

Конкурсна робота

на тему:

«Напівпровідникові матеріали для фотовольтаїки та сенсорики»

АНОТАЦІЯ

Шифр роботи: «SemiMPS»

Конкурсна робота містить: 28 с., 12 рис., 2 табл., 24 цитоване джерело.

Останнім часом проявляється значний інтерес до плівкових напівпровідникових матеріалів, які перспективними для створення на їх основі ефективних пристроїв сучасної мікро-, оптоелектроніки, геліоенергетики, сенсорики, таких як сонячні елементи, гнучкі дисплеї, газові детектори, сенсори, світлодіоди та інше. Однак, сучасний стан їх досліджень не дозволяє в повній мірі реалізувати потенційні можливості таких матеріалів.

Тому розробка та інтеграція інноваційних матеріалів плівкової електроніки стала актуальною на сьогодні. Швидкий прогрес у технологіях спричиняє великий попит на електронні пристрої з покращеними продуктивністю та новою функціональністю. Для виготовлення останніх необхідні різноманітні функціональні матеріали, наприклад метали з високою провідністю для електродів та з'єднань, матеріали з різною шириною забороненої зони для суперконденсаторів і тонкоплівкових транзисторів, напівпровідники *n*-типу та *p*-типу для логічних схем, сонячних перетворювачів, детекторів тощо.

Отже, синтез наночастинок металічних та напівпровідникових матеріалів та розробка більш дешевих методів нанесення плівкових елементів електроніки є не лише науковою, а й прикладною задачею.

Дана робота спрямована на вдосконалення умов синтезу та дослідження структури функціональних наноматеріалів, що використані для створення чорнил 2D та 3D друку елементів мікроелектроніки та дослідження морфологічних та електрофізичних властивостей полікристалічних плівок твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як елементів фотовольтаїки та сенсорики.

Мета дослідження. Встановлення впливу умов синтезу на структурні характеристики наночастинок Cu, ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, визначення оптимальних

параметрів синтезу даних сполук та умов вакуумного осадження плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для розробки елементів плівкової електроніки.

Завдання:

- синтезувати стабільні наночастинки Cu, ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$;
- встановити оптимальні умови синтезу одержаних наноматеріалів;
- дослідити структурні та морфологічні характеристики синтезованих матеріалів;
- виготовити наночорнила на основі одержаних наночастинок для 2D та 3D друку плівок сонячних перетворювачів;
- одержати полікристалічні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і дослідити їхні морфологічні характеристики та електрофізичні властивості.

Об'єкт дослідження: наночастинки Cu, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та полікристалічні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Предмет дослідження: процеси фазоутворення, що відбуваються в реакційному середовищі при синтезі наночастинок Cu, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та осадженні полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вплив різних факторів на структурні та електрофізичні властивості одержаних матеріалів.

Методи дослідження. Робота проведена із застосуванням сучасних методів дослідження. Наночастинки ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ були одержані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Наночастинки міді синтезовані методом відновлення. Плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ осаджувались методом вакуумної сублімації. Структурні властивості одержаних матеріалів проводили методом рентгенофазового аналізу з обробкою експериментальних даних пакетами програм комп'ютерних програм Origin, DifWin та Match. Морфологію синтезованих наночастинок досліджували методами просвічуючої та скануючої мікроскопії.

Ключові слова: напівпровідникові матеріали, наночастинки, поліольний синтез, вакуумне осадження, структура, морфологія, плівкова електроніка.

ВІДОМОСТІ

про автора та наукового керівника
конкурсної роботи під шифром «SemiMPS»

АВТОР

1. Прізвище Волобуєв
2. Ім'я (повністю) Владіслав
3. По батькові (повністю) Віталійович

4. Повна назва вищого навчального закладу, в якому навчається автор
Сумський державний університет

5. Факультет факультет ЕлІТ
6. Курс (рік навчання) 4 курс
7. Результати роботи опубліковано

1. Pshenychnyi R. Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and Cu nanoparticles for printed electronics / R. Pshenychnyi, V. Volobuev, M. Kolesnyk, et al. // Proceedings of the 9th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2019. – P. 01SSAN18-1 –01SSAN18-5. doi: 10.1109/NAP47236.2019.216927 (Scopus)

2. Гузенко О.І. Чорнила на основі наночастинок ZnO призначені для 2D та 3D друку / О.І. Гузенко, В.В. Волобуєв, Р.М. Пшеничний та ін. / Науково-технічна конференція Фізика, Електроніка, Електротехніка (ФЕЕ : 2019), 23–26 квітня 2019 р. – Суми. – С. 96.

3. Znamenshchikov Y.V. Photosensetivity of polycrystalline CdZnTe films for photodetectors and tandem solar cells / Y.V. Znamenshchikov, V.V. Volobuev, M.M. Kolesnyk et al. // The 20th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO 2019. – September 26-29, 2019. – Kyiv, Ukraine. – P.187-188.

4. Волобуєв В.В., Кахерський С.І., Доброжан О.А., Опанасюк А.С.
Вплив складу сполуки CZTSSe на величину оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів n-ITO(ZnO)/nCdS/p-CZTSSe / Науково-технічна конференція

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК

1. Прізвище Пшеничний
2. Ім'я (повністю) Роман
3. По батькові (повністю) Миколайович

4. Місце роботи, тел. м. Суми,
Сумський державний університет
Кафедра теоретичної та прикладної хімії
тел. 0542-33-40-71

5. Посада доцент
6. Науковий ступінь к.х.н.
7. Вчене звання доцент

Фізика, Електроніка, Електротехніка (ФЕЕ : МОСТІ
2019), 20–24 квітня 2020 р. – Суми.– С. 133.

5. Znamenshchikov Y., Volobuev V., Kurbatov D., Kolesnyk M., Nekrasov S. and Opanasyuk A. Photoresponse and X-ray response of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thick polycrystalline films, «2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology» (KhPIWeek), Kharkiv, Ukraine, 2020, pp. 253-256, doi: 10.1109/KhPIWeek51551.2020.9250105. (Scopus)

6. Znamenshchikov Y., Volobuev V., Kolesnyk M., Opanasyuk A. Micro-pixe studies of spatial distribution of the chemical elements on the $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thick polycrystalline films surface / Ist International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020). – September 20–23, 2020. – Lviv, Ukraine. – P. 78.

(рік, місце, назва видання)

8. Результати роботи впроваджено

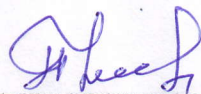
(рік, місце, форма впровадження)

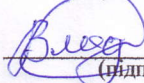
9. Домашня адреса, тел. с. Пушкарівка,
вул. Шевченка, 31/А
моб. 0669216427
email: vladvolobuev98@gmail.com

8. Домашня адреса, тел. _____ м. Суми
вул. Санаторна 31/4, кв. 5
моб. 0953483310
email: pshenychnyi@gmail.com

Науковий керівник

Автор роботи


(підпис)


(підпис)

Рішенням конкурсної комісії _____

(назва вищого навчального закладу)

студент/ка _____ рекомендується для участі у II турі
(прізвище, ініціали)

Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з _____
(назва галузі науки)

Голова конкурсної комісії
вищого навчального закладу

М.П. _____

(підпис)

(посада, прізвище, ініціали)

“ ”

_____ 2021 р.

ДОВІДКА ПРО СТУДЕНТА

<i>Назва роботи</i>	Напівпровідникові матеріали для фотовольтаїки та сенсорики
<i>ПІБ студента</i>	Волобуєв Владіслав Віталійович
<i>Назва факультету</i>	ЕлІТ
<i>Назва спеціальності</i>	171 «Електроніка»
<i>Група</i>	ЕС-71
<i>Форма навчання</i>	денна
<i>Студент оформлений на індивідуальну форму навчання</i>	ні
<i>Статус роботи</i>	підготовлена спеціально для конкурсу в рамках напрямку роботи кафедри
<i>ПІБ наукового керівника і його посаду</i>	Пшеничний Роман Миколайович доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії

Конкурсна робота

на тему:

«Напівпровідникові матеріали для фотовольтаїки та сенсорики»

Зміст

АНОТАЦІЯ	3
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ Cu, ZnO, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ТА Cu_2ZnSnS_4 ДЛЯ СВОРЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ТОНКОПЛІВКОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ	6
1.1 Основні властивості та особливості застосування плівок Cu, ZnO, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та Cu_2ZnSnS_4	6
1.2 Характеристика та особливості одержання тонкоплівкових сонячних елементів	10
РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК Cu, ZnO, Cu_2ZnSnS_4 ТА ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК $Cd_{1-x}Zn_xTe$	13
2.1 Методика синтезу наночастинок міді	13
2.2 Методика синтезу наночастинок ZnO	14
2.3 Методика синтезу наночастинок Cu_2ZnSnS_4	15
2.4 Методика осадження твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$	16
2.5 Методика дослідження морфології та структури синтезованих матеріалів	17
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ZnO, Cu ТА CZTS	19
3.1 Структура та морфологія наночастинок ZnO	19
3.2 Структура та морфологія наночастинок Cu та Cu_2ZnSnS_4	21
3.3 Структура та морфологія плівок твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$	24
ВИСНОВКИ	27
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	29

АНОТАЦІЯ

Шифр роботи: «SemiMPS»

Конкурсна робота містить: 28 с., 12 рис., 2 табл., 24 цитоване джерело.

Останнім часом проявляється значний інтерес до плівкових напівпровідникових матеріалів, які перспективними для створення на їх основі ефективних пристроїв сучасної мікро-, оптоелектроніки, геліоенергетики, сенсорики, таких як сонячні елементи, гнучкі дисплеї, газові детектори, сенсори, світлодіоди та інше. Однак, сучасний стан їх досліджень не дозволяє в повній мірі реалізувати потенційні можливості таких матеріалів.

Тому розробка та інтеграція інноваційних матеріалів плівкової електроніки стала актуальною на сьогодні. Швидкий прогрес у технологіях спричиняє великий попит на електронні пристрої з покращеними продуктивністю та новою функціональністю. Для виготовлення останніх необхідні різноманітні функціональні матеріали, наприклад метали з високою провідністю для електродів та з'єднань, матеріали з різною шириною забороненої зони для суперконденсаторів і тонкоплівкових транзисторів, напівпровідники *n*-типу та *p*-типу для логічних схем, сонячних перетворювачів, детекторів тощо.

Отже, синтез наночастинок металічних та напівпровідникових матеріалів та розробка більш дешевих методів нанесення плівкових елементів електроніки є не лише науковою, а й прикладною задачею.

Дана робота спрямована на вдосконалення умов синтезу та дослідження структури функціональних наноматеріалів, що використані для створення чорнил 2D та 3D друку елементів мікроелектроніки та дослідження морфологічних та електрофізичних властивостей полікристалічних плівок твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як елементів фотовольтаїки та сенсорики.

Мета дослідження. Встановлення впливу умов синтезу на структурні характеристики наночастинок Cu, ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, визначення оптимальних

параметрів синтезу даних сполук та умов вакуумного осадження плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для розробки елементів плівкової електроніки.

Завдання:

- синтезувати стабільні наночастинки Cu, ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$;
- встановити оптимальні умови синтезу одержаних наноматеріалів;
- дослідити структурні та морфологічні характеристики синтезованих матеріалів;
- виготовити наночорнила на основі одержаних наночастинок для 2D та 3D друку плівок сонячних перетворювачів;
- одержати полікристалічні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і дослідити їхні морфологічні характеристики та електрофізичні властивості.

Об'єкт дослідження: наночастинки Cu, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та полікристалічні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Предмет дослідження: процеси фазоутворення, що відбуваються в реакційному середовищі при синтезі наночастинок Cu, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та осадженні полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вплив різних факторів на структурні та електрофізичні властивості одержаних матеріалів.

Методи дослідження. Робота проведена із застосуванням сучасних методів дослідження. Наночастинки ZnO та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ були одержані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Наночастинки міді синтезовані методом відновлення. Плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ осаджувались методом вакуумної сублімації. Структурні властивості одержаних матеріалів проводили методом рентгенофазового аналізу з обробкою експериментальних даних пакетами програм комп'ютерних програм Origin, DifWin та Match. Морфологію синтезованих наночастинок досліджували методами просвічуючої та скануючої мікроскопії.

Ключові слова: напівпровідникові матеріали, наночастинки, поліольний синтез, вакуумне осадження, структура, морфологія, плівкова електроніка.

ВСТУП

В останні роки доволі гострими постали проблеми, пов'язані з заощадженням коштів при витратах на електроенергію. Тому для вирішення даної проблеми почали використовувати сонячні панелі. Проте із використанням сонячних панелей постали нові проблеми, а саме висока собівартість даного виробу та низька вихідна потужність (ККД не більше 8%). Саме ці проблеми й надали поштовх для пошуку більш дешевих синтезованих речовин (Cu, Ag, ZnO, NiO, CuO, ZnS, CdS, Cu₂ZnSnS₄), що використовуються для створення тонкоплівкових сонячних елементів, та вдосконалення виробничого циклу, що полягає у застосуванні підкладок меншої вартості та впровадження нових методів нанесення плівок.

При створенні ефективних фотоелектричних перетворювачів, тонкоплівкових сенсорів та детекторів важливим є нанесення плівок напівпровідникових та металічних матеріалів на підкладку. В наш час використовують велику кількість методів як фізичного, так і хімічного осадження. Як результат, вартість одержаних тонкоплівкових приладів є досить високою, що в основному визначається ціною їх виробничого циклу. Подальше зниження ціни можливе завдяки застосуванню нових методів осадження плівок. Одним з перспективних шляхів зниження собівартості продукції є застосування гнучких підкладок та низькоенергетичних методів нанесення плівок, одним з яких є метод друку з використанням 2D та 3D принтерів [1,2]. Тому даний метод дозволяє зменшити собівартість тонкоплівкових елементів та підвищити їх вихідну потужність, дає можливість виробництва фотоелектричних приладів у лабораторних умовах і, найголовніше, даний метод є нетоксичним та не шкодить навколишньому середовищу та здоров'ю людини.

РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ Cu , ZnO , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ТА $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ДЛЯ СВОРЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ТОНКОПЛІВКОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

1.1 Основні властивості та особливості застосування плівок Cu , ZnO , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Серед технічних металів мідь за своїм значенням і поширенню займає особливе місце. Чиста мідь має високу теплопровідність і електропровідність, досить високу корозійну стійкість. Мідь утворює кубічну гранецентровану гратку, просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,36150$ нм. Розташування атомів у структурному типі міді відповідає кубічному (тришаровому) найщільнішому кульовому пакуванню однакових атомів. Координаційне число кожного атома – 12, координаційний поліедр – кубооктаедр [3].

Таким чином, мідь є придатним матеріалом для створення шляхом друку струмопровідних доріжок елементів електроніки при створенні тонкоплівкових сонячних елементів третього покоління. Наночорнила на основі металічної міді є дешевою альтернативою чорнилам з дорогоцінних металів таких як Ag , Au , Pt .

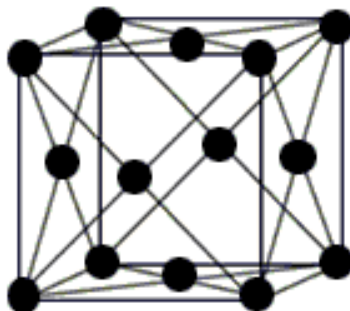


Рис. 1. Кристалічна структура Cu

Оксид цинку має багато цінних властивостей, таких як висока оптична прозорість, наявність п'єзо- та фотоефектів, низький питомий опір, радіаційна стійкість та ін. ZnO є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони 3,37 еВ і високою енергією зв'язку. Таке поєднання фізичних параметрів в тонких плівках на основі ZnO робить даний матеріал перспективним для створення УФ, синіх, зелених і білих світлодіодів, оптичних і газових сенсорів,

п'єзодатчиків, HUD-дисплеїв, прозорих контактів та ін [4,5]. Особливу увагу останнім часом приділяється синтезу тонких наноконпозиційних плівок на основі ZnO, оскільки вони дозволяють розширити спектр застосування даного широкозонного оксидного напівпровідника в різних додатках мікро-, опто- та спінтроніки [6].

Оксид цинку може кристалізується в трьох структурних типах: вюртциту, сфалериту та кам'яної солі (рис. 2). Першу два структурні типи є термодинамічно стабільні фази, а останній є метастабільною. Структура вюрциту належить до просторової групи $P6_3mc$ з координаційними числами (КЧ) $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$ (тетраедричне оточення), структура сфалериту належить до просторової групи $F4_3m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$ (тетраедричне оточення). Зв'язок між атомами Zn та O в елементарній комірці має змішаний іонний та ковалентний характер.

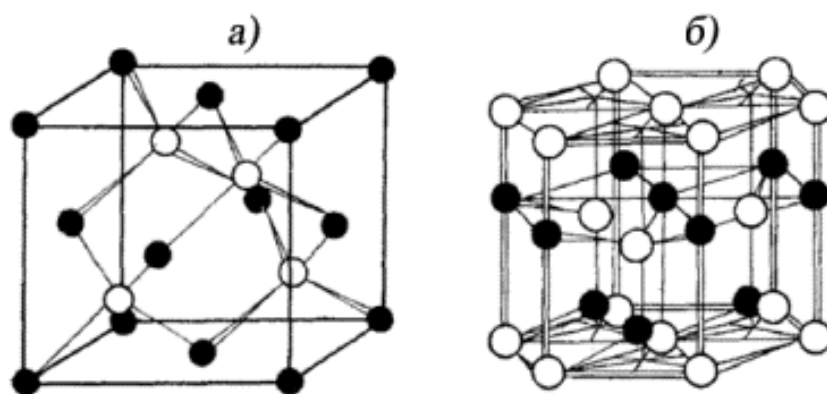


Рис. 2. Кристалічні структури ZnO: а) сфалерит, б) вюртцит

Більш характерною для оксиду цинку є структура вюрциту, яку можна уявити як гексагональне найщільніше пакування аніонів, в якому катіони рівномірно займають половину всіх тетраедричних пустот. Відстані Zn–O уздовж осі c (0.190 нм, 0.196 нм) відрізняються від таких між атомами цинку та іншими трьома сусідніми атомами оксигену [7].

Оксид цинку має електронний тип (n -тип) провідності з досить низьким питомим опором ($\rho \approx 10^{-3} - 10^{-4}$ Ом·см), високою концентрацією носіїв заряду n -типу та відносно низькою рухливістю. Так як ZnO не містить в своєму складі дорогих матеріалів та може бути одержаний в результаті нескладних методик, він є альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО

((In₂O₃:SnO₂) та FTO (SnO₂:F) тонкоплівкових сонячних перетворювачів. Для отримання тонких плівок ZnO з електричними параметрами, до яких висувають більш жорсткі вимоги, як легуючі домішки в основному використовують Al та Mg [8]. Такі плівки ZnO набули широкого застосування як прозорі електроди в сонячних елементах.

Телуриди кадмію та цинку відносяться до групи сполук A₂B₆ зі структурою сфалериту. Ширина забороненої зони для CdTe $E_g = 1,50$ eV, а для ZnTe $E_g = 2,26$ eV. Тверді розчини на основі даних сполук утворюються в результаті взаємного заміщенні атомів в підгратці металу (Cd, Zn), тоді як концентрація атомів у підгратці халькогену (Te) залишається незмінною. Відповідно основні фізичні характеристики твердих розчинів можуть набувати проміжних властивостей у порівнянні з вихідними бінарними сполуками. Так заміщення іонів кадмію в сполуці CdTe на іони цинку спричиняє зменшення параметру кристалічної ґратки матеріалу, що супроводжується збільшенням його ширини забороненої зони. Експериментально і теоретично встановлено, що така залежність є прямолінійною [9]. При цьому зміна ширини забороненої зони спричиняє зміну основних оптичних та електрофізичних властивостей напівпровідникового матеріалу.

Останнім часом зростаючий інтерес до детекторів жорсткої радіації, що можуть працювати при кімнатних температурах, дав розвиток технологіям з використанням напівпровідникових матеріалів з більш широкою забороненою зоною порівняно з елементарними Si та Ge. При цьому необхідність виготовлення приладів великої площі, насамперед для медичної діагностики, привели до поглибленого вивчення можливостей застосування як детектувального матеріалу полікристалічних плівок замість масивних монокристалів [10].

Серед усіх відомих детекторних матеріалів, саме CdTe та тверді розчини Cd_{1-x}Zn_xTe мають ряд переваг над існуючими. Ці фази поєднують достатньо високий питомий опір, коефіцієнт поглинання радіації та одні з найбільших значень добутку рухливості та часу життя носіїв заряду $\mu\tau$. У свою чергу,

легування CdTe ізовалентними замісниками дає можливість отримати матеріал з більшими шириною забороненої зони, питомим опором та струмом утікання детекторів випромінювання. Завдяки цьому CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є напівпровідниковими матеріалами, що потребують порівняно малої товщини (0,5 мм) для поглинання 90% радіації з енергією 60 кеВ за прикладеної напруги в 100 В. Дані показники є близькими до ідеального детекторного матеріалу [11].

У сфері фотовольтаїки найбільш перспективним є використання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як поглинального шару тандемних сонячних елементів та створенні матеріалу у якого ширина забороненої зони плавно змінюється за товщиною зразка (варізонні структури). При цьому в приладі утворюється додаткова електрорушійна сила, яка підвищує швидкість переносу заряду, збільшує їх час життя та зменшує швидкість рекомбінації згенерованих світлом вільних носіїв заряду [12].

Сполука складу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) є прямозонним напівпровідником з шириною забороненою зоною $E_g = 1,5$ еВ, що характеризується *p*-типом провідності та високими значення коефіцієнту поглинання світла ($\alpha = 10^4\text{-}10^5$ см⁻¹) [13,14]. До її складу входять нетоксичні та поширені у природі хімічні елементи. Завдяки унікальним фізичним властивостям дана сполука набула широкого використання у фотовольтаїці та термоелектриці [15].

Сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ кристалізується у структурному типі кестериту або станіту з елементарною кристалічною ґраткою тетрагональної сингонії (рис. 3). Структури станіту та кестериту належать до просторових груп $I4_2m$ та $I4$ відповідно.

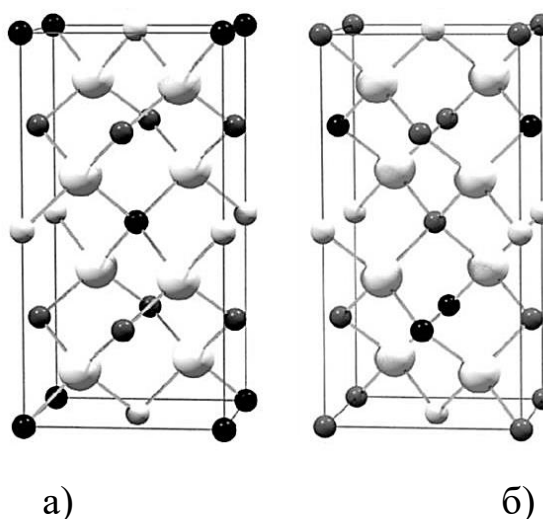


Рис. 3. Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: станіт (а), кестерит (б) (темні сфери – Cu, світлі сфери – Sn, , чорні – Zn, білі – S)

Основною різницею між цими двома поліморфними модифікаціями є різне положення катіонів міді та цинку в їхніх елементарних комірках. Кожен аніон сульфуру оточений двома катіонами купруму, одним катіоном цинку та стануму, в той час як кожен катіон в структурі оточений чотирма аніонами халькогеніду [16].

1.2 Характеристика та особливості одержання тонкоплівкових сонячних елементів

У наш час для створення тонкоплівкових сонячних елементів як перспективна заміна традиційним поглинальним шарам Si, CdTe, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ розглядається чотирикомпонентна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), що має для цього оптимальні електричні та оптичні властивості. З моменту виготовлення першого сонячного елемента на основі плівок CZTS, минуло вже більше 20 років однак рекордний ККД таких приладів не перевищив 12,6% [17]. Різниця між теоретичними (32-34 %) та експериментальними значеннями ефективності фотоелектричних перетворювачів на основі шарів CZTS пояснюється тим, що використані плівки мають не оптимальні структурні характеристики та стехіометрію, а також містять вторинні фази з різною шириною забороненої зони. Це призводить до високого послідовного та малого шунтуючого опору, високої швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв

заряду та малого часу життя неосновних носіїв заряду, що суттєво погіршує характеристики створених приладів.

При створенні фотоелектронних перетворювачів важливим є утворення омичних контактів до їхніх активних шарів. Як матеріал такого контакту до CZTS, який має *p*-тип провідності, найчастіше використовуються Mo, W, Au, Pd, Pt, Ni. Відповідно для створення омичних контактів до віконних шарів сонячних елементів (ZnO), що мають *n*-тип провідності, найчастіше використовуються такі метали як Al, Ag, Cu [18].

Для нанесення плівок металів та напівпровідникових елементів у наш час використовують велику кількість методів як фізичних так і хімічних. Як результат, вартість одержаних тонкоплівкових сонячних елементів коливається від інтервалі \$0,50–1,00/Вт, що в основному визначається ціною їх виробничого циклу [19]. Подальше зниження ціни можливе завдяки застосуванню нових методів осадження плівок. Одним з перспективних шляхів зниження собівартості продукції є застосування гнучких підкладок та низькоенергетичних методів нанесення плівок, одним з яких є метод друку з використанням 2D та 3D принтерів. Подібний принцип створення фотоелектронних перетворювачів може бути легко реалізований в лабораторних та промислових масштабах. Подальше видалення органічних розчинників у плівках звичайно здійснюють шляхом їх розкладання та випаровування при підвищених температурах відпалу виробу [20,21].

Серед відомих методів одержання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ випаровування у квазізамкненому об'ємі є однією з найбільш перспективних дешевих технологій осадження плівок [22]. Як правило, отримання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ даним методом здійснюється за рахунок випаровування шихти визначеного хімічного складу або послідовного нанесення шарів елементів складових кінцевої фази з наступним відпалюванням багат шарової структури [23]. Також реалізація співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з різних джерел може бути ще більш перспективною, так як у цьому випадку можна очікувати точного регулювання концентрації складових компонентів у матеріалі, що одержується.

В представленій роботі наведені результати оптимізації синтезу наночастинок Cu, ZnO та CZTS в залежності від часу їх синтезу. Звичайні струменеві принтери застосовують пігментні фарби на водній основі, які можуть бути замінені на чорнила, що містять суспензію наночастинок різних матеріалів [24]. У наш час вже синтезовано велике різноманіття нанокристалічних металів, напівпровідників, ізоляторів та інтерметалідів. Подальшою науковою та технологічною проблемою є розробка стабільного колоїдного розчину наночастинок, який використовується як чорнила, з відповідною в'язкістю та поверхневим натягом, що є екологічним та нетоксичним процесом.

Також показані результати дослідження полікристалічних плівок твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ одержаних методом вакуумного осадження в закритому об'ємі.

РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК Cu, ZnO, Cu₂ZnSnS₄ ТА ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК Cd_{1-x}Zn_xTe

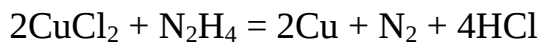
Процес синтезу наночастинок з однаковими розмірами, формою та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі наночастинок металевих (Cu) та напівпровідникових (ZnO, Cu₂ZnSnS₄) матеріалів є колоїдний метод, оскільки він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданими формою, розмірами та фазовим складом. При такому синтезі на початку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення вихідних прекурсорів у реакційному середовищі, наступне нагрівання такої реакційної системи в інертній атмосфері до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст нанозерен стабілізованих поверхнево-активними речовинами.

Для формування чорнил на основі колоїдних наночастинок використовують малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування, що дає можливість друкувати матеріал на різні типи поверхонь, включаючи гнучкі, а сам процес нанесення шарів зробити більш дешевим.

2.1 Методика синтезу наночастинок міді

Синтез наночастинок міді проводили у водному розчині на повітрі при кімнатній температурі. Спочатку розчиняли 0,9 г гуміарабіку у 30 мл води. Процес розчинення тривав 30 хв. при інтенсивному перемішуванні розчину в хімічному стакані на 150 мл за допомогою магнітної мішалки. Гуміарабік був використаний як захисне середовище наночастинок міді від окиснення після додавання речовини відновника. В іншому стакані готували розчин 0,428 г (2,5 ммоль) CuCl₂·2H₂O в 20 мл води. Потім додавали розчин солі купруму до розчину гуміарабіку продовжуючи інтенсивне його перемішування впродовж 10 хв. У подальшому у розчин по краплям додавали 0,9 мл N₂H₄·H₂O. Даний об'єм відновника відповідав мольному співвідношенню до використаної солі як 1:10. Після додавання гідрозин гідрату продовжували перемішування суміші 1 год.

Загальне рівняння взаємодії солі купруму з речовиною відновником можна представити в наступному вигляді:



Одержаний розчин центрифугували 20 хв. з частотою обертання 5000 об./хв. Відділений продукт тричі відмивали від органічної складової етанолом з наступним центрифугуванням та останній раз ацетоном. Вологий порошок міді сушили 3 години в вакуумі при кімнатній температурі.

Схему синтезу представлено на рис.4.

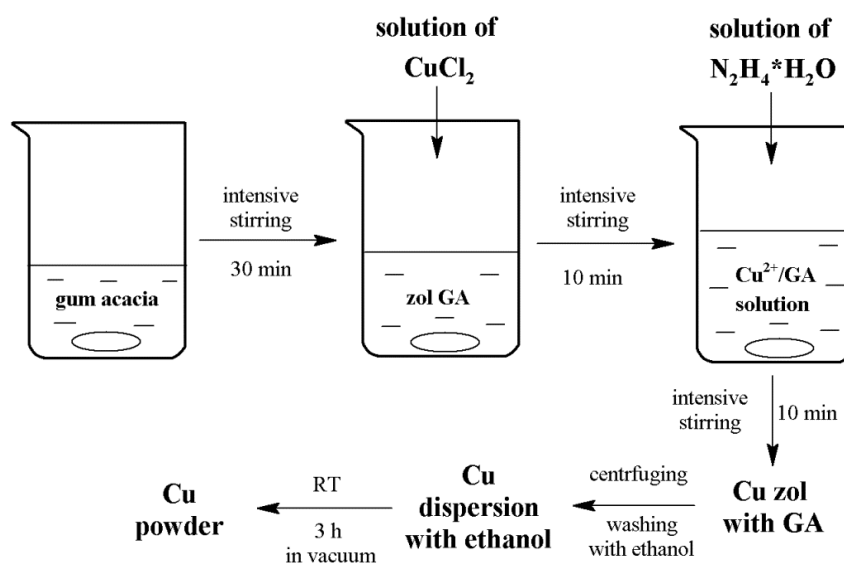
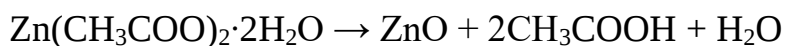


Рис. 4. Схема синтезу наночастинок міді

2.2 Методика синтезу наночастинок ZnO

Наночастинки ZnO були одержані методом поліольного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь (EG). 2,19 г (0,01 моль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 10 мл EG помішали у двогорлу колбу на 50 мл. В центральний отвір поміщали зворотний холодильник, а в боковий терморпару з'єднану з терморегулятором колбонагрівача.

Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тefлоновою мішалкою. Після досягнення температури 160 °C суміш витримували 60 хв. При синтезі в результаті реакції розкладу утворюється наноструктурний ZnO.



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

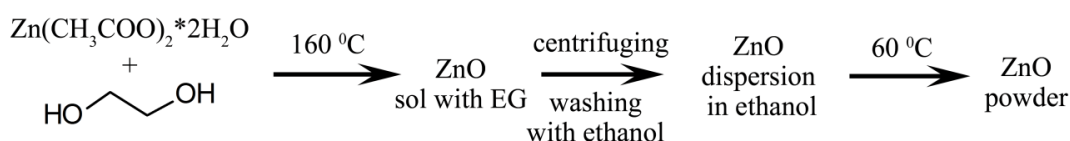


Рис. 5. Схема синтезу наночастинок оксиду цинку

2.3 Методика синтезу наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Наночастинки CZTS були одержані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Як середовище для синтезу використаний діетиленгліколь (DEG). Суміш солей 0,334 г (2 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,220 г (1 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,226 г (1 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 60 мл DEG поміщали в тригорлу колбу та нагрівали за допомогою масляної бані з інтенсивним перемішуванням тefлоновою мішалкою. Після досягнення температури 130 °C суміш витримували 10 хв. потім туди краплями додавали розчин 0,304 г (4 ммоль) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в 10 мл DEG. Після цього починали продувку колби Ar. При цьому одержану реакційну суміш нагрівали до температури 240 °C та витримували деякий час. В процесі синтезу CZTS одержані зразки з інтервалом витримки при температурі реакційного середовища $\tau = 0, 15, 30, 60, 90$ та 120 хв. У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (DEG) за допомогою центрифугування. Залишки DEG відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті зразки CZTS сушили при

кімнатній температурі упродовж 24 год. Загальне рівняння взаємодії прекурсорів у реакційному середовищі можна записати наступним чином:

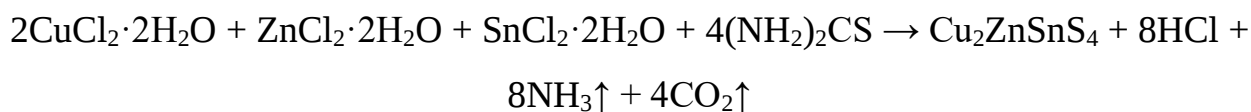


Схема синтезу наночастинок CZTS представлена на рис. 6.

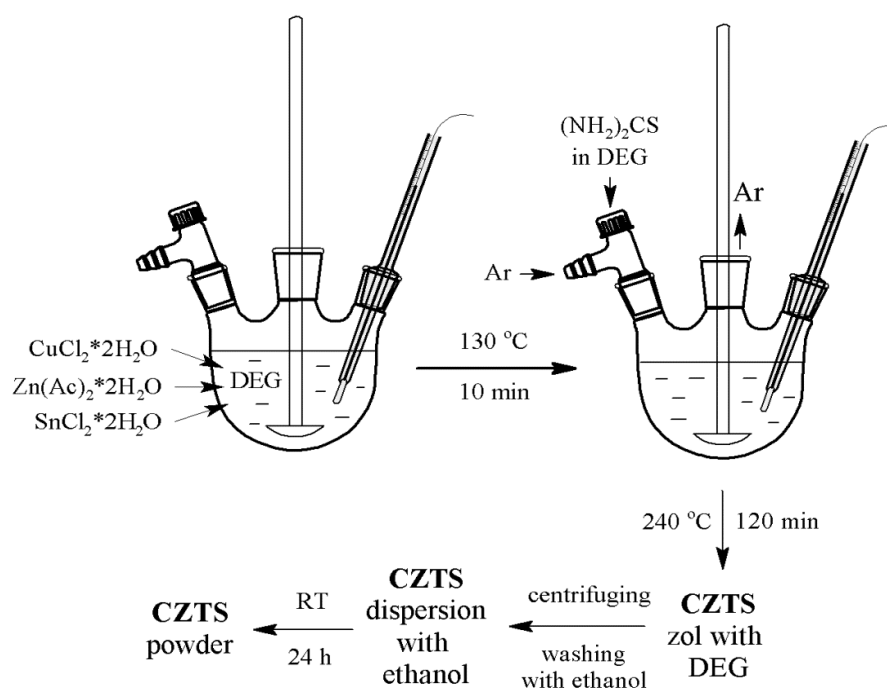


Рис. 6. Схема синтезу наночастинок CZTS

2.4 Методика осадження твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Полікристалічні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ осаджувались методом вакуумної сублімації у вакуумній установці ВУП–5М при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Як субстрат використовували скляні підкладки покриті шаром ІТО. Для осадження твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ використовували суміш телуриду кадмію та телуриду цинку в різному мольному співвідношенні. Умови осадження були наступними: температура підкладки $T_s = 400\text{ }^\circ\text{C}$, температура випарника $T_e = 700\text{ }^\circ\text{C}$. Електроди для збору заряду були нанесені вакуумним термічним випаровування Au на поверхню плівки.

2.5 Методика дослідження морфології та структури синтезованих матеріалів

Морфологічні дослідження синтезованого наноматеріалу були проведені на просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ-125 з робочою напругою 90 кВ та скануючому електронному мікроскопі SEO-SEM Inspect S50-B (FEI Company, Hillsboro, OR, USA).

Рентгенофазові дослідження синтезованих матеріалів були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 з $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванням з параметрами роботи рентгенівської трубки $U = 30$ кВ, $I = 20$ мА. Зйомка проводилась в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80 град. з фокусуванням рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Фазовий аналіз зразків проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за допомогою комп'ютерних програм DifWin та Match.

Розрахунок параметрів елементарних комірок синтезованих зразків a і c гексагональної фази та a кубічної проводився за положенням K_{al} складової найбільш інтенсивних ліній дифрактограм з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

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

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

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

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

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

Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР, L) у синтезованих зразках були розраховані за фізичним уширенням дифракційних піків за формулою:

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

де λ – довжина хвилі; β – значення фізичного уширення відповідного дифракційного максимуму; θ – кут дифракції.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ZnO, Cu TA CZTS

3.1 Структура та морфологія наночастинок ZnO

На рис. 1 показані рентгенограми нанокристалів ZnO. Аналіз отриманих дифракційних спектрів проводили шляхом порівняння значень кутів та інтенсивності зі значеннями взятими з бази даних JCPDS (№ 01-079-2205). Було встановлено, що синтезовані нанокристали містять фазу оксиду цинку з гексагональною кристалічною ґраткою. Вторинні фази не виявлені (рис. 7).

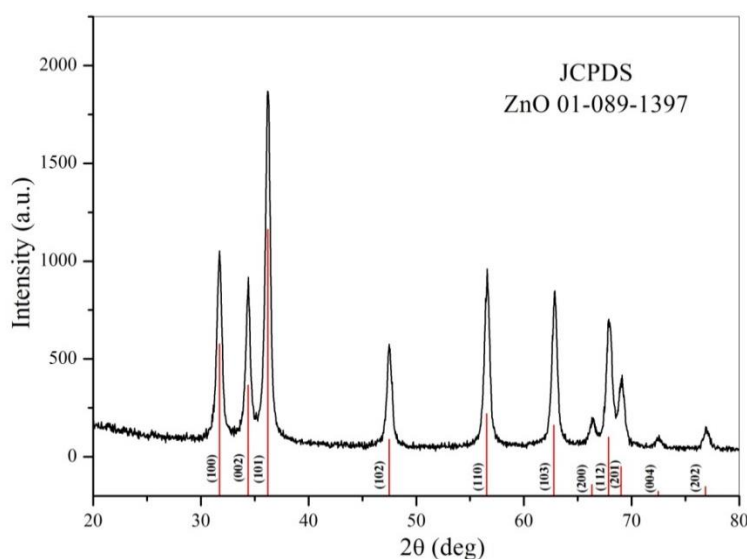


Рис. 7. Рентгендифракційний спектр синтезованого зразка ZnO (60 хв)

Слід зазначити, що інтенсивність ліній на дифрактограмах від нанокристалів зростала, а їх півширина зменшувалася при збільшенні часу синтезу від 30 до 120 хв.

При часі синтезу 180 хв. інтенсивність піків зменшується, а півширина збільшується, даний ефект свідчить про те, що нанокристали спочатку ростуть і покращують свою кристалічність (30-120 хв.), потім зменшують свій розмір із погіршенням кристалічної якості (180 хв.).

Для визначення впливу умов росту нанокристалів на їх властивості ми визначили такі кількісні структурні характеристики ZnO: розміри областей когерентного розсіювання (L), параметри та об'єм елементарної комірки (a , c , c/a , V_{unit}). Результати обчислень представлені в таблиці 1. Як видно з

розрахованих параметрів, збільшення часу синтезу наночастинок до 120 хв. призводить до збільшення значень L з 12 нм до 16 нм у напрямку, перпендикулярному до кристалографічної площини (002). Однак при подальшому збільшенні часу синтезу до 180 хв. L зменшується до 13 нм. Аналогічні тенденції спостерігаються для L у напрямках, перпендикулярних площинам (100) та (101).

Таблиця 1. Структурні характеристики синтезованих наночастинок ZnO

Час синтезу, хв.	L , нм	a	c	c/a	V_{unit} , nm ³
30	12,2	0,32464	0,52156	1,6066	0,0476
60	13,6	0,32476	0,52095	1,6041	0,0476
120	16,3	0,32582	0,52157	1,6008	0,0478
180	13,1	0,32509	0,52199	1,6057	0,0480
Довідник	$a = 0,3253$ нм, $c = 0,5213$ нм, $c/a = 1,603$, $V_{unit} = 0,0478$ nm ³ [JCPDS № 01-089-1397]				

Як видно з таблиці 1, обчислені значення a , c , c/a , V_{unit} близькі до еталонних даних, що вказує на наближення хімічного складу синтезованих нанокристалів до стехіометричних значень. Було встановлено, що параметри елементарної комірки нанокристалів ZnO змінювались в діапазоні $a = (0,32375-0,32445)$ нм, $c = (0,51716-0,52686)$ нм, $c/a = (1,55971-1,6273)$. Зі збільшенням часу синтезу наночастинок значення параметра комірки c оксиду цинку зростало, тоді як параметр a мав максимальне значення (найближче до значень стехіометричного матеріалу) при часі синтезу 120 хв. Об'єм комірки монотонно зменшується від $V_{unit} = 0,0476$ nm³ (при 30 хв.) до $V_{unit} = 0,0474$ nm³ (при 180 хв.) наближаючись до еталонних значень.

Нанорозмірний характер та однофазний склад синтезованих наночастинок ZnO підтверджуються мікрофотографіями (рис. 8). Зі збільшенням часу росту кристалів розмір наночастинок спочатку збільшується з $12,0 \pm 3,0$ нм (30 хв) до $17,3 \pm 3,0$ нм (120 хв), а потім зменшується до $12,5 \pm 3,0$ нм (180 хв). Таку

поведінку росту кристалів можна пояснити тим, що останні вводяться в режим дозрівання Оствальда при витримці в реакційному середовищі більше 120 хв.

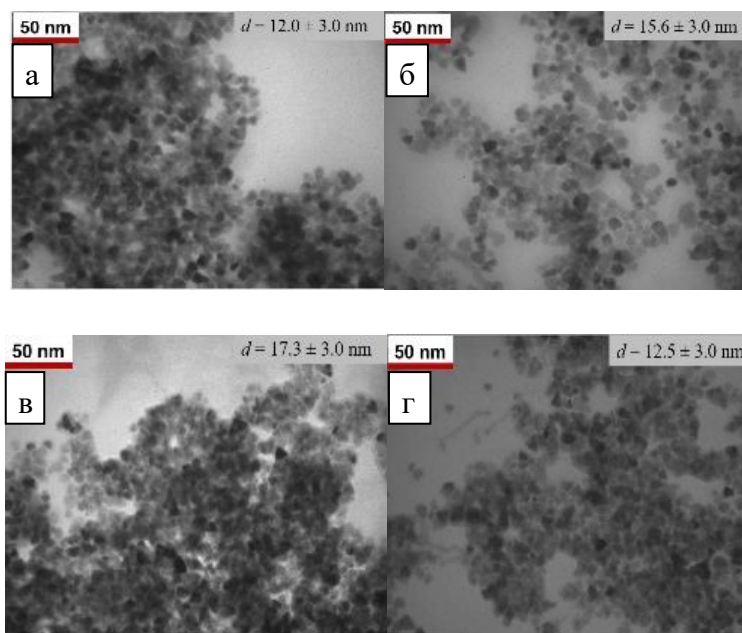


Рис. 8. Електронно-мікроскопічні знімки зразків ZnO з різним часом синтезу: а – 30 хв.; б – 60 хв.; в – 120; г – 180 хв.

Форма нанокристалів є квазісферичною. Розміри нанокристалів, визначені дослідженнями просвічуючої мікроскопії, добре корелюють із обчисленими значеннями L за формулою Шерера.

3.2 Структура та морфологія наночастинок Cu та $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

В результаті синтезу наночастинок міді одержані однофазні кристалічні зразки с середнім розміром ОКР близько 20 нм (рис. 9). В результаті синтезу встановлено, що на чистоту кінцевого продукту впливає не лише кількість доданого відновника (гідразин гідрату) до розчину солі купруму з полімером – стабілізатором колоїдного розчину, а й методика відмивання та висушування відділеного осаду металічної міді. При використанні для відмивання води чи ізопропілового спирту та висушуванні на повітрі утворена мідь частково окислюється до гідроксокарбонату.

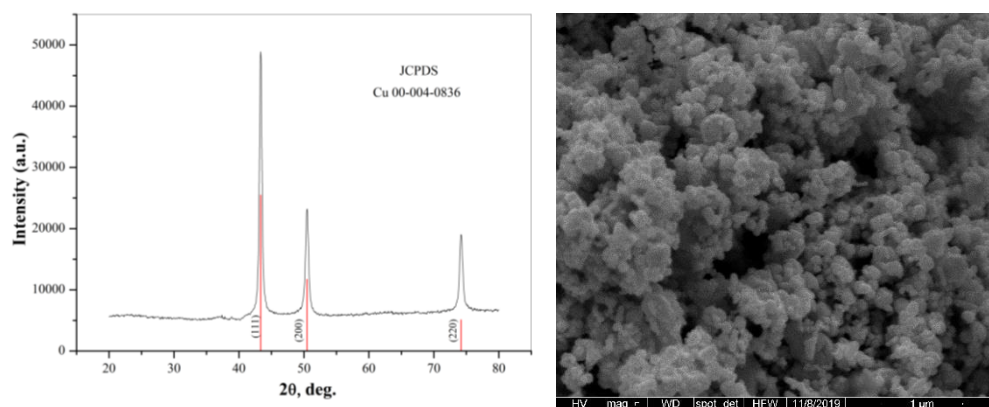


Рис. 9. Рентгендифракційний спектр та мікрофотографія від синтезованого зразка міді

Аналіз дифрактограм синтезованих зразків CZTS свідчить що в результаті синтезу одержані однофазні кристалічні матеріали тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кестериту (рис. 10).

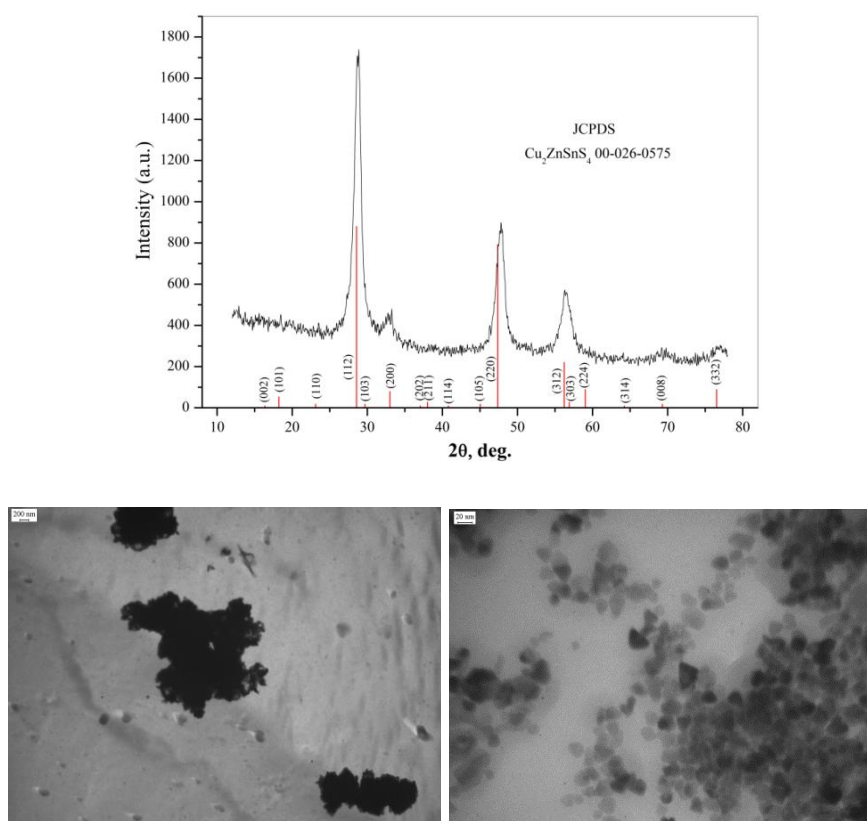


Рис. 10. Дифракційний спектр та електронно-мікроскопічні знімки зразку CZTS з тривалістю синтезу 60 хв.

Відомо, що відношення інтенсивності ряду дифракційних відбивань від кристалографічних площин фаз кестериту та станіту є різним. Саме тому, визначення цих відношень дає можливість точно встановити домінуючу фазу матеріалу. Розраховане нами відношення інтенсивності відбивань $I(112)/I(220)$ від кристалографічних площин (112) та (220) для досліджених зразків становило (2,15–2,29). Це значення є близьким до отриманих для нелегованих плівок із кестеритною фазою ($I(112)/I(220) \approx 2,80$). Таким чином, досліджені наночастинки, скоріше за все, мають структуру кестериту. Цей висновок підтверджується експериментальними розрахунками відношення параметрів кристалічної ґратки матеріалу ($c/2a = 0,97782-0,99732$), яке виявилось близьким до одиниці. Це є характерним якраз для кестеритної фази.

Дифрактограми від наночастинок CZTS, синтезованих при різному часі мають подібний характер. На одержаних спектрах домінує лінія на кутах (28,75–28,85)°, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази CZTS. Також присутні лінії на кутах (32,55–33,25)°, (47,75–47,90)°, (56,40–56,65)°, (69,55–69,85)° та (76,45–77,25)° що відповідають відбиванням від площин (220) та (312) цієї ж сполуки. Ліній, що відповідають оксидним та іншим фазам компонентів, зафіксовано не було. Це свідчить, що концентрація неконтрольованих фаз у досліджених зразках не перевищує 3–5%. Слід відзначити, що при збільшенні часу синтезу, інтенсивність зафіксованих піків на дифрактограмах дещо збільшується, а їх напівширина зменшується.

Як вказувалося в процесі синтезу CZTS одержані зразки з інтервалом витримки при температурі реакційного середовища 240 °С 0–120 хв. Встановлено, що тривалість синтезу слабо впливає на процес кристалізації матеріалу та розміри частинок. У всіх випадках утворюються добре закристалізовані однофазні продукти.

Встановлено, що середній розмір ОКР наночастинок CZTS при збільшенні часу синтезу слабо збільшується від 7,9 нм до 8,4 нм (табл. 2).

Період кристалічної ґратки матеріалу є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни його стехіометрії, введення домішок, окиснення тощо. Саме

тому, прецизійне визначення цих величин дає можливість вивчити відповідні процеси.

Отримані значення параметрів кристалічної ґратки наночастинок CZTS представлені в табл. 1. Встановлено, що сталі ґратки матеріалу змінюються у діапазоні $a = (0,53568-0,54212)$ нм, $c = (1,04429-1,08133)$ нм, $c/2a = (0,97782-0,99732)$.

Таблиця 2. Структурні характеристики синтезованих наночастинок CZTS

Час синтезу τ , хв	Півширина піку (112), β	L , нм	a , нм	c , нм	$c/2a$	V_{unit} , нм ³
0	1,087	7,99	0,54212	1,08133	0,99732	0,3178
15	1,098	7,91	0,53659	1,04937	0,97782	0,3021
30	1,094	7,94	0,53659	1,04937	0,97782	0,3021
60	1,060	8,20	0,53750	1,05452	0,98095	0,3047
90	1,042	8,34	0,53568	1,04429	0,99062	0,2997
120	1,030	8,44	0,53659	1,04937	0,99394	0,3021
Довідник	$a = 0,54270$ нм, $c = 1,0848$ нм, $c/2a = 0,9994$, $V = 0,3195$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]					

Як видно з таблиці 2 при збільшенні часу синтезу розраховані значення a , c зменшуються все більше відрізняючись від довідникових даних. Найбільш близькі до довідникових значення a та c отримані при часі синтезу $\tau = 0$ хв. Розрахований об'єм елементарної комірки сполуки знаходився в інтервалі $V_{\text{unit}} = (0,2997-0,3178)$ нм³. Ці значення є меншими ніж наведені у довіднику для масивного матеріалу.

3.3 Структура та морфологія плівок твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Досліджені фотовідгук полікристалічних плівок твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, де $x = 0,08; 0,36; 0,47$, охарактеризовані типові структурно-електричні властивості одержаних матеріалів.

Поверхня осаджених плівок має полікристалічну структуру та складається з однорідних зерен із середнім розміром $D \sim 15$ мкм (рис. 11а). В поперечному перерізі плівки зерна мають колоноподібну форму, а товщина плівки становить близько 70 мкм (рис. 11б).

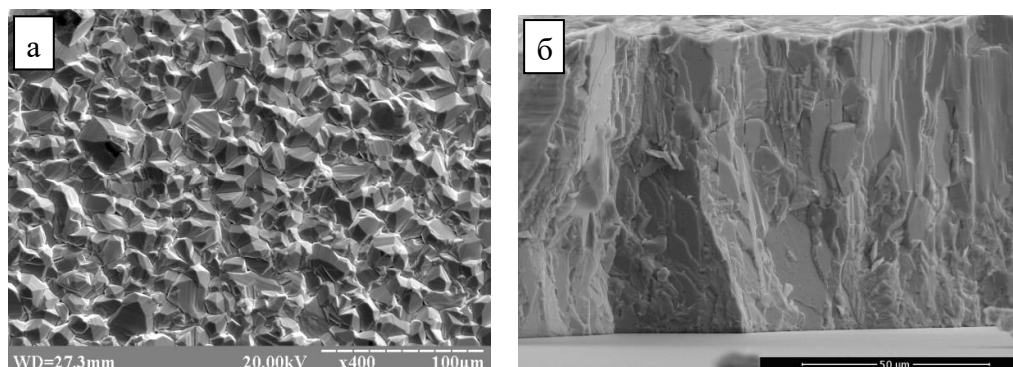


Рис. 11. SEM-зображення поверхні (а) поперечного перерізу плівки складу $\text{Cd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{Te}$

На дифракційних спектрах одержаних зразків ідентифіковані піки з площинами відбиття (111), (220), (311), (222), (422), (331) та (511), що відповідають кубічній сингонії. Пік (111) є найбільш інтенсивним ніж інших відбиттів, свідчить про те що ріст плівки відбувається переважно по площині [111]. Ширина на половині максимуму (FWHM) дифракційного піку площини (111) $0,15^\circ$ показує однорідність складу та гарну кристалічну якість осадженого матеріалу. Розраховані значення параметрів елементарної комірки добре підкоряються прямолінійній залежності правила Вегарда.

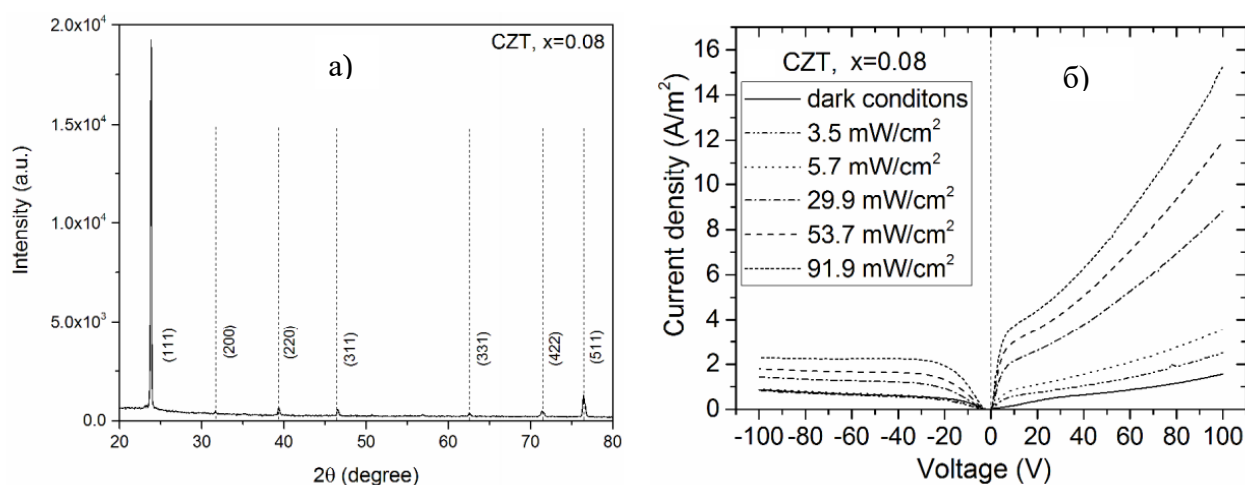


Рис. 12. Дифракційний спектр (а) та вольт-амперна характеристика Au/CZT/ITO (б) для плівки складу $\text{Cd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{Te}$

Досліджена залежність густини струму від прикладеної напруги до сендвічевої структури Au/CZT/ITO та виміряна експозиція білого світла при різних потужностях освітлення та неосвітлених умовах. Як видно з рис. 12б, густина струму при освітленні має вищі значення, ніж в темних умовах, при тій же напрузі зміщення, яка є результатом генерації вільних носіїв заряду під впливом світла. Це показує, що плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є чутливими до світла у видимому діапазоні довжини хвилі.

Встановлено, що найнижчі значення напруги зміщення та потужності світлового освітлення, що дозволяє досягти значення R_J ($R_J = J_{\text{light}}/J_{\text{dark}}$) близьких до 2, складають $U_{\text{bias}} = 25$ В і $P_L = 3,5$ мВт/см² відповідно. Дані умови вимірювання можуть розглядатись як мінімальні значення потужності падаючого світла та зміщення напруги, які дозволяють чітко оцінити фотовідповідь полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

ВИСНОВКИ

У роботі досліджено вплив часу синтезу на фазовий склад, параметри (a , c , $c/2a$) та об'єм елементарної комірки (V_{unit}) та розміри областей когерентного розсіювання (L) наночастинок ZnO та CZTS одержаних методом поліольного синтезу. Відпрацьовано синтез наночастинок міді. Одержанні товсті світлочутливі плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. В результаті досліджень зроблені наступні висновки:

- Синтезовані нанокристали ZnO є однофазними з розміром $d = (12,0-17,3) \pm 3$ нм залежно від часу зростання (30-180 хв.) Показано, що нанокристали входять у режим дозрівання Оствальда при часі синтезу 120 хв.
- Параметри елементарних комірок зразків ZnO знаходилися в діапазоні $a = (0,32375-0,32445)$ нм, $c = (0,51716-0,52686)$ нм, $c/a = (1,5591-1,6273)$ і є близькими до значень стехіометричних матеріалів.
- Фазовий аналіз показав, що синтезовані нанокристали чотирикомпонентної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ однофазними з тетрагональною модифікацією типу кестерит.
- Встановлено, що при збільшенні часу синтезу середній розмір ОКР наночастинок слабо збільшується від $L = 7,9$ нм до $L = 8,4$ нм.
- Розраховані сталі ґратки CZTS є меншими ніж у масивного матеріалу та змінюються в інтервалі $a = (0,53568-0,54212)$ нм, $c = (1,04429-1,08133)$ нм, $c/2a = (0,97782-0,99732)$. При збільшенні часу синтезу ці значення зменшуються все більше відрізняючись від довідникових даних. Показано, що оптимальні характеристики (найменший розмір ОКР, період ґратки найближчий до довідникового) мають наночастинки синтезовані при часі витримки при 240°C 0 хв.
- В результаті синтезу наночастинок міді одержані однофазні кристалічні зразки з середнім розміром ОКР близько 20 нм. Встановлено, що при використанні води чи ізопропілового спирту для відмивання наночастинок

від вихідних прекурсорів та органіки та висушуванні на повітрі утворена мідь частково окислюється до гідроксокарбонату.

- Отримані суспензії наночастинок ZnO, Cu та CZTS можуть бути використані для друку відповідних плівок на 2D та 3D принтерами.
- Плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, одержані методом вакуумного осадження, є світлочутливими до видимого світла. Встановлено, що найнижчі значення напруги зміщення та потужність світлового освітлення, що дозволяє чітко оцінити фотовідповідь полікристалічної плівки $\text{Cd}_{0,92}\text{Zn}_{0,08}\text{Te}$ становить $U = 25 \text{ В}$ і $P = 3,5 \text{ мВт/см}^2$ відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Wei W. Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review / W. Wei // *Nanoscale*. – 2017. – V.9. – P.7342-7372.
2. Minemawari H. Inkjet printing of single-crystal films / H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, et al. // *Nature*. – 2011. – V.475, P.364–367.
3. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics / Holt, Rinehart and Winston, New York. – 1976. – 826 p.
4. Ozgur U. 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
5. Djurisic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // *Prog. Quantum Electron.* – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.
6. Mahajan C. M. Intermittent spray pyrolytic growth of nanocrystalline and highly oriented transparent conducting ZnO thin films: effect of solution spray rate / C.M. Mahajan, M.G. Takwale // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 584. – P. 128-135.
7. Ellmer K. ZnO and Its Applications, in: Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells / ed. by K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. – Springer Series in Materials Science, Berlin: Springer-Verlag. – 2008 – V. 104. – P. 1-33.
8. Crossay A. 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.
9. Optoelectronic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates / D.J. Olego et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – № 11. – P. 1172–1174.
10. Thick film compound semiconductors for X-ray imaging applications / P.J. Sellin [et al.] // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2006. – № 1. – P. 1–8.

- 11.State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1999. – № 3. – P. 635–640.
- 12.Graded composition $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ films grown by Isothermal Close Space Sublimation technique / O. De Melo, A. Domínguez, K. Gutiérrez Z-B [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2015. – P. 17–21.
- 13.Ito K. Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells / K. Ito. – Chichester: John Wiley & Sons. – 2015. – 440 p.
- 14.Suryawanshi M.P. CZTS based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi, G.L. Agawane, S.M. Bhosale, et al. // Mater. Technol. – 2013. – V. 28, № 1-2. – P. 98-109.
- 15.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.
- 16.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
- 17.Wang W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, et al. // Adv. Energy Mater. – V. 4. – P. 1–5.
- 18.Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC.– 2006. – 471 p.
- 19.<https://www.sunpowersource.com/thin-film-solar-panels/>
20. Suryawanshi M. P. CZTS based thin film solar cells: a status review / M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, et al. // Mater. Technol.– 2013.– V. 28.– P. 98-109.
- 21.Chaudhuri T. K. Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by drop-on-demand inkjet printing from molecular ink / T. K. Chaudhuri, M. H. Patel, D. Tiwari, et al. // J. Alloys Compd.– 2018. – V. 747.– P. 31-37.

22. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2010. – № 10. – P. 1726–1730.
23. Growth of $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ epitaxial layers by isothermal closed space sublimation / S. Tobeñas, E.M. Larramendi, E. Purón [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2002. – № 2–3. – P. 311–317.
24. Russo A. Pen-on-Paper Flexible Electronics / A. Russo, B.Y. Ahn, J.J. Adams, et al. // Adv. Mat. – 2011. – V. 23. – P. 3426–3430.

DP.6

PHOTOSENSITIVITY OF POLYCRYSTALLINE CdZnTe FILMS FOR PHOTODETECTORS AND TANDEM SOLAR CELLS

Znamenshchikov Y.V., Volobuev V.V., Kolesnyk M.M., Opanasyuk A.S.

Sumy State University, Department of Electronics and Computer Technique,
 Rymkogo-Korsakova Str. 2, 40007 Sumy, Ukraine; phone/fax: +38(0542) 33-55-39;
 E-mail: yaroslav.znamenshchikov@gmail.com

Polycrystalline films of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) ternary semiconductor are widely used in electronics for production of hard radiation detectors, photodetectors, and top absorber layer in tandem solar cells based on CZTS¹, CIGS² films.

In this work CZT polycrystalline films with different Zn concentration were deposited on ITO-coated glass substrates by close-spaced vacuum sublimation method, Au electrodes were deposited by vacuum thermal evaporation method. In order to evaluate the usefulness of the films as a base layer in photodetectors, as well as absorber layer in tandem solar cells, the study of their electrical properties and photoresponse was carried out.

Fig. 1 shows applied voltage – current density characteristics of ITO/CZT/Au sandwich-structures, measured under dark conditions and white light illumination with different intensities.

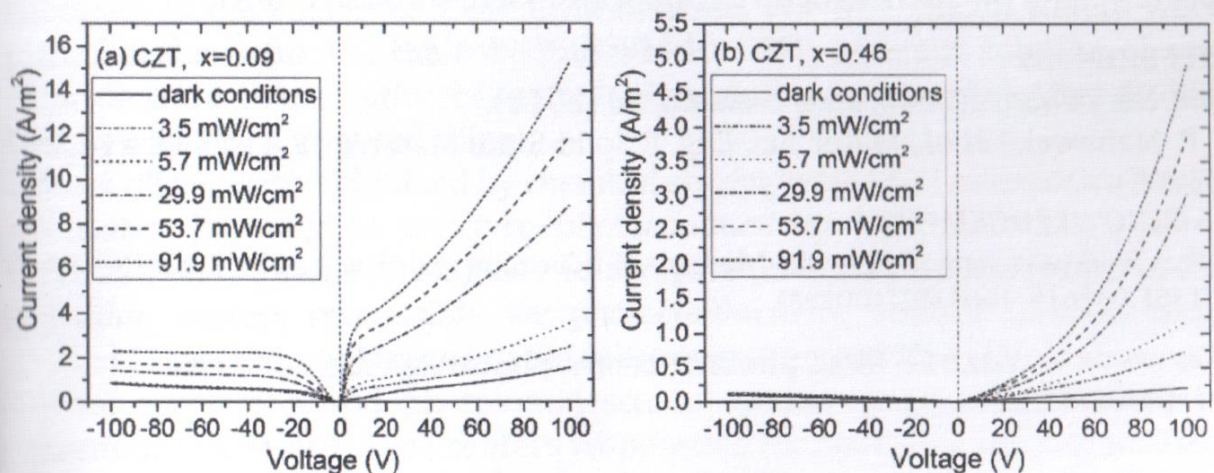


Fig.1 Applied voltage – current density characteristics of Au/CZT/ITO sandwich-structures under dark conditions and white light illumination with different intensities.

As it is seen from Fig. 1, at the same bias voltage the current density under illumination is larger than that of the dark conditions. The ratio R_f of current

density under illumination J_{light} to dark current density J_{dark} ($R_f = J_{light}/J_{dark}$) at different applied bias voltages for CZT films is presented in Table 1. It was determined that R_f is increasing with Zn concentration in CZT films, which indicates increasing of their photosensitivity.

Table 1. Photosensetivity of detector structures based on CZT films.

CZT, $x = 0.09$					
Parameter	R_f				
Applied voltage, V	$P_L = 3.5$ mW/cm ²	$P_L = 5.7$ mW/cm ²	$P_L = 29.9$ mW/cm ²	$P_L = 53.7$ mW/cm ²	$P_L = 91.9$ mW/cm ²
25	1.7	2.6	6.1	8.2	10.2
50	1.6	2.5	6.0	8.1	10.0
75	1.6	2.4	6.0	8.1	10.2
100	1.6	2.3	5.6	7.6	9.7
CZT, $x = 0.46$					
25	2.4	3.1	5.2	6.9	8.1
50	2.8	4.1	7.3	9.4	11.7
75	3.2	5.0	10.5	13.4	17.0
100	3.5	5.7	14.4	18.4	23.4

Thus, it was found that the obtained Au/CZT/ITO structures are sensitive to the high intensive white light. This could be considered as a good prerequisite for such structures application in photodetectors.

REFERENCES

- ¹ M. Suryawanshi *et al.*, Mat. Tech. **28**, 98 (2013).
- ² P. Mahawelal *et al.*, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. **116**, 283 (2005).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (Grant № 0116U002619, №0119U100398).

Key words: CdZnTe, films, photodetectors, photoresponse, solar cells.

Synthesis and Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and Cu Nanoparticles for Printed Electronics

Roman Pshenychnyi
Department of General Chemistry
Sumy State University
Sumy, Ukraine
pshenychnyi@gmail.com

Denys Kurbatov
Department of Electronics and
Computer Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
kurd@ukr.net

Vladislav Volobuev
Department of Electronics and
Computer Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
vladvolobuev98@gmail.com

Yaroslav Znamenshchikov
Department of Electronics and
Computer Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
yaroslav.znamenshchikov@gmail.com

Maxym Kolesnyk
Department of Applied Mathematics
and Complex Systems Modeling
Sumy State University
Sumy, Ukraine
maxxkol13@gmail.com

Anatoliy Opanasyuk
Department of Electronics and
Computer Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
opanasjuk_sumdu@ukr.net

Abstract — Metal (Cu) and semiconductor ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) nanoparticles were successfully synthesized by the chemical methods. Morphological and structural properties of nanoparticles were investigated. Synthesized nanoparticles were used for development of nanoinks, which are promising for 3D printing of the electronic circuit components and solar cells.

Keywords — nanoparticles, morphology, structure, XRD, printed electronics.

I. INTRODUCTION

Nowadays four-component compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is considered as a promising alternative to the traditional materials for absorber layers of thin-film solar cells, such as Si, CdTe, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. This is due to CZTS has optimal electrical and optical properties (*p*-type conductivity; bandgap, which corresponds to the Shockley-Quieser maximum $E_{g\text{CZTS}} = 1.5$ eV; large light absorption coefficient, $\alpha \sim 10^4\text{--}10^5$ cm^{-1} etc) [1-3]. It was lasted more than 20 years from the moment of production of the first solar cell based on CZTS films in 1996 [4], however maximal efficiency of such devices haven't exceed 12,6% yet [5]. The difference between theoretical (32-34 % [6]) and experimental values of efficiency of solar cells based on CZTS is explained by non-optimal structural characteristics and stoichiometry of the films, as well as by the presence of secondary phases with different bandgap. This leads to high sequential and low shunt resistance, high recombination speed of light generated charge carriers, and short lifetime of minority charge carriers, which significantly deteriorates characteristics of developed devices [7].

Formation of ohmic contact to the active layers of solar cells is an important part of device development. Usually as a material for ohmic contact to CZTS, which has *p*-type conductivity, such metals as Mo, W, Au, Pd, Pt, Ni are used [8]. Respectively, for formation of ohmic contact to window layers of solar cells, which have *n*-type conductivity, such metals as Al, Ag, Cu are mostly applied [9].

At present time many physical and chemical methods are used for deposition of CZTS films [10-14]. As a result, the

price of thin-film solar cells is varied in the range from \$ 0.50 to \$ 1.00 / W, which is usually determined by the cost of their fabrication [15]. Further decreasing of the price is possible due to application of new methods of CZTS films deposition [16].

One of the promising ways of decreasing the production cost is application of flexible substrates, and low-temperature methods of film deposition, which include printing of the films using 2d and 3d printers. This principle can be easy realised in laboratory and in manufacture [17, 18]. Further removal of organic solvents in the films is usually carried out by their decomposition and evaporation at high temperatures of annealing of the product [19].

Conventional inkjet printers use water based ink pigments that can be replaced with ink containing a suspension of nanoparticles of various materials [20]. In our time, a large variety of nanocrystals of metals, semiconductors, insulators and intermetallic materials has been synthesized [21]. Development of a stable colloidal solution of nanoparticles, which is used as ink, with appropriate viscosity and surface tension, which is environmentally friendly and non-toxic is further scientific and technological problem.

In the presented work results of optimization of synthesis of CZTS and Cu nanoparticles depending on the time of their synthesis are presented.

II. MATERIAL AND METHODS

CZTS nanoparticles were obtained by polyol synthesis in an inert argon atmosphere. As an environment for synthesis, diethylene glycol (DEG) was used. A mixture of salts 0.334 g (2 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.220 g (1 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.226 g (1 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 60 ml DEG was placed into a three-necked flask and was heated using an oil bath with intense stirring with a teflon stirrer. After reaching a temperature of 130 °C, the mixture was kept for 10 minutes then there a solution of 0.304 g (4 mmol) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ into 10 ml DEG was added dropwise. After that, the purge of the flask by Ar started. The resulting reaction mixture was heated to a temperature of 240 °C during definite time period. In the

process of synthesis, we obtained CZTS samples at different time intervals of exposition at temperature of reaction environment, namely $\tau = 0, 15, 30, 60, 90$ and 120 min. Subsequently, the mixture was cooled to room temperature and the synthesized product was separated from the organic component (DEG) by centrifugation. The residues of DEG were washed using ethanol with intense shaking followed by centrifugation. The washed CZTS samples were dried at room temperature for 24 hours. The scheme for the synthesis of CZTS nanoparticles is presented in Fig. 1.

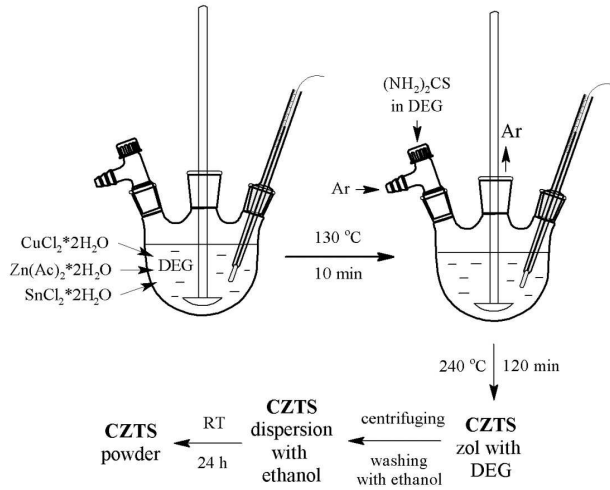


Fig. 1. Schematic of CZTS nanoparticles synthesis

Synthesis of Cu nanoparticles was carried out in an aqueous solution in air at room temperature. At first, 0.9 g of gum acacia was dissolved in 30 ml of water. The dissolution process lasted 30 minutes at an intensive mixing of the solution in a chemical glass at 150 ml using a magnetic stirrer. Gum acacia was used as a protective environment for Cu nanoparticles against oxidation after the addition of reducing agent. In other glass the solution 0.428 g (2.5 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml of water was prepared. Then a solution of copper salt was added to the solution of gum acacia, continuing to stir it intensively for 10 minutes. After that 0.9 ml $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was added dropwise to the solution. This amount of reductant corresponded to the molar ratio to the used salt as 1:10.

After adding of hydrazine hydrate, the mixture was stirred for 1 hour. The resulting solution was centrifuged for 20 minutes with a rotational speed of 5000 rpm. The separated product was washed from the organic compound three times using ethanol followed by centrifugation and, last time, was washed using acetone. Moist powder of copper was dried during 3 hours in vacuum at room temperature. The synthesis scheme is presented in Fig. 2.

X-ray diffractometer DRON 4-07 in Ni-filtered K_α radiation of copper anode was used to determine the structural properties. Sampling was carried out in continuous registration mode (speed – 16°/min, step 0.1 deg.) in the angle range 2θ from 10° to 80°, where 2θ is the Bragg angle. Experimental results were transmitted directly to the DifWin software package for pre-processing. X-ray radiation was focused according to the Bragg-Brentano method.

The peak intensities were normalized to the intensity of (112) peak of the tetragonal phase. Phase analysis was

performed by comparison of the inter-planar distances as well as relative intensities measured from the samples and reference data JCPDS (CZTS – № 00-026-0575).

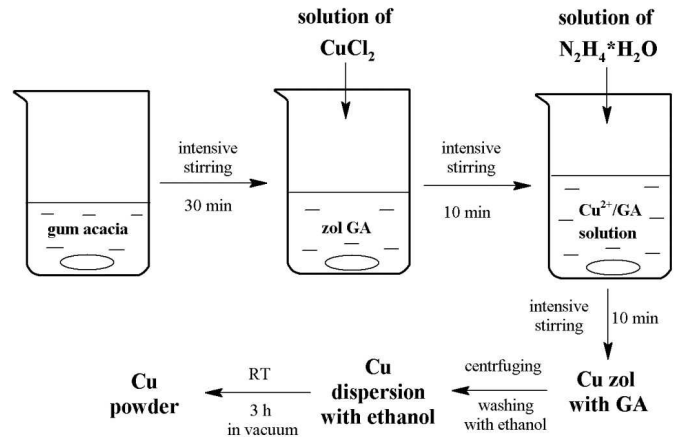


Fig. 2. Schematic of Cu nanoparticles synthesis

Lattice parameters a and c of the tetragonal phase for CZTS were calculated according to the next relations [22-23]:

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

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

where 2θ is the Bragg angle; λ is X-ray wavelength; (hkl) – Miller indexes.

The value of elementary cell volume of CZTS was calculated using equation

$$V_{\text{cell(CZTS)}} = a^2 \cdot c$$

Average size L of the coherent scattering domains (CSD) and microstrain level ε in CZTS samples were calculated from broadening of (112) diffraction peak using equations [24-25]:

$$L = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad \varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta},$$

where λ – wavelength; β – value of broadening of corresponding diffraction peak; θ – diffraction angle.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of CZTS nanoparticles, synthesized at different time are presented in Fig. 3. As follows from Fig. 3, peak at $(28.75-28.85)^\circ$ angles which corresponds to the reflection from the (112) plane of the tetragonal phase of CZTS is dominant. Also peaks at $(32.55-33.25)^\circ$, $(47.75-47.90)^\circ$, $(56.40-56.65)^\circ$, $(69.55-69.85)^\circ$ and $(76.45-77.25)^\circ$

which correspond to reflections from (220) and (312) planes of CZTS compound are detected on XRD spectra. Peaks which correspond to oxide phases of components, were not observed on XRD patterns, unlike our work [23, 25], where small amount of SnO_2 and Cu_2S exterior phases was present. This indicates that the concentration of uncontrolled phases in the samples does not exceed 3-5% [26]. It should be noted that with increasing synthesis time, the intensity of peaks on XRD patterns is slightly increasing, and their half-width is decreasing (Fig. 4).

As it is known, the intensities ratios for series of diffraction reflections from the crystallographic planes of the kesterite and stannite phases are different [27]. That's why, definition of these ratios makes it possible to establish accurately the dominant phase in the material. Calculated ratio $I_{(112)}/I_{(220)}$ of reflections intensities from (112) and (220) crystallographic planes for the samples was (2.15-2.29). These values are close to the value of $I_{(112)}/I_{(220)}$ ratio in undoped films with kesterite phase, which was of about 2.80 [28]. Thus, we assume that studied nanoparticles had kesterite structure. This assumption is confirmed by experimental calculations of crystalline lattice parameters ratio ($c/2a=0.97782-0.99732$) of a material, which was close to 1, and this is characteristic of kesterite phase [29].

Thereby analysis of XRD patterns shows, that single-phase CZTS samples with tetragonal crystal lattice (1-42m group) and kesterite structure, were obtained in result of synthesis (Fig. 3).

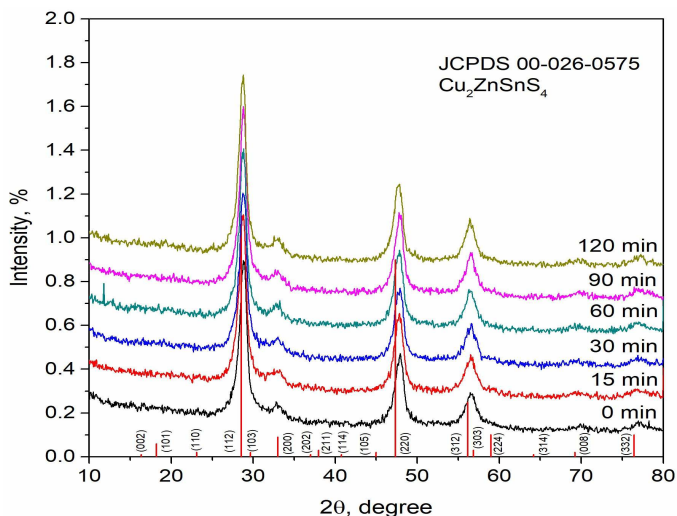


Fig. 3. XRD patterns of CZTS samples, synthesized at different time

As it was noted, for CZTS samples the time interval of exposition at the temperature of reaction camera of 240 °C was varied in the range $\tau = (0 - 120)$ min. It was established, that the duration of synthesis has a weak effect on the process of material crystallization and particle size. In all cases, well-crystalline, single-phase products were obtained (Fig. 3).

It was determined, that average CSD size of CZTS nanoparticles was slightly increasing from 7.9 to 8.4 nm (Fig. 4, Table 1) with increase of synthesis time. At the same time the microstrain level in the samples is decreasing from $4.58 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 0$ min) to $4.29 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 120$ min) (Fig. 4, Table 1). It should be noted, that CSD size practically was equal to

the size of obtained nanoparticles and was approximately two times smaller, than in our previous work [23].

Lattice parameter of the material is very sensitive to the changes of stoichiometry, introduction of impurities, oxidation etc. That's why precise determination of lattice parameter value allows to study relevant processes.

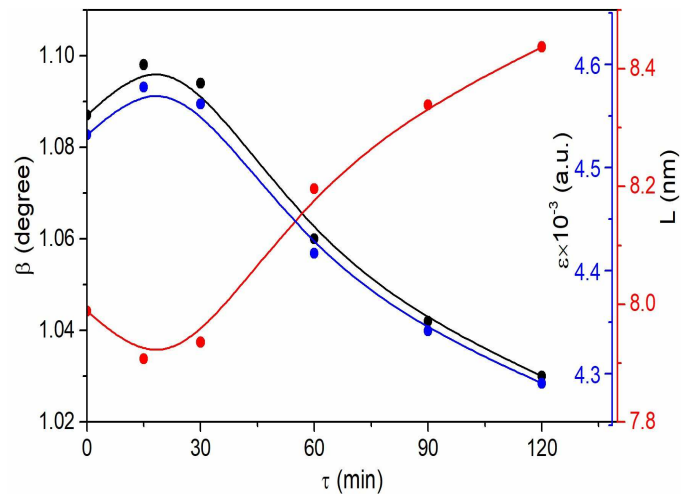


Fig. 4. Dependence of broadening of (112) diffraction peak (β), CSD size (L) and microstrain level (ϵ) in CZTS samples on synthesis time

Calculated values of lattice parameters are presented in Table 1. It was determined, that lattice parameters were changed in following ranges: $a_{\text{CZTS}} = (0.53568 - 0.54212)$ nm, $c_{\text{CZTS}} = (1.04429 - 1.08133)$ nm, $c/2a_{\text{CZTS}} = (0.97782-0.99732)$. As it seen from Table 1, with increasing of synthesis time the values of a and c parameters are decreasing, and their difference from reference data increases. The closest values of a and c parameters to reference data were obtained time of synthesis $\tau = 0$ min. The value of elementary cell volume was varied in the range $V_{\text{cell(CZTS)}} = (0.2997-0.3178)$ nm³. These values were smaller, than reference data for massive material [30] and values for CZTS films, obtained by spray-pyrolysis method in works [31-32].

Unfortunately, we could not obtain a stable suspension of synthesized nanoparticles. In the synthesis process, they cluster and form aggregates and conglomerates (Fig. 5). Our attempts to split conglomerates of particles with size of $D = 2-5$ microns using ultrasound disperser UZDN-A hadn't led to positive results. Thus, the obtained nanoinks can be used for printing of films using 3d printers. However, when printing with inkjet 2d printer a quick "clogging" of nozzles, that have a size of 20 microns, was observed. Currently, our scientific group conducts work on stabilizing the suspension of nanoparticles to ensure the printing of films inkjet printers.

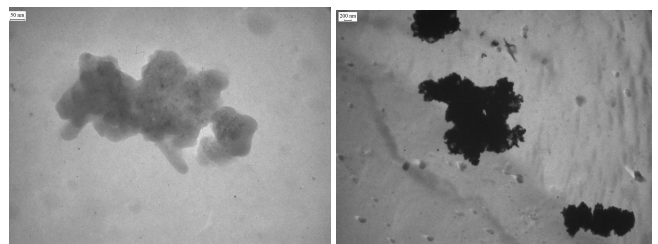


Fig. 5. SEM images of obtained aggregates and conglomerates of CZTS nanoparticles

TABLE I. SOME STRUCTURAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED CZTS NANOPARTICLES

Synthesis time τ , min	Broadening of peak (112) β , degrees	L , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	a , nm	c , nm	$c/2a$	V_{cell} , nm ³
0	1.087	7.99	4.53	0.54212	1.08133	0.99732	0.3178
15	1.098	7.91	4.58	0.53659	1.04937	0.97782	0.3021
30	1.094	7.94	4.56	0.53659	1.04937	0.97782	0.3021
60	1.060	8.20	4.42	0.53750	1.05452	0.98095	0.3047
90	1.042	8.34	4.34	0.53568	1.04429	0.99062	0.2997
120	1.030	8.44	4.29	0.53659	1.04937	0.99394	0.3021
Reference data	$a = 0.54270$ nm, $c = 1.0848$ nm, $c/2a = 0.9994$, $V_{cell} = 0.3195$ nm ³ [JCPDS № 00-026-0575]						

As a result of Cu nanoparticles synthesis, single-phase crystalline samples with an average CSD size of about 20 nm were obtained (Fig. 6). It was determined that the purity of the final product depends on two factors: 1) the amount of the added reducing agent (hydrazine hydrate) to the salt solution of copper with the polymer, which act as a stabilizer of the colloidal solution, 2) the method of washing and drying of the separated metal copper precipitate. After the using of water or isopropyl alcohol for washing and drying in air atmosphere the obtained copper was partially oxidized to hydroxocarbonate.

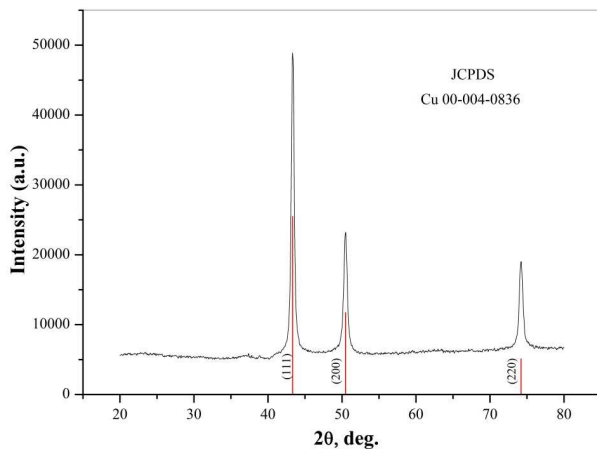


Fig. 6. XRD pattern of Cu sample

CONCLUSIONS

In this work we studied the influence of synthesis time (τ) on the phase composition, parameters of the crystalline lattice (a , c , $c/2a$), elementary cell volume (V_{cell}) and the coherent scattering domains size (L) of the CZTS nanoparticles obtained by polyole synthesis in the inert atmosphere of argon. Phase analysis showed that the synthesized nanocrystals of the four-component compound increasing from $L = 7.9$ nm to $L = 8.4$ nm. At the same time the microstrain level decreases from $\varepsilon = 4.58 \cdot 10^{-3}$ to $\varepsilon = 4.29 \cdot 10^{-3}$.

Calculated values of lattice parameter were smaller, than that in massive material, and varied in the ranges $a_{CZTS} = (0.53568-0.54212)$ nm, $c_{CZTS} = (1.04429-1.08133)$ nm, $c/2a_{CZTS} = (0.97782-0.99732)$, with increase of synthesis time

these values were decreasing. It was shown that optimal characteristics (the smallest CSD size, the value of lattice parameter is close to the reference data) were observed for the nanoparticles synthesized at $\tau = 0$ min.

As a result of copper nanoparticles synthesis, single-phase crystalline samples with an average CSD size of about 20 nm were obtained. It was shown, that using of water or isopropyl alcohol for washing and drying in air atmosphere leads to partial oxidation to copper hydroxocarbonate.

Obtained suspensions of CZTS and Cu nanoparticles can be used for printing the corresponding films using 3d printers.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (Grant № 0116U002619, №0119U100398).

REFERENCES

- [1] K. Ito "Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells," Chichester: John Wiley & Sons, 2015.
- [2] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio [et al.], "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," Sol. Energy Mater. Sol. Cells., vol. 65, No. 1-4, pp. 141-148, 2001.
- [3] M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale [et al.], "CZTS based thin film solar cells: a status review," Mater. Technol., vol. 28, No.1-2, pp. 98-109, 2013.
- [4] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock, "Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films," in Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, pp. 1242, Bedford, UK, 1997.
- [5] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," Adv. Energy Mater. vol. 4, No. 1-5. p. 1301465, 2014.
- [6] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, "Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges," Science, vol. 352, pp. aad4424(10pp), 2016.
- [7] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao, "Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells," Energy Environ. Sci., vol. 8, pp. 3134-3159, 2015.
- [8] B. Long, S. Lin, W. Nsengiyumva, L. Lin, "The study of the characteristics of Ohmic contact between metal electrodes and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," Micro & Nano Lett., vol. 13, No. 1, pp. 27 – 30, 2018.
- [9] J. Poortmans, V. Arkhipov, "Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application," Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2006.

- [10] K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien, "The chemical vapor deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Chem. Sci.*, vol. 2, No. 6, pp. 1170-1172, 2011.
- [11] B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon, et al., "Epitaxial growth of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 9-12, 2014.
- [12] D. Nam, P. V. Koval, A. S. Opanasyuk, A. G. Ponomarev, G. Kim, W. Jo, H. Cheong, "Composition variations in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films analyzed by XRD, EDS, PIXE, and Raman spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 109-113, 2014.
- [13] N. M. Shinde, R. J. Deokate, C. D. Lokhande, "Properties of spray pyrolysis deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 100, pp. 12-16, 2013.
- [14] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, et al., "Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers," *Thin Solid Films*, vol. 519, No. 8, pp. 2488-2492, 2011.
- [15] <https://www.sunpowersource.com/thin-film-solar-panels/>
- [16] M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, S. W. Shin, P. S. Pati, J. H. Kim, "CZTS based thin film solar cells: a status review," *Mater. Technol.*, vol. 28, No.1-2, pp. 98-109, 2013.
- [17] T. K. Chaudhuri, M. H. Patel, D. Tiwari, P. R. Ghediy, "Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by drop-on-demand inkjet printing from molecular ink," *J. Alloys Compd.*, vol. 747, pp. 31-37, 2018.
- [18] X. Lin, V. E. Madhavan, J. Kavalakkatt, V. Hinrichs, I. Lauermann, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui, R. Klenk, "Inkjet-printed CZTSSe absorbers and influence of sodium on device performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 180, pp. 373-380, 2018.
- [19] J. J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Björkman, "Chemical insights into the instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films during annealing," *Chem. Mater.*, vol. 23, No.20, pp. 4625-4633, 2011.
- [20] P. Calvert, "Inkjet printing for materials and devices," *Chem. Mater.*, vol.13, No.10, pp. 3299-3305, 2001.
- [21] M. G. Panthani, B. A. Korgel, "Nanocrystals for electronics," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, No.1, pp. 287-311, 2012.
- [22] A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, V. V. Kosyak, S. I. Kshniakina, S. N. Danilchenko, "Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates," *Crystallography Rep.*, vol. 57, No. 7., pp. 927-933, 2012.
- [23] O. A. Dobrozhan, P. S. Danylchenko, D. I. Kurbatov, N. M. Opanasyuk, A. S. Opanasyuk, "Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Produced by Nanoink Spraying Process," *IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2017)*, September 10-15, Zatoka, Ukraine, Sumy, Sumy State University pp.02NTF07-1-02NTF07-4, 2017.
- [24] O. A. Dobrozhan, V. B. Loboda, Ya. V. Znamenshchykov, A. S. Opanasyuk, H. Cheong, "Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Obtained by Pulsed Spray Pyrolysis," *J. Nano Electron. Phys.* vol. 9, No 1, p. 01028(7), 2017.
- [25] O. A. Dobrozhan, D. I. Kurbatov, A. S. Opanasyuk, "Morphology, chemical composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanoparticles synthesized by colloidal method," *24th Int. Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology" (CriMiCo'2014)*, 7-13 September, Odessa, Ukraine, 2017.
- [26] M. Birkholz, "Thin film analysis by X-ray scattering," New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [27] G. S. Babu, Y. B. Koshore Kumar, P. U. Bhaskar, et al., "Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, No. 20, pp. 205305(7pp), 2008.
- [28] Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, et al., "Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, No.8, pp. 2136-2140, 2011.
- [29] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, et al., "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 95, pp. 1421-1436, 2011.
- [30] "Selected power diffraction data for education and training (search manual and data cards)" Pennsylvania: International Center for Diffraction Data, 1998.
- [31] . M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, "Structural, optical and electrical properties of spray- deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 5, No. 44, pp. 445103(10pp), 2012.
- [32] V. G. Rajeshmon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, et al, "Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Sol. Energy.*, vol. 85, No. 2, pp. 249-255, 2012.

**Ministry of Education and Science of Ukraine
Ivan Franko National University of Lviv
Faculty of Chemistry**

Shevchenko Scientific Society

The National Academy of Sciences of Ukraine

**Ist INTERNATIONAL
RESEARCH and PRACTICE CONFERENCE
«NANOOBJECTS & NANOSTRUCTURING»
(N&N-2020)**

September 20–23, 2020, Lviv, Ukraine

BOOK of ABSTRACTS

Lviv – 2020

MICRO-PIXE STUDIES OF SPATIAL DISTRIBUTION OF THE CHEMICAL ELEMENTS ON THE $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ THICK POLYCRYSTALLINE FILMS SURFACE

Znamenshchikov Y., Volobuev V., Kolesnyk M., Opanasyuk A.

Sumy State University, 2, Rymsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine
yaroslav.znamenshchikov@gmail.com

Thick polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) films with x ranged from 0.37 to 0.80 were obtained by the close spaced vacuum sublimation method. In order to investigate properties of the films structural and PIXE studies were carried out. Structural analysis showed that samples consist of only cubic zinc blende phase, the diffraction peaks were sharp and symmetrical, which indicates high homogeneity and crystal quality of the films.

The chemical composition of the samples was studied by particle-induced X-ray emission μ -PIXE technique using the scanning nuclear microprobe. After collimation the proton beam of energy of 1 MeV was focused on $5 \times 5 \mu\text{m}$ area of the sample. The beam was scanned across the geometrical raster of $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$. The X-ray emission signal generated from each pixel was collected by Amptek XR-100CR Si (Li) X-ray detector with Be window of $25.4 \mu\text{m}$ thickness positioned at 135° to the incident beam direction. That allows to obtain two-dimensional maps of spatial distribution of concentration of compound elements. General PIXE spectra from each scanned area were processed by using the GUPIX software to quantify the elemental composition of the samples.

In order to evaluate distribution of elements in the film, scanning of samples surface by proton beam (μ -PIXE) was carried out. Maps of Zn distribution (Fig. 1) were obtained after spectra treatment using Zn K- α line with the energy of 8.64 keV, which is sufficiently resolved with no interferences. Processing of Cd L- α line with the energy of 3.13 keV and Te L- α line with 3.77 keV allowed to determine distribution of Cd and Te atoms, corresponding maps for CZT sample with $x=0.46$ are presented in Fig. 1. As a result, μ -PIXE analysis has established that chemical composition of CZT solid solution is uniform in the surface of samples, the obtained films don't contain Te, Cd and Zn precipitates.

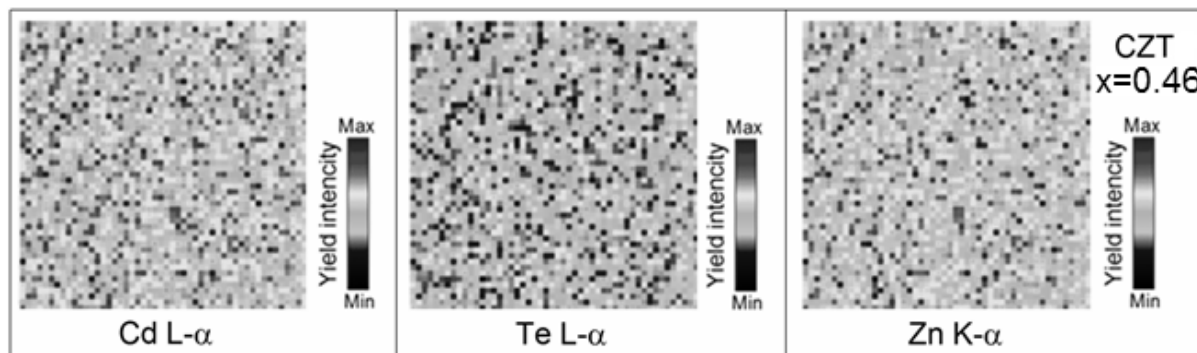


Fig. 1. The μ -PIXE maps of elemental distributions in CZT ($x=0.46$) film from the scanned area $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ and surface layer thickness about $11 \mu\text{m}$.

In conclusion, we show that micro-PIXE mapping is suitable for analysis of the surface distribution of chemical components. As follows from PIXE study, the components of CZT solid solution are uniformly distributed on the film surface. Secondary phases, such as CdTe, ZnTe, Cd, Zn, and Te inclusions, were not found.

Thus, it was determined, that CSVS method allows to obtain high-quality thick polycrystalline CZT films with $x > 0.30$ and uniform bulk distribution of components of the film for application in hard radiation detectors.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА,
ЕЛЕКТРОТЕХНІКА

ФЕЕ :: 2019

**МАТЕРІАЛИ
та програма**

НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ

(Суми, 23–26 квітня 2019 року)

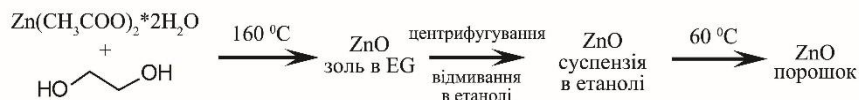
Суми
Сумський державний університет
2019

Чорнила на основі наночастинок ZnO призначені для 2D та 3D друку

Гузенко О.І., *аспірант*; Волобуєв В.В., *студент*; Пшеничний Р.М.,
доцент; Опанасюк А.С., *професор*
Сумський державний університет, м. Суми, Україна

Завдяки великій ширині забороненої зони, прозорості у видимій області спектру, екологічності, високій термічній, та хімічній стабільності оксид цинку (ZnO) протягом останнього часу стає предметом все більш зростаючого інтересу науковців. Ця напівпровідникова сполука є перспективним матеріалом для створення чутливих елементів сенсорів газів, УФ випромінювання, температури, вологості, віконних та струмопровідних шарів сонячних елементів тощо. Для нанесення плівок оксиду цинку нещодавно було запропоновано використовувати 2D та 3D друк. Для цього потрібно створити чорнила на основі суспензії частинок ZnO у розчиннику з малою температурою випаровування.

Наночастинки (НЧ) ZnO були одержані нами методом поліольного синтезу з використанням ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та етиленгліколю як реакційного середовища. При синтезі змінювалася концентрація прекурсору (0,5; 1,0; 1,5 моль/л) та час (30, 60, 120, 180 хв.) Схематично процес одержання НЧ оксиду цинку можна представити наступним чином:



Проведений рентгеноструктурний аналіз свідчить, що при синтезі в різних обраних умовах утворюється нанокристалічний оксид цинку гексагональної модифікації (пр. гр. P63mc).

Аналіз ПЕМ знімків показав, що синтезовані НЧ ZnO мають сферичну форму та за розмірами не перевищують (10–30) нм. Розраховані за рівнянням Шеррера розміри ОКР, для зразків з різною концентрацією початкової солі, знаходяться в інтервалі (20 ± 2) нм. На основі одержаних даних встановлено, що зі збільшенням концентрації солі у прекурсорі, зменшуються розміри наночастинок ZnO. В той же час зі збільшенням інтервалу синтезу, розмір утворених частинок збільшується.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА,
ЕЛЕКТРОТЕХНІКА

ФЕЕ :: 2020

**МАТЕРІАЛИ
та програма**

МІЖНАРОДНОЇ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ
студентів та молодих вчених

(Суми, 20–24 квітня 2020 року)

Суми
Сумський державний університет
2020

Вплив складу сполуки CZTSSe на величину оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-CZTSSe}$

Волобуєв В.В., студент; Кахерський С.І., аспірант;
Доброжан О.А., старший викладач; Опанасюк А.С., професор
Сумський державний університет, м. Суми, Україна

У наш час для перетворення сонячної енергії у електричну в основному використовуються сонячні елементи (СЕ), що базуються на кремнієвих технологіях (перше покоління СЕ), однак останні роки все частіше почали застосовуватися тонкоплівкові фотоперетворювачі (ФЕП) на основі гетеропереходів (ГП) з поглинальними шарами GaAs, InP, CdTe, $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$ (CIGS), які відносяться до другого покоління таких приладів. Для цих ФЕП сьогодні одержаний ККД, що сягає 21,0% (CdTe), 23,4% (CIGS), 24,2% (InP) та 29,1% (GaAs), при максимально можливій ефективності (30-34)%. Однак, такі недоліки як висока вартість In, Ga та Te, токсичність Cd, дають поштовх до пошуку альтернативних матеріалів поглинальних шарів ФЕП.

Як поглинальні шари СЕ третього покоління у наш час запропоновані такі матеріали як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ (CZTSSe). Великою перевагою цих сполук є відсутність у складі рідкісних і екологічно небезпечних компонентів. Навпаки, елементи, що входять до їх складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку відносно невисока. Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену у п'ятикомпонентній сполуці CZTSSe можна змінювати ширину забороненої зони цього матеріалу точно підлаштовуючи його до максимуму ККД ФЕП Шоклі-Квайзера.

Метою даного дослідження було визначення, шляхом моделювання, оптичних втрат на границях розділу і в об'ємі допоміжних шарів СЕ в залежності від складу поглинального шару CZTSSe в приладі зі структурою $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}/p\text{-CZTSSe}$ /тильний контакт та оптимізація його конструкції.

Визначені оптичні втрати в ФЕП з поглинальними шарами з $y = 0, 0,30, 0,48, 0,67, 0,82, 1$, які за теоретичними розрахунками мають максимальне ККД при освітленні в умовах AM1,5D, AM1,5G, AM0. Аналіз одержаних результатів свідчить, що зі збільшенням вмісту селену в сполуці оптичні втрати збільшуються від 7,56 % до 8,51 %.

Photoresponse and X-ray response of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films

Yaroslav Znamenshchykov
Department of Electronics and Computer
Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
yaroslav.znamenshchykov@gmail.com

Vladislav Volobuev
Department of Electronics and Computer
Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
vladvolobuev98@gmail.com

Denys Kurbatov
Department of Electronics and Computer
Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
kurd@ukr.net

Maksym Kolesnyk
Department of Applied Mathematics and
Complex Systems Modeling
Sumy State University
Sumy, Ukraine
maxxkol13@gmail.com

Sergiy Nekrasov
Department of Manufacturing
Engineering, Machines and Tools
Sumy State University
Sumy, Ukraine
nekrasovss@gmail.com

Anatoliy Opanasyuk
Department of Electronics and Computer
Technique
Sumy State University
Sumy, Ukraine
opanasjuk_sumdu@ukr.net

Abstract— In this work photoresponse and X-ray response of hard radiation detector prototypes based on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films were evaluated. In order to estimate the crystalline quality of the films the investigations of surface morphology and structural properties were carried out. It has been proven that the light excitation of the visible range can be applied for evaluation of the detector properties of CZT polycrystalline films for their further use as radiation detectors.

Keywords — *CdZnTe , films, photodetectors, photoresponse, solar cells, X-ray detector*

I. INTRODUCTION

In present time the investigation of materials for X-ray and gamma-ray detectors with a high sensitivity, large active detector area and low production cost is actual problem in the area of material science. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) solid solution is one of the most promising materials for applications in radiation detectors [1–3] and medical imaging devices, due to its high atomic number, tunable band gap in the range from 1.50 (CdTe) to 2.26 eV (ZnTe) depending on Zn concentration, high detective quantum efficiency and good carrier transport properties [4]. For the last decade CZT single crystals were widely used for fabrication of gamma- and X-ray detectors etc. [1–3]. However the necessity of production the low cost large-area uniform CZT wafers for X-ray imaging detectors [5] lead to replace of expensive single crystals by thick films [5–10].

The production of high-performance electronic devices, in particular gamma- and X-ray radiation detectors, requires a material high crystalline quality. For obtaining of CZT films many deposition techniques are used, such as molecular-beam epitaxy [11], metal-organic chemical vapor deposition [12], thermal vacuum evaporation [13], magnetron sputtering [14], electrodeposition [15]. Among of these methods the close-spaced vacuum sublimation (CSVS) is considered as a promising low-cost technique which allow to obtain high quality CZT films [16–18].

The detailed studies of CZT polycrystalline films as a material detector for gamma-ray and X-ray detectors were carried out in [10, 19], [20]. However, the photosensitivity of CZT films and interconnection of photoresponse with X-ray response is not studied well. At the same time the study of photoresponse of the material is one of the possible ways to estimate CZT detector properties [21, 22].

The objective of this work is to develop detector structures based on thick polycrystalline CZT films and to estimate their photoresponse and X-ray response. The analysis of surface morphology and structure will be performed, in order to evaluate the quality of the films. Also using of photoresponse as a criterion of CZT films availability for hard radiation detector application will be considered.

II. MATERIAL AND METHODS

The CZT polycrystalline films were deposited by close-spaced vacuum sublimation method [23–25], as substrate ITO-coated glass was used. In order to obtain CZT solid solution the mixture of cadmium telluride and zinc telluride charges was used for evaporation. Zn concentration in CZT films was controlled by variation of the mass ratio between CdTe and ZnTe powder. The growth conditions were following: the substrate temperature $T_s=400^\circ\text{C}$, the evaporator temperature $T_e=700^\circ\text{C}$. Charge collecting electrodes were deposited by vacuum thermal evaporation of Au onto a film surface using mask.

The investigations of surface morphology of the films were carried out by REM-100 scanning electron microscope (SEM). The average grain size (D) was calculated by Jeffries method [26].

Structural properties of the films were carried out by X-ray diffraction (XRD) analysis. The XRD spectra were measured out by DRON 4-07 diffractometer in a conventional Bragg-Brentano θ - 2θ geometry using Ni-filtered CuK_α radiation ($\lambda=0.15406$ nm). Phase analysis was performed by comparison of

the inter-planar distances as well as relative intensities measured from the samples with reference Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS card № 15-0770) data [27]. Precise values of the lattice parameter were calculated by the extrapolated Nelson–Riley method [28].

Investigations of the current-voltage characteristics of the films were performed under the exposition of white LED illumination, with a power density of about 91 mW/cm². Using of transparent conducting oxide as a bottom electrode allowed to perform illumination of the sample from the bottom side, and therefore to increase active area of the sample.

X-ray response measurement system was equipped with IMA-150D X-ray tube (wavelength (λ K α) = 0.0209 nm, energy 59.32 keV), the voltage of 150 kV was applied to the X-ray tube, radiation dose was 3 mZv/sec, exposition time for all measurements was 5 sec. Detector current was measured with Tektronix DMM4020 digital multimeter. X-ray response measurements were carried out at the bias voltage $U_{\text{bias}}=100\text{V}$ applied to the CZT sample.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The study of photoresponse and X-ray response of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films was carried out for the set of CZT samples with $x=0.08$, $x=0.36$ and $x=0.47$. In order to characterize typical structural and electrical properties of CZT films for detector application the CZT film sample with $x=0.08$ was considered.

The SEM image of the surface of CZT film with $x=0.08$ is shown in Fig. 1, the surface has a polycrystalline structure and consist of uniform grains with average grain size $D \sim 15 \mu\text{m}$. The Fig. 2 shows the SEM image of film cross-section is shown. As it seen from Fig.2, grains have a columnar-like structure, and the thickness of the film is of about 70 μm .

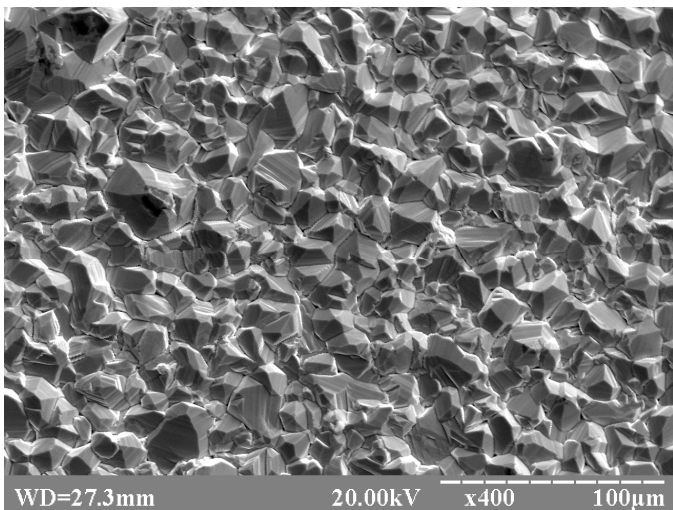


Fig. 1. SEM image of CZT ($x=0.08$) sample surface.

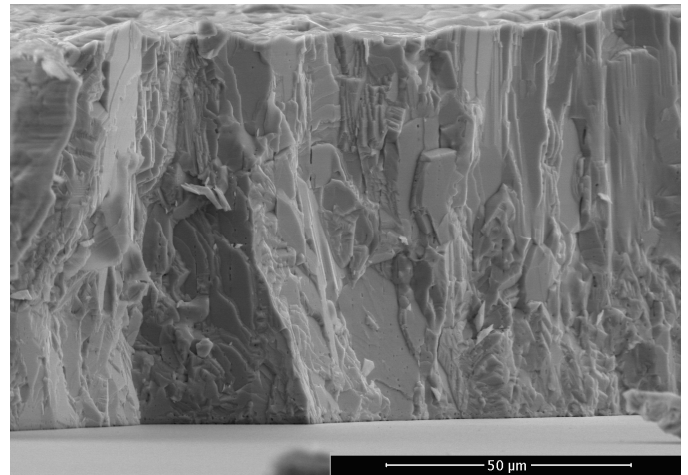


Fig. 2. SEM image of cross-section of CZT polycrystalline film.

The Fig. 3 shows the XRD pattern from CZT sample with $x=0.08$. The diffraction peaks on the pattern have been identified as (111), (220), (311), (222), (422), (331) and (511) peaks of CZT cubic (zinc-blende) structure. The intensity of the (111) peak is more than that for other reflections of the CZT film, it indicates the film grows towards a [111] preferential direction. The full-width at half-maximum (FWHM) of diffraction peak of (111) plane of 0.15° reveals composition uniformity and reliable crystalline quality. The value of lattice parameter $a=0.64489 \text{ nm}$ was calculated from the (111) peak position. The x value in CZT sample was determined by the Vegard's law [29] using lattice parameter.

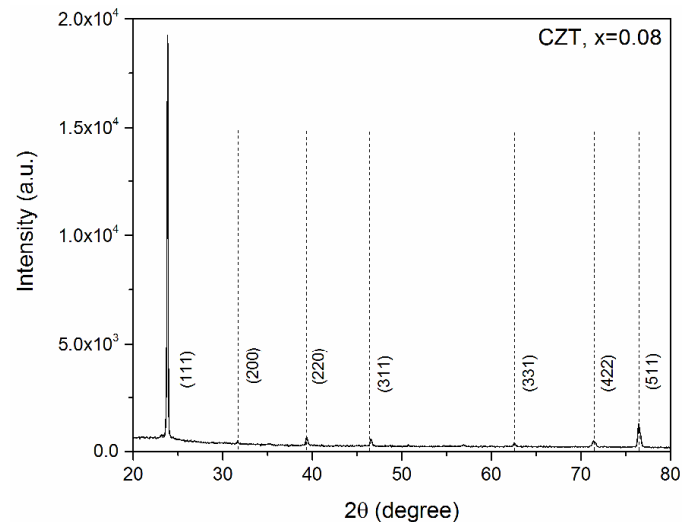


Fig. 3. XRD pattern of CZT sample with $x=0.08$

The Fig. 4 presents current density-voltage (J-V) characteristics of Au/CZT/ITO sandwich-structure, measured white light exposition at different illumination power and under dark (non-illuminated) conditions. As it can be seen from Fig. 4, the current density under exposition has a higher value than that of the dark conditions, at the same bias voltage, which is caused by generation of free charge carriers under light exposition. This shows that the CZT sample is sensitive to the light in a visible range of wavelength.

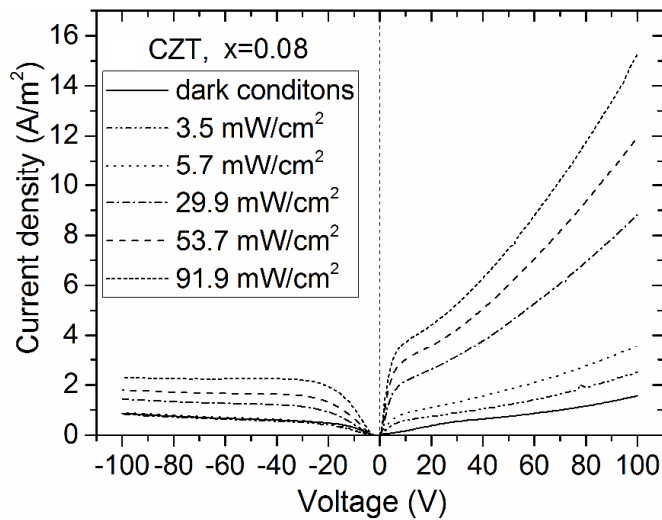


Fig. 4. J-V plots of Au/CZT/ITO sandwich-structures under different conditions: dark (solid line) and white light exposition (dashed lines)

As the criterion of photosensitivity for CZT films the ratio R_J of current density under light exposition J_{light} to dark current density J_{dark} ($R_J = J_{light}/J_{dark}$) was assumed. The R_J values calculated at different bias voltages and different light illumination power values are shown in Table 1.

As follows from Table 1, the lowest values of bias voltage and light illumination power, which allow to achieve the value of R_J close to 2, are $U_{bias} = 25$ V and $P_L = 3.5$ mW/cm², respectively. These measurement conditions could be considered as minimal values of incident light power and bias voltage, which allow to clearly evaluate photoresponse of CZT polycrystalline films.

TABLE I. PHOTORESPONSE OF CZT FILM ($x=0.08$)

U_{bias} V	R_J				
	$P_L=3.5$ mW/cm²	$P_L=5.7$ mW/cm²	$P_L=29.9$ mW/cm²	$P_L=53.7$ mW/cm²	$P_L=91.9$ mW/cm²
25	1.7	2.6	6.1	8.2	10.2
50	1.6	2.5	6.0	8.1	10.0
75	1.6	2.4	6.0	8.1	10.2
100	1.6	2.3	5.6	7.6	9.7

The time dependent diagram of X-ray response of detector prototype based on CZT film with $x=0.08$ is shown on the Fig. 5. Analogously to [10] the exponential increase and decay of detector current was observed on Fig. 5 after turning on and turning off of the exposition, respectively. Detector current under X-ray exposition with energy of 59,32 keV was equal to $I_{expos} = 2.83 \times 10^{-6}$ A, while dark detector current was $I_{dark} = 2.48 \times 10^{-6}$ A.

In general, X-ray sensitivity of obtained detector prototype is lower in comparison with detectors based on CZT polycrystalline films, which were studied in [10]. Low X-ray sensitivity of detector could be caused by trapping and recombination of free charge carriers generated under X-ray irradiation.

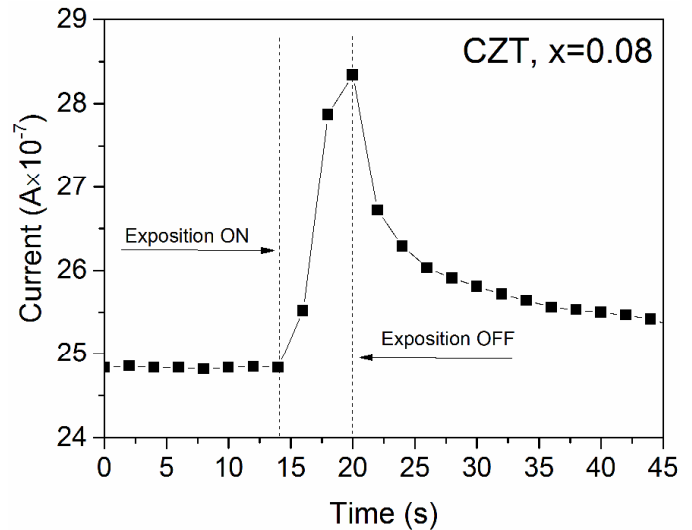


Fig. 5. Time dependent diagram of X-ray response of detector prototype based on CZT film with $x=0.08$.

IV. CONCLUSIONS

This paper reports results of investigation of photoresponse and X-ray response of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thick polycrystalline films deposited by the CSVS method on ITO-coated glass substrates. The CZT films with a different Zn concentrations, namely $x=0.08$, $x=0.36$ and $x=0.47$ were studied.

The study of surface morphology and structure of CZT films showed their high crystalline quality.

The prototype of Au/CZT/ITO detector structure based on CZT film with $x=0.08$ was considered in details. As the experiment shown the obtained detector structure is sensitive to the visible light. The measurements of photosensitivity were carried out at different incident light intensities and bias voltages. It was determined that lowest values of bias voltage and light illumination power, which allow to clearly evaluate photoresponse of CZT polycrystalline films are $U_{bias} = 25$ V and $P_L = 3.5$ mW/cm², respectively.

The study of X-ray response showed, that obtained detector prototype is sensitive to hard radiation, the increase of detector current from $I_{dark} = 2.48 \times 10^{-6}$ A (dark conditions) to $I_{expos} = 2.83 \times 10^{-6}$ A (X-ray exposition) was observed under exposition.

Obtained results of X-ray response of CZT films evaluation show a good prerequisite of their using in the development of X-ray detectors. Also it was determined that photosensitivity can be used as a criterion of CZT films availability for hard radiation detector application.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (Grants number 0117U003929, 0118U003576, 0119U100398).

REFERENCES

- [1] S. del Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. M. Mancini, A. Zappettini, and P. Ubertini, "Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications," *Sensors*, vol. 9, no. 5, pp. 3491–3526, 2009.
- [2] A. Owens, *Compound Semiconductor Radiation Detectors*. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [3] M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, and K. W. Benz, "State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector," *J. Cryst. Growth*, vol. 197, no. 3, pp. 635–640, 1999.
- [4] P. S. R. Triboulet, R. Triboulet, and P. Siffert, *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, Crystal Growth, Surfaces and Applications: Crystal Growth, Surfaces and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [5] P. J. Sellin, "Thick film compound semiconductors for X-ray imaging applications," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 563, no. 1, pp. 1–8, 2006.
- [6] S. Kang, B. Jung, S. Noh, C. Cho, I. Yoon, and J. Park, "Feasibility study of direct-conversion X-ray detection using cadmium zinc telluride films," *J. Instrum.*, vol. 7, no. 01, pp. C01010–C01010, Jan. 2012.
- [7] M. Niraula et al., "MOVPE Growth of Thick Single Crystal CdZnTe Epitaxial Layers on Si Substrates for Nuclear Radiation Detector Development," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 4, pp. 2859–2863, 2013.
- [8] J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, and T. Shoji, "Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.04$) films by hot-wall method and its evaluation," *J. Cryst. Growth*, vol. 269, no. 2–4, pp. 419–424, 2004.
- [9] K. Kim, S. Cho, J. Seo, J. Won, J. Hong, and S. Kim, "Type conversion of polycrystalline CdZnTe thick films by multiple compensation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 584, no. 1, pp. 191–195, 2008.
- [10] S. Tokuda, H. Kishihara, S. Adachi, and T. Sato, "Preparation and characterization of polycrystalline CdZnTe films for large-area, high-sensitivity X-ray detectors," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–8, 2004.
- [11] N. Amin, A. Yamada, and M. Konagai, "Effect of ZnTe and CdZnTe alloys at the back contact of 1- μm -thick CdTe thin film solar cells," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 41, no. 5 A, pp. 2834–2841, 2002.
- [12] R. Dhere, T. Gessert, J. Zhou, S. Asher, J. Pankow, and H. Moutinho, "Investigation of CdZnTe for Thin-Film Tandem Solar Cell Applications," *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 763, no. April, pp. 409–414, 2003.
- [13] K. Prabakar, S. Venkatachalam, Y. L. Jeyachandran, S. K. Narayandass, and D. Mangalaraj, "Microstructure, Raman and optical studies on $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ thin films," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 107, no. 1, pp. 99–105, 2004.
- [14] H. Zhou, D. Zeng, and S. Pan, "Effect of Al-induced crystallization on CdZnTe thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 698, pp. 81–83, 2013.
- [15] R. G. Solanki, "Electrochemical growth and studies of CdZnTe thin films," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 133–135, 2010.
- [16] H. Xu, R. Xu, J. Huang, J. Zhang, K. Tang, and L. Wang, "The dependence of Zn content on thermal treatments for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films deposited by close-spaced sublimation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 477–480, 2014.
- [17] L. Cai et al., "Preparation of polycrystalline CdZnTe thick film Schottky diode for ultraviolet detectors," *Vacuum*, vol. 88, no. 1, pp. 28–31, 2013.
- [18] J. Huang et al., "Growth of High Quality CdZnTe Films by Close-Spaced Sublimation Method," *Phys. Procedia*, vol. 32, pp. 161–164, 2012.
- [19] S. J. Park et al., "X-ray response of Polycrystalline - CdZnTe," *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, vol. 7, no. C, pp. 4428–4432, 2004.
- [20] X. Y. Liang et al., "Metal/Semiconductor Contacts for Schottky and Photoconductive CdZnTe Detector," *Phys. Procedia*, vol. 32, no. 0, pp. 545–550, 2012.
- [21] A. E. Bolotnikov, S. E. Boggs, W. R. Cook, F. A. Harrison, and S. M. Schindler, "Use of a pulsed laser to study properties of CdZnTe pixel detectors," *Proc. SPIE Vol. 3769*, vol. 3769, pp. 52–58, 1999.
- [22] J. C. Erickson, H. W. Yao, R. B. James, H. Hermon, and M. Greaves, "Time of flight experimental studies of CdZnTe radiation detectors," *J. Electron. Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 699–703, 2000.
- [23] Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, I. O. Faryna, A. S. Opanasyuk, and M. M. Ivashchenko, "Photoluminescence of high optical quality CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation," *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 174–177, Feb. 2014.
- [24] A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, V. V. Kosyak, S. I. Kshniakina, and S. N. Danilchenko, "Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates," *Crystallogr. Reports*, vol. 57, no. 7, pp. 927–933, 2012.
- [25] C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V. Kosyak, M. S. Desai, and I. Y. Protsenko, "Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review)," *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 3, pp. 274–301, 2011.
- [26] G. F. Vander Voort, *Metallography: Principles and practice*. New York: ASM International, 1999.
- [27] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, USA, Card Number 15-0770. .
- [28] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. NY: Dover, Mineola, 1990.
- [29] S. Stolyarova et al., "Structure of CdZnTe films on glass," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 6, p. 065402, 2008.