

УДК 538.975 (043.5)

УККП

№ держреєстрації № 0117U003929

Інв. №

Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2; тел. (0542) 39-23-72,
факс (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
д-р. фіз.–мат. наук, професор

_____ А. М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSe}_4$, отриманих безвакуумними методами, для сонячних
перетворювачів третього покоління**

КОМПЛЕКСНИЙ АНАЛІЗ І ОПТИМІЗАЦІЯ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ
ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК КЕСТЕРИТИВ ГРУПИ

$\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$

(проміжний)

Начальник НДЧ

канд. фіз.–мат. наук, с.н.с.

Керівник НДР

канд. фіз.–мат. наук

Д. І. Курбатов

М. М. Іващенко

2019

Рукопис закінчено 19 грудня 2019 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 26 листопада 2019 р. № 4

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: канд. фіз.- мат. наук, (2019.19.12)	М. М. Іващенко (вступ, висновки, розділи 1, 3)
канд. фіз.- мат. наук, старш. наук. співроб. (2019.19.12)	Д. І. Курбатов (висновки, розділи 1, 2, 3)
канд. фіз.- мат. наук, наук. співроб. (2019.19.12)	О. В. Д'яченко (розділи 1, 3, оформлення)
наук. співроб. (2019.19.12)	А. В. Шамардін (розділи 2, 3)
канд. фіз. - мат. наук, мол. наук. співроб. (2019.19.12)	Я. В. Знаменщиков (розділи 1, 2)
канд. фіз. - мат. наук, мол. наук. співроб. (2019.19.12)	А. А. Возний (розділи 1, 2)
канд. фіз. - мат. наук, мол. наук. співроб. (2019.19.12)	О. А. Доброжан (розділи 2, 3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 51 с., 20 рис., 4 табл., 68 джерел.

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, КЕСТЕРИТ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, СОНЯЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ, СПОЛУКА $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, СПОЛУКА $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, СПОЛУКИ $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, СПРЕЙ-ПІРОЛІЗ, ТОНКІ ПЛІВКИ, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД.

Об'єкт дослідження - вплив фізико-технологічних умов отримання на фазовий склад, структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок кестеритів типу $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, зокрема $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S,Se})_4$.

Мета роботи - створення модельних зразків сонячних перетворювачів на основі плівок сполук групи $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, зокрема $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S,Se})_4$ з різними буферними та віконними шарами недорогим безвакуумним методом спреї-піролізу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

– модифікувати розроблену раніше установку для спреї-піролізу, зокрема для уникнення окислення конденсатів, створити систему осадження плівок у «безкисневій атмосфері, у т.ч. шляхом витіснення повітря з робочої камери надлишковим тиском інертних газів;

– визначити умови синтезу напівпровідникових плівок кестеритів методом спреї-піролізу в атмосфері інертних газів та розробити оптимальну технологію їх легування атомами германію, у т.ч. шляхом вибору відповідних прекурсорів;

– з метою покращення властивостей отриманих шарів, розробити методики післяростового термічного та лазерного відпалів;

– дослідити морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад отриманих плівок в залежності від умов їх осадження та відпалів, встановити зв'язок між ними;

– за результатами проведених комплексних досліджень, оптимізувати умови нанесення плівок кестеритів з наперед заданими властивостями;

– отримати модельні зразки сонячних перетворювачів на основі плівок сполук групи I₂-II-IV-VI₄, зокрема Cu₂ZnSn(Ge)S₄ з різними віконними шарами (CdS, ZnO, MgO тощо) та провести їх дослідження з метою оптимізації параметрів.

Мета 3-ого етапу виконання проекту – встановлення кореляції між фізико-технологічними умовами нанесення плівок кестеритів групи I₂-II-IV-VI₄, їх структурними властивостями, фазовим складом та оптичними і електричними властивостями та їх оптимізація.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ.....	9
1.1 Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів на основі CZTS у сонячних елементах	9
1.2 Метод спреї-піролізу.....	11
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	12
2.1 Синтез та нанесення плівок CZTS та CZTGeS методом спреї-піролізу....	12
2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу	13
2.3 Методика дослідження фазового складу ТП CZTS та CZTGeS.....	14
2.4 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей.....	16
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	18
3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS та CZTGeS	18
3.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS та CZTGeS	22
3.3 Оптичні властивості плівок CZTS та CZTGeS.....	30
3.4 Фотолюмінесценція ТП CZTS та CZTS+Ge.....	32
3.5 Електричні властивості плівок CZTS та CZTGeS	37
ВИСНОВКИ.....	42
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	44

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CZTGeS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnGeS}_4$

CdTe – телурид кадмію

CIGS – селеніду індію галію міді

Se – селен

V_{oc} – напруга холостого ходу

FF – коефіцієнт заповнення

CE – сонячний елемент

ФМ – фотовольтаїчний модуль

ТП – тонкі плівки

ФМТП – фотовольтаїчні модулі на основі тонкої плівки

ККД – коефіцієнт корисної дії

ДМСО – диметилсульфоксид

ОКР – області когерентного розсіювання

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

РЕМ – растровий електронний мікроскоп

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

ЕДС – енергодисперсійний спектрометр

ВАХ – вольт-амперні характеристики

ВЧ – високочастотний

ВІМС – вторинний іонний мас-спектрометр

XRD – X-ray diffraction

J_{sc} – щільність струму короткого замикання

ВСТУП

Сонячні елементи на основі тонких плівок селеніду міді індію галію (CIGS) і телуриду кадмію (CdTe) свого часу стали більш дешевою альтернативою сонячним елементам на основі кремнію. Сучасні технології, що використовують в якості поглиначів CIGS та CdTe, досягли ефективності перетворення сонячної енергії в лабораторних умовах 23,3% та 22,1% [1], відповідно, і вже перейшли в комерційне використання. Однак, незважаючи на значні успіхи, залучення токсичних металів Cd і рідкісних металів індію (In), галію (Ga) та телуру (Te) в композицію, є головною перешкодою для широкого використання цих технологій в майбутньому. У зв'язку з цим в якості альтернативи CIGS та CdTe в активному фокусі дослідницької діяльності знаходиться четвертинний халькогенід сульфід міді $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) з фазою кестерит. На відміну від CIGS та CdTe, компоненти CZTS нетоксичні та широко розповсюджені на Землі, що є важливим критерієм для економічного, масштабного розгортання фотоелектричних систем. Крім того CZTS має оптимальні оптичні та електронні властивості для його використання в якості абсорбера в ФМТТП [2, 3]. Поточний рекорд ефективності для сонячних елементів на основі CZTS не змінювався останні 5 років і складає 12,6% [4]. Відносно низька ефективність викликана наявністю вторинних фаз, міждифузією елементарних атомів і поганою стехіометрією. Це призводить до швидкої рекомбінації основних носіїв заряду [5] і низької напруги холостого ходу (V_{oc}). З іншого боку, важливо розуміти роль параметрів росту тонкої плівки CZTS для отримання матеріалу з оптимальними властивостями. Це є передумовою для розробки процесу, придатного для масового виробництва економічно вигідних високоефективних пристроїв.

Актуальність теми. На даний час чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок кестеритів типу $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, зокрема $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Ge)S}_4$ на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості не існує. Це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки, виготовлених з використанням даних сполук, та

пояснює порівняно низьку ефективність СЕ на їх основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки тонких шарів цих сполук надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду, та покращить електричні характеристики отриманих шарів. Провідні наукові групи світу продовжують активний пошук оптимальної конструкції сонячних перетворювачів та матеріалів, придатних для створення поглинаючих шарів СЕ та фотодетекторів. У відповідності із вищенаведеним, у даній роботі буде проведене комплексне дослідження нових плівкових матеріалів для геліоенергетики, зокрема кестеритних сполук, що містять германій.

1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів на основі CZTS у сонячних елементах

Сполука CZTS має значну перевагу перед CdTe та CIGS, оскільки вона не містить у своєму складі дорогі хімічні елементи. До того ж, всі складові компоненти не токсичні і широко розповсюджені у земній корі. Це, в поєднанні з відмінними оптичними властивостями (пряма ширина забороненої зони $E_g = 1.0\text{--}1.5$ eV, коефіцієнт абсорбції $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), дозволяє мати CZTS високий потенціал для використання в якості абсорбера в ФМТТП при товщині шару, близької до 1–2 мкм [6]. Зокрема, в лабораторних умовах поточна рекордна ефективність для СЕ на основі чистої сполуки CZTS складає 10 % [7]. Згідно з теоретичними розрахунками ККД СЕ на основі CZTS можуть досягати 28–32 % [8]. Поточна відносно низька ефективність, в першу чергу, пояснюється швидкою рекомбінацією основних носіїв заряду в режимі суб-нано-секунди [5]. Цьому сприяє мала область рівноважного стану CZTS у фазовій діаграмі та структурні дефекти, які формуються під час росту тонкої плівки [9, 10]. Для заліковування цих дефектів і покращення якості сильно неупорядкованих полікристалічних плівок традиційно використовують високотемпературний термічний відпал з процесом сульфуризації/селенізації [11–13]. Однак це передбачає додавання токсичних парів газу ($\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$), або порошку сірки/селену. До того ж завжди є обмеження по максимальній температурі відпалу в залежності від матеріалу підкладки. Тому, як альтернатива поліпшенню кристалічної якості вирощених ТП CZTS без перегріву підкладки, є скануюча лазерна обробка. На відміну від термічного відпалу, технологія лазерної обробки забезпечує швидкий відпал ТП з подальшою рекристалізацією та покращенням їх якості [14–17]. Крім того лазерний відпал дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу та збільшити температуру нагріву ТП CZTS, дозволяючи підкладці залишатись на набагато нижчій температурі.

Як було сказано раніше, однією з основних причин обмеження продуктивності пристроїв на основі CZTS є низька напруга холостого ходу. Одним із перспективних методів підвищення V_{oc} фотоперетворювачів на основі CZTS, є катіонне заміщення Sn атомами Cd [18], однак цей елемент є токсичним, що робить його використання недоцільним. У нещодавньому дослідженні [19] було запропоновано новий підхід до підвищення ефективності перетворення енергії СЕ на основі кестеритів, зокрема їх V_{oc} , а саме використання Ge, яким легують поглинаючий шар. Методика заміщення Sn на Ge у плівках CZTS передбачає часткову контрольовану заміну катіонів Sn на Ge у кристалічній ґратці матеріалу. Згідно з гіпотезою зв'язки Ge - S сильніші за зв'язки Sn - S, що може призвести до збільшення оптичної ширини забороненої зони. Заміна Sn на менші атоми Ge призводить до посилення відштовхування s-s та s-p рівнів між атомами Ge та S, що збільшує антив'язуючий характер мінімуму діапазону провідності [20]. Ці припущення вже мають підтвердження у теоретичних [21] та експериментальних роботах [22, 23], однак вплив катіонів Ge, як і післяростової обробки плівок [24] (термічних та лазерних відпалів), на підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів на даний момент достеменно не вивчені, що потребує проведення низки додаткових досліджень.

В попередні роки було проведено багато досліджень впливу концентрацій міді [25–27], цинку [28, 29] та олова [30] на фізичні та електричні властивості спреї-осаджених плівок CZTS. Відомо, що концентрація сірки (S) у початковому прекурсорі має вплив на кінцеві характеристики кестериту, отриманого методом спреї-піролізу. Це пов'язано з низькою температурою кипіння S ($T = 718\text{ K}$), що дуже близько до діапазону типових температур підкладки для реакції піролізу ($T=573-673\text{ K}$). У роботах [31–33] автори вже досліджували вплив концентрацій S на спреї-осаджені плівки CZTS. Незважаючи на наявність цих відомостей, досі немає чіткого розуміння про вплив концентрацій S на процеси росту CZTS та подальшого впливу отриманих властивостей на ефективність ФМТТП з їх використанням.

1.2 Метод спреї-піролізу

Одним із надійних варіантів зменшення основного компоненту витрат при виробництві тонкоплівкових СЕ є використання простих та недорогих процесів осадження. Більшість запропонованих дешевих методів є хімічними і були розроблені багато років тому. Проте досягнуті ефективності при їх використанні залишаються досить низькими, головним чином, через брак знань та розуміння формування шару та інтерфейсу. Сьогодні для отримання плівок кестеритів приладового призначення використовують різні методики, які включають в себе як фізичні вакуумні [34, 35] та хімічні безвакуумні [36, 37] технології. Серед хімічних методів вирощування ТП метод спреї-піролізу привертає до себе значну увагу, оскільки за допомогою цієї технології можна легко масштабувати виробництво, вона проста у реалізації, має високу керованість параметрів та складається з дешевого технологічного обладнання [38–40]. В даний час максимальна ефективність СЕ на основі плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1% [41].

Як правило, при застосуванні цього методу, розчин прекурсору, що наноситься на підкладку, безперервно розпилюється за допомогою форсунки та повітря, що подається до неї під тиском. Це дозволяє наносити рівномірні за товщиною покриття на нагріту до відповідної температури підкладку. Теплова енергія гарячої підкладки забезпечує термічне розкладання прекурсору, що розпилюється, з подальшим формуванням на підкладці плівки. Стандартний пристрій для нанесення ТП включає систему доставки рідини, в якій вона міститься в резервуарі під тиском повітря. Стиснене повітря змушує рідину надходити через трубку до форсунки, що розпилює її на нагріту підкладку. Нагрівання підкладки відбувається за допомогою системи нагріву, яка також забезпечує контроль її температури. Слід зазначити, що при процесі осадження необхідно здійснювати контроль газової атмосфери з метою зменшення вмісту вторинних фаз в кестеритах, включаючи оксиди металів (Cu_xO_y , Zn_xO_y і т.д.).

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Синтез та нанесення плівок CZTS та CZTGeS методом спреї-піролізу

ТП CZTS були осаджені за допомогою методу спреї-піролізу на скляних підкладках з температурою від 723-823 K ($\Delta = 25$ K, позначення зразків 1-5, відповідно). Початковий прекурсор був синтезований на основі ДМСО, і включав у себе $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%), ZnCl_2 (Acros Organics, 99%), SnCl_2 (Acros Organics, 99%) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Acros Organics, 99%) у молярному співвідношенні 2:1:1:8, відповідно. Розчин був перенасичений тіомочевиною для мінімізації дефіциту сірки та окислення в щойно розпиленій тонкій плівці. Усі реагенти та розчинник використовували в початковому вигляді без попередньої очистки. Відстань від розпилювача до сопла складала 20 см. Азот під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Час напилення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсору.

Був також синтезований прекурсор для сполуки CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn і Ge, а саме $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$. Початковий прекурсор включав наступні хімреактиви: $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%, 25 ммоль), ZnCl_2 (Acros Organics, 99%, 12,5 ммоль), SnCl_2 (Acros Organics, 99%, 0-12,5 ммоль), $\text{GeCl}_2+\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Strem Chemicals, 99%, 12,5-0 ммоль) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (80 ммоль).

ТП $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ були отримані методом спреї-піролізу на скляних підкладках з фіксованою температурою 723 K при різних концентраціях елементів Sn і Ge, тобто $X = 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ і 0. Відстань від розпилювача до сопла складала 18 см. Азот під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Час напилення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсору.

В рамках виконання 3-го етапу проекту були створені модельні зразки SE на базі поглинаючого шару CZTS легованого атомами Ge. Тонкі плівки CZTS були сформовані шляхом розпилення розчину-попередника на підігріті Мо-

покриті (ВЧ-магнетронне розпилення) підкладки з натрієвого скла. Температура підкладки була фіксована і складала 623 К. Розчин попередника готували диспергуванням CuCl_2 (Acros organics, 99%), ZnCl_2 (Merck, 99%), $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) і $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich, 99%) у диметилсульфоксиді (DMSO). Молярні концентрації CuCl_2 , ZnCl_2 і $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ підтримували постійними при 0,025 М, 0,0125 М і 0,0125 М відповідно, тоді як концентрація $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ змінювалася від 0,05 М до 0,08 М з кроком 0,015М. Пізніше, в дискусійній частині, вони будуть позначені як "Зразки S50, S65, S80", відповідно. Тиск газу-носія аргону і відстань від сопла до підкладки зберігалися фіксованими на 2 бар і 15 см, відповідно. Загальна кількість циклів у пульсуючому режимі склала 500 од., перерва між циклами 2 с. Для запобігання процесу оксидації шару Мо між циклами розпилення підкладка обдувалась газом азоту. Поверх осаджених плівок методом електронної гармати був осаджений шар Ge з товщиною 10 нм, що сприяє кристалізації і поліпшує фотогальванічні параметри пристроїв [42–45]. Далі отримані зразки відпалювали при 773 К протягом 30 хв у вакуумі. Для отримання функціональних сонячних елементів зразки шляхом хімічного осадження з ванни комплектуються шаром CdS (50 нм) та за допомогою методу магнетронного розпилення шарами ZnO (150 нм) і ZnO:Al (50 нм). Клітини SE площею 0,09 см² ізолювані один від одного шляхом механічного скрайбування.

2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу

Зображення поперечного перерізу модельних зразків SE та морфологію поверхні зразків CZTS та CZTGeS вивчали методом польової емісійної растрової електронної мікроскопії (SEM) (прилади SEO-SEM Inspect S50-B та FESEM, JEOL 7500F). Шорсткість поверхні зразків досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) Park XE100. Хімічний склад та розподіл елементів по товщині плівок досліджували за допомогою методу вторинної іонної мас спектрометрії (ВІМС). Був використаний прилад TOF-SIMS IV від ION-TOF, який використовував для травлення вторинні O_2^+ і Cs^- іони, що працюють при

напрузі 2 кеВ і растровому розмірі сканування 300×300 мкм². Площу 90×90 мкм² аналізували за допомогою іонної гармати для рідкого металу Ві, що працює при напрузі 25 кеВ. Щоб звести до мінімуму накопичення заряду на поверхні, використовувалась розподільна гармата.

2.3 Методика дослідження фазового складу ТП CZTS та CZTGeS

Рентгенограми були отримані при скануванні 2θ за допомогою системи XRD (Bruker Diffractometer D8 та ДРОН-3М), оснащених джерелом Cu K α $\lambda = 1,5406$ Å. Розрахунки структурних властивостей ТП CZTS та CZTGeS проводились за наступною методикою:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (1)$$

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

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – кут Вульфа-Брегга;

h, k, l – індекси Міллера.

Середній розмір ОКР, L , та мікро напруження, ε , визначали за допомогою двох методів. Для аналізу Вільямса-Холла [46] було використано наступні співвідношення:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (3)$$

де β - фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Стандартні формули для розрахунку ОКР та мікро напруження були наступними:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (4)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (5)$$

де λ довжина хвилі випромінювання CuK α ;

K – це коефіцієнт форми (0.9);

θ - значення кута Вольфа-Брегга;

β - фізичне уширення відповідної лінії рентгенівського випромінювання.

Для визначення виду та якості текстури розраховувалася полюсна густина за допомогою наступного співвідношення:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (6)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;

N – кількість ліній присутніх на рентгенограмі.

Орієнтаційний фактор визначали за виразом:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}. \quad (7)$$

Дослідження фазового складу зразків CZTGeS проводились за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу (TEM) Selmi PEM-125K при роботі в світлопольному та мікро-дифракційному режимах з прискорюючою напругою 90 кеВ. Для розрахунку параметрів решітки a і c тетрагональної кристалічної ґратки було використано наступне співвідношення:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (8)$$

де h, k, l – індекси Міллера,

d_{hkl} - міжплощинна відстань з розрахунків електроннограм.

Вимірювання Раманівської спектроскопії ТП CZTS та CZTGeS проводили за допомогою системи (Spectroscopy&Imaging GmbH, Germany) з використання зеленого лазера (Ar, 514 нм) та (ISA Dilor-Jobin YvonSpex Labram) з використанням червоного лазера (He-Ne, 632,8 нм). Вимірювання проводились в геометрії зворотного розсіювання. Для точності вимірювань проводилось

калібрування за допомогою вимірювання лінії 520 см^{-1} на кремнієвій пластині. Потужність лазеру та час експозиції в одній точці було встановлено таким чином, щоб отримати високий рівень сигналу на спектрі від тонкої плівки без локального нагрівання самого зразка від лазеру.

2.4 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей

Оптичні властивості плівок CZTS та CZTGeS вивчалися за допомогою спектрофотометра Ocean Optics Red Tide USB 650 Fibre Optic в діапазоні довжин хвиль $\lambda = (200-1100)$ нм при кімнатній температурі.

Оптична ширина забороненої зони, E_g , матеріалів знаходилась за спектрами пропускання з використанням наступного співвідношення:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (9)$$

де α – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$ – енергія фотона;

A – константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі.

Коефіцієнт поглинання α розраховувався за формулою:

$$\alpha = \frac{\ln(100-T)}{t}, \quad (10)$$

де T – спектри пропускання на різних довжинах хвиль (у %);

t – товщина тонкої плівки.

Щоб уникнути впливу матеріалу підкладки на оптичні спектри зразків використовувалося калібрування спектру за матеріалом підкладки. Для контролю загальної товщини зразків використовувався інтерферометричний метод на базі інтерферометру Лінника МП-4.

Вимірювання фотолюмінесценції проводили за допомогою стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором 1-М фокусної відстані. Для збудження використовували твердотільний лазер 405 нм (3,06 еВ), накачаний

діодом CW, газовий лазер Ar^+ 514 нм (2,41 eV) та імпульсний твердотільний лазер 532 нм (2,33 eV). Спектри фотолюмінесценції вимірювали за допомогою голографічної решітки 1200 mm^{-1} при спектральній дисперсії 0,8 нм/мм. Спектри були отримані термоелектричним охолодженням високоефективного багатолужного катодного фото-помножувача, що працює в режимі підрахунку фотонів. Температура зразка перебувала в діапазоні від 4 K до 77 K з використанням гелієвого оптичного кріостата.

Вимірювання темнових/світлових ВАХ 3-х модельних зразків CE зі структурою підкладка/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO та подальший розрахунок параметрів V_{oc} , FF та ефективності (η %) провидили за допомогою автоматизованої установки на базі сонячного симулятора та пікоамперметрів. Імітаційне сонячне світло було змодельоване з використанням ELH лампи з фільтром AM 1.5.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS та CZTGeS

Мікро зображення АСМ від зразків з різною концентрацією елементів Sn та Ge у $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ представлені на рис. 1.

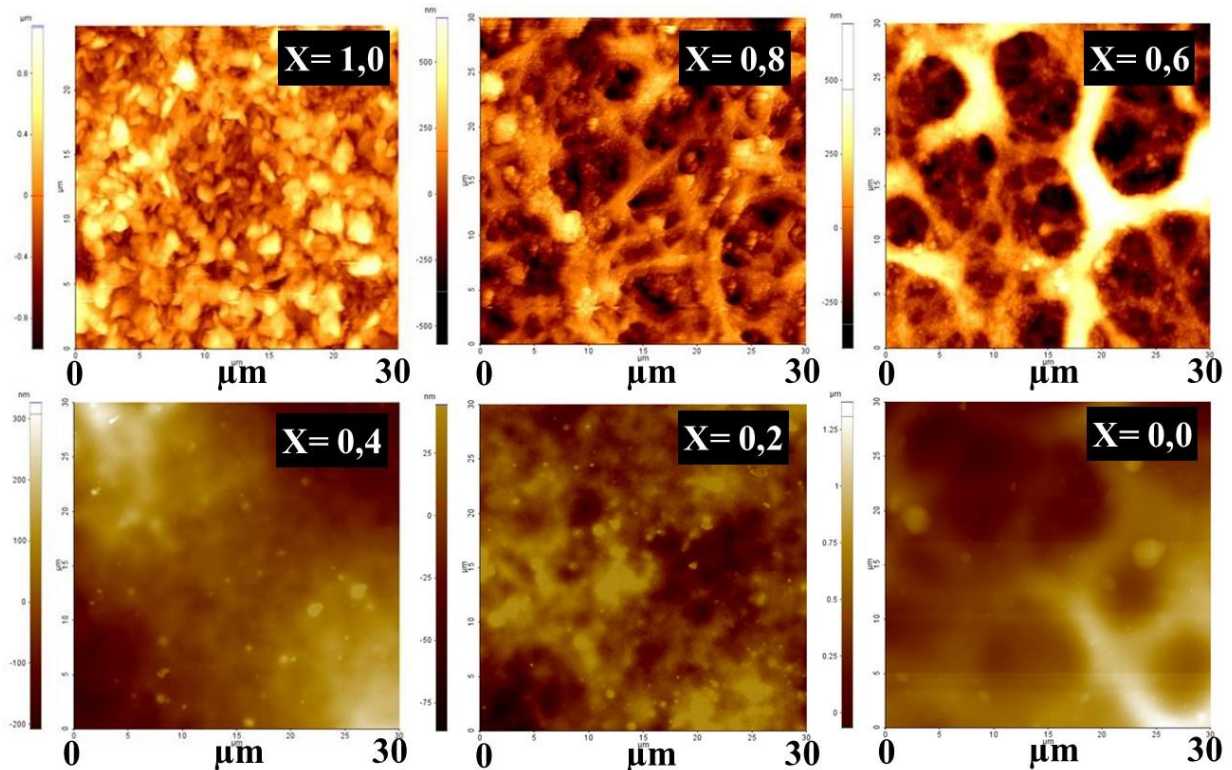


Рисунок 1 – Двовимірні (2D) зображення АСМ з плівки $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ з різними концентраціями елементів Sn і Ge

Як видно з рис.1 зі зменшенням концентрації Sn одночасно з поступовим збільшенням концентрації Ge у плівках CZTGeS відбувається значна зміна морфології поверхні. При $X=1$, ТП має зернисту структуру з перепадом висоти до 1 мкм, в той час як при $X=0,8$ та $X=0,6$ зерниста структура поступово зникає і спостерігається наявність порожнеч. Ці порожнечі можуть бути наслідком високої температури осадження плівок ($T=723\text{ K}$), що в свою чергу продукує швидкі переміщення атомів під час формування плівки на поверхні підкладки. Враховуючи той факт, що серед усіх компонентів сполуки CZTGeS, найнижчу

температуру кипіння має елемент сірка (S), можна зробити припущення, що випарування надлишку сірки провокує утворення на поверхні плівок порожнеч. При $X=0,4$ та $X=0,2$ порожнечі поступово зникають і плівка стає більш гладкою. Слід зазначити, що також знижується і шорсткість поверхні, при цьому перепад висот не перевищує 500 нм. У зразку $X=0$, що фактично відповідає чистій сполуці CZGeS, морфологічні дослідження показали найкращі результати, а саме шорсткість, яка не перевищує 50 нм, а сама поверхня має гладкі форми без видимих включень та порожнеч.

На рис. 2 представлені мікро-знімки СЕМ зразків CZTS (1-5), отриманих при надвисоких температурах осадження (723-823 K, на Рис. 2 (а)-(е) є зразками 1-5, відповідно).

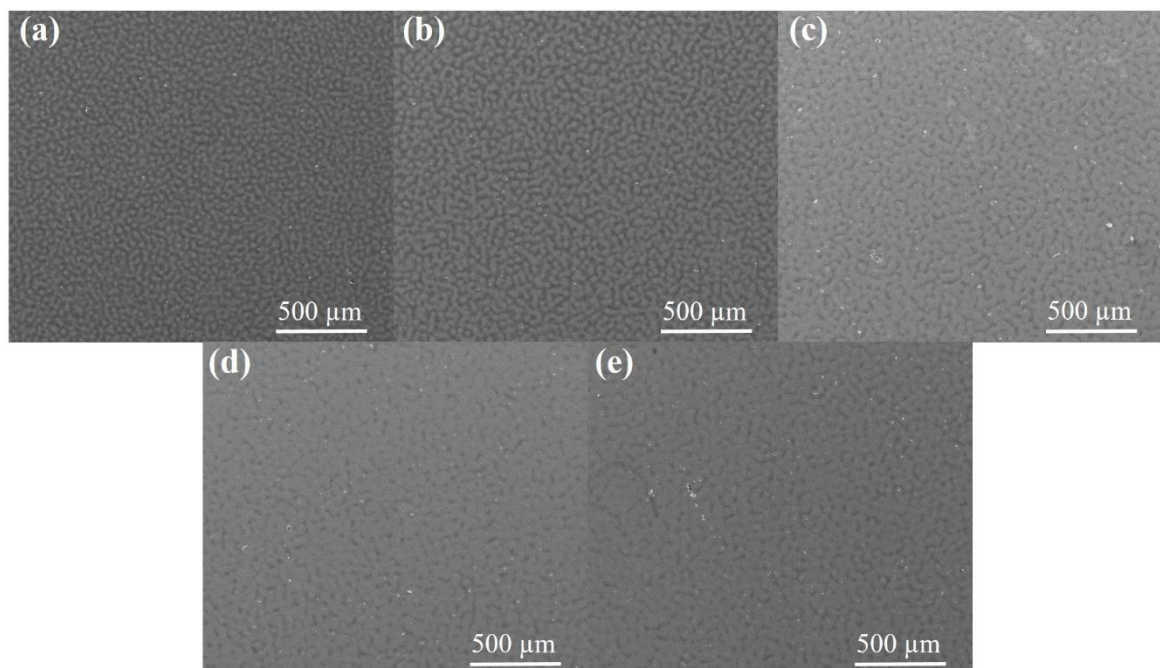


Рисунок 2 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTS, отриманих при $T=723-823 K$, зі зміною $\Delta T=25 K$, (а)-(е), відповідно

Як видно з Рис. 2 (а), зразок має зернисту структуру, при чому переважна більшість зерен на поверхні об'єднуються у кластери. Середній діаметр зерен складає 10-20 мкм. При збільшенні температури (Рис. 2 (b),(c)), спостерігається агломерація зерен і поступове збільшення кластерів. При максимальних

температурах осадження (Рис. 2 (d), (e)) ці кластери стають, фактично, основними об'єктами, які впливають на морфологію поверхні зразків. Як можна спостерігати в цьому випадку (Рис. 2 (d), (e)), за рахунок великої кількості кластерів поверхня стає рівномірною та гладкою по всій площині зразка.

На Рис. 3 зображені знімки поверхні плівок CZTS 1-5 та їх дифракційні кільця. З Рис. 3 (1) від ПЕМ добре видно, що при цій температурі осадження у плівці відбувається процес утворення кристалітів з середнім діаметром 10-20 нм.

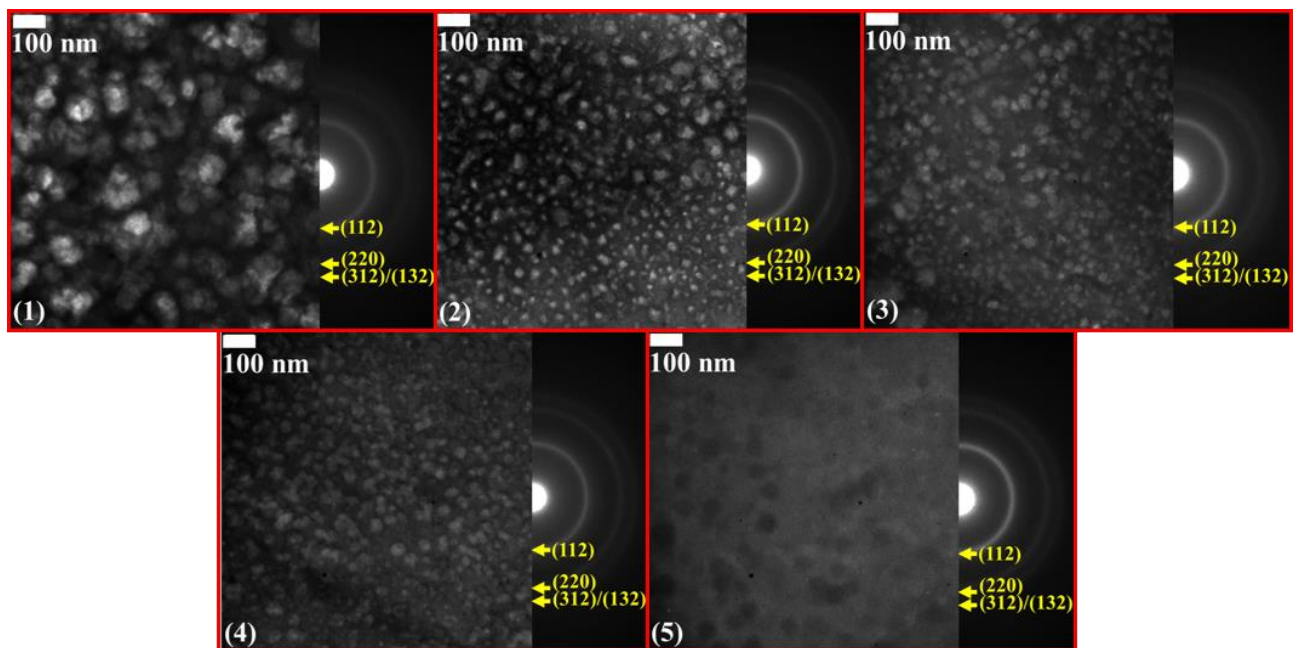


Рисунок 3 – Мікроструктура тонких плівок CZTS, осаджених при різних температурах (1- 723 K, 2-748 K, 3-773 K, 4-798 K, 5-823 K)

Для ТП CZTS подібні результати отримували автори у роботах [40, 47, 48]. При поступовому підвищенні температури (Рис. 3 (2-4)), спостерігається зменшення діаметру кристалітів а також їх концентрації, що добре узгоджується зі знімками СЕМ на Рис. 2. Такий процес може бути поясний збільшенням рухливості атомів у прекурсорі під час реакції піролізу на поверхні плівки, оскільки температури осадження, використані у цьому досліді, значно перевищують температуру кипіння елементу сірки і близькі до температури кипіння цинку. При найвищій температурі осадження (Рис. 3 (5)), плівка є

відносно однорідною, але помітна наявність незначної кількості кристалітів. Вищі температури осадження призвели до зменшення розмірів кристалітів.

Тонкоплівкові сонячні елементи виготовляли зі структурою скло/Мо/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO (Рис. 4 (а)). На Рис. 4 (b) показано зображення SEM поперечного перерізу найкращої клітини, виготовленої на CZTS. Як видно з Рис. 4 (b), модельний зразок СЕ має чітко виражену структуру, яка відповідає схемі пристрою, показаному на Рис. 4 (а). В той же час слід зазначити, що середня товщина поглинаючого шару CZTS складає всього 750 нм.

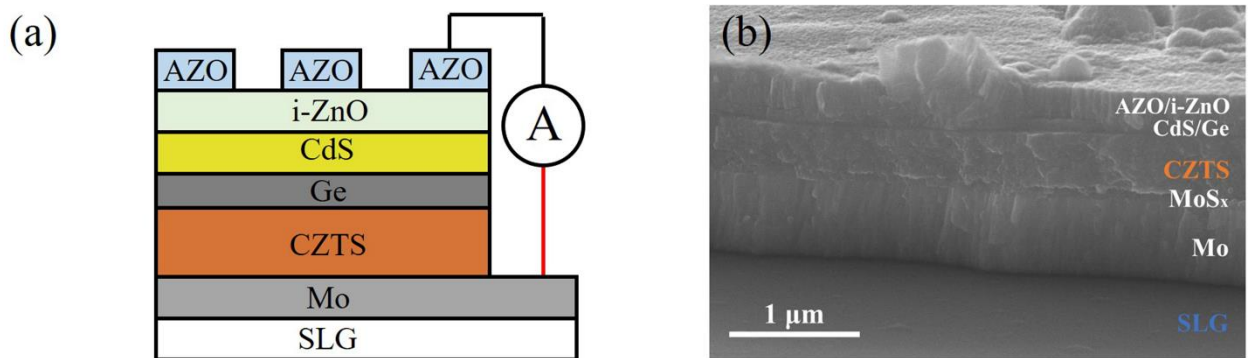


Рисунок 4 – (а) Схематична структура ФМТТП-пристрою на основі CZTS; (b) зображення поперечного перерізу SEM найкращої клітини СЕ

Для того, щоб з'ясувати, чи відбувається міждифузія шарів у модельних зразках СЕ на основі CZTS з різною концентрацією сірки, були проведені вимірювання ВІМС клітин СЕ з найвищою ефективністю фотоперетворення. Отримані результати показані на Рис. 5. Відповідно до результатів було встановлено, що концентрації Cu, Zn, Sn і S в шарі CZTS були нерівномірно розподілені по всій глибині у всіх клітинах. Як видно з профілів ВІМС, на кожному пристрої відбувається дифузія елементарних атомів зворотного контактного шару Мо в шарі CZTS / Ge / CdS / i-ZnO. Цю ситуацію можна пояснити специфікою процесу осадження шару CZTS, оскільки піролітична реакція відбувається безпосередньо на шарі Мо при температурі, близькій до 623 К. Наявність високих концентрацій Мо може сприяти утворенню шару небажаного шару сполуки MoS_2

не тільки на інтерфейсі CZTS/Мо, але й також на інтерфейсі Ge/CZTS. Внаслідок цього дифузний Мо в шарі CZTS помітно впливає на серійний опір і шунтуючий опір СЕ, значно знижуючи його ефективність. В нашому випадку середня товщина шару MoS_2 складала 150 нм. Слід також зазначити, що у зразку S80 спостерігалася більш висока концентрація S по глибині пристрою, що відповідає максимальній концентрації елементу сірки у початковому прекурсорі даного експерименту.

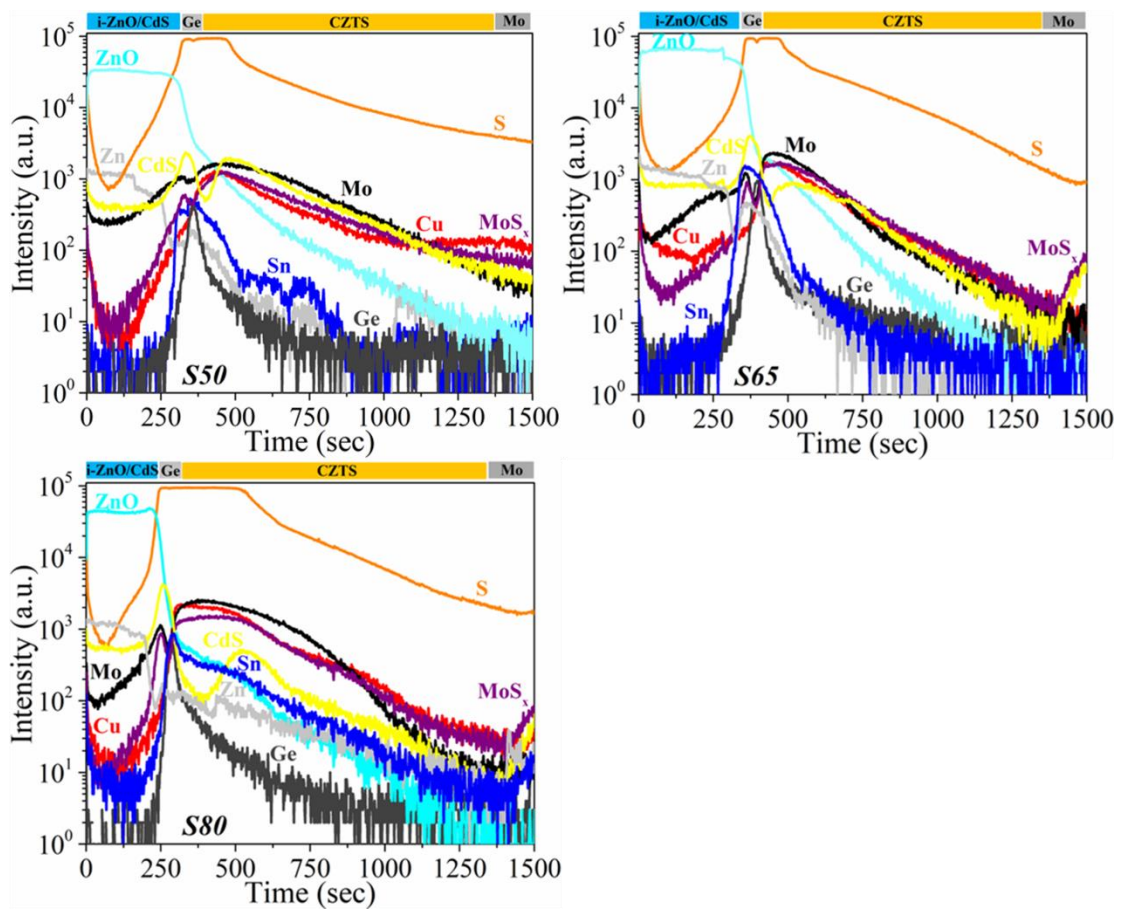


Рисунок 5 – Профілі ВІМС модельних зразків СЕ на основі CZTS з різною концентрацією S від верхнього шару AZO до зворотного контактного шару Мо

3.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS та CZTGeS

На Рис. 6 представлені рентгенограми плівок CZTS, осаджених з розчинів з різними концентраціями S. На дифракційних картинах від всіх зразків присутні піки, що відповідають відбиттям від кристалографічних площин (112), (220) та

(132) для тетрагональної кристалічної ґратки CZTS з фазою кестерит (картка 01-080-8225). Слід зазначити, що на рентгенограмах спостерігається мультифазна структура з присутністю Cu_2SnS_3 (картка 00-035-0684) та контактного шару Mo (картка № 00-042-1120). З поступовим підвищенням концентрації S інтенсивність основних піків CZTS збільшується, маючи максимальні значення для зразка S80. Окрім того, на дифракційній картині зразка S80 з'являються піки на кутах 2θ $18,3^\circ$ і $33,2^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (101) та (200) від CZTS, відповідно. Поява цих піків разом зі зменшенням їх напівширини вказує на вищу ступінь кристалізації тонкої плівки [13]. Необхідно зазначити, що при збільшенні концентрації S в розчині фаза Cu_2SnS_3 повільно зникає. Цю ситуацію можна пояснити наступним чином. Відомо, що пари сірки складаються з ряду кілець від S_8 до S_2 . Оскільки CZTS стає нестабільною при температурах близько 600 K і вище для дуже низьких парціальних тисків S_2 [49], збільшення хімічного потенціалу сірки і тиску пари під час реакції піролізу при температурі 623 K сприяє, насамперед, формуванню стабільної фази CZTS.

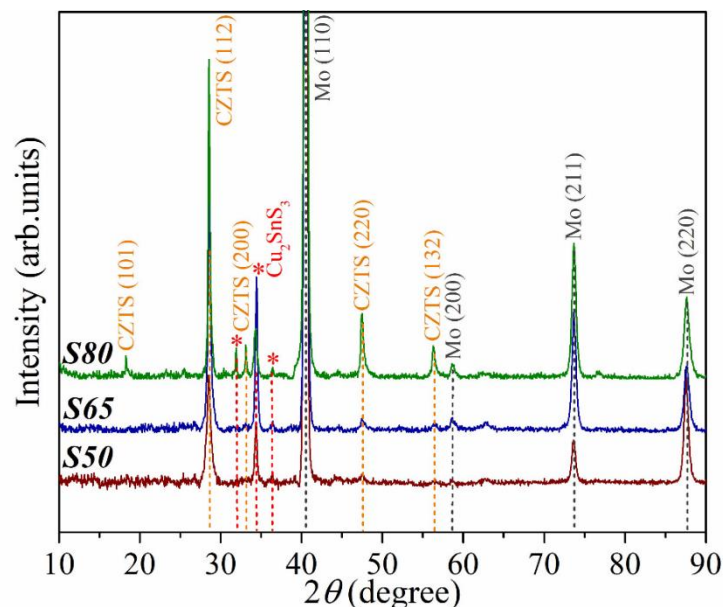


Рисунок 6 – Рентгенограми від плівок CZTS з різними концентраціями сірки (S50, S65, S80)

Для оцінки впливу концентрацій S на кристалічну ґратку CZTS, були проведені розрахунки параметрів елементарної комірки a і c , а також параметри L та ε . Результати представлені у Таблиці 1. Як видно, зміна концентрації S має значний вплив на кристалічну структуру. Зі збільшенням концентрації S спостерігається збільшення довжини основних осей елементарної комірки CZTS (a і c), при чому для зразка S80 вони стають максимально близькими до довідникових. З Таблиці 1 видно, що значення ОКР демонструють тенденцію до збільшення при більш високій концентрації S , що пов'язано зі збільшенням розміру кристалічного домену [50]. Одночасно зі збільшенням концентрації S розрахункові значення мікронапруження зменшувалися. Ці результати показують, що зразок S80 має меншу концентрацію дислокацій, оскільки зі збільшенням ОКР кількість меж зерна зменшується, що призводить до меншої кількості недосконалостей у ґратці.

Таблиця 1 – Структурні параметри тонких плівок CZTS з різною концентрацією елементу сірки

Зразок	Структурні параметри					
	a (нм)	c (нм)	$c/2a$	V (нм ³)	L (нм)	$\varepsilon \times 10^{-3}$
S 50	0,5424	1,0792	0,9948	0,3175	21,6	6,5
S 65	0,5426	1,0801	0,9954	0,3180	27,3	5,1
S 80	0,5429	1,0819	0,9964	0,3188	34,2	4,1
Довідникові дані	$a = 0.5434$ нм, $c = 1.0850$ нм, $c/2a = 0.9983$, $V = 0.3204$ нм ³ , (ICDD картка № 01-080-8225)					

Оскільки положення основних піків на рентгенограмах для сполук Cu_2SnS_3 , ZnS і CuS майже збігаються один з одним і дуже близькі до розташування основних піків від CZTS, використання Раманівської спектроскопії суттєво збільшує чутливість для виявлення цих потрібних і

вторинних фаз. На Рис. 7 представлені Раманівські спектри від зразків CZTS з різною концентрацією S, отримані при збудженні зеленим і червоним лазером.

Як відомо [51] для кастеритової фази CZTS існують збудження фононного режиму $\Gamma = 3A + 6B + 6E_1 + 6E_2$, де $15A$, B , E_1 , E_2 є активними в комбінаційному розсіюванні. На Рис. 7 (а, б) показані Раманівські спектри з зразків CZTS з різною концентрацією S, отримані з використанням зеленого (514,5 нм) і червоного (632 нм) лазера. Як видно з Рис. 7 (а), на спектрах кожного зразка в положеннях 335-337 cm^{-1} спостерігається інтенсивний пік, що відповідає фононному режиму A з CZTS з фазою кестеритового типу [52]. На спектрах зразка S80 в положеннях 253 cm^{-1} і 288 cm^{-1} спостерігаються інші піки, відповідні фононним режимам B і A CZTS відповідно [53].

Для підвищення чутливості вторинного фазового детектування [54] для вимірювання спектрів CZTS використовувався червоний лазер. Отримані спектри показані на Рис. 7 (б). У цих спектрах також присутній пік, який відповідає основному фононному режиму A від CZTS, однак він займає дещо інші позиції. Для зразка S50 основний пік займає положення 330 cm^{-1} , що може вказувати на утворення неупорядкованої структури кестериту $I\bar{4}2m$ [55, 56]. Зі збільшенням концентрації S спостерігається зміщення положення цього піку у бік більших значень. Для зразка S80 пік A займає положення 339 cm^{-1} , що добре узгоджується з величинами, що повідомляються для об'ємних кристалів CZTS [57]. Окрім того, на спектрах зразків S65 та S80 з'являється ще один пік від фононної моди A CZTS та займає положення 285 cm^{-1} та 289 cm^{-1} , відповідно.

Незначні відмінності в спектрах, які були отримані при використанні зеленого лазера (Рис.7 (а)) і червоного лазера (Рис.7 (б)), пов'язані з досягненням умов, близьких до резонансу. Крім того, відмінності в спектрах також вказують на певні неоднорідності утворення CZTS всередині тонких плівок, оскільки глибина проникнення червоного лазера в плівку CZTS трохи більша (≈ 167 нм), ніж зеленого лазера.

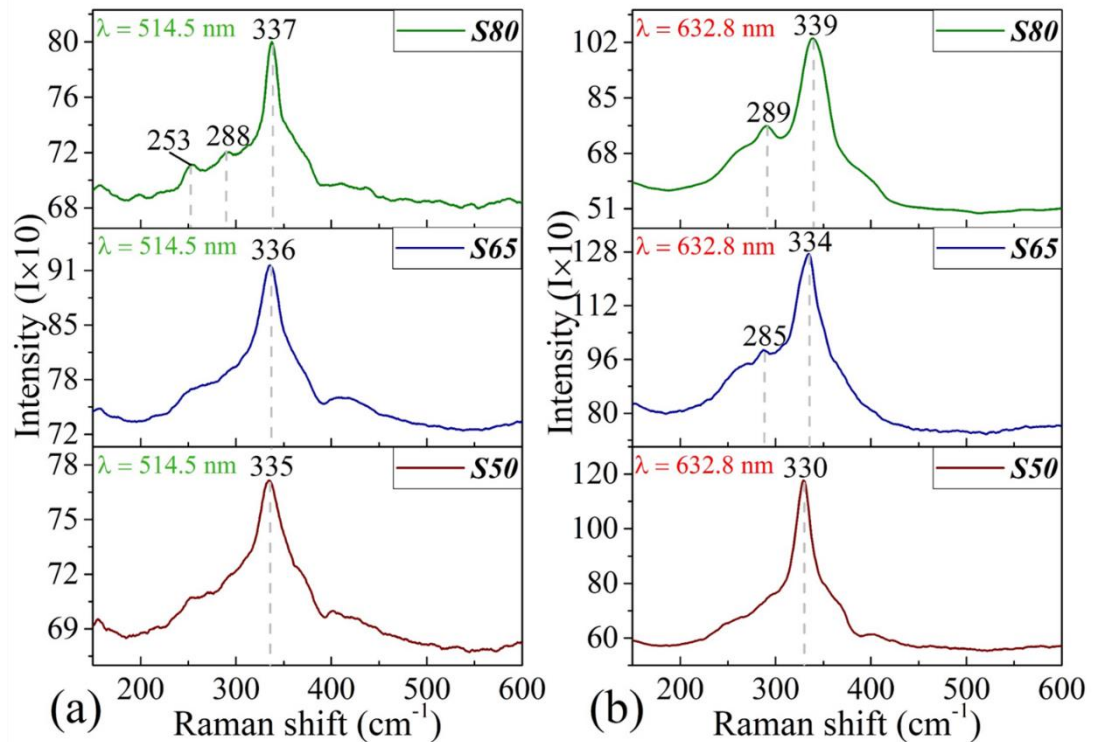


Рисунок 7 – Мікро-Раман аналіз зразків з різною концентрацією S; (a) – збудження зеленим лазером ($\lambda = 514,5$ нм); (b) – збудження червоним лазером ($\lambda = 632,8$ нм)

Результати Раманівської спектроскопії для зразків CZTS демонструють відносно гострі і інтенсивні піки. Також слід зазначити, що на спектрах відсутня фаза сполуки Cu_2SnS_3 , яка була присутня на рентгенограмах, що може бути пов'язано з низькою чутливістю вибраної довжини хвилі лазера.

Рентгенограми від плівок CZTS (зразки 1-5), осаджених при надвисоких температурах представлено на Рис. 8. Встановлено, що ТП мають тетрагональну кристалічну структуру з фазою типу кестериту для CZTS. Зміни температури осадження від 723 K до 823 K мають сильний вплив на кристалічну структуру.

З розрахунків, які представлені в Таблиці 2, було встановлено, що параметри решітки (a , c) поступово зменшуються зі збільшенням температури і, відповідно, зменшується об'єм кристалічної ґратки. Це вказує на те, що в кристалічній решітці з'являються дефекти, а саме відбувається ефект усадки решітки. Однак обчислені значення ОКР збільшуються, що вказує на те, що

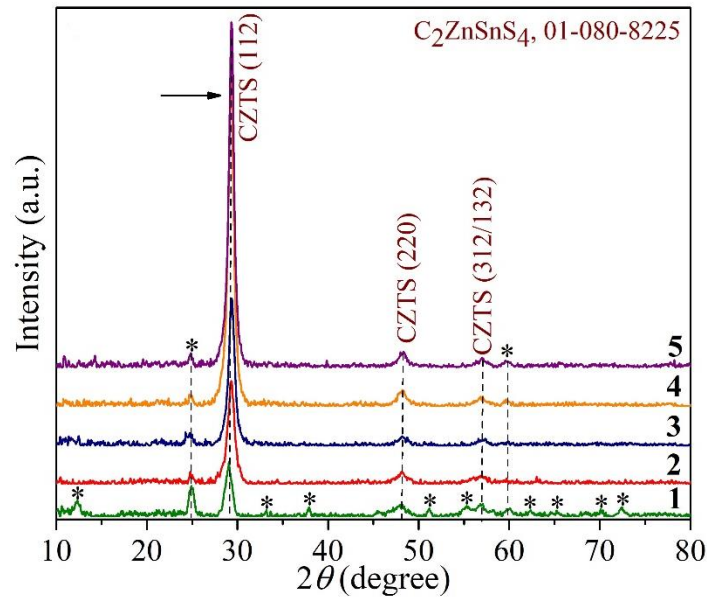


Рисунок 8 – Рентгенограми від плівок CZTS, осаджених при температурах: 1- 723 K, 2-748 K, 3-773 K, 4-798 K, 5-823 K

плівки, осаджені при більш високій температурі, мають меншу концентрацію дислокацій порівняно з іншими плівками у цьому дослідженні. Як показано на Рис. 8, зі збільшенням температури відбувається зміщення положення піку (112) та частково піків (220), (321)/(132) у напрямку більших значень кутів 2θ . Слід зазначити, що мульти-фазна структура, що містить вторинні фази, спостерігається на дифрактограмах від зразка 1. Пікова інтенсивність (112) значно зростає зі збільшенням температури. Розрахунки полюсної густини P_i наведено на Рис. 9.

Було визначено, що зростання осової текстури відбувається переважно у напрямку (112). На вставці (Рис. 9) показана залежність орієнтаційного фактора f від температури осадження. Як видно, підвищення температури збільшило коефіцієнт орієнтації, вказуючи на поліпшення якості текстури тонких плівок.

Зміна параметрів решітки (a і c) сполуки CZTS при зміні температури осадження представлена на Рис. 10.

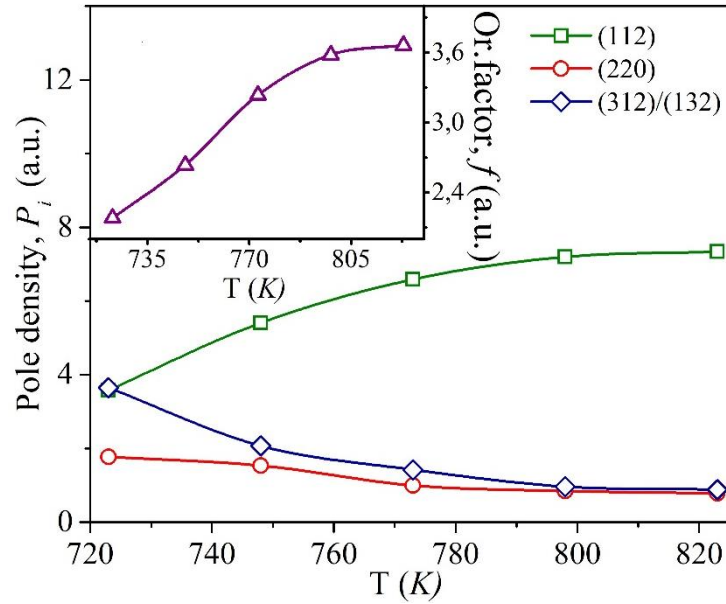


Рисунок 9 – Залежність параметрів P_i і f (вставка) від температури осадження

Таблиця 2 – Розрахунок структурних параметрів тонких плівок CZTS

Зразок	Параметри решітки та розміри кристалів						Полісна густина, P_i			Орієнтаційний фактор, f
	a (нм)	c (нм)	$c/2a$	V (нм ³)	$L_{(B-X)}$ (нм)	$\varepsilon_{(B-X)}$ $\times 10^{-3}$	(112)	(220)	$\frac{(312)}{(132)}$	
1	0,5365	1,0462	0,9751	0,3011	6,5	-	3,58	1,77	3,65	2,18
2	0,5337	1,0318	0,9667	0,2939	8,8	-	5,40	1,53	2,07	2,63
3	0,5332	1,0295	0,9654	0,2927	10,6	0,67	6,59	0,99	1,42	3,23
4	0,5341	1,0340	0,9680	0,2949	10,7	1,1	7,19	0,84	0,96	3,58
5	0,5336	1,0317	0,9667	0,2938	10,5	-	7,34	0,78	0,88	3,66
$a = 0,5434$ нм, $c = 1,0850$ нм, $c/2a = 0,9983$, $V = 0,3204$ нм ³ (ICDD картка № 01-080-8225)										

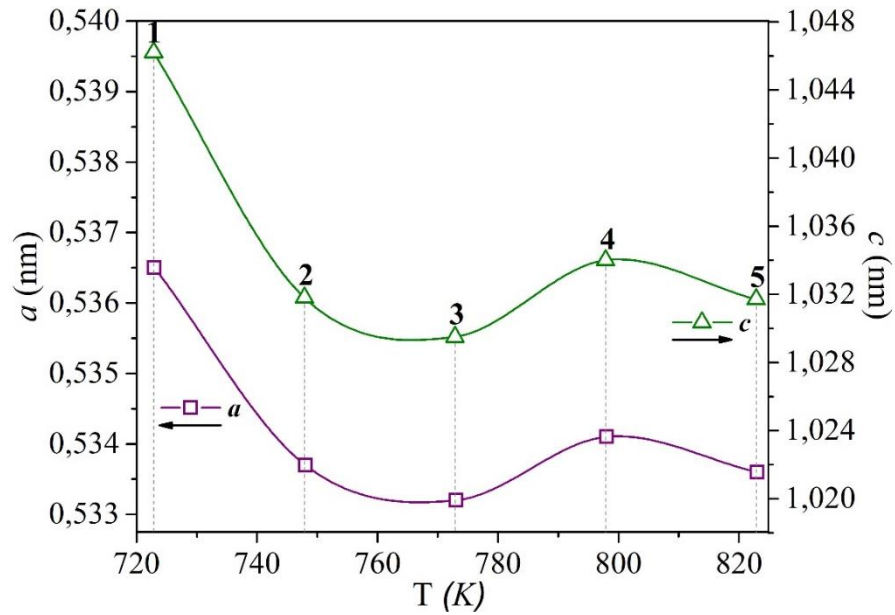


Рисунок 10 – Залежність параметрів решітки a та c сполуки CZTS від температури осадження

На Рис. 11 представлені Раманівські спектри від ТП CZTS серії 1-5, отриманих при збудженні червоним лазером ($\lambda = 632,8$ нм). Червоний лазер був використаний для досягнення близьких до резонансу умов [53] і збільшення чутливості виявлення вторинних фаз [54].

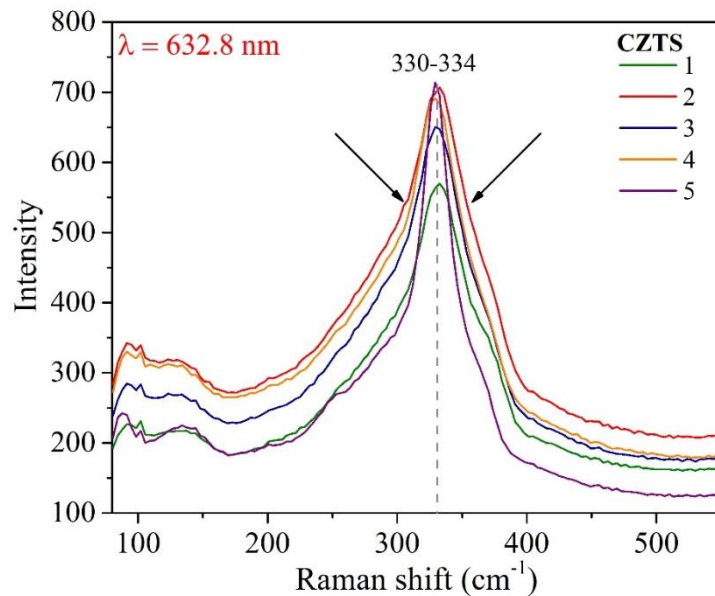


Рисунок 11 – Раманівські спектри від зразків 1-5 CZTS

З Рис. 11 чітко видно, що на спектрах від усіх зразків у цьому досліді присутній головний пік від CZTS, що відповідає коливанням від фононної моди А і знаходиться в діапазоні від 330 см^{-1} до 334 см^{-1} . Даний результат добре узгоджується з довідниковими даними для даної сполуки [52, 53]. Тим не менш, на спектрах, представлених на Рис. 11 можна чітко побачити тенденцію до збільшення інтенсивності головного піка та зменшення його напівширини зі збільшенням температури осадження від 723 K (зразок 1) до 823 K (зразок 5). Такий результат свідчить про поліпшення якості плівок CZTS, отриманих при більш високих температурах [58]. Слід зазначити, що на спектрах відсутні будь-які інші піки від вторинних фаз.

3.3 Оптичні властивості плівок CZTS та CZTGeS

Оптичні властивості плівок CZTS вимірювали за допомогою фотоспектрометра UV-Vis-NIR. На Рис. 12 представлені спектри пропускання від плівок CZTS, осаджених при надвисоких температурах ($723\text{-}823\text{ K}$).

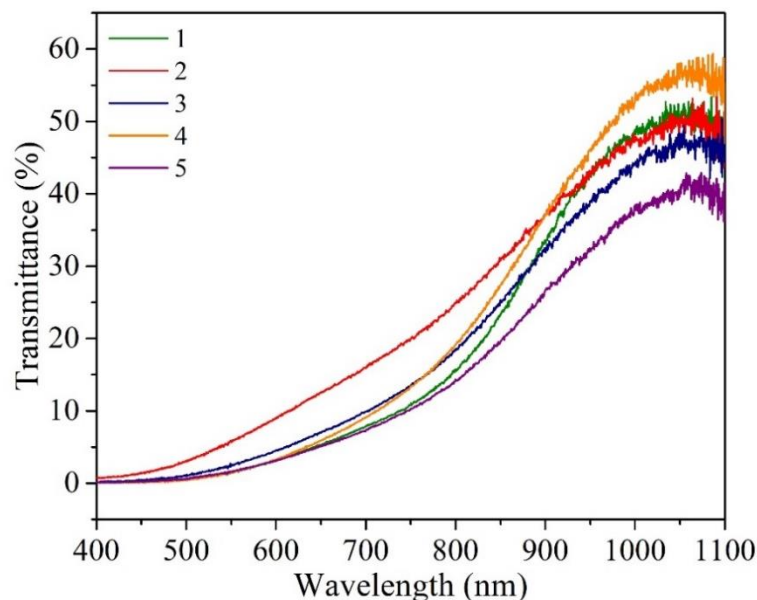


Рисунок 12 – Спектри пропускання ТП CZTS (зразки 1-5)

Як видно з Рис. 12, спектри пропускання від усіх зразків не перевищують 60%, що показує на гарний потенціал цих зразків для використання в якості поглинаючого шару в СЕ. Зразок 5, осаджений при максимальній $T = 823\text{ K}$, показує найнижчі значення коефіцієнту пропускання, який не перевищує 42 %.

Аналогічні дослідження були проведені для зразків $\text{CZT}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$. Результати представлені на Рис. 13. На Рис. 13 можна спостерігати абсолютно іншу картину, аніж для зразків CZTS 1-5. При $X=0$ та $X=0,2$, коефіцієнт пропускання зразків близький до сполуки CZTS і складає 25-40 %, однак вже при $X=0,4$ і вище, він суттєво знижується. Це вказує на те, що ТП з більшою концентрацією атомів Ge мають кращі поглинальні властивості, що повинно позитивно вплинути на ефективність приладів на основі даної сполуки. Абсолютно мінімальні значення коефіцієнту пропускання у цьому експерименті має зразок $X = 1$, що фактично відповідає чистій сполуці CZGeS.

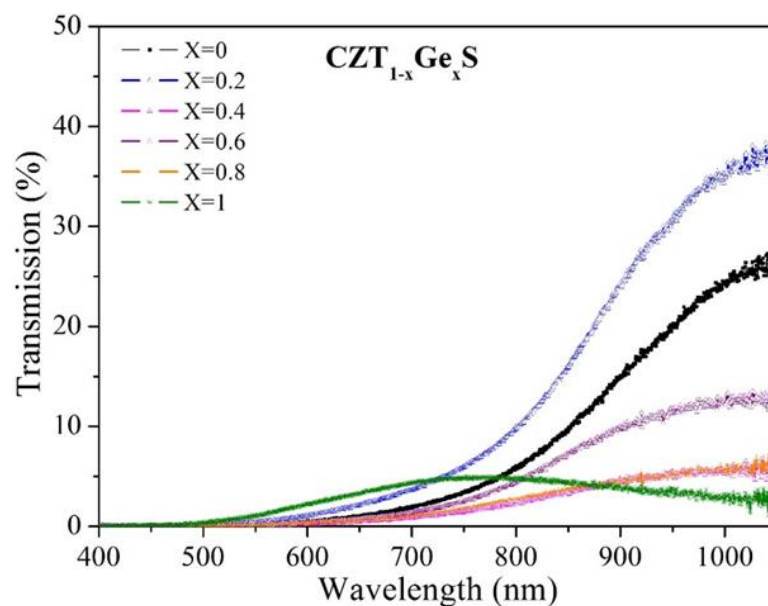


Рисунок 13 – Спектри пропускання ТП CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn та Ge

Для зразків CZTS 1-5 були проведені додаткові дослідження спектрів абсорбції. Отримані результати показані на Рис. 14. Тенденція до зменшення абсорбції з збільшенням температури осадження плівок, показана на Рис. 14,

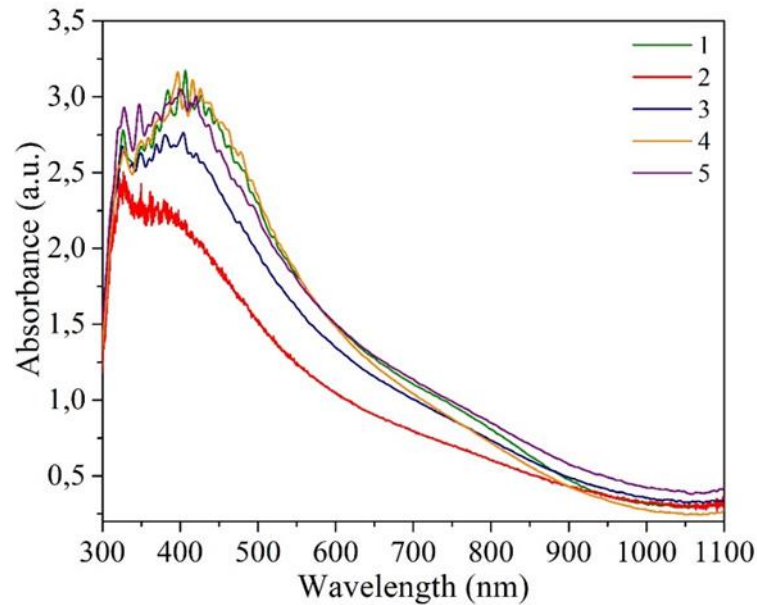


Рисунок 14 – Спектри поглинання ТП CZTS (зразки 1-5)

схожа з тенденцією на Рис. 12 для аналогічних плівок. Однак в даному випадку найнижчі значення абсорбції має зразок 2, отриманий при $T = 748 \text{ K}$. Його максимальні значення не перевищують 2,5 умовних одиниць, в той час як для всіх інших зразків у цьому досліді максимальні значення абсорбції знаходяться в діапазоні від 2,75 до 3,25 умовних одиниць.

Хоча більшість плівок CZTGeS мають енергію ширини забороненої зони в діапазоні 1,82–2,3 eV, визначення енергії зазору смуги для плівок CZTGeS з $X=0,6$, $X=0,8$ та $X=1,0$ важко, тому що спектри пропускання від кристалізована речовини CZTGeS не мають відповідних умов для побудови графічної залежності $(ah\nu)^2$ як функцію від енергії фотона $(h\nu)$. В той же час, розраховані значення ширини забороненої зони для зразків 1-5 CZTS знаходяться в межах 1,56 – 1,64 eV, що відповідає повідомленим теоретичним та експериментальним значенням [59][60].

3.4 Фотолюмінесценція ТП CZTS та CZTS+Ge

Низькотемпературні вимірювання фотолюмінесценції є потужним інструментом для дослідження структури дефектів у різних напівпровідникових матеріалах [61, 62]. Він дає змогу визначити природу та енергетичні рівні як внутрішніх дефектів, так і залишкових домішок, а також відносної концентрації

дислокацій у напівпровідникових матеріалах [63]. Слід також зазначити, що екситонні лінії фотолюмінесценції дуже чутливі до різних дефектів напівпровідників. Енергія збудження вільних екситонів трохи менша, ніж енергія незв'язаного електрона і дірки, тобто енергія забороненої зони напівпровідника. Екситонні сигнатури в низькотемпературних спектрах фотолюмінесценції напівпровідникових сполук високої оптичної якості зазвичай постають як інтенсивні лінії, викликані екситонами, пов'язаними до нейтральних (або іонізованих) донорських та акцепторних центрів, тобто пов'язаних екситонів. У цьому випадку рівні енергії пов'язаних екситонів рухаються вниз від рівня вільного екситону на величину, рівну їх енергетичній зв'язці. Ця енергія залежить від характеру домішок або внутрішніх дефектів. Тому енергетичне положення пов'язаних екситонів дозволить визначити характер дефектів, що беруть участь у формуванні екситонних комплексів. Для напівпровідникових сплавів відбуваються коливання поля потенціалу кристала, викликані випадковим розподілом компонентів сплаву [64]. Екситонні стани локалізуються при цих коливаннях. Це пов'язано з локалізацією, або як цілий екситон, або як дірка з електроном, зв'язаним з ним кулонівською взаємодією. Також можуть виникати хвости низької енергії в щільності екситонних станів [65]. При низьких температурах локалізовані екситони займають у цих хвостах найнижчі енергетичні стани. При підвищенні температури локалізовані екситони збуджуються до станів вищої енергії. Слід зазначити, що енергетичне положення локалізованих екситонів зміщується в область нижчої енергії відносно енергії вільних екситонів на величину, що відповідає енергії приблизно $1/2$ повної ширини при половині максимуму локалізованої екситонної смуги.

Таким чином, для напівпровідникових твердих розчинів (монокристалів або плівкових зразків) екситони локалізуються як в дефектах поблизу точки, так і в коливаннях поля потенціалу кристала, що відображає неоднорідність складу сплаву. Локалізовані екситони зустрічаються в низькотемпературних спектрах фотолюмінесценції напівпровідникових кристалів, і їх прояв досить добре вивчений для монокристалів групи $I_2-II-IV-VI_4$. У той же час лінії екситонів

фотолюмінесценції для тонких і товстих напівпровідникових плівок зазвичай ідентифікуються лише як лінії пов'язаних екситонів, викликаних викидом екситонів, пов'язаних з донорними або акцепторними центрами. Таким чином, локалізація екситонів, пов'язана з наявністю сильної неоднорідності при розподілі катіонів Zn і Cu, не враховується. Аналіз спектрів фотолюмінесценції, представлений нижче, враховує наявність у сполуках CZTS та CZTGeS як пов'язаних так і локалізованих екситонів.

На Рис. 15 представлені спектри фотолюмінесценції зразків CZTS 1-5, отриманих при $T = 4\text{ K}$. Зі спектрів від усіх зразків (Рис. 15) присутній лише один яскравий пік з енергією 1,61 eV, що може бути викликано рекомбінацією екситонів пов'язаних на нейтральному акцепторі (лінія $A^{\circ}X$) за участю вакансій Cu (V_{Cu}). Наявність цього піку на спектрах фотолюмінесценції вказує на провідність p -типу зразків CZTS, а висока інтенсивність лінії екситонів свідчить про досить хорошу оптичну якість досліджуваних напівпровідникових плівок. Тим не менш, цей пік яскраво виражений лише на спектрі від зразку 3. В усіх інших випадках він майже не проявляється, що може бути пов'язано з наявністю великої кількості дефектів на цьому енергетичному рівні.

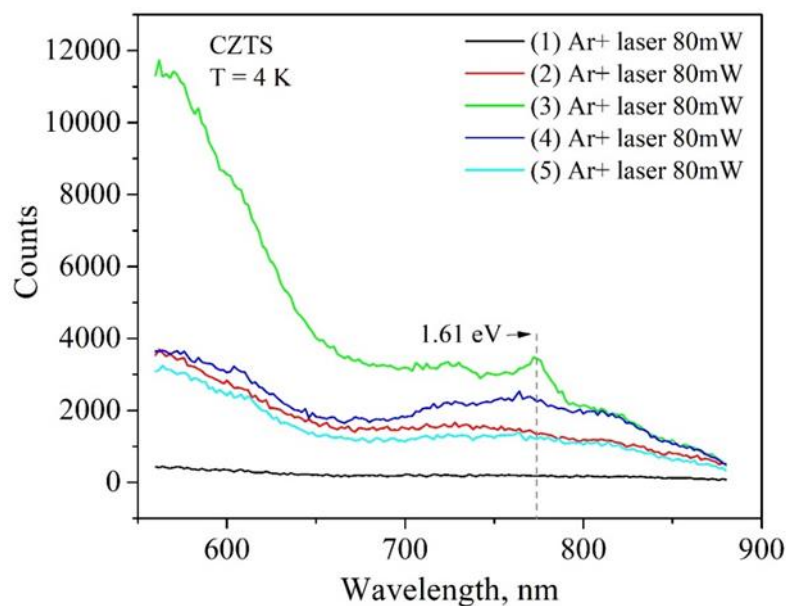


Рисунок 15 – Спектри фотолюмінесценції зразків CZTS 1-5 при $T = 4\text{ K}$

З метою покращити отриманий результат, представлений на Рис. 15, було проведено додаткові вимірювання спектрів фотолюмінесценції для вибірки зразків CZTS з використанням іншого лазера з довжиною хвилі 405 нм. Отримані результати представлені на Рис. 16. Як видно з Рис. 16, спектри мають схожий характер поведінки зі спектрами на Рис. 15. Тим не менш, можна спостерігати незначний зсув положення піку з 1,62 eV до 1,64 eV при збільшенні потужності лазерного випромінювання.

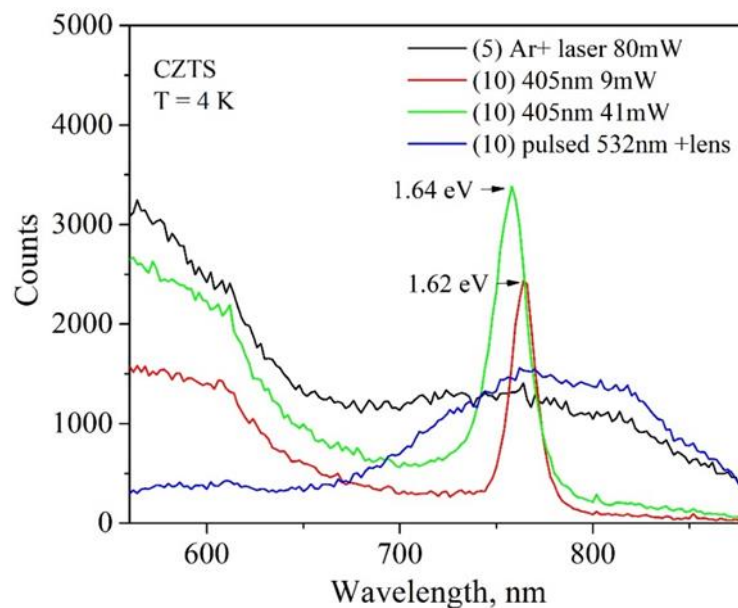


Рисунок 16 – Спектри фотолюмінесценції зразків 5 і 10 CZTS з використанням лазерів з різною довжиною хвиль

Аналогічні дослідження фотолюмінесценції були проведені для плівок CZTS легованих атомами Ge. З усієї вибірки зразків спектри фотолюмінесценції мав лише зразок 5. Результати цього дослідження, отримані при використанні лазера 405 нм при $T = 4\text{ K}$ представлені на Рис. 17. Як видно з Рис. 17, на спектрах присутні 2 інтенсивні піки з енергією 1,78 eV та 1,79 eV. При збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання збільшується також інтенсивність піків, однак їх положення залишається незмінним. На відміну від сполуки CZTS, наявність 2 піків з дещо більшою енергією вказує на те, що при етапі легування атоми Ge частково вбудувалися в кристалічну структуру, замінивши в ній атоми

Sn, тим сами зменшивши її розміри. Наявність цих піків, як і випадку CZTS, вказує на р-тип провідності сполуки. Слід зазначити, що форми $A^{\circ}X$ -лінії практично симетричні. Однак його низько енергетичне плече (пік 1,78 eV) трохи підтягнуте в результаті невеликої інтенсивності випромінювання вільних екситонів (лінія X) та екситонів, пов'язаних з нейтральним донором (лінія $D^{\circ}X$).

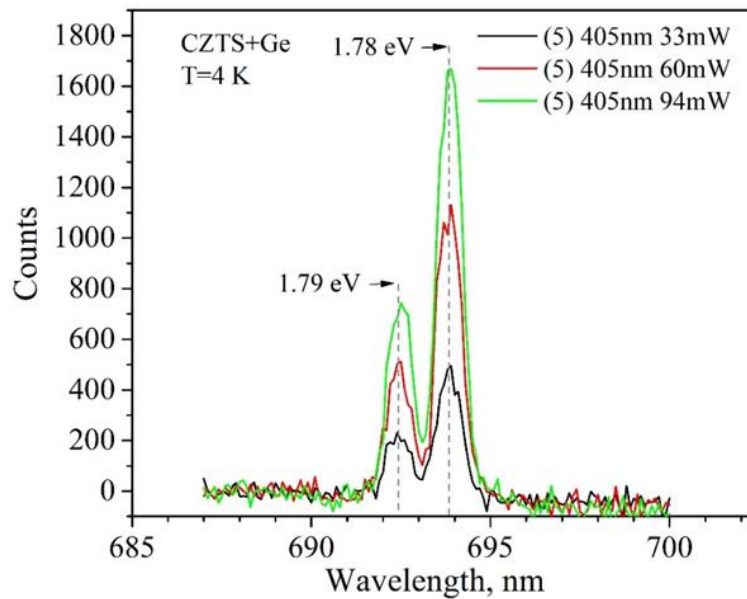


Рисунок 17 – Спектри фотолюмінесценції зразків CZTS легованих атомами Ge при збудженні 405 nm лазером з різною інтенсивністю

На Рис. 18 представлена температурна залежність положення і інтенсивності піків від зразка 5 CZTS+Ge. Як видно з Рис. 18, при зменшенні температури від 77 K до 4 K спостерігається незначне збільшення інтенсивності піків, однак їх положення залишається незмінним, що вказує на відсутність сильної залежності енергії ширини забороненої зони від температури.

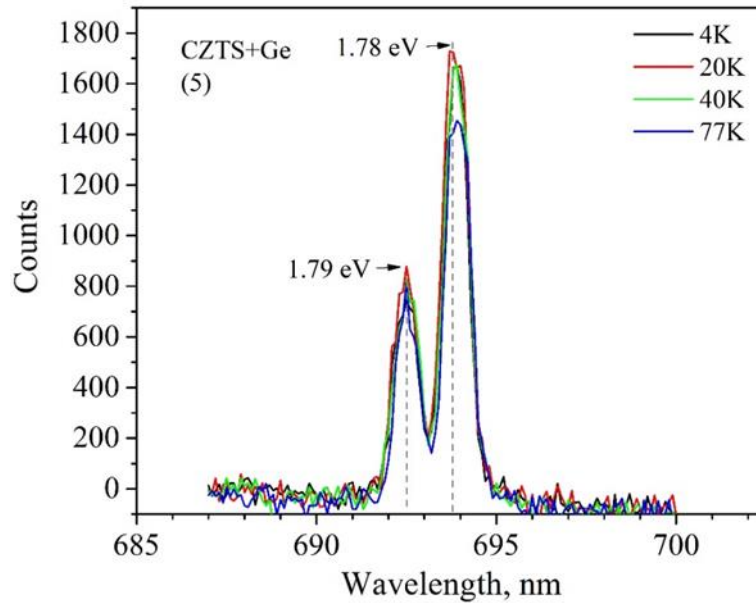


Рисунок 18 – Спектри фотолюмінесценції зразків CZTS легованих атомами Ge, отриманих при температурах 4 K, 20 K, 40 K і 70 K

3.5 Електричні властивості плівок CZTS та CZTGeS

За допомогою вимірювання ефекту Холла були визначені різні електричні властивості плівок CZTS та CZTGeS, такі як об'ємна концентрація носіїв заряду (N_a), рухливість (μ) та опір (ρ). Отримані результати представлені в Таблиці 3 (для CZTS) і Таблиці 4 (для CZTGeS).

Таблиця 3 – Електричні властивості плівок CZTS

Зразок	Питомий опір ($\Omega \times \text{cm}$)	Рухливість ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Концентрація основних носіїв заряду, N_A , (cm^{-3})
1	640	~17	$5,8 \times 10^{14}$
2	470	~14	$9,3 \times 10^{14}$
3	630	~2	$4,4 \times 10^{15}$
4	610	~9	$1,1 \times 10^{15}$
5	600	~5	$2,1 \times 10^{15}$

Таблиця 4 – Електричні властивості плівок CZTGeS

Зразок, X	Питомий опір ($\Omega \times \text{см}$)	Концентрація Холла, ($\text{см}^3 \times \text{с}^{-1}$)	Рухливість, ($\text{см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$)	Концентрація основних носіїв заряду, N_A (см^{-3})
0	28	1800	~65	$3,4 \times 10^{15}$
0,2	6	160	~3	$3,9 \times 10^{17}$
0,4	0,18	1,6	~9	4×10^{18}
0,6	1,6	1,3	~1	$4,7 \times 10^{17}$
0,8	1,4	4,1	~3	$1,5 \times 10^{18}$
1	0,006	0,004	~1	$1,5 \times 10^{21}$

Як показано в Таблиці 3, концентрація об'ємних носіїв усіх плівок CZTS зростає з температурою осадження досягаючи свого максимуму для зразка 3 ($T = 773 \text{ K}$). Після $T = 773 \text{ K}$ показники параметру N_A вирівнюються. Опір ТП CZTS має чітку тенденцію до зменшення з 640 $\text{Ом} \times \text{см}$ до 600 $\text{Ом} \times \text{см}$, за винятком зразка 2, що може бути пояснено наявністю проблем у контактних частинах вимірюваного зразка (дефект). Цей результат означає, що речовина CZTS добре кристалізується в міру підвищення температури осадження. Разом з опором зменшувалась і рухливість носіїв заряду, що є негативним явищем в зв'язку з використанням даної сполуки у СЕ.

Цікава ситуація спостерігається у зразках CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn і Ge. Як видно з Таблиці 4, при одночасному збільшенні концентрації Ge та зменшенні концентрації Sn, концентрація основних носіїв заряду суттєво збільшувалась, показуючи максимальні значення для зразка X=1 (чиста сполука CZGeS). Цікавим моментом є те, що опір також знижувався, при чому його максимальні значення були на порядок нижчими в порівнянні зі сполукою CZTS (Таблиця 3). Так, для зразка X=1 він складав всього 0,006 $\text{Ом} \times \text{см}$.

Разом з опором поступово знижувались значення параметру концентрації Холла, що врешті решт вплину на зменшення рухливості носіїв заряду, де максимальні значення мав зразок $X=0$ (чиста сполука CZTS).

З отриманих результатів можна зробити висновок, що легування сполуки CZTS атомами Ge позитивно впливає на опір, зменшуючи його, та суттєво збільшує концентрацію основних носіїв заряду у плівці, однак вирішення проблеми з їх низькими значеннями рухливості залишається відкритим. Зразки CZTS 5 CZTGeS $X=1$ мають кращі електричні характеристики, ніж інші у цьому досліді, для виготовлення тонкопліткових СЕ. Їх об'ємна концентрація, рухливість та опір склали $2,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\sim 5 \text{ см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$, $600 \text{ }\Omega \times \text{см}$ для CZTS та $1,5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $\sim 1 \text{ см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$, $0,006 \text{ }\Omega \times \text{см}$ для CZTGeS, відповідно, що є близькими до повідомлених значень, $1,03 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $1,98 \text{ см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$, і $0,307 \text{ }\Omega \times \text{см}$ авторів у роботі [66], які виготовили тонкопліткові СЕ із напругою холостого ходу (V_{oc}) 380 мВ та щільністю струму короткого замикання (J_{sc}) $2,4 \text{ mA}/\text{см}^2$, використовуючи плівку CZTS, отриману методом спреї-піролізу. Більше того, автори у роботі [67] повідомили, що їх найкраща плівка CZTS, отримана методом спреї-піролізу, має такі електричні властивості: об'ємна концентрація, рухливість та опір склали $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\sim 4 \text{ см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$, $0,12 \text{ }\Omega \times \text{см}$, відповідно. Ці результати означають, що наші зразки, як CZTS так і CZTGeS, можуть використовуватись для виготовлення тонкопліткових СЕ.

На основі CZTS з різною концентрацією елементу сірки були створені модельні зразки СЕ. Цікава картина отримана з параметрів сонячних елементів, виготовлених на зразках S50, S65 і S80, які показані як квадратики на Рис. 19. Очевидно, що СЕ, створена на зразку S80, має найвищі значення для всіх параметрів, окрім коефіцієнту заповнення (FF). Максимальна ефективність сонячної клітини для зразка S80 становить $\eta = 0,11 \%$ при $V_{oc} = 0.332 \text{ В}$, $J_{sc} = 1,2 \text{ mA}/\text{см}^2$ та $FF = 29.22 \%$. Тим не менше, середнє значення η для СЕ на основі S80 складає лише $0,06\%$, що може бути пов'язано з неоднорідністю плівки та структурними дефектами. Ефективність сонячних елементів, сформованих на

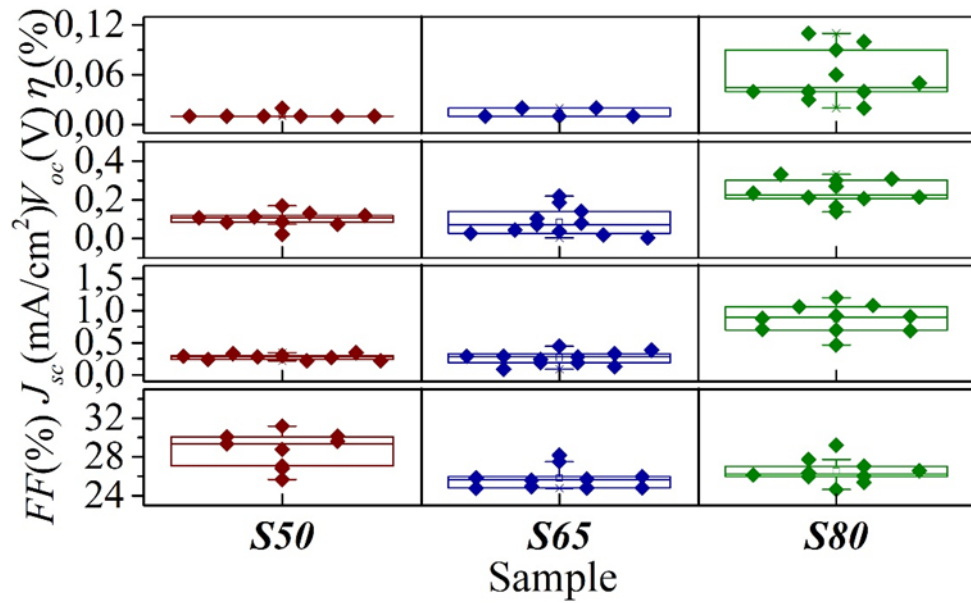


Рисунок 19 – Основі робочі характеристики модельних СЕ

S50 та S65, не перевищує 0,02%. Цьому сприяють занадто низькі значення V_{oc} та струму короткого замикання J_{sc} . Однією з можливих причин низького значення ефективності є міждиффузія елементів у шарах. Вона також походить від додаткового процесу відпалу після процесу осадження. На Рис. 20 показані вольт-амперні характеристики (ВАХ) приладів на основі CZTS з різною концентрацією елементу сірки.

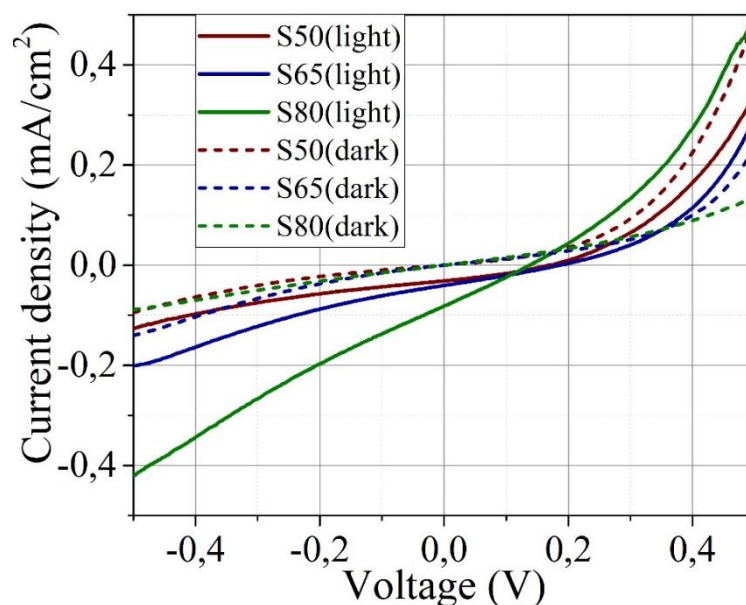


Рисунок 20 – ВАХ модельних зразків СЕ на основі CZTS

Відносно низькі значення V_{OC} та J_{SC} можна пояснити наявністю об'ємної рекомбінації в матеріалі, рекомбінації меж зерен, станів пасток інтерфейсу, несприятливого вирівнювання смуги та наявністю невеликої кількості вторинної фази Cu_2SnS_3 . Крім того, негативний вплив на ефективність сонячних елементів впливає наявність шару MoS_2 між інтерфейсом шарів CZTS та Mo [68]. Однак слід відмітити позитивну тенденцію покращення даних характеристик зі збільшенням концентрації S у ТП CZTS.

Отримані результати показують, що сполука CZTS легована атомами Ge має потенціал для використання в тонкоплівкових СЕ в якості шару поглинач з товщиною плівки від 750 нм до 1,5-2 мкм. Тим не менш, для зменшення центрів рекомбінації та структурних дефектів, які суттєво впливають на ефективність фотоперетворення, необхідно проводити післяростову обробку ТП.

ВИСНОВКИ

За результатами виконання 3-го етапу проекту була розроблена методика осадження однофазних плівок CZTS методом спреї-піролізу та розроблені технології їх легування атомами Ge для синтезу сполуки CZTGeS. Були проведені дослідження елементного складу, структурних, субструктурних, оптичних та електрофізичних характеристик плівок CZTS та CZTGeS, одержаних при різних температурах підкладки та з різною концентрацією атомів Sn/Ge, відповідно. В рамках даного етапу було досліджено вплив концентрації елементу сірки у початковому прекурсорі на основі диметилсульфоксиду на структурні властивості плівок CZTS після термічного відпалу та їх подальший вплив на ефективність фотоелектричних перетворювачів. Встановлено, що підвищення концентрації сірки відіграє значну роль у формуванні CZTS з високою кристалічною якістю і позитивно впливає на робочі характеристики приладів. Проведено детальний аналіз використання надвисоких температур ($T = 723-823\text{ K}$) при осадженні плівок CZTS методом спреї-піролізу на хімічний склад, морфологію поверхні, структурні, оптичні та електричні властивості. В результаті було встановлено, що надвисокі температури сприяють утворенню структурованої полікристалічної плівки CZTS з переважною орієнтацією кристалітів у напрямі (112), з низьким рівнем структурних дефектів і дефектів у кристалічній ґратці, гарними електричними властивостями і гладкою поверхнею. За результатами оптичних та електричних досліджень сполуки CZTGeS з різними концентраціями елементів Sn та Ge було встановлено, що при $X=0$ та $X=0,2$, коефіцієнт пропускання зразків близький до значень сполуки CZTS і складає 25-40 %, однак вже при $X=0,4$ і вище, він суттєво знижується. Це вказує на те, що ТП з більшою концентрацією атомів Ge мають кращі поглинальні властивості. Мінімальні значення коефіцієнту пропускання має зразок $X=1$, що фактично відповідає чистій сполуці CZGeS.

Були проведені дослідження спектрів фотолюмінесценції плівок CZTS та CZTGeS при низьких температурах (до 4 K) та з використанням лазерів з різною довжиною хвиль. На спектрах від зразків CZTS присутній лише один яскравий пік

з енергією 1,61 eV, що може бути викликано рекомбінацією екситонів пов'язаних на нейтральному акцепторі (лінія $A^{\circ}X$) за участю вакансій Cu (V_{Cu}). Наявність цього піку на спектрах фотолюмінесценції вказує на провідність p -типу зразків CZTS, а висока інтенсивність лінії екситонів свідчить про досить хорошу оптичну якість досліджуваних напівпровідникових плівок. На спектрах фотолюмінесценції від CZTGeS присутні 2 інтенсивні піки з енергією 1,78 eV та 1,79 eV. При збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання збільшується також інтенсивність піків, однак їх положення залишається незмінним. Наявність цих піків, як і випадку CZTS, вказує на p -тип провідності сполуки. Форми $A^{\circ}X$ -лінії на піках практично симетричні, однак його низько енергетичне плече (пік 1,78 eV) трохи підтягнуте в результаті невеликої інтенсивності випромінювання вільних екситонів (лінія X) та екситонів, пов'язаних з нейтральним донором (лінія $D^{\circ}X$).

Результати електричних вимірювань показали, що зразки CZTS та CZTGeS, отримані методом спреї-піролізу з підібраними у дослідженні параметрами осадження і концентраціями елементів, можуть використовуватись для виготовлення тонкоплівкових СЕ.

Сонячні клітини на основі CZTS легованих Ge у суперструктурній конфігурації, були виготовлені з буферним шаром CdS та контактами Mo в якості заднього контактного шару. Найкращі значення V_{oc} , J_{sc} і FF показав зразок з найвищою концентрацією S. Отримані результати показали, що при осадженні плівок методом спреї-піролізу, збільшення концентрації S у вихідному розчині відносно стехіометричних значень, позитивно впливає на процес росту CZTS. Вирішення проблеми однорідності шару зможе підвищити ефективність сонячних клітин на базі спреї-осаджених CZTS. Отримані результати показують, що сполука CZTS легована атомами Ge має потенціал для використання в тонкоплівкових СЕ в якості шару поглинача з товщиною плівки від 750 нм до 1,5-2 мкм. Тим не менш, для зменшення центрів рекомбінації та структурних дефектів, які суттєво впливають на ефективність фотоперетворення, необхідно проводити післяростову обробку ТП.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 52) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2018. — Том 26, №7. — С. 427–436.
2. Katagiri H. Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells / H. Katagiri // Thin Solid Films. — 2005. — Том 480–481. — С. 426–432.
3. Woo K. Band-gap-graded Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ solar cells fabricated by an ethanol-based, particulate precursor ink route / K. Woo, Y. Kim, W. Yang[et al.] // Scientific Reports. — 2013. — Том 3. — С. 1–7.
4. Wang W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan[et al.] // Advanced Energy Materials. — 2014. — Том 4, №7. — С. 1–5.
5. Márquez J. Chemistry and dynamics of Ge in kesterite: toward band-gap-graded absorbers / J. Márquez, H. Stange, C. J. Hages[et al.] // Chemistry of Materials. — 2017. — Том 29, №21. — С. 9399–9406.
6. Mitzi D. B. Solar energy materials & solar cells the path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov[et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2011. — Том 95, №6. — С. 1421–1436.
7. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 51) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2018. — Том 26, №1. — С. 3–12.
8. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // Journal of Applied Physics. — 1961. — Том 32, №3. — С. 510–519.
9. Altamura G. Impact of minor phases on the performances of CZTSSe thin-film solar cells / G. Altamura, J. Vidal // Chemistry of Materials. — 2016. — Том 28, №11. — С. 3540–3563.

10. Kumar M. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari[et al.] // *Energy and Environmental Science*. — 2015. — Tom 8, №11. — C. 3134–3159.
11. Sousa M. G. Effect of rapid thermal processing conditions on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cell performance / M. G. Sousa, A. F. Da Cunha, P. A. Fernandes[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2014. — Tom 126. — C. 101–106.
12. Olgar M. A. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing / M. A. Olgar, J. Klaer, R. Mainz[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2017. — Tom 628. — C. 1–6.
13. Chen R. Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells via surface treatment engineering / R. Chen, J. Fan, H. Li[et al.] // *Royal Society Open Science*. — 2018. — Tom 5, №1. — C. 171163.
14. Meadows H. J. Single second laser annealed CuInSe_2 semiconductors from electrodeposited precursors as absorber layers for solar cells / H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand[et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Tom 118, №3. — C. 1451–1460.
15. Voznyi A. Laser-induced SnS_2 - SnS phase transition and surface modification in SnS_2 thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016.
16. Zhang M. Y. Direct pulsed laser crystallization of nanocrystals for absorbent layers in photovoltaics: multiphysics simulation and experiment / M. Y. Zhang, Q. Nian, Y. Shin, G. J. Cheng // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Tom 113, №19.
17. Simonds B. J. Pulsed uv laser annealing of polycrystalline CdTe / B. J. Simonds, V. Palekis, M. I. Khan[et al.] // *Laser Material Processing for Solar Energy Devices II*. — 2013. — Tom Proc. SPIE, №September 2013. — C. 882607--.
18. Fu J. Improving the performance of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic materials by Cd^{2+} substitution / J. Fu, Q. Tian, Z. Zhou[et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Tom 28 (16), №July 2016. — C. 5821–5828.

19. Ford G. M. Earth abundant element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication / G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H. W. Hillhouse // *Chemistry of Materials*. — 2011. — Tom 23, №10. — C. 2626–2629.
20. Caballero R. Band-gap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals and influence of the surface properties / R. Caballero, I. Victorov, R. Serna[et al.] // *Acta Materialia*. — 2014. — Tom 79. — C. 181–187.
21. Shu Q. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ alloys as photovoltaic materials: structural and electronic properties / Q. Shu, J.-H. Yang, S. Chen[et al.] // *Physical Review B*. — 2013. — Tom 87, №11. — C. 115208.
22. Kim S. Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells with efficiency greater than 10% / S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2016. — Tom 144. — C. 488–492.
23. Khadka D. B. Band gap engineering of alloyed $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ ($q = \text{s,se}$) films for solar cell / D. B. Khadka, J. Kim // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Tom 119, №4. — C. 1706–1713.
24. Umehara M. Wide bandgap $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ fabricated on transparent conductive oxide-coated substrates for top-cells of multi-junction solar cells / M. Umehara, S. Tajima, Y. Takeda, T. Motohiro // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Tom 689. — C. 713–717.
25. Kermadi S. Effect of copper content and sulfurization process on optical, structural and electrical properties of ultrasonic spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / S. Kermadi, S. Sali, F. Ait Ameer[et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2016. — Tom 169. — C. 96–104.
26. Mahjoubi S. Effect of copper concentration on the characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films / S. Mahjoubi, N. Bitri, M. Abaab, I. Ly // *Materials Letters*. — 2018. — Tom 216, №January. — C. 154–157.
27. Rajeshmon V. G. Effect of copper concentration and spray rate on the properties $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited using spray pyrolysis / V. G. Rajeshmon, M.

R. R. Menon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2014. — Tom 110, №1. — C. 448–454.

28. Boutebakh F. Z. Zinc molarity effect on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film properties prepared by spray pyrolysis / F. Z. Boutebakh, A. Beloucif, M. S. Aida[et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2018. — Tom 29, №5. — C. 4089–4095.

29. Chandel T. Structural, morphological and optical properties of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by varying the molar concentration of Zn & Sn / T. Chandel, M. B. Zaman, S. K. Dwivedi, R. Poolla // Vacuum. — 2019. — Tom 159. — C. 341–345.

30. Rajeshmon V. G. Effect of variation of tin concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited using chemical spray pyrolysis / V. G. Rajeshmon, A. Kuriakose, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar // AIP Conference Proceedings. — 2013. — Tom 1512, №2013. — C. 1206–1207.

31. Seboui Z. Evolution of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / Z. Seboui, A. Gassoumi, N. Kamoun-Turki // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2014. — Tom 26, №1. — C. 360–366.

32. Diwate K. Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cell applications / K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde[et al.] // Energy Procedia. — 2017. — Tom 110, №December 2016. — C. 180–187.

33. Kim C. Characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films formed by precursor solutions with different amounts of sulfur / C. Kim, S. Hong // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2018. — Tom 663, №1. — C. 28–33.

34. Sanchez T. G. Obtaining phase-pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack / T. G. Sanchez, X. Mathew, N. R. Mathews // Journal of Crystal Growth. — 2016. — Tom 445. — C. 15–23.

35. Pogrebnjak A. D. Effect of Cu negative ion implantation on physical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films / A. D. Pogrebnjak, A. P. Shypulyenko, H. Amekura[et al.] // Acta Physica Polonica A. — 2013. — Tom 123, №5. — C. 939–942.

36. Orletskyi I. G. Structural, optical and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared from a non-toxic DMSO-based sol-gel and synthesized in low vacuum /

I. G. Orletskyi, M. M. Solovan, V. V. Brus[et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2017. — Tom 100. — C. 154–160.

37. Berestok T. O. Structural properties of zno thin films obtained by chemical bath deposition technique / T. O. Berestok, D. I. Kurbatov, N. M. Opanasyuk[et al.] // 2013. — Tom 5, №1. — C. 4–7.

38. Feurer T. Progress in thin film cigs photovoltaics - research and development, manufacturing, and applications / T. Feurer, P. Reinhard, E. Avancini[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2017. — Tom 25, №7. — C. 645–667.

39. Eslamian M. Spray-on thin film pv solar cells: advances, potentials and challenges / M. Eslamian // Coatings. — 2014. — Tom 4, №1. — C. 60–84.

40. Shamardin A. V. The effect of laser processing on the structural characteristics and elemental composition of czts thin film obtained by spray pyrolysis method / A. V. Shamardin, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, A. Medvids. — 2017. — 1–4 p. — ISBN 9781538610565.

41. Nguyen T. H. Impact of precursor compositions on the structural and photovoltaic properties of spray-deposited cu₂znsn₄ thin films / T. H. Nguyen, S. Fujikawa, T. Harada, J. Chantana // 2016. — C. 1–8.

42. Giraldo S. Large efficiency improvement in cu₂znsn₄ solar cells by introducing a superficial ge nanolayer / S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff[et al.] // Advanced Energy Materials. — 2015. — Tom 5, №21. — C. 1–6.

43. Thersleff T. Chemically and morphologically distinct grain boundaries in ge-doped cu₂znsn₄ solar cells revealed with stem-eels / T. Thersleff, S. Giraldo, M. Neuschitzer[et al.] // Materials and Design. — 2017. — Tom 122. — C. 102–109.

44. Giraldo S. Cu₂ZnSnSe₄ solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with ge superficial nanolayer / S. Giraldo, T. Thersleff, G. Larramona[et al.] // Prog. Photovolt: Res. Appl. — 2016. — Tom 24, №10. — C. 1359–1367.

45. Vigil-Galán O. Processing pathways of cu₂zn(snge)se₄ based solar cells: the role of cds buffer layer / O. Vigil-Galán, M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu[et al.] //

Materials Science in Semiconductor Processing. — 2017. — Tom 67, №May. — C. 14–19.

46. Mote V. Williamson-hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized zno particles / V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole // Journal of Theoretical and Applied Physics. — 2012. — Tom 6, №1. — C. 6.

47. Prabhakar T. Ultrasonic spray pyrolysis of czts solar cell absorber layers and characterization studies / T. Prabhakar, J. Nagaraju // Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference. — 2010. — C. 1964–1969.

48. Fadavieslam M. R. Effects of growth temperatures on the physical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited through spray pyrolysis for solar cell applications / M. R. Fadavieslam, S. Keshavarz // Applied Physics A. — 2018. — Tom 124, №2. — C. 163.

49. Jackson A. J. Ab initio thermodynamic model of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / A. J. Jackson, A. Walsh // J. Mater. Chem. A. — 2014. — Tom 2, №21. — C. 7829–7836.

50. Mariappan R. Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed zno nano-rods / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A. Chandra Bose[et al.] // Superlattices and Microstructures. — 2014. — Tom 65. — C. 184–194.

51. Mai D. L. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals by the directional freezing method with an induction heater / D. L. Mai, H. J. Park, I. H. Choi // Journal of Crystal Growth. — 2014. — Tom 402. — C. 104–108.

52. Fernandes P. A. Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by raman scattering / P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. Da Cunha // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Tom 509, №28. — C. 7600–7606.

53. Guc M. Polarized raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals / M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar[et al.] // Scientific Reports. — 2016. — Tom 5, №December 2015. — C. 19414/1–7.

54. Garcia-Llamas E. Wide band-gap tuning $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals: optical and vibrational properties / E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, R. Serna[et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2016. — Tom 158. — C. 147–153.

55. Fontané X. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ / X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Tom 539. — C. 190–194.

56. Schorr S. In-situ investigation of the structural phase transition in kesterite / S. Schorr, G. Gonzalez-Aviles // *physica status solidi (a)*. — 2009. — Tom 206, №5. — C. 1054–1058.

57. Valakh M. Y. Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / M. Y. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov[et al.] // *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. — 2013. — Tom 7, №4. — C. 258–261.

58. Scragg J. J. S. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Tom 104, №4. — C. 041911.

59. Daranf W. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis / W. Daranf, M. S. Aida, N. Attaf[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Tom 542. — C. 22–27.

60. Camara S. M. Easy hydrothermal preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles for solar cell application / S. M. Camara, L. Wang, X. Zhang // Tom 495401.

61. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and multiphonon resonant raman scattering in ni- and co-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals / Y. P. Gnatenko, O. A. Shigil'chev, E. Rutkovskii[et al.] // *Physics of the Solid State*. — 1998. — Tom 40, №4. — C. 564–568.

62. Garcia J. A. Annealing-induced changes in the electronic and structural properties of ZnTe substrates / J. A. Garcia, A. Remón, V. Muñoz, R. Triboulet // *Journal of Materials Research*. — 2000. — Tom 15, №7. — C. 1612–1616.

63. Furyer M. S. Study of the photoluminescence and photoelectric properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys / M. S. Furyer, P. A. Skubenko, P. M. Bukivskij[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Tom 108, №10. — C. 103711.

64. Ouadjaout D. Localized excitons in ii-vi semiconductor alloys: density-of-states model and photoluminescence line-shape analysis / D. Ouadjaout, Y. Marfaing // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 41, №17. — C. 12096–12105.

65. Kanehisa M. A. Effect of disorder on exciton binding in semiconductor alloys / M. A. Kanehisa, R. J. Elliott // *Physical Review B*. — 1987. — Tom 35, №5. — C. 2228–2236.

66. Rajeshmon V. G. Role of precursor solution in controlling the optoelectronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / V. G. Rajeshmon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar[et al.] // *Solar Energy*. — 2011. — Tom 85, №2. — C. 249–255.

67. Seboui Z. Physical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique / Z. Seboui, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. — 2013. — Tom 5, №2.

68. Dalapati G. K. Impact of molybdenum out diffusion and interface quality on the performance of sputter grown CuZnTe based solar cells / G. K. Dalapati, S. Zhuk, S. Masudy-Panah[et al.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Tom 7, №1. — C. 1–12.