коефіцієнти пропускання ($T = 60-80\%$) при $\lambda = 425-900$ нм. Ширина забороненої зони дорівнювала $E_g\text{ZnO} = 3,24$ еВ [14].

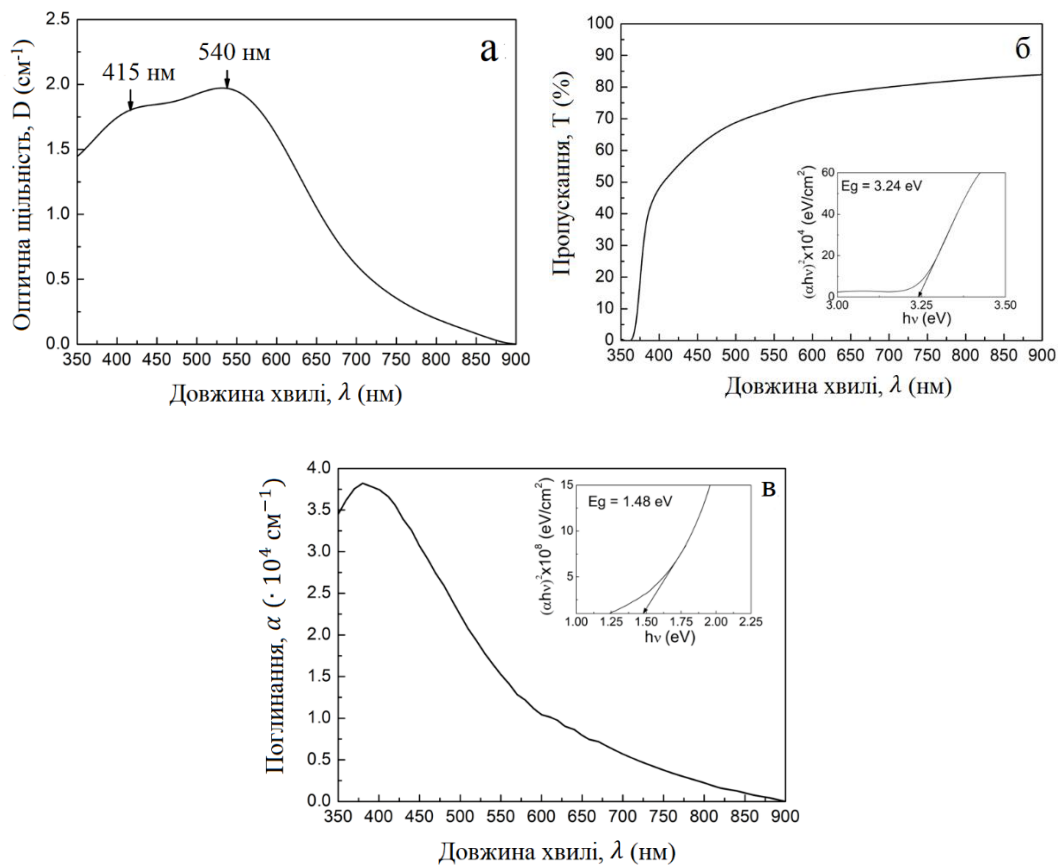


Рис.3.2. Спектральна залежність оптичної щільності Ag (а), коефіцієнт пропускання - ZnO (б), коефіцієнт поглинання, наночастки Cu₂ZnSnS₄ (в). На вставках показані залежності, що використовуються для визначення проміжків між смугами матеріалів [14]

На рис.3.3. (а) показана функціональна електрична схема мультівібратора, рис.3.3. (б) представлені провідні контакти для

використовувалися при розробці мультивібратора та рис.3.3. (в) практична реалізація схеми мультивібратора. Слід зазначити, що цей прототип був надрукований з використанням синтезованих срібних наночорнил за допомогою 2D п'єзоелектричного принтера. Надрукований шаблон мав опір в межах 100-150 кОм після 10 хвилин відпалу при температурі 120 °С. Адгезія малюнків до підкладці була досить хорошою, щоб не відклеїтися від поверхні фотопаперу після десятків разів згинань. В даний час проводиться дослідження з визначення товщини шарів.

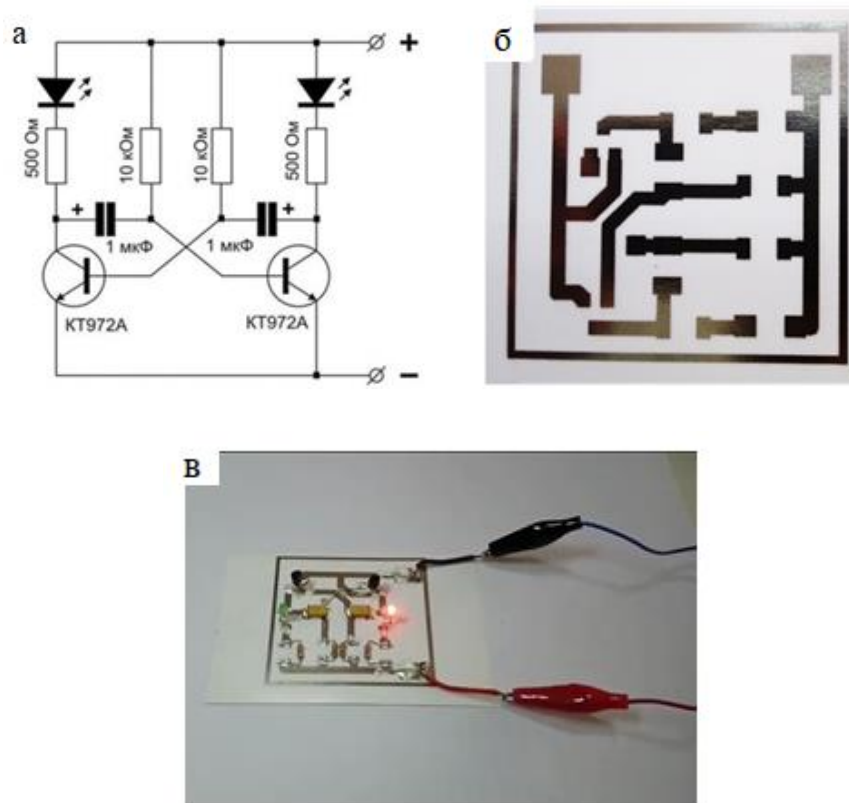


Рис.3.3. (а) Функціональна електрична схема мультивібратора; (б) провідні доріжки які використовуються в пристроях, створених за методом струменевого друку, на гнучкій підкладці; (в) практична реалізація схеми мультивібратора [14]

Синтезовані наночорнила Ag, ZnO, Cu₂ZnSnS₄ є перспективними для використання в 2D і 3D друці активних і пасивних елементів nano-, мікро- і оптоелектронних пристроїв, зокрема для розробки електродів і віконних поглинаючих шарів 3-го покоління сонячних елементів [14].

3.1.1. Створення струмопровідних контактів сонячних елементів

Відомо що металеві наночастки мають більш низьку температуру плавлення в порівнянні з їх масивними аналогами, це означає що температура спікання теж буде нижчою. Внаслідок цього стає можливим друк на гнучких підкладках таких як пластмаса і фото папір. Срібні контакти широко використовуються як електроди в світловипромінюючих діодах, фотоелементах, радіочастотних датчиках і т.д.

Для створення струмопровідних контактів сонячних елементів авторами [15] розроблені чорнила (рис.3.4.) на основі наночастинок срібла для аерозольно-струменевого (aerosol-jet) друку під назвою "безмасковое мезомасштабне осадження матеріалу" або МЗД. Для отримання наночастинок срібла, покритих лігандами, використовувався підхід на основі вологих хімічних прекурсорів, де відновлення солі срібла здійснювалося в контрольованому органічному середовищі. Цей синтез дає частки розміром 4-5 нм, які були охарактеризовані за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА). Результати ТГА показують втрату маси і низьку температуру спікання (~170°C) через спалювання лігандів. Низькотемпературне спікання робить використання цих чорнил підходящим для друку провідних доріжок на гнучких підкладках, таких як Каптон або фотопапір.

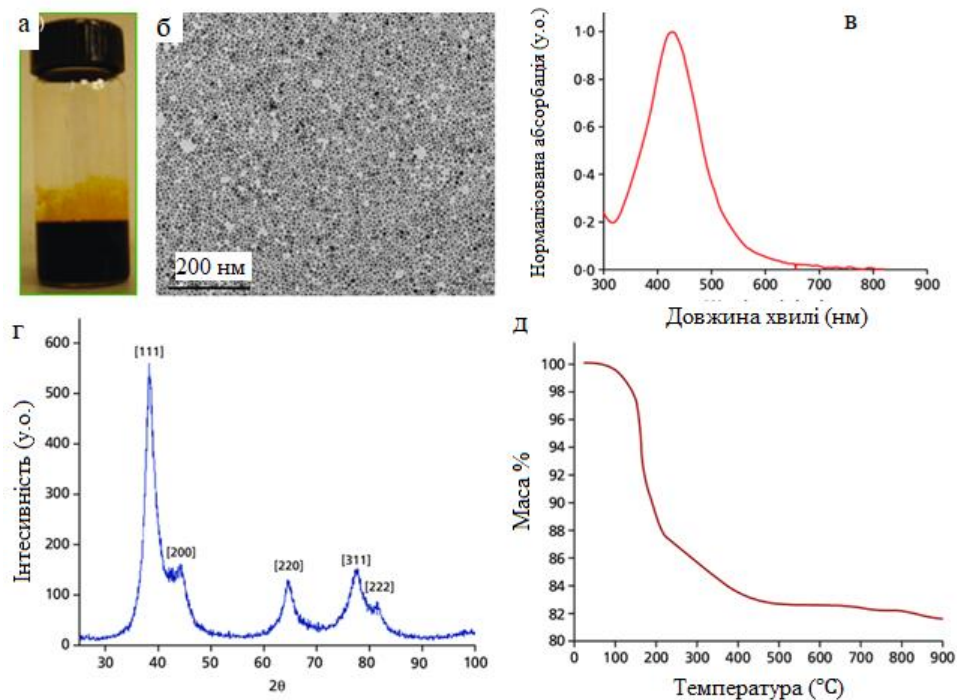


Рис.3.4. (а) Зразок наночорнил, (б) зображення наночастинок срібла (середній розмір $\sim 4-5$ нм), (в) ультра фіолетові спектри поглинання, що показують плазмон для наночастинок срібла розміром приблизно 419 нм, (г) дифрактограма наночастинок наночастинок срібла, (д) термогравіметричний аналіз показує втрату маси приблизно на 18% внаслідок ліганду, між температурним інтервалом 170-450°C [16]

Для друку, використовували метод аерозоль-струменевого друку, який був розроблений компанією Optomec. У цій системі, пар аерозолу сформований за допомогою пневматичного або ультразвукового атомізатора, який після цього спрямовали до точного сопла використовуючи подачу інертного газу [16].

Автори [17] розробили провідні наночорнила, які можуть бути використані для виготовлення провідних електродів і пристроїв на різних гнучких підкладках, включаючи Картон, пластик, фотопапір і т. д. Створення чорнила на основі розчинника вуглецю призводить до стабілізації розсіяння

під час аерозоль-струменевого друку та металізацію під температурою 250°C. Надруковані схеми показують більшу провідність на ~40% порівняно з масивним сріблом. Провідні схеми і прототипи мережі сонячних колекторів були успішно надруковані на фотопапері і плівці Kapton (рис.3.5.).

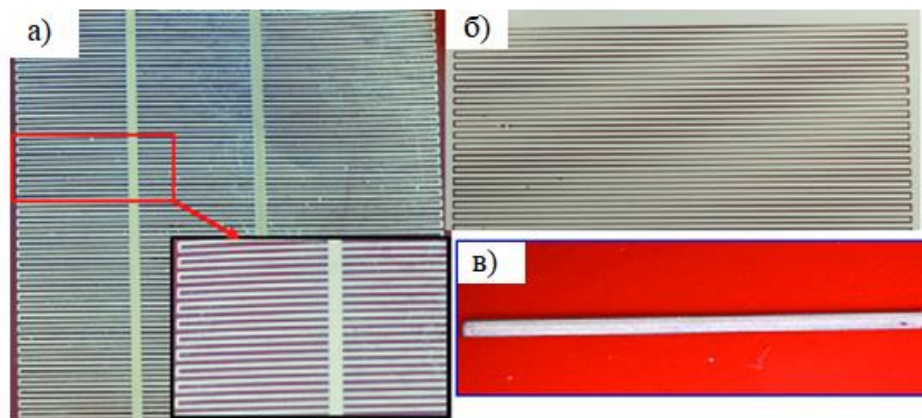


Рис.3.5. а) Прототип мережі сонячних колекторів, надруковані на плівці поліміді (Kapton), б) провідна сітка, надрукована на фотопапері Epson, в) друкована провідна доріжка на підкладці Kapton для вимірювання опору чотирьох точкового зонда [17]

3.2. Провідні контакти на основі наночорнил із золота

Металеві тонкі плівки використовуються в основному в електронних пристроях, для того щоб зробити електричні контакти між напівпровідниками та проводкою. Тому ці плівки повинні володіти провідністю не менше 10^5 См /см, тобто не менше 70% від об'ємної провідності металу. бажаними металами є мідь, срібло і золото через їх відмінною провідністю. Для створення плівок підходить мідь, але вона найбільш схильна до деградації шляхом окислення, за ним іде слід срібло,

яке також схильне до дифузії в активному матеріалі, що викликає коротке замикання. В порівнянні з ними, золото найбільш стійке до потьмяніння і корозії [18].

Суміш тетрахлораурата натрію, 2-октанона і олеїламіну в ксилолі нагрівали до 100 °С. Отримані наночастки осаджують з використанням метанолу. Розподіл наночастинок золота-олеїламіну можна побачити на рис.3.6. отриманого за допомогою ТЕМ, на основі цих даних середній розмір частинок становить 12,5 нм. Масштабування вгору також дає однакові розподіли розміру частинок [19].

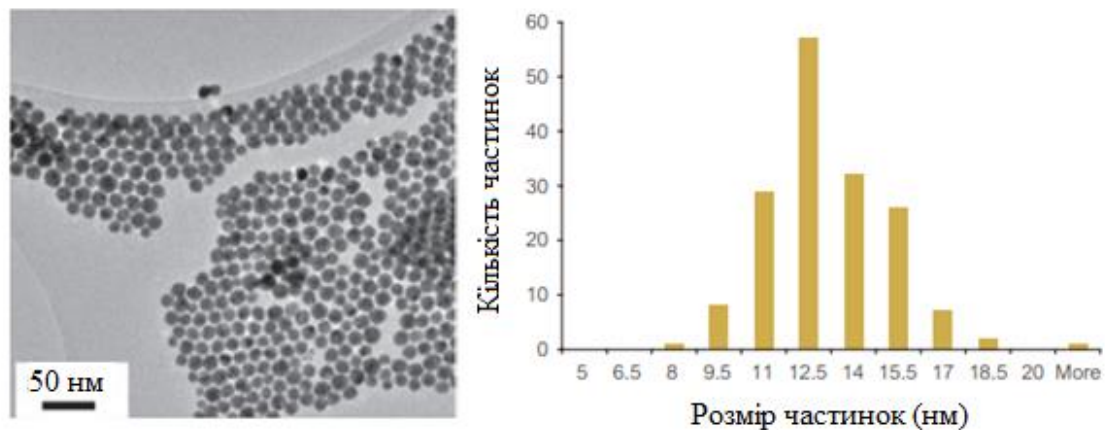


Рис.3.6.Зображення розподілу наночастинок за розміром отриманих за допомогою ПЕМ [19]

У статті [19] обговорюється використання наночастинок золота, які використовуються в якості наочорнил в струменевому принтері (метод струменевого друку) для отримання провідних плівок на паперових підкладках. Для того щоб наночастки володіли хорошою провідністю вони піддалися термічній обробці, результати показали що найкращій опір плівки встановлено при температурі від 150°C і 170°C. Середньостатистичні значення опору становили 0,01 Ом / кв. На рис.3.7. (а) зображена провідна

схема, в якій органічні світлодіоди живляться через центральний процесор. Ця плівка була створена з наночастинок золота-олеїламіну. Аналіз поперечного перерізу плівки за допомогою СЕМ (рис.3.7. (б)) показав високу густину на поверхні паперу, а також на дифузію нано-частинок золота вглиб паперу. Вважається, що ця дифузія в полімерні шари паперу сприяє хорошій адгезії.

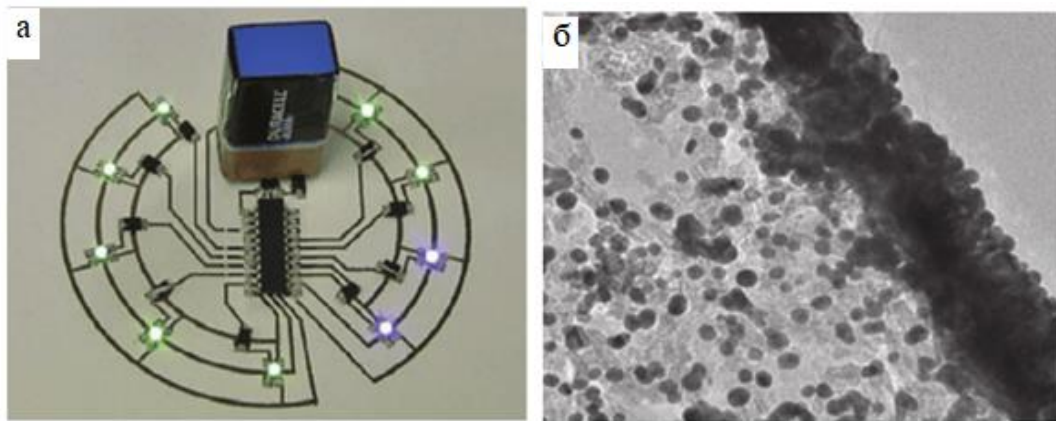


Рис.3.7. а) Приклад струмопровідної схеми, надрукованої на папері з використанням наночастинок золота, стабілізованих олеїламіном, б) аналіз поперечного перерізу доріжки за допомогою СЕМ [19]

3.3. Виготовлення газових датчиків на основі наночорнил із платини

Застосування адитивних (поліграфічних) технологій для виготовлення високотемпературних датчиків є дуже перспективним з-за простоти способу, що дозволяє виготовляти тонкі (до 10 мкм) елементи датчика практично на будь-якому типі підкладки: кераміці, полімерних плівках, анодованих металах та ін. Однак використання технологій друку з застосуванням чорнила з наночасток Ag, Au, Pt для виготовлення високотемпературних

мікроелектромеханічних систем (МЕМС) металлоксида і термокаталітичних газових датчиків, що застосовуються для виявлення складно окислювальних газів, таких як метан, обмежена двома основними причинами. Перша, погане зчеплення високотемпературних, в основному платинових чорнил з існуючими МЕМС-платформами на основі $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Ця проблема може бути вирішена шляхом застосування некремнієвих підкладок, наприклад тонкого глинозему або LTCC (низькотемпературна со-обпалена кераміка) для виготовлення платформ МЕМС. Друга, пов'язана з відсутністю матеріалів для виготовлення високотемпературних чорнил, для друкування мікронагрівачів. В даний час чорнило на основі наночастинок Pt доступні в основному від компанії Fraunhofer-İKTS (Dresden). Основним технічним недоліком цього чорнила є дуже широке поширення наночастинок розміром від декількох нанометрів до 500 нм. Це призводить до проблем зі стабільністю друку, оскільки відпал при температурі 600°C , рекомендований компанією Fraunhofer-İKTS, недостатній для отримання стійкого опору мікронагрівача [20].

Автори [21] виготовили плівку з Pt яка мала товщину 1-2 мкм, за допомогою наночорнил, аерозольним і струменевим методом друку. Потім відпалювали її при різних температурах. На рис.3.8. представлені СЕМ-зображення Pt-покриття на глиноземністій кераміці після відпалу при різних температурах. Збільшення температури відпалу призводить до збільшення розміру кристаліта, але покриття залишається незмінним після обробки.

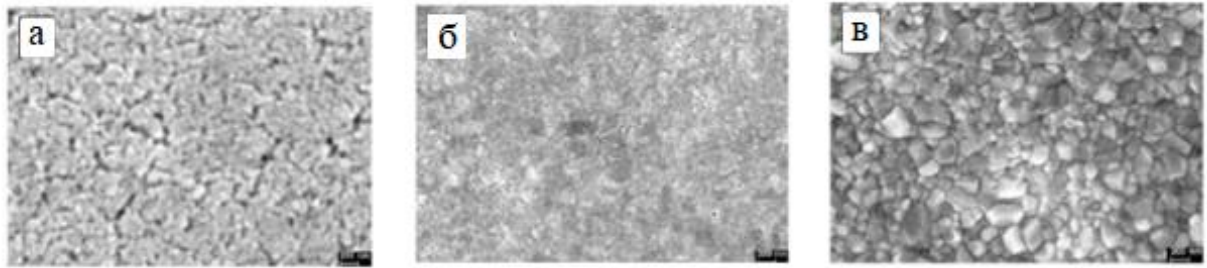


Рис.3.8. СЕМ-зображення платинових наночорнила, нанесених на глиноземну підкладку після відпалу на повітрі: а) термічна обробка при 200°C; б) термічна обробка при 500°C; в) термічна обробка при 800°C [21]

Для друку вузьких ліній, був використаний струменевий принтер Dimatix DMP 283 за допомогою одного сопла. Друк на попередньо відпаленій керамічній плівці дає поверхневий опір близько 2 ом/кв для керамічних пристроїв MEMS, що є дуже хорошим результатом. Аналогічні результати були отримані за допомогою аерозольного друку. Після відпалу при 350°C платинова плівка показує достатню адгезією до скляної підкладці. Для застосування в газовому датчику, шар наночастинок платини повинен бути відпаленим при температурі близько 600°C.

На рис.3.9. представлений прилад, який використовувався для випробувань на питомий опір і енергоспоживання. Мікро нагрівач трикутної форми був закріплений в упаковці ТО-8 з використанням 20мкм платинових проводів. Аналогічні результати друку були отримані з використанням тонкої мембрани LTCC в якості підкладки. У цьому випадку тонка мембрана фіксувалася склом над отвором в підкладці LTCC товщиною 0,5 мм.

Ширина ліній у вершинній частині трикутника становить 40-50 мкм, площа мікронагрівача 300×300 мкм, споживана потужність ~ 70 мВт при температурі 450 °C. Час теплового відклику становить ~ 50 мс [21].

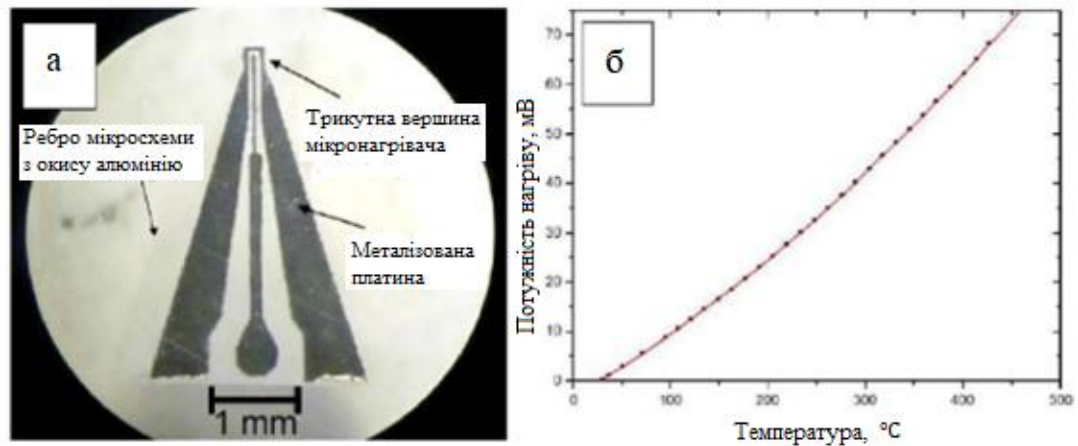


Рис.3.9. (а) Мікронагрівач виготовленого струменевим друком на чорнилах заснованих на платині. Ширина лінії на вершині трикутника становить 50 мкм, зона нагрівання цього мікронагрівача становить $\sim 300 \times 300$ мкм. (б) Споживана потужність мікро-нагрівача, є функцією яка залежить від робочої температури датчика [21]

Стабільність мікронагрівача тестували під постійною напругою і струмом. Температура мікро-нагрівача становила 450 °С, дрейф опору нижче був 1% протягом 15 днів. Типовим режимом роботи датчика, це пульсуючий нагрів з робочим циклом близько 2,5% (приблизно 250 мс нагрівання, необхідно для вимірювання концентрації газу для напівпровідникового газового датчика, інтервал між вимірами становив 10 секунд). Це означає що в реальних умовах цей датчик може працювати більше одного року [21].

3.4. Створення тонкоплівкового сонячного елемента

Оброблений розчин для осадження поглинаючого шару $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe), це хороший спосіб виготовлення тонкоплівкового сонячного елемента, який є простим і недорогим у виготовленні та має велике покриття

і кращу сумісність з гнучкими підкладками. У статті [22] представлено простий підхід, який ґрунтується на одночасному розчинення недорогого елементарного порошку Cu, Zn, Sn, S і Se, утворюючи гомогенний розчин CZTSSe за короткий час. Щільна і компактна **кестерита** CZTSSe тонкої плівки з високою кристалічністю і однорідним складом була отримана шляхом **селенізації** низькотемпературної відпаленої спін-покритої плівки-прекурсора. Виготовлено стандартний тонкоплівковий сонячний елемент CZTSSe на основі селенізованих плівок CZTSSe з ККД яких досягає 6,4%.

Розчин прекурсора CZTSSe наносили на спін-покриття на 2×2 см молибденово-натрієво-натрієвому склі (SLG) з наступним нагріванням при 310°C на гарячій пластині в атмосфері аргону. Цю процедуру нанесення покриття і спікання повторювали кілька разів до отримання плівки товщиною 1,6 мкм. Тоді, тонку плівку відпалювали при 550°C протягом 15 хв в графітовій коробці, що містить 200 мг порошку Se. Тонкоплівкові сонячні елементи CZTSSe були виготовлені з використанням селенованих тонких плівок CZTSSe шляхом послідовного нанесення додаткових шарів: хімічне осадження у **ванні** (CBD) сульфиду кадмію (CdS) ~ 60 нм, власного цинкоксиду (ZnO) ~ 200 нм і оксид олова легований індієм (ITO) ~ 200 нм. На верхній частині пристрою є Al електроди збірної сітки які були нанесені термічним випаровуванням. Антиблікове покриття не використовувалось.

На рис.3.10. представлена крива термогравіметричного аналізу (ТГА) для змішаного прекурсора CZTSSe ($\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) \approx 0,80$ і $\text{Zn} / \text{Sn} \approx 1,22$). Зразки готували з розчину-прекурсора CZTSSe попереднім нагріванням при 100°C протягом 20 хв в атмосфері N_2 для видалення молекул з низькою температурою кипіння [22].

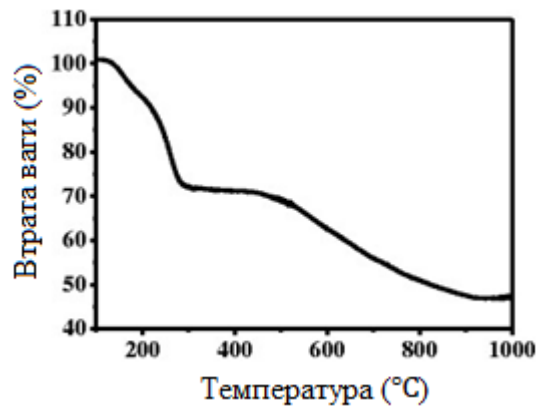


Рис.3.10. ТГА-крива прекурсора CZTSSe з цільовими співвідношеннями ($\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0,8$ і $\text{Zn} / \text{Sn} = 1,22$) [22]

На рис.3.11. зображення поверхневе та поперечний переріз підготовлених CZTSSe плівок.

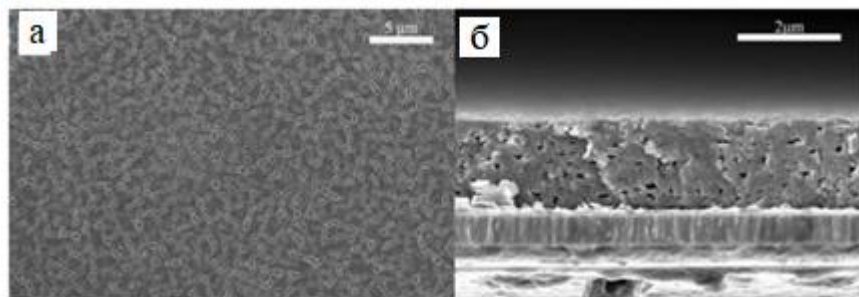


Рис.3.11. (а) Поверхневе зображення та поперечний переріз підготовлених CZTSSe плівок [3]

Для подальшого вивчення фазового складу та фазової структури отриманої плівки CZTSSe та селенозної плівки CZTSSe проводили XRD аналіз. На рис.3.12. показані дифрактограми плівки CZTSSe до і після селенозної обробки.

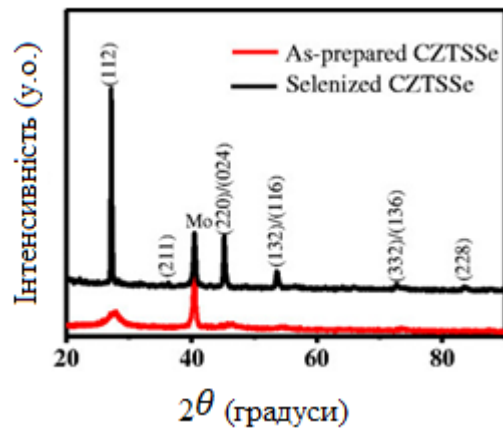


Рис.3.12. Дифрактограми плівки CZTSSe до і після селенової обробки [23]

Спектри комбінаційного розсіювання селенованої плівки CZTSSe показані на рис.3.13. вершини на 176, 192, 234 і 329 cm^{-1} відповідають кестеритовому CZTSSe.



Рис.3.13. Спектри комбінаційного розсіювання селенованої плівки CZTSSe [23]

Використовуючи селеновані тонкі плівки CZTSSe, були виготовлені пристрої для сонячних батарей за допомогою загальної конфігурації типу

(Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/n-ZnO/Al). Криві густини струму – напруги ($J - V$) кращого сонячного елемента CZTSSe в темряві і під освітленням AM 1.5 показані на рис.3.12. (а). Головний пристрій з активною площею $0,19 \text{ cm}^2$ дав PCE 6,4% з щільністю струму короткого замикання (J_{sc}) 32 mA cm^{-2} , відкритої напруги (VOC) 361 мВ і коефіцієнтом заповнення (FF) 0,554. Дослідження характеристик приладу, спектральна залежність квантової ефективності від довжини хвилі показані рис.3.13. (б).

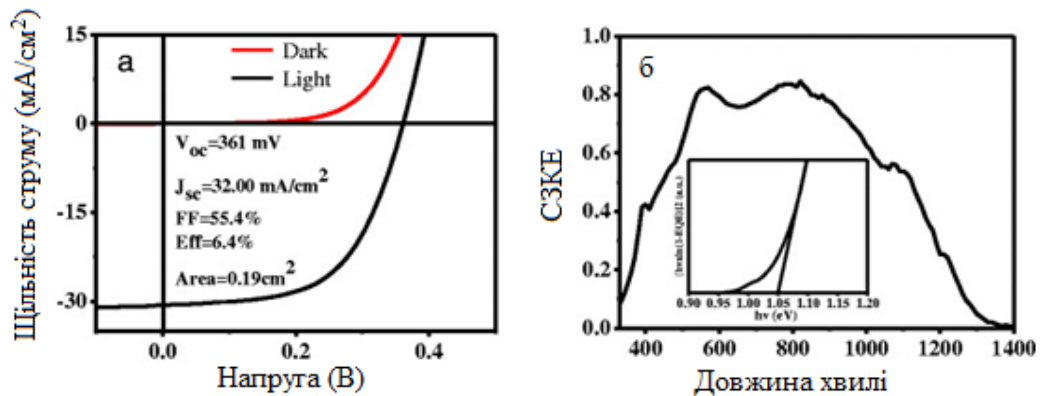


Рис.3.13. (а) Вольт-амперні характеристики сонячного елемента на основі CZTS в умовах освітлення AM 1.5G (максимальне освітлення), (б) спектральна залежність квантової ефективності (СЗКЕ) від довжини хвилі (на вкладці показане визначення оптичної ширини забороненої зони) [23]

Таким чином, попередньо розроблений відтворений і малотоксичний спосіб отримання поглинаючої плівки CZTSSe, що включає одночасне розчинення елементарних порошоків Cu, Zn, Sn, S і Se в змішаному 1,2-етандітіолі та 1,2-етилендіаміновому розчині з подальшим осадженням розчину-прекурсора. Після попереднього нагрівання і постселенізації утворюється надзвичайно щільна і компактна плівка CZTSSe з високою кристалізацією. Тонкоплівкові сонячні елементи CZTSSe, виготовлені за допомогою цього процесу, мають ефективність 6,4%, яку в подальшому

можна збільшити шляхом оптимізації суміші та селенізації плівки CZTSSe [23].

ВИСНОВКИ

В ході виконання даної роботи були проаналізовані літературні джерела та отримані дані щодо перспективи застосування в якості базових елементів гнучкої електроніки колоїдних наночастинок благородних металів та чотирикомпонентних сполук.

Серед основних результатів необхідно відмітити наступне:

- Наночастинки срібла є найпоширенішим матеріалів базових шарів елементів гнучкої електроніки, однак їх подальше застосування може бути суттєво обмежене використанням токсичних матеріалів у технологічному процесів їх виготовлення;
- Наночастинки золота є більш перспективними у зв'язку з відсутністю токсичності, однак їх собівартість доволі відчутна;
- Наночастинки на базі чотирикомпонентної сполуки CZTS мають середні характеристики у порівнянні з двома попередніми, однак даний недолік нівлюється як малотоксичністю технологічного процесу, так і суттєвим співвідношенням «ціна-якість».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Conductive Silver Inks and its Applications in Printed and Flexible Electronics/ Surya P., Venkata K., Venkata A. et al.// The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V.5. – P.77760-77762.
2. Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology / Wenjuan C., Guanhua L., Long J., et al.// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, PR China, 2010. – C.35.
3. Tunable synthesis of platinum nanoparticles by EtOH reduction in presence of poly (vinylpyrrolidone)/ M. S. Rahman, S. Akhter, K. N. Ahmed, et al.// Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. – 2015. – V.50. – P.87.
4. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film solar cells fabricated with benign solvents/ Cheng ZHANG, Jie ZHONG, Jiang TANG, et al.// Front. Optoelectron. – 2015. – V.8(3). – P.252-253.
5. Conductive Silver Inks and its Applications in Printed and Flexible Electronics/ Surya P., Venkata K., Venkata A. et al.// The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V.5. – P.77762 - 77763.
6. Conductive Silver Inks and its Applications in Printed and Flexible Electronics/ Surya P., Venkata K., Venkata A. et al.// The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V.5. – P.77778 - 77779.
7. Conductive Silver Inks and its Applications in Printed and Flexible Electronics/ Surya P., Venkata K., Venkata A. et al.// The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V.5. – P.77780 - 77781.

8. Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology / Wenjuan C., Guanhua L., Long J., et oll.// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, PR China, 2010. – C.36-38.
9. Tunable synthesis of platinum nanoparticles by EtOH reduction in presence of poly (vinylpyrrolidone)/ M. S. Rahman, S. Akhter, K. N. Ahmed, et all.// Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. – 2015. – V.50. – P.89.
10. Tunable synthesis of platinum nanoparticles by EtOH reduction in presence of poly (vinylpyrrolidone)/ M. S. Rahman, S. Akhter, K. N. Ahmed, et all.// Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. – 2015. – V.50. – P.90-91.
11. $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ thin film solar cells fabricated with benign solvents/ Cheng ZHANG, Jie ZHONG, Jiang TANG, et all.// Front. Optoelectron. – 2015. – V.8(3). – P.253-254.
12. $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ thin film solar cells fabricated with benign solvents/ Cheng ZHANG, Jie ZHONG, Jiang TANG, et all.// Front. Optoelectron. – 2015. – V.8(3). – P.255-257.
13. Conductive Silver Inks and its Applications in Printed and Flexible Electronics/ Surya P., Venkata K., Venkata A. Et oll.// The Royal Society of Chemistry. – 2015. – V.5. – P.77785-77786.
14. Ag, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoinks for Printed Electronics/ Huzenko O.I., Dobrozhan O.A., Kurbatov D.I. et al. // International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics UkrMiCo-2018.- Odesa, 10-15 September 2018. – P.1-4.
15. Silver nanoink for aerosol-jet (M^3D)-printed solar electrodes/ Ravi S., Anthony A., Jon J. K. et all.// ICE SCIENCE. – 2012. – V.1. – P.1.

16. Silver nanoink for aerosol-jet (M^3D)-printed solar electrodes/ Ravi S., Anthony A., Jon J. K. et al.// ICE SCIENCE. – 2012. – V.1. – P.2-4.
17. Silver nanoink for aerosol-jet (M^3D)-printed solar electrodes/ Ravi S., Anthony A., Jon J. K. et al.// ICE SCIENCE. – 2012. – V.1. – P.5.
18. Printed gold for electronic applications / P. T. Bishop, L. J. Ashfield, A. Berzins et al.// Gold bulletin. – 2010. – V.43. – P.181.
19. Printed gold for electronic applications / P. T. Bishop, L. J. Ashfield, A. Berzins et al.// Gold bulletin. – 2010. – V.43. – P.185-187.
20. Platinum Based Material for Additive Technology of Gas Sensors/ Alexey A. Vasiliev, Vitaliy P. Kim, Sergey V. Tkachev et al.// MDPI. – 2018. – V.1. – P.1.
21. Platinum Based Material for Additive Technology of Gas Sensors/ Alexey A. Vasiliev, Vitaliy P. Kim, Sergey V. Tkachev et al.// MDPI. – 2018. – V.1. – P.3-4.
22. Solution-Processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Thin-Film Solar Cells Using Elemental Cu, Zn, Sn, S, and Se Powders as Source/ Jing Guo, Yingli Pei, Zhengji Zhou, et al.// Guo et al. Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10. – P.2.
23. Solution-Processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Thin-Film Solar Cells Using Elemental Cu, Zn, Sn, S, and Se Powders as Source/ Jing Guo, Yingli Pei, Zhengji Zhou, et al.// Guo et al. Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10. – P.3-5.