

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**



Доброжан Олександр Анатолійович

УДК 523.72:620.91; 537.323; 538.911

**Структурні, оптичні і термоелектричні властивості
плівки та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe
для фото- і термоперетворювачів**

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук, професор
Опанасюк Анатолій Сергійович,
завідувач кафедри електроніки і комп'ютерної
техніки Сумського державного університету;

доктор філософії, професор
Чеонг Хеонсік,
професор кафедри фізики
Соганського університету
(м. Сеул, Південна Корея).

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Сіпатов Олександр Юрійович,
завідувач кафедри технічної кріофізики
Національного технічного університету «ХПІ»;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Кукла Олександр Леонідович,
завідувач відділу оптоелектронних
функціональних перетворювачів
Інституту фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.

Захист відбудеться «23» лютого 2018 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/65175>.

Автореферат розісланий «18» січня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У теперішній час для створення тонкоплівкових фотоперетворювачів (ФЕП) як перспективна заміна традиційним поглинальним шарам Si, CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)₂ розглядається чотирикомпонентна сполука Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), що має для цього оптимальні оптичні властивості (ширину забороненої зони (ЗЗ), $E_g^{CZTS} = 1,5$ еВ; коефіцієнт поглинання, $\alpha \sim 10^4\text{-}10^5$ см⁻¹). У конструкціях ФЕП альтернативними до традиційного вікна із CdS вважаються такі матеріали, як ZnSe, ZnS, а для фронтального струмознімального шару ІТО – сполука ZnO. Різниця між теоретичними (32 – 34 %) та експериментальними значеннями (12,6 %) ефективності ФЕП на основі шарів CZTS пояснюється оптичними, електричними, рекомбінаційними втратами при перетворенні сонячної енергії на електричну. Для оптимізації конструкції ФЕП такі втрати можуть бути змодельовані і мінімізовані, базуючись на оптичних та електричних параметрах матеріалів.

Для забезпечення високих експлуатаційних характеристик ФЕП плівки CZTS повинні мати однофазову кристалічну структуру з великими розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) (L), низьким рівнем мікрореформацій (ε), мікронапружень (σ), концентрацією дислокацій (ρ) та контрольованим елементним складом. Однак встановлено, що реально ці плівки є високодефектними та містять вторинні фази з різною шириною ЗЗ. Це призводить до погіршення фотоелектричних характеристик приладів, створених на їх основі. До плівок ZnO, що входять до складу ФЕП, висувуються додаткові вимоги стосовно високих значень коефіцієнта пропускання світла та деяких інших оптичних характеристик. Покращення структурних і оптичних характеристик функціональних шарів ФЕП, зниження вартості приладів досягаються за рахунок оптимізації фізико-технологічних умов нанесення плівок дешевими невакуумними методами.

Необхідно зазначити, що під час роботи ФЕП відбувається виділення теплової енергії, яка може бути перетворена на електричну за допомогою термоелектричних приладів (ТЕП). Останнім часом було показано, що збільшення ефективності ТЕП досягається за рахунок використання в їх конструкціях наночастинок (НЧ), зокрема сполуки Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) з p -типом провідності, яка характеризується високими значеннями електричної провідності та коефіцієнта Зеебека. На електричні властивості цих НЧ найбільше впливає зміна елементного складу наноматеріалу, тому його точний контроль є важливою фізико-технологічною задачею створення ТЕП із покращеною ефективністю.

Серед різних методів нанесення плівок ZnO, CZTS приладового призначення особливу увагу привертає техніка пульсуючого спреї-піролізу, що є досить простим, ефективним, відносно дешевим, безвакуумним способом отримання тонких плівок великої площі з контрольованими властивостями. Для синтезу НЧ CZTSe перспективним є метод хімічного колоїдного синтезу, що дозволяє точно контролювати розміри, форму, фазовий та елементний склад чотирикомпонентної сполуки. Однак тонкі шари та НЧ цих матеріалів, отримані зазначеними методами, на сьогодні вивчені недостатньо.

Таким чином, проблематика, пов'язана з оптимізацією конструкції ФЕП на основі гетеропереходів (ГП) n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS із струмознімальними шарами n -ITO(ZnO) та фізико-технологічних умов нанесення робочих шарів приладів ZnO і CZTS із контрольованими структурними, оптичними властивостями, елементним складом, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу, контролем термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу на основі колоїдних НЧ CZTSe для використання в нових конструкціях ТЕП, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії оптоелектроніки та геліоенергетики кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати роботи одержані під час виконання держбюджетних тем № 0115U000665с (2015 – 2017 рр.) «Структурні, оптичні та електричні характеристики тонких і товстих плівок твердих розчинів CdTe з ізовалентними домішками (Mn, Zn) для високоефективних детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів» (виконавець); № 0113U000131 (2013 – 2015 рр.) «Отримання та оптимізація властивостей наноструктур і плівок сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів для пристроїв оптоелектроніки, спінтроніки та геліоенергетики» (виконавець); гранту НТСА СумДУ (2017 р.) «Створення елементів приладових структур шляхом тривимірного друку чорнилами, що містять металеві та напівпровідникові наночастинки» (керівник), індивідуального гранту FI_V_00810 Каталонського правління для стажування у Барселонському університеті та Каталонському інституті енергетичних досліджень (м. Барселона, Іспанія, 2013, 2015 – 2016 р).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає в оптимізації конструкції ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS, CdTe) із струмознімальними контактами n -ITO(ZnO) за допомогою моделювання основних фотоелектричних характеристик ФЕП (квантового виходу (Q), густини струму короткого замикання (J_{sc}), ефективності (η)); дослідженні впливу фізико-технологічних умов отримання функціональних шарів ZnO, CZTS методом пульсуючого спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні властивості та елементний склад для використання у ФЕП; визначенні впливу зміни елементного складу на термоелектричні властивості структурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe, синтезованих колоїдним методом для ТЕП.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі науково-прикладні задачі:

- провести моделювання фізичних процесів із використанням апробованих моделей у ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnS)/ p -CdTe, визначити їх основні робочі характеристики залежно від конструктивних особливостей та порівняти їх з експериментальними результатами;

- з використанням апробованого програмного забезпечення визначити вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах приладу на внутрішній (Q_{int}) і зовнішній (Q_{ext}) квантові виходи, J_{sc} та η ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS із фронтальними прозорими струмознімальними шарами n -ITO(ZnO);

– розробити експериментальну автоматизовану установку для нанесення функціональних шарів плівкових ФЕП із контрольованими фізичними параметрами методом пульсуючого спреї-піролізу;

– провести дослідження впливу фізико-технологічних умов нанесення плівок ZnO, CZTS на їх структурні, субструктурні, оптичні властивості та елементний склад;

– визначити оптимальні умови (температуру підкладки (T_s), об'єм початкового прекурсора (V_s)) отримання плівок ZnO, CZTS із контрольованими властивостями, придатних для приладового використання;

– установити закономірності впливу умов синтезу на елементний склад, структурні, оптичні та термоелектричні характеристики (концентрацію (p) і рухливість (μ) основних носіїв заряду, питому електричну провідність (κ), коефіцієнт Зеебека (S_z)) наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe.

Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення у матеріалах фотоперетворювачів 3-го покоління та новітніх термоелектричних перетворювачів; оптичні та рекомбінаційні процеси в сонячних елементах на основі гетеропереходів.

Предмет досліджень – структурні, субструктурні, оптичні та термоелектричні властивості, елементний склад плівок ZnO, CZTS, наноструктурованого матеріалу на основі наночастинок CZTSe та основні фотоелектричні характеристики фотоперетворювачів із гетеропереходами n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS.

Відповідно до поставлених задач використовували такі **методи отримання та дослідження** зразків: нанесення плівок методом пульсуючого спреї-піролізу, синтез НЧ колоїдним методом, растрову електронну мікроскопію (РЕМ), просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ), фрактографію, рентгеноструктурний аналіз (РСА), рентгенівський мікроаналіз, дослідження раманівського розсіювання світла в плівках, інфрачервону (ІЧ) та оптичну спектроскопію, чотириточкову техніку вимірювання електричних характеристик матеріалів, моделювання оптичних і рекомбінаційних втрат у плівкових ФЕП.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Уперше на основі відомих теоретичних уявлень проведено моделювання фізичних процесів, пов'язаних з оптичними та рекомбінаційними втратами у плівкових фотоперетворювачах на основі гетеропереходів n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS із струмознімальними контактами n -ІТО(ZnO). Вивчений вплив цих втрат на фотоелектричні характеристики сонячних елементів. Вибрана оптимальна конструкція приладу (ZnO/ZnS/CZTS) та визначені фізично доцільні товщини функціональних шарів приладу ($d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{ZnS} = 25$ нм, $d_{CZTS} = 1 - 2$ мкм).

2. Установлено фізико-технологічні умови отримання (ZnO – $T_s = 673$ К, CZTS – $V_s = 5$ мл) однофазових високотекстурованих та суцільних плівок ZnO, CZTS з оптимальними товщинами, розмірами ОКР, низьким рівнем мікрореформацій, мікронапружень, густиною дислокацій та доброю стехіометрією, придатних для приладового використання у фотоперетворювачах.

3. Уперше проведено точний розрахунок сталих ґраток гексагональної та тетрагональної фаз ZnO, CZTS методом Нельсона–Рілі з використанням ітераційного методу. Для плівок ZnO визначено вплив температури підкладки, а для конденсатів CZTS – вплив об'єму розпиленого початкового прекурсора на значення сталих ґраток та їх відношення.

4. Уперше з'ясовано, що форма, розміри, ширина забороненої зони наночастинок CZTSe залежать від вибору початкового прекурсора. Установлено, що оптимальні термоелектричні властивості має наноструктурований матеріал на основі наночастинок CZTSe з концентрацією цинку $C_{Zn} \sim 0,7$.

Практичне значення одержаних результатів. Розрахунки оптичних та рекомбінаційних втрат світла, моделювання основних робочих характеристик ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS із струмознімальними шарами n -ІТО(ZnO) дозволяють оптимізувати конструкцію сонячних елементів 3-го покоління.

Створена автоматизована лабораторна установка може бути прототипом для створення промислового технологічного процесу нанесення плівок напівпровідникових сполук різного хімічного складу з контрольованими властивостями для приладового використання в областях опто- та мікроелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики, сенсорики.

Установлені взаємозв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами нанесення плівок ZnO, CZTS, синтезу НЧ CZTSe та структурними, субструктурними, оптичними, термоелектричними властивостями, елементним складом будуть використані для створення в подальшому ФЕП і ТЕП із покращеними характеристиками.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні самостійного пошуку та аналізі літературних джерел за темою дисертації. Постановка мети і завдань дослідження, вибір експериментальних і теоретичних методик, обговорення одержаних результатів проводилися разом із науковими керівниками А. С. Опанасюком та Х. Чеонгом. Автор особисто отримував нанокристалічні плівки ZnO та CZTS, синтезував НЧ CZTSe, проводив їх структурні, субструктурні, оптичні і термоелектричні дослідження, здійснював обробку одержаних результатів. Дисертант провів моделювання основних робочих характеристик ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS, визначив оптичні та рекомбінаційні втрати у приладах і встановив їх оптимальні конструкційні параметри. Вимірювання і дослідження раманівських спектрів від зразків проведені спільно з канд. фіз.-мат. наук М. Г. Демиденком (Сумський державний університет, м. Суми, Україна). Вимірювання термоелектричних властивостей наноструктурованого CZTSe та подальша інтерпретація результатів проводилися разом із доктором філософії М. Ібаньес (Барселонський університет, м. Барселона, Іспанія). Вимірювання та дослідження ІЧ спектрів плівок ZnO проведені спільно з фахівцем Я. Г. Вазієвим (Шосткинський інститут СумДУ, м. Шостка, Україна). Обговорення результатів дослідження структурних та субструктурних властивостей плівок ZnO проведені разом з канд. фіз.-мат. наук Д. І. Курбатовим (Сумський державний університет, м. Суми, Україна). Особисто

автором підготовлено статті [1, 2, 4 – 9, 22] та тези доповідей [10 – 18]. Статті [3, 19 – 21] написані у співавторстві. Основна частина наукових результатів була представлена на конференціях та семінарах автором особисто. Всі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях та семінарах: 7-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-7)» (Одеса, 2016 р.); Міжнародній конференції «Нанотехнології та наноматеріали (НАНО)» (Львів, 2014, 2015 рр.); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ, 2014, 2015 рр.); Міжнародній конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика» (Львів, 2014 р.); Науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2015, 2016 рр.); Міжнародній Кримській конференції «НВЧ-техніка та телекомунікаційні технології (КриМіКо)» (Севастополь, 2014 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 22 працях, з яких 7 статей у журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 2 статті у фахових виданнях України, 2 статті у матеріалах Міжнародної наукової конференції, 3 статті у нефахових виданнях, 9 тез доповідей та 1 патент на корисну модель.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку використаних джерел. Дисертація викладена на 178 сторінках друкованого тексту, з яких 103 сторінки основного тексту, та містить 43 рисунки і 16 таблиць. Список використаних джерел складається із 249 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, визначені її об'єкт та предмет, розкриті наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, визначений особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі** «Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок ZnO, CZTS, та наночастинок CZTSe для фото- і термоперетворювачів» наведено основні фізичні властивості цих сполук та розглянуто області їх приладового використання. Показано, що завдяки унікальним фізичним властивостям такі плівки та НЧ набули широкого використання в приладах мікро- та наноелектроніки, оптоелектроніки, сенсорики, геліоенергетики, зокрема, ZnO і CZTS є перспективними для використання як функціональні шари ФЕП, а CZTSe – як активні елементи ТЕП.

Відомо, що на цей час для отримання тонких шарів ZnO та CZTS використовують як фізичні, так і хімічні методи, при цьому особливу увагу привертає техніка хімічного спреї-піролізу, що є безвакуумним, дешевим, простим, енергоощадним методом нанесення суцільних і наноструктурованих

плівок ZnO та CZTS. Серед способів отримання НЧ CZTSe перспективною є техніка колоїдного синтезу, що дозволяє синтезувати наноматеріал із контрольованими властивостями. Проведено узагальнення складу прекурсорів та фізико-хімічних умов нанесення плівок методом спреї-піролізу і синтезу НЧ колоїдним методом.

У подальшому наводяться дані про структурні, субструктурні, оптичні, термоелектричні властивості та стехіометрію плівок ZnO, CZTS і НЧ CZTSe, отриманих вищенаведеними методами. Показано, що найбільший вплив на ці характеристики плівок ZnO чинить температура підкладки (T_s), а на властивості плівок CZTS – об'єм розпиленого розчину (V_s). Однак на цей час вплив V_s на субструктурні властивості (такі як ε , σ , ρ) шарів не досліджений. Установлено, що на цей час існує проблема синтезу сполуки CZTSe з регульованим елементним складом, пов'язана зі складністю входження атомів Zn до ґратки матеріалу.

Для ефективного використання плівок ZnO як струмопровідних або віконних (буферних) шарів ФЕП вони повинні мати високі значення коефіцієнта пропускання, бути однофазовими. У той самий час застосування CZTS як матеріалу поглинача передбачає створення однофазових плівок необхідної товщини з контрольованим елементним складом, низьким рівнем мікронапружень, мікрореформацій, малою густиною дислокацій та хорошими оптичними характеристиками. Властивості наноструктурованого матеріалу CZTSe для застосування в активних елементах ТЕП залежать від точного контролю елементного складу.

Концепція спільного використання ФЕП та ТЕП останнім часом набула великого поширення. Однак літературний огляд показав відсутність праць із дослідження систем, в яких як активний матеріал ТЕП використовують наноструктурований CZTSe.

Установлено, що збільшення ефективності ФЕП можливе лише шляхом мінімізації оптичних та рекомбінаційних втрат енергії в приладах унаслідок оптимізації конструкції та покращення властивостей окремих шарів. У теперішній час добре досліджено вплив оптичних втрат у ФЕП на основі CZTS із допоміжними шарами FTO, CdS, In_2S_3 , TiO_2 . Визначення впливу рекомбінаційних втрат на ефективність приладів не проводилося зовсім. Також не досліджувалася можливість застосування як віконних та струмопровідних шарів таких перспективних екологічно безпечних матеріалів як ZnO, ZnSe, ZnS.

У результаті проведеного аналізу та узагальнення літературних результатів сформульовані мета і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень» наводиться інформація про методику отримання плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe, методи моделювання оптичних і рекомбінаційних втрат у ФЕП та дослідження структури і субструктури, фазового складу, оптичних і термоелектричних властивостей матеріалів.

Моделювання фізичних процесів у приладах виконане з використанням апробованих у рамках наукової групи та іншими авторами моделей для ФЕП на

основі ГП n -CdS(ZnS, ZnSe)/ p -(CdTe, CZTS) із струмознімальними контактами n -ІТО(ZnO) типу «superstrate». Показник відбивання (R) від меж контактуючих матеріалів визначається за формулою Френеля. Коефіцієнти пропускання (T) допоміжних шарів ФЕП були знайдені за розрахованими коефіцієнтами відбивання світла з урахуванням коефіцієнтів поглинання (α) та товщини (d) провідного і віконного шарів приладу:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-\alpha_1 d_1})(e^{-\alpha_2 d_2}). \quad (1)$$

Для порівняння оптичних втрат у ФЕП різної конструкції визначався коефіцієнт оптичних втрат (Δ). Під час дослідження впливу рекомбінаційних втрат на внутрішній квантовий вихід було визначено його дрейфову (Q_{drift}) та дифузійну (Q_{dif}) складові з використанням співвідношень:

$$Q_{drift\ p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_{p\ p(nn)}} \left(\alpha_{p(n)} + \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT_m} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_{p\ p(nn)}} \left(\frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT_m} \right)^{-1}} \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} \cdot L_{n\ p(p\ n)}}, \quad (2)$$

$$Q_{dif\ p(n)} = \frac{(\alpha_{p(n)} L_{n\ p(p\ n)} / (\alpha_{p(n)}^2 L_{n\ p(p\ n)}^2 - 1)) e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}} (\alpha_{p(n)} L_{n\ p(p\ n)} - ((S_b L_{n\ p(p\ n)} / D_{n\ p(p\ n)}) (A - e^{(-\alpha_{p(n)} d_{p(n)} - w_{p(n)})}) + B + \alpha_{p(n)} L_{n\ p(p\ n)} e^{(-\alpha_{p(n)} (d_{p(n)} - w_{p(n)})})))}{(S_b L_{n\ p(p\ n)} / D_{n\ p(p\ n)}) B + A} \quad (3)$$

де $A = \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)})/L_{np(pn)})$, $B = \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)})/L_{np(pn)})$.

При цьому дослідження Q_{drift} дало можливість врахувати швидкість рекомбінації носіїв (S) на межі ГП та в області просторового заряду (w , ОПЗ), а Q_{dif} – у квазінейтральній області переходу і на тильній стороні поверхні шарів. Подальше врахування втрат світла на відбивання та поглинання в допоміжних шарах приладу дозволило визначити зовнішній квантовий вихід (Q_{ext}) за співвідношенням $Q_{ext} = T(\lambda)Q_{int}$. Після цього було визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на основні фотоелектричні властивості сонячного елемента, а саме: густину струму короткого замикання (J_{sc}) та ефективність (η) перетворення сонячної енергії:

$$J_{sc} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} Q_{int}(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad \eta = \frac{U_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}. \quad (4)$$

З урахуванням результатів моделювання для використання у ФЕП методом пульсуючого спреї-піролізу були отримані та досліджені плівки ZnO і CZTS. НЧ CZTSe були синтезовані з використанням хімічного колоїдного синтезу.

Для дослідження морфології поверхні плівок і розмірів, форми НЧ застосовані методи растрової та просвічувальної мікроскопії. Елементний склад

плівок ZnO, CZTS, НЧ CZTSe визначався методом рентгенівського мікроаналізу з використанням приставки-детектора до растрового електронного мікроскопа. Стехіометрія плівок ZnO, CZTS була знайдена з використанням співвідношень $\gamma_{ZnO} = C_{O}/C_{Zn}$, $\gamma_{CZTS(Se)_1} = C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)}$, $\gamma_{CZTS(Se)_2} = C_{Zn}/C_{Sn}$, $\gamma_{CZTS(Se)_3} = C_{Cu}/C_{S(Se)}$, де C_i – атомна концентрація елемента.

Структура, субструктура та фазовий склад плівок ZnO, CZTS вивчалися методом рентгеноструктурного аналізу. Якість текстури шарів оцінювалась за методом Харіса. Прецизійне визначення сталих кристалічної ґратки матеріалів (a , c) проводили за допомогою екстраполяційного методу Нельсона–Рілі, використовуючи добре відомі співвідношення:

$$a_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad c_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (5)$$

$$a_{CZTS} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad c_{CZTS} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}. \quad (6)$$

Значення об'єму елементарної комірки матеріалів ZnO, CZTS було розраховане з використанням співвідношень: $V_{ком(ZnO)} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$, $V_{ком(CZTS)} = a^2 \cdot c$.

Визначення середнього розміру ОКР та рівня мікрореформацій у плівках ZnO і CZTS проводилось рентгенографічно за фізичною півшириною дифракційних ліній. Розділення дифракційного уширення (B) на фізичну (β) та інструментальну (b) складові проводилося за допомогою апроксимації профілю рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса з подальшим використанням графічного методу Холла для виділення внесків до фізичного уширення обумовлених дисперсністю ОКР і мікрореформаціями. Рівень мікрореформацій та розміри ОКР у плівках визначалися також методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою. Було використано уширення дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) гексагональної фази плівки ZnO та (112)-(220), (112)-(312), (220)-(312) тетрагональної фази плівки CZTS. За розрахованими значеннями мікрореформацій знайдена величина мікронапружень $\sigma = \varepsilon E$ (де E – модуль Юнга) у плівках та оцінена загальна середня густина дислокацій (ρ), в об'ємі (ρ_ε) та на межах (ρ_L) ОКР у плівках із

використанням співвідношень:
$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}, \quad \rho_\varepsilon = \frac{K}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0}\right)^2, \quad \rho_L = \frac{3n_\rho}{L^2},$$

де d_0 – міжплощинна відстань; K – константа, що залежить від функції розподілу дислокацій ($K = 4$ – для функції Гауса, $K = 25$ – для функції Коші); F – число, яке враховує, у скільки разів збільшується енергія дислокації при її взаємодії з іншими дислокаціями; n_ρ – число дислокацій на кожній із шести (ZnO) або чотирьох (CZTS) рівних гранях блока ОКР.

Оптичні властивості плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe визначалися за допомогою спектрофотометра Lampda 950. У процесі досліджень вимірювались

спектри пропускання $T(\lambda)$ плівок ZnO та спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ плівок CZTS. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання шарів ZnO розраховувався за формулою $\alpha(\lambda) = -\lg(T(\lambda))/d$, де d – їх товщина. Оптична ширина 33 плівок ZnO та CZTS знаходилася за спектрами поглинання з використанням співвідношення $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, придатного для прямозонних матеріалів.

Дослідження раманівських спектрів плівок ZnO проводилося за допомогою спектрометра WiTec Alpha 300 з екситонним лазером із $\lambda = 514$ нм; плівок CZTS – спектрометра iHR-550 і трьох різних лазерів для збудження: зеленого (Ar⁺; 514,5 нм), червоного (He-Ne; 632,8 нм) та ультрафіолетового (He-Cd; 325 нм) випромінювання. Оптичні характеристики НЧ CZTSe були зняті на спектрометрі iHR320 Horiba Jovin Yvon з екситонним лазером із $\lambda = 532$ нм.

ІЧ Фур'є спектри пропускання плівок ZnO були виміряні за допомогою спектрометра Agilent Cary 630 FTIR. Визначення електричного питомого опору (ρ_e) та коефіцієнта Зеебека (S_Z) наноструктурованих зразків CZTSe проводилося в атмосфері гелію з використанням приладу Linseis LSR-3. Електричний питомий опір вимірювався за допомогою чотириточкової техніки. Коефіцієнт Холла і відповідно концентрація (p) та рухливість (μ) носіїв заряду визначалися стандартним методом Ван дер Пау в магнітному полі з індукцією $B = 2$ Тл.

У **третьому розділі** «Оптимізація конструкції фотоперетворювачів з робочими шарами ITO, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdTe, CZTS» проведена оптимізація фотоелектричних параметрів приладів, а саме квантового виходу, струму короткого замикання та ефективності, шляхом дослідження оптичних і рекомбінаційних втрат у ФЕП.

Моделювання фізичних процесів у ФЕП було проведено на прикладі тонкошліткових приладів на основі ГП n -(ZnS, CdS)/ p -CdTe із струмозмінальними контактами ITO та ZnO.

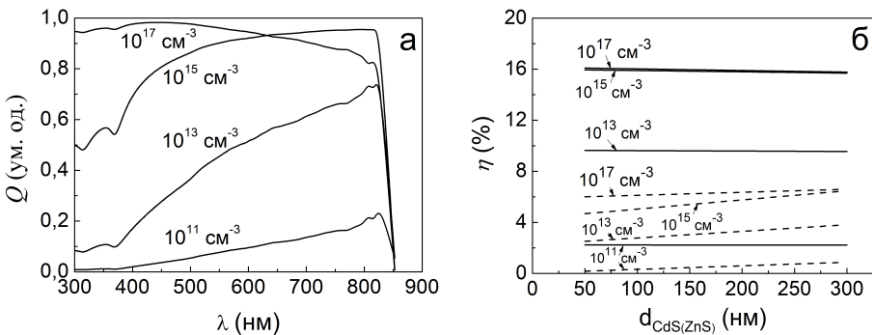


Рис. 1. Квантовий вихід (Q) ФЕП при різних значеннях концентрації некомпенсованих акцепторів ($N_a - N_d$)_{opt} у шарі CdTe для ГП n -ZnS/ p -CdTe (а) та вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність приладів зі структурою ITO/CdS/CdTe (штрихова лінія) і ZnO/ZnS/CdTe (суцільна лінія) в залежності від товщини віконного шару та концентрації акцепторів ($N_a - N_d$)_{opt}

Як показано на рис. 1 а, розраховане значення квантового виходу приладів набуває максимальних значень при енергії фотонів, близькій до E_g CdTe ($\lambda \approx 840$ нм), та концентрації некомпенсованих акцепторів у поглиначі $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = (10^{15} - 10^{17}) \text{ см}^{-3}$. Установлено, що J_{sc} для приладів зі структурою ІТО/CdS/CdTe та ZnO/ZnS/CdTe набуває значень 16,67 мА/см^2 і 18,82 мА/см^2 , відповідно. Найбільшу ефективність $\eta = (15,9 - 16,1) \%$ має ФЕП зі структурою ZnO/ZnS/CdTe при $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = (10^{15} - 10^{17}) \text{ см}^{-3}$ та за товщини віконного шару 50 нм (рис. 1 б). Одержані результати добре корелюють з експериментальними даними (див., наприклад, Solar cell efficiency tables (version 50)).

Програми, створені автором у середовищі Microsoft Excel та перевірені під час моделювання фізичних процесів у ФЕП на основі ГП n -CdS/ p -CdTe, в подальшому були використані для мінімізації втрат енергії у приладах на основі поглинального шару CZTS.

Розрахунок поглинальної здатності потоку фотонів (A_{hv}) плівками CZTS показав, що при товщині шару $d = 1$ мкм відбувається поглинання $\sim 97 \%$ фотонів, а зі збільшенням d до 3 мкм це значення досягає майже 100 %.

Найменші оптичні втрати були характерні для ФЕП із конструкцією ZnO/CdS/CZTS ($T = 92,3 \%$), найбільші – для ІТО/ZnSe/CZTS ($T = 90,6 \%$). Традиційні прилади на основі ГП ІТО/CdS мають досить високі показники пропускання світла до поглинального шару CZTS (91,2 %). При цьому необхідно зазначити, що різниця втрат світла у допоміжних шарах у ФЕП із найкращою (7,7 %) та найгіршою (9,4 %) конструкціями не перевищує 1,7 %. Тобто оптимізувати ФЕП потрібно за іншими параметрами: оптичними втратами, пов'язаними з поглинанням у допоміжних шарах, рекомбінацією вільних носіїв тощо.

Як і очікувалося, при товщині віконного шару ФЕП $d_{\text{CdS}(ZnSe, ZnS)} = (25 - 100)$ нм використання більш широкозонного матеріалу (ZnSe, ZnS) замість CdS, приводить до зростання коефіцієнта пропускання структури, перш за все, у короткохвильовій області спектра. Ця тенденція є справедливою при застосуванні традиційного струмопровідного шару сонячних елементів ІТО та альтернативного – ZnO ($d_{\text{ІТО}(ZnO)} = 100 - 200$ нм).

Дослідження рекомбінаційних втрат показало, що при збільшенні концентрації донорів $(N_d - N_a)_{\text{вікно}} = (10^{12} - 10^{17}) \text{ см}^{-3}$ в матеріалі вікна за сталих значень концентрації акцепторів $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ у поглинальному матеріалі для ФЕП на основі ГП n -CdS/ p -CZTS спостерігаються збільшення квантової ефективності як в області фоточутливості CZTS, так і CdS. Однак таке збільшення слабо впливає на внутрішній квантовий вихід в області фоточутливості віконного матеріалу у ФЕП на основі ГП n -(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS. Це цілком зрозуміло, оскільки внаслідок великої ширини 33 ZnS, ZnSe в сполуках майже відсутнє поглинання енергії сонячного спектра. Для розглянутих ГП збільшення концентрації донорів, однак, приводить до збільшення квантового виходу в середньо- та довгохвильовому інтервалі довжин хвиль, що пояснюється розширенням ОПЗ у поглинальному шарі та, як наслідок, зменшенням впливу дифузійної складової струму на загальний фотострум (J_{ph}).

У подальшому було досліджено вплив зміни концентрації акцепторів $(N_a - N_d)_{\text{полг}} = (10^{14} - 10^{18}) \text{ см}^{-3}$ на Q_{int} при сталих концентраціях донорів у віконному матеріалі $(N_d - N_a)_{\text{вікно}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Установлено, що внутрішній квантовий вихід приладу (Q_{int}) зменшується в області fotocутливості матеріалу поглинального шару, що пояснюється зменшенням ширини ОПЗ та, як наслідок, збільшенням дифузійної складової фотоструму.

З'ясовано, що значення Q_{ext} для ФЕП із конструкцією $n\text{-ZnS}/p\text{-CZTS}$ є більшими, ніж для тих, де за віконний шар використані плівки CdS та ZnSe, незалежно від матеріалу струмознімального контакту (див. рис. 2). Розрахунки проведені при наступних значеннях фізичних величин: $(N_a - N_d)_{\text{полг}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $(N_d - N_a)_{\text{вікно}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100 \text{ нм}$, $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})} = 25 \text{ нм}$, $d_{\text{CZTS}} = 1 \text{ мкм}$, при цьому розміри ОПЗ близькі до значень товщини функціональних шарів, що використовуються в реальних ФЕП.

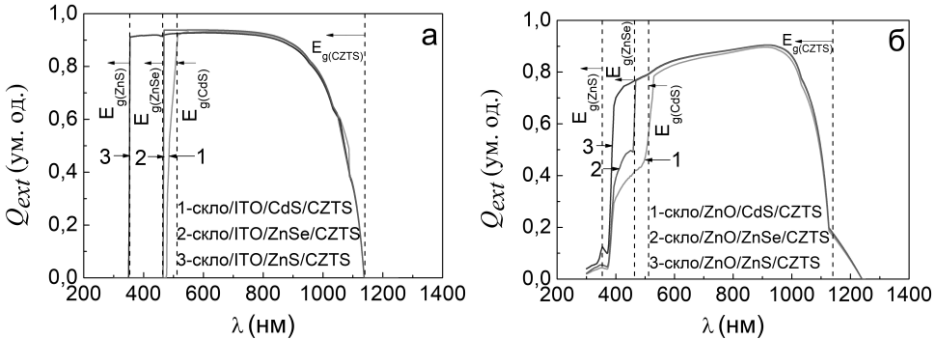


Рис. 2. Спектральна залежність зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) ФЕП із ГП $n\text{-CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})/p\text{-CZTS}$ та струмознімальним шаром ITO (а), ZnO (б) при $(N_a - N_d)_{\text{полг}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $(N_d - N_a)_{\text{вікно}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100 \text{ нм}$, $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})} = 25 \text{ нм}$, $d_{\text{CZTS}} = 1 \text{ мкм}$

Необхідно зазначити, що при моделюванні швидкість рекомбінації згенерованих світлом носіїв на межі різних ГП вважалася сталою. Однак у реальності концентрація дислокацій невідповідності на межі розглянутих переходів різна, що обумовлює різну швидкість рекомбінації носіїв.

Установлено, що при врахуванні втрат на відбивання та поглинання світла у допоміжних шарах приладів значення J_{sc} ФЕП зі структурою ZnO/ZnS/CZTS ($d_{\text{ZnS}} = (25 - 100) \text{ нм}$, $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100 \text{ нм}$) на $(3,06 - 3,27) \text{ мА/см}^2$ вищі за відповідні значення, одержані для приладів із конструкцією ITO/CdS/CZTS в усьому інтервалі зміни d . При збільшенні товщини струмознімального шару до 200 нм значення J_{sc} зменшуються, а різниця між ними для найкращої (ZnO/ZnS/CZTS) та найгіршої (ITO/ZnSe/CZTS) конструкцій ФЕП становить $\sim 3,15 \text{ мА/см}^2$. Показано, що оптичні та рекомбінаційні втрати призводять до зменшення J_{sc} на $(21,5 - 37,4) \%$.

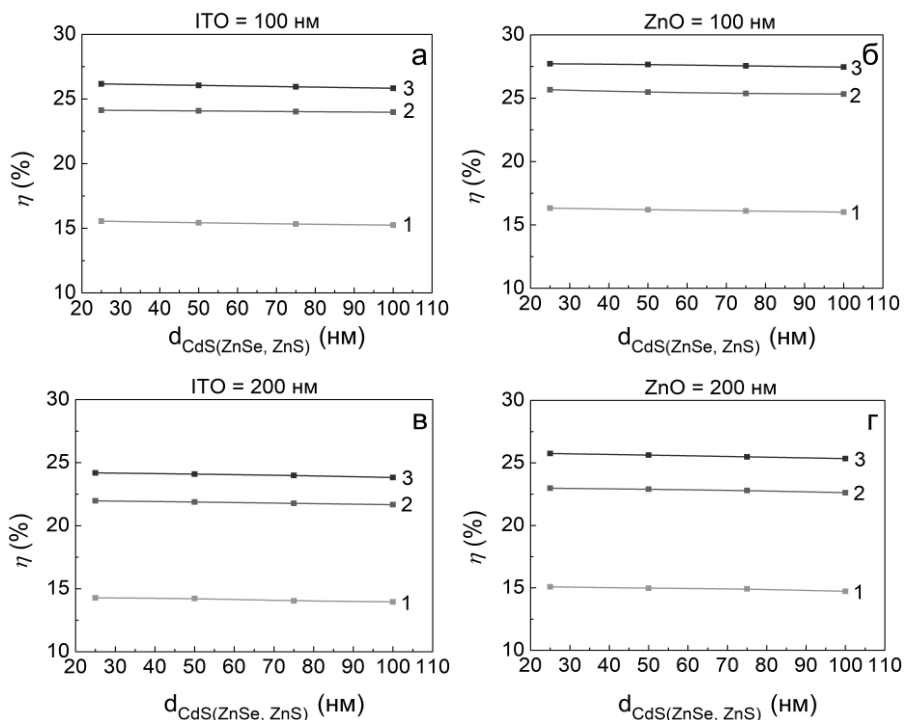


Рис. 3. Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність ФЕП на основі ГП CdS/CZTS (1), ZnSe/CZTS (2), ZnS/CZTS (3) при змінній товщині віконного та струмозмінального шарів: 100 нм (а, б) і 200 нм (в, г)

Як свідчить рис. 3, серед конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади з віконним шаром ZnS ($\eta = 23,8 - 27,7\%$, $\eta_{max} \sim 28,0\%$ при $d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{ZnS} = 25$ нм). ФЕП із віконним шаром ZnSe також характеризуються досить високими значеннями ККД $\eta = (21,7 - 25,7)\%$. У той самий час ефективність ФЕП із добре відомою конструкцією ITO/CdS/CZTS становить лише $\eta = (13,9 - 15,5)\%$.

Четвертий розділ «Структурні характеристики плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe, одержаних методами пульсуючого спреї-піролізу та колоїдного синтезу» присвячений вивченню морфологічних особливостей, структурних і субструктурних властивостей та елементного складу шарів.

Проведені дослідження показали, що при $T_s > 473$ К на підкладці утворювалися суцільні нанокристалічні плівки ZnO, які мали високу адгезію до підкладки, а також характеризувалися відсутністю тріщин на поверхні (рис. 4 а). Середній розмір кристалітів у шарах становив $D_c = (25 - 270)$ нм при товщині плівок $d = (0,8 - 1,2)$ мкм. У всьому інтервалі досліджених значень об'єму розпиленого прекурсора ($V_s = 2 - 5$ мл) утворювалися суцільні плівки CZTS із високою адгезією до підкладки (рис. 4 б).

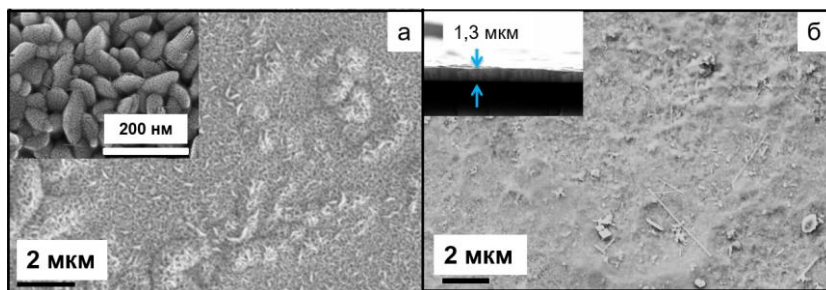


Рис. 4. PEM зображення поверхні плівок ZnO, нанесених на підкладки при оптимальній температурі T_s , 673 K (а). На вставці (а) наведено зображення з високою роздільною здатністю поверхні плівки. PEM знімки поверхні плівок CZTS, нанесених при оптимальному об'ємі розпиленого розчину V_s , 5 мл (б). На вставці (б) наведено знімок відколу плівки

При цьому максимальна товщина шару була отримана при розпиленні $V_s = 5$ мл і становила $d = 1,3$ мкм. Одержані НЧ CZTSe характеризувалися середнім розміром зерен $D_C = (16 - 28)$ нм, який контролювався часом та температурою реакції синтезу. Як показано на рис. 5, форма та розміри частинок задавалися типом фосфонових кислот.

Визначено, що плівки ZnO були однофазовими та містили гексагональну фазу. Плівки CZTS та НЧ CZTSe містили тетрагональну фазу, при цьому зразки CZTS мали структуру кестериту (див. рис. 6), найбільш придатну для використання у ФЕП. Показано, що у плівках ZnO при збільшенні температури підкладки від 473 K до 673 K проявляється тенденція до збільшення

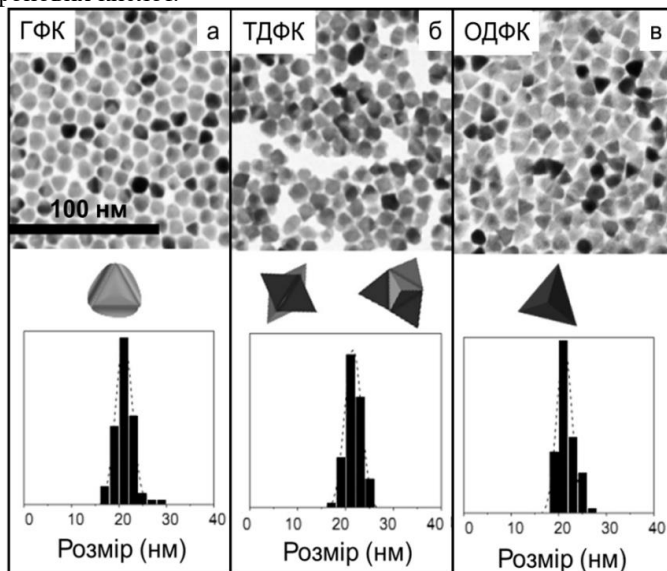


Рис. 5. PEM зображення та гістограми розподілу НЧ CZTSe за розміром при часі росту 5 хв, синтезованих при використанні різних типів фосфонових кислот: гексилфосфонової (ГФК) (а), тетрадецилфосфонової (ТДФК) (б) та октадецилфосфонової (ОДФК) (в)

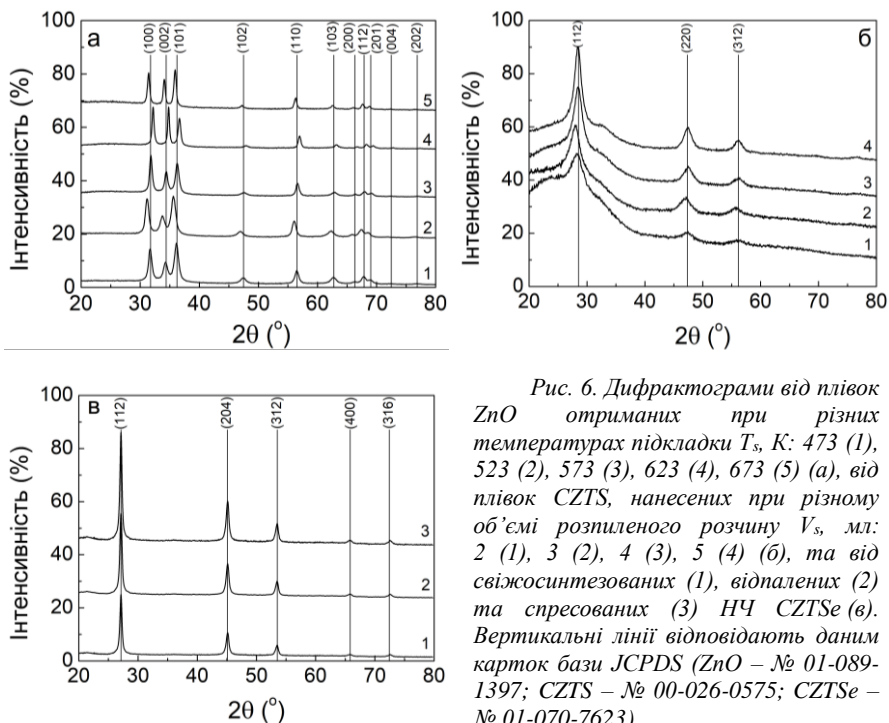


Рис. 6. Дифрактограми від плівок ZnO отриманих при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5) (а), від плівок CZTS, нанесених при різному об'ємі розпиленого розчину V_s , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4) (б), та від свіжосинтезованих (1), відпалених (2) та спресованих (3) НЧ CZTSe (в). Вертикальні лінії відповідають даним карткам бази JCPDS (ZnO – № 01-089-1397; CZTS – № 00-026-0575; CZTSe – № 01-070-7623)

розмірів ОКР у напрямі, перпендикулярному до кристалографічних площин (100)-(200) від $L \sim 14$ нм до ~ 21 нм, площин (101)-(202) від ~ 11 нм до ~ 20 нм та площин (102)-(103) від ~ 10 нм до ~ 63 нм. Розміри ОКР у плівках CZTS слабо залежали від V_s : $\sim (24 - 26)$ нм (пара площин (112)-(220)), $\sim (25 - 27)$ нм (пара площин (112)-(312)) та $\sim (39 - 40)$ нм (пара площин (220)-(312)). З'ясовано, що рівень мікродоформаций у плівках ZnO у напрямі [100] зменшується від $\varepsilon \sim 1,6 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 0,5 \cdot 10^{-5}$, у напрямі [101] від $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, а у напрямі [102] від $\varepsilon \sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 0,7 \cdot 10^{-5}$ при збільшенні T_s від 473 К до 673 К. Рівень мікродоформаций у плівках CZTS для напрямів, перпендикулярних до кристалографічних площин (112)-(220) знаходився в інтервалі $\varepsilon \sim (0,93 - 0,99) \cdot 10^{-3}$; для (112)-(312) – $\varepsilon \sim (0,76 - 0,77) \cdot 10^{-3}$; для (220)-(312) – $\varepsilon \sim (0,65 - 0,71) \cdot 10^{-3}$ та слабо залежав від змінного параметра V_s . Визначено, що зі збільшенням T_s при нанесенні плівок ZnO та V_s при отриманні шарів CZTS значення рівня мікронапружень зменшуються. При цьому найменші величини σ спостерігаються у шарах оксиду цинку, одержаних при $T_s = 673$ К ($\sigma = (0,23 - 0,70)$ МПа) та у шарах CZTS при $V_s = 5$ мл ($\sigma = (5,2 - 18,9)$ МПа).

З'ясовано, що досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями густини дислокацій $\rho = (1,3 - 6,1) \cdot 10^{13}$ лін/м². Показано, що зі збільшенням V_s у плівках CZTS ρ майже не змінюється у всіх досліджених напрямках. Найменші значення $\rho = (17,0 - 19,3) \cdot 10^{15}$ лін/м² були одержані для

плівки CZTS, нанесеної при $V_s = 5$ мл. Встановлено, що параметри кристалічної ґратки матеріалу в шарах змінювались у діапазоні $a_{ZnO} = (0,32477 - 0,32554)$ нм, $c_{ZnO} = (0,51507 - 0,52111)$ нм, $c/a_{ZnO} = (1,5822 - 1,6046)$, $a_{CZTS} = (0,5423 - 0,5480)$ нм, $c_{CZTS} = (1,0823 - 1,1182)$ нм, $c/2a_{CZTS} = (0,9970 - 1,0203)$, а об'єм комірки знаходився у межах $V_{ком(ZnO)} = (0,0427 - 0,0477)$ нм³, $V_{ком(CZTS)} = (0,3183 - 0,3358)$ нм³.

Значення параметрів кристалічної ґратки у плівках ZnO, нанесених при $T_s = (623 - 673)$ К, добре корелюють із довідниковими даними, що свідчить про високу стехіометрію та кристалічну якість таких конденсатів. Це підтверджено аналізом елементного складу шарів. У випадку плівок CZTS найбільш близькі значення a та c до довідникових отримані при об'ємі розпиленого прекурсора $V_s = (4 - 5)$ мл.

При підвищенні температури підкладки стехіометрія шарів ZnO покращувалася від $\gamma_{ZnO} = 1,4 - T_s = 473$ К до $\gamma_{ZnO} = 1,2 - T_s = 673$ К. Аналогічно при збільшенні об'єму розпиленого прекурсора покращувалася стехіометрія плівок CZTS. Показано, що оптимальні відношення $\gamma_{CZTS,1} = (0,8 - 0,9)$, $\gamma_{CZTS,2} = (1,0 - 1,2)$, $\gamma_{CZTS,3} = (0,6 - 0,7)$ були отримані при $V_s = (3 - 4)$ мл. Установлено, що значення складу, найбільш близькі до стехіометричних по відношенню до атомного вмісту Zn, спостерігалися у НЧ CZTSe при використанні тетрадецилфосфонової кислоти ($Cu_{2,09}Zn_{0,97}Sn_{1,11}Se_{4,00}$). Контроль часу росту та вибір концентрації початкових прекурсорів дозволив контролювати за рахунок зміни концентрації Zn фазовий перехід у матеріалі від сполуки Cu_2SnSe_3 (CTSe) до CZTSe.

П'ятий розділ «Оптичні властивості плівок ZnO, CZTS, наночастинок CZTSe та термоелектричні характеристики наноструктурованого матеріалу CZTSe» присвячений дослідженню оптичних характеристик плівок і НЧ, та термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу на основі частинок CZTSe.

Встановлено, що коефіцієнт пропускання світла у шарах ZnO становив $T = (60 - 80)$ % у діапазоні довжини хвилі $\lambda = (430 - 800)$ нм. Найвищу пропускану здатність мали зразки, отримані при $T_s = 673$ К. Розраховані значення E_g плівкового матеріалу, наведені на рис. 7 а, знаходились в інтервалі $(3,18 - 3,30)$ еВ та залежали від T_s . Така зміна значень ширини 33 напівпровідника може бути обумовлена зміною розміру зерен у шарах та покращенням їх структурної якості при збільшенні T_s . Для плівок CZTS найменші значення α були отримані для шарів нанесених із об'єму $V_s = 2$ мл, а найбільші – $V_s = 5$ мл (рис. 7 б). Це цілком зрозуміло, адже товщина відповідних шарів була найменшою та найбільшою. Зі збільшенням об'єму розпиленого початкового прекурсора значення ширини 33 $E_g = (1,06 - 1,30)$ еВ шарів CZTS наближалися до довідникових $E_g = 1,5$ еВ. Це обумовлено збільшенням розміру зерен та зменшенням дефектності плівок при збільшенні їх товщини. На рис. 7 в, показано, що в залежності від типу фосфонової кислоти ширина 33 НЧ CZTSe змінювалася в інтервалі $E_g = (0,88 - 1,50)$ еВ, що пояснювалося зміною концентрації цинку в матеріалі та фазовим переходом від сполуки CTSe до CZTSe.

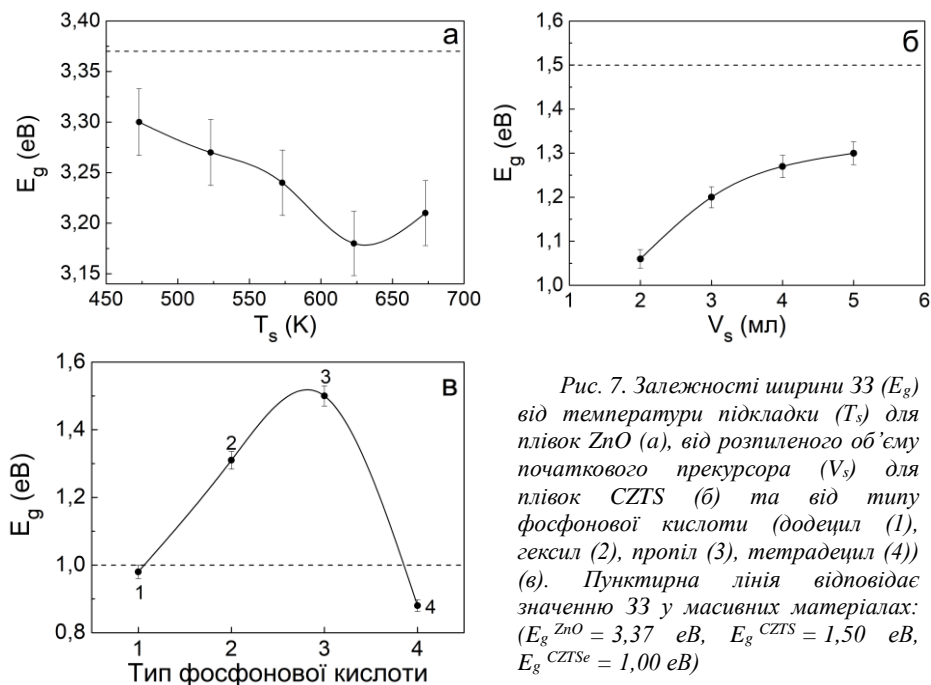


Рис. 7. Залежності ширини ЗЗ (E_g) від температури підкладки (T_s) для плівок ZnO (а), від розпиленого об'єму початкового прекурсора (V_s) для плівок CZTS (б) та від типу фосфонової кислоти (додецил (1), гексил (2), пропіл (3), тетрадецил (4)) (в). Пунктирна лінія відповідає значенню ЗЗ у масивних матеріалах: ($E_g^{\text{ZnO}} = 3,37$ eV, $E_g^{\text{CZTS}} = 1,50$ eV, $E_g^{\text{CZTSe}} = 1,00$ eV)

Використовуючи раманівську спектроскопію, встановлено, що у плівках ZnO присутні фононні моди $E_2^{\text{low}}(\text{Zn})$, $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$, $E_1(\text{TO})$, $E_2^{\text{high}}(\text{O})$, $A_1(\text{LO})$ та $E_1(\text{LO})$. Показано, що при збільшенні температури підкладки позиція піка $E_2^{\text{high}}(\text{O})$ зміщується від значень 442 cm^{-1} до 439 cm^{-1} , що свідчить про зменшення рівня ε , σ та ρ у шарах. У плівках CZTS наявні фононні моди CZTS A, CZTS E, 2a CZTS A. За раманівськими спектрами від НЧ CZTSe з різним вмістом цинку ($C_{\text{Zn}} = 0,00-0,79$) було встановлено, що при зміні концентрації цього елемента відбувається фазовий перехід від сполуки CTSe до CZTSe.

Вивчення плівок ZnO методом ІЧ Фур'є спектроскопії дало можливість виявити присутність вібраційної моди Zn-O, та, що при $T_s > 573 \text{ K}$ утворюються однофазові плівки ZnO. Це підтверджується відсутністю на спектрах вібраційних мод, притаманних початковим прекурсорам.

Для наноструктурованого матеріалу CZTSe показано, що залежності p , μ , κ та S_z є немонотонними та мають максимуми або мінімуми, що спостерігаються при концентрації цинку $C_{\text{Zn}} \sim 0,7$ (див. рис. 8). При цьому значення концентрації та рухливості носіїв заряду, питомої електричної провідності, коефіцієнта Зеєбека для сполуки з оптимальним для використання у ТЕП складом становили $p = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $\kappa \approx 10^5 \text{ См/м}$ та $S_z = 50 \text{ мкВ/К}$.

У висновках подано перелік та стислу характеристику результатів роботи.

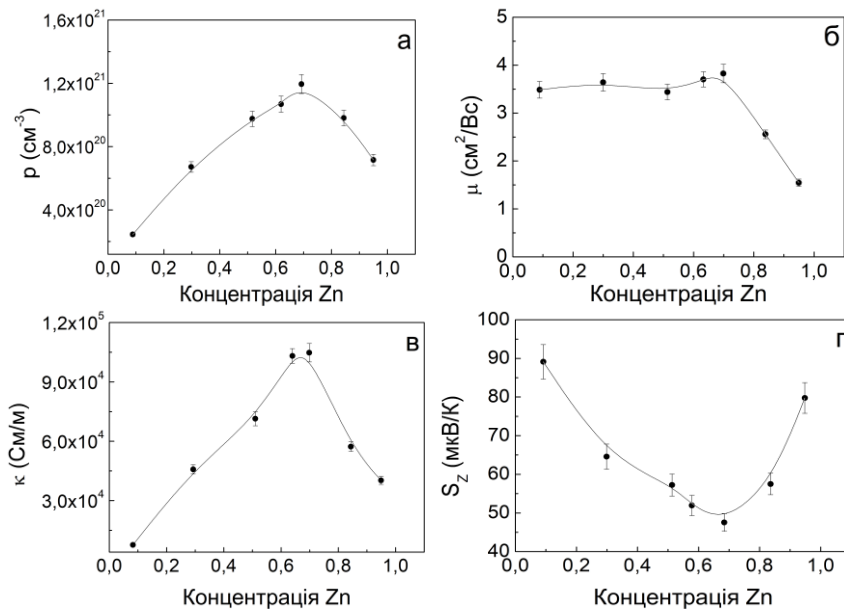


Рис. 8. Залежність концентрації (ρ) (а) та рухливості (μ) (б) основних носіїв заряду, питомої електричної провідності (κ) (в) та коефіцієнта Зеебека (S_z) (г) від концентрації цинку у наноструктурованому матеріалі CZTSe

ВИСНОВКИ

Проведені у дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнювальні висновки.

1. За результатами моделювання з використанням відомих теоретичних моделей, які враховують фізичні процеси у ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnS)/ p -CdTe встановлено, що найкращі значення ефективності $\eta = (15,9 - 16,1) \%$ демонструє прилад з конструкцією ZnO/ZnS/CdTe при $(N_a - N_d)_{\text{нози}} = (10^{15} - 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$ та $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ nm}$, $d_{\text{ZnS}} = 50 \text{ nm}$. Результати проведеного моделювання фотоелектричних характеристик ФЕП ITO/CdS/CdTe добре корелюють з експериментальними даними.

2. На основі апробованого програмного забезпечення вперше визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах приладу на Q_{int} , Q_{ext} , J_{sc} та η ФЕП на основі ГП n -ITO(ZnO)/ n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS. Установлено, що максимальну ефективність мали конструкції ФЕП із струмознімальним шаром ZnO та буферним – ZnS ($\eta = (23,8 - 27,7) \%$ при $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ nm}$, $d_{\text{ZnS}} = 25 \text{ nm}$).

3. Із урахуванням результатів моделювання створені функціональні шари ФЕП на основі плівок ZnO, CZTS методом пульсуючого спреї-піролізу. Також, синтезовано наноструктурований матеріал на основі НЧ CZTSe колоїдним методом. Проведено дослідження морфологічних, структурних, субструктурних

властивостей, елементного складу плівок ZnO та CZTS, НЧ CZTSe в залежності від фізико-технологічних умов отримання, а саме температури підкладки T_s (473 – 673 К), об'єму розпиленого початкового прекурсора V_s (2 – 5 мл), типу фосфонових кислот (додецил, гексил, пропіл, тетрадецил). Установлено, що:

– однофазові плівки ZnO гексагональної фази із середнім розміром кристалітів $D_C = (25 - 270)$ нм та товщиною $d = (0,8 - 1,2)$ мкм утворювалися при $T_s > 473$ К. Суцільні плівки CZTS містили кестеритну тетрагональну фазу та мали оптимальну для поглинання світла товщину $d = 1,3$ мкм при об'ємі $V_s = 5$ мл. Однофазні НЧ CZTSe мали тетрагональну кристалічну ґратку;

– показано, що в плівках ZnO при підвищенні температури підкладки проявляється тенденція до збільшення розмірів ОКР $L_{(100)-(200)}$ від 14 нм до 21 нм, $L_{(101)-(202)}$ від 11 нм до 20 нм, $L_{(102)-(103)}$ від 10 нм до 63 нм, однак у плівках CZTS їх розміри слабо залежали від об'єму розпиленого розчину V_s ($L_{(112)-(220)} \sim 24 - 26$ нм, $L_{(112)-(312)} \sim 25 - 27$ нм, $L_{(220)-(312)} \sim 39 - 40$ нм);

– значення параметрів кристалічної ґратки у плівках ZnO, нанесених при $T_s = 623$ К ($a_{ZnO} = 0,32543$ нм, $c_{ZnO} = 0,51957$ нм, $a/c = 1,5966$, $V_{ком(ZnO)} = 0,0477$ нм³), добре корелюють із довідниковими даними, що свідчить про високу стехіометрію та кристалічну якість конденсатів. У випадку плівок CZTS найбільш близькі значення $a_{CZTS} = 0,54237$ нм, $c_{CZTS} = 1,08236$ нм, $c/2a = 0,9978$, $V_{ком(CZTS)} = 0,3183$ нм³ до довідникових, одержані при об'ємі розпиленого початкового розчину $V_s = 4$ мл;

– при збільшенні T_s рівень мікрODEформацій, мікронапружень та густина дислокацій у плівках ZnO зменшувалися від $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$, $\sigma \sim 1,53$ МПа, $\rho \sim 7,3 \cdot 10^{13}$ лін/м² до $\varepsilon \sim 0,5 \cdot 10^{-5}$, $\sigma \sim 0,48$ МПа, $\rho \sim 2,9 \cdot 10^{13}$ лін/м², а в плівках CZTS слабо залежали від V_s ($\varepsilon \sim (0,65 - 0,99) \cdot 10^{-3}$, $\sigma \sim (18,9 - 20,3)$ МПа, $\rho \sim (18,8 - 20,7) \cdot 10^{15}$ лін/м²);

– за рахунок зміни часу, температури реакції, типу фосфонові кислоти можна змінювати форму НЧ CZTSe від трикутної до чотирикутної зірчастої та їх розмір в інтервалі $D_C = (16 - 28)$ нм.

– при підвищенні температури підкладки до 623 К стехіометрія шарів ZnO покращувалася та становила $\gamma_{ZnO} = 1,2$. Оптимальні для використання у ФЕП, ТЕП відношення стехіометрії плівок CZTS $\gamma_{CZTS-1} = (0,8 - 0,9)$, $\gamma_{CZTS-2} = (1,0 - 1,2)$, $\gamma_{CZTS-3} = (0,6 - 0,7)$ були отримані при $V_s = (3 - 4)$ мл, а для НЧ CZTSe (Cu_{2,09}Zn_{0,97}Sn_{1,11}Se_{4,00}) – при використанні тетрадецилфосфонові кислоти.

4. Дослідження оптичних властивостей плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe дало можливість установити наступне:

– плівки ZnO мали високі значення коефіцієнта пропускання $T = (60 - 80)$ % у діапазоні $\lambda = (430 - 800)$ нм. Розраховані значення E_g шарів ZnO знаходились в інтервалі (3,18 – 3,30) еВ та складним чином залежали від T_s . При збільшенні об'єму розпиленого початкового розчину значення ширини 33 $E_g = (1,06 - 1,30)$ еВ шарів CZTS наближалися до довідникових $E_g = 1,5$ еВ. Уперше встановлено, що, змінюючи тип фосфонові кислоти, можна керувати шириною 33 НЧ CZTSe в інтервалі $E_g = (0,88 - 1,50)$ еВ;

– аналіз раманівських спектрів від плівок ZnO підтвердив висновок рентгеноструктурних досліджень щодо зменшення значень ε , σ та ρ при збільшенні T_s , а від плівок CZTS – про однофазовість конденсатів. Дослідження ІЧ спектрів свідчить про відсутність залишків прекурсорів у плівках ZnO, одержаних при $T_s > 573$ К. Установлено також, що в НЧ CZTSe при зміні концентрації цинку відбувається фазовий перехід від сполуки Cu_2SnSe_3 до сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

5. Згідно із проведеними дослідженнями, оптимальними умовами створення плівок для приладового використання у ФЕП були температура підкладки – $T_s = 623$ К, об'єм розпиленого прекурсора – $V_s = (4 - 5)$ мл для шарів ZnO та CZTS відповідно.

6. Уперше проведено дослідження термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe в залежності від зміни елементного складу матеріалу. Встановлено, що залежності ρ , μ , κ і S_Z є немонотонними та мають максимуми або мінімуми при концентрації цинку $C_{Zn} \sim 0,7$. При цьому оптимальні значення концентрації і рухливості носіїв заряду, питомої електричної провідності, коефіцієнта Зеєбека становили $\rho = 10^{21}$ см⁻³, $\mu = 4$ см²/(В·с), $\kappa \approx 10^5$ См/м та $S_Z = 50$ мкВ/К.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Optical and recombination losses in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -based thin-film solar cells with CdS, ZnSe, ZnS window and ITO, ZnO charge-collecting layers / **O. Dobrozhn**, P. Danylchenko, A. Novgorodtsev, A. Opanasyuk // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2017. – V. 12. – P. 1 – 13.

2. Структурні та оптичні властивості плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу / **О. А. Доброжан**, В. Б. Лобода, Я. В. Знаменщиків, А. С. Опанасюк, Х. Чеонг // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, № 1. – 01028(7с).

3. Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnSe}_{4-y}$ nanoparticles / M. Ibanez, T. Berestok, **O. Dobrozhn**, A. LaLonde, V. Izquierdo-Roca, A. Shavel, A. Perez-Rodriguez, G. Jeffrey Snyder, A. Cabot // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V. 18. – 226(8pp).

4. Substructural investigations, Raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis / **O. Dobrozhn**, A. Opanasyuk, M. Kolesnyk, M. Demydenko, H. Cheong // *physica status solidi a*. – 2015. – V. 212, № 12. – P. 2915 – 2921.

5. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis / **O. Dobrozhn**, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – V. 47, № 5. – P. 601 – 606.

6. **Dobrozhn O. A.** Optical and recombination losses in thin film solar cells based on heterojunctions $n\text{-ZnS}(n\text{-CdS})/p\text{-CdTe}$ with current collecting contacts ITO and ZnO / O. A. Dobrozhn, A. S. Opanasyuk, V. V. Grynenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2014. – V. 6, № 4. – 04035(8pp).

7. **Dobrozhn O. A.** Recombination losses in solar cells based on $n\text{-ZnS}(n\text{-CdS})/p\text{-CdTe}$ heterojunctions / O. A. Dobrozhn, A. S. Opanasyuk, V. F. Nefedchenko // *Proceedings of International Conferences "Nanomaterials: Applications and Properties"*. – 2014. – V. 3, № 2. – 02NEA06(4pp).

8. Optical losses of thin solar cells on the basis of n -ZnS/ p -CdTe and n -CdS/ p -CdTe heterojunctions / **O. A. Dobrozhan**, T. O. Berestok, D. I. Kurbatov, A. S. Opanasyuk, N. M. Opanasyuk, V. F. Nefedchenko // *Proceedings of International Conferences "Nanomaterials: Applications and Properties"*. – 2013. – V. 3, № 4. – 04NEA16(5pp).

9. Спосіб нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$ (M^{II} : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg; M^{IV} : Si, Ge, Sn) методом пульсуючого спреї-піролізу: пат. 115891 Україна: МПК(2007.01) H01L 33/00 C23C 14/00 / **Доброжан О. А.**, Опанасюк А. С., Курбатов Д. І.; Сумський державний університет. – № u201612667; заявл. 12.12.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8. – 5 с.

2. Наукові праці апробаційного характеру

10. Вплив оптичних і рекомбінаційних втрат на ефективність сонячних елементів на основі гетеропереходів n -ITO(ZnO)/ n -CdS(ZnS, ZnSe)/ p -CZTS / А. С. Опанасюк, **О. А. Доброжан**, П. С. Данильченко, Н. М. Опанасюк // Матеріали 7-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-7) (Одеса, 30 травня - 3 червня 2016 р.). – Одеса, 2016. – С. 146.

11. **Доброжан О. А.** Порівняння оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів n -ITO(ZnO)/ n -CdS(n -ZnS, ZnSe)/ p -CZTS / О. А. Доброжан, П. С. Данильченко, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2016) (Суми, 18-22 квітня 2016 р.). – Суми, 2016. – С. 184.

12. Raman spectroscopy of nanocrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by pulsed spray pyrolysis / **O. A. Dobrozhan**, D. Nam, A. S. Opanasyuk, H. Cheong // Abstract book of International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2015) (Lviv, 26-29 August 2015). – Lviv, 2015. – P. 360.

13. **Доброжан О. А.** FTIR спектроскопія плівок ZnO нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу / О. А. Доброжан, А. С. Опанасюк, Я. Г. Вазів // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2015» (Київ, 1-3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 61.

14. **Доброжан О. А.** Оптичні втрати на відбивання в сонячних елементах на основі гетеропереходів n -CdS(n -ZnS)/ p -CZTS / П. С. Данильченко, О. А. Доброжан, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 20-25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 150.

15. **Доброжан О. А.** Структурні властивості та елементний склад плівок ZnO нанесених методом спреї-піролізу / О. А. Доброжан, А. С. Опанасюк, Д. І. Курбатов // Матеріали Міжнародної конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика-2014» (Львів, 15-17 травня 2014 р.). – Львів, 2014. – С. 93.

16. **Доброжан О. А.** Фазовий склад та структурні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу / О. А. Доброжан, А. С. Опанасюк, Я. Г. Вазів // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2014» (Київ, 2-4 квітня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 194 – 195.

17. **Dobrozhan O. A.** Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles by colloidal method / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, S. I. Kshnyakina // Abstract book of International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014) (Lviv, 23-30 August 2014). – Lviv, 2014. – P. 140.

18. **Доброжан А. А.** Морфология, элементный состав и оптические свойства наночастиц $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ синтезированных коллоидальным методом / А. А. Доброжан, Д. И. Курбатов, А. С. Опанасюк // Материалы 24 Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМико'2014) (Севастополь, 7-13 сентября 2014). – Севастополь, 2014. – С. 781 – 782.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

19. High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystals building blocks / M. Ibanez, Z. Luo, A. Genc, L. Piveteau, S. Ortega, D. Cadavid, **O. Dobrozhan**, Y. Liu, M. Nachttegaal, M. Zebarjadi, J. Arbiol, M.V. Kovalenko, A. Cabot // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – 10766(7pp).

20. **Доброжан А. А.** Моделирование темновых и световых вольтамперных характеристик солнечных элементов на основе гетеропереходов n -CdS/ p -CdTe/ и n -ZnS/ p -CdTe / А.П. Конопленко, А. А. Доброжан, А.С. Опанасюк // *Биомедицинская инженерия и электроника*. – 2014. – Т. 1, № 5. – URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-temnovyih-i-svetovyih-voltampernyh-harakteristik-solnechnyh-elementov-na-osnove-geteroperehodov-n-sds-p-cdte-i-n-zns-p-cdte> (дата звернення: 02.09.2016).

21. Моделювання основних характеристик сонячних елементів на основі гетеропереходів n -ZnS/ p -CdTe і n -CdS/ p -CdTe / А. С. Опанасюк, Д. І. Курбатов, Т. О. Бересток, **О. А. Доброжан**, Р. В. Лопатка // *Вісник національного технічного університету "ХПІ", Серія "Нові рішення в сучасних технологіях"*. – 2013. – Т. 991, № 18. – С. 149 – 155.

22. **Dobrozhan O. A.** Structural and microstructural properties of ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, S. B. Bolshanina // *Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi*. – 2013. – V. 3, № 42. – P. 173 – 180.

АНОТАЦІЯ

Доброжан О. А. Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена оптимізації основних фотоелектричних характеристик, а саме квантового виходу (Q), густини струму короткого замикання (J_{sc}), ефективності (η) плівкових ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -(CZTS, CdTe) із струмознімальними контактами n -ІТО(ZnO); дослідженню морфологічних особливостей, структурних, субструктурних, оптичних, термоелектричних властивостей та елементного складу плівок ZnO, CZTS, нанесених методом пульсуючого спрею піролізу, для використання у ФЕП та наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe, синтезованих колоїдним методом, для застосування у ТЕП, що можуть працювати паралельно з ФЕП.

Установлені взаємозв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами нанесення плівок і синтезу НЧ, наноструктурованого матеріалу на їх основі, та структурними, субструктурними, оптичними, термоелектричними властивостями, елементним складом будуть використані для подальшого створення ФЕП та ТЕП із покращеними характеристиками.

Ключові слова: фотоперетворювач, термоперетворювач, оптичні та рекомбінаційні втрати, напівпровідники, плівки, наночастинки, ZnO, Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, спрей-піроліз, колоїдний синтез, структура, оптичні властивості, термоелектричні властивості, елементний склад.

АННОТАЦИЯ

Доброжан А. А. Структурные, оптические и термоэлектрические свойства пленок и наночастиц ZnO, CZTS, CZTSe для фото- и термопреобразователей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. – Сумский государственный университет, Сумы, 2018.

Диссертационная работа посвящена оптимизации основных фотоэлектрических характеристик, а именно: квантового выхода (Q), плотности тока короткого замыкания (J_{sc}), эффективности (η) плёночных ФЭП на основе ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -(CZTS, CdTe) с токоёмными контактами ИТО(ZnO); исследованию морфологических особенностей, структурных, субструктурных, оптических, термоэлектрических свойств и элементного состава плёнок ZnO, CZTS, нанесённых методом пульсирующего спрей-пиролиза, для применения у вышеуказанных ФЭП и наноструктурированного материала на основе НЧ CZTSe, синтезированных коллоидальным методом, для использования у ТЭП, которые могут работать параллельно с ФЭП.

Установленные взаимосвязи между физико- и химико-технологическими условиями нанесения плёнок, синтеза НЧ, наноструктурированного материала на их основе, и структурными, субструктурными, оптическими, термоэлектрическими свойствами, элементным составом будут использованы для создания ФЭП и ТЭП с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: фотопреобразователь, термопреобразователь, оптические и рекомбинационные потери, полупроводники, плёнки, наночастицы, ZnO, Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, спрей-пиролиз, коллоидальный синтез, структура, оптические свойства, термоэлектрические свойства, элементный состав.

SUMMARY

Dobrozhan O. A. Structural, optical and thermoelectric properties of ZnO, CZTS films and CZTSe nanoparticles for application in solar cells and thermoelectric devices. – Manuscript.

PhD thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.01 – physics of devices, elements and systems. – Sumy State University, Sumy, 2018.

PhD thesis is devoted both to the optimization of basic photoelectric characteristics (quantum yield (Q), density of short circuit current (J_{sc}), efficiency (η)) of solar cells based on n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -(CZTS, CdTe) heterojunctions with n -ITO(ZnO) frontal contacts, and to the investigation of morphological, structural, substructural, optical, thermoelectric properties and chemical composition of: (I) ZnO, CZTS films deposited by spray pyrolysis for application in solar cells; (II) nanostructured materials based on CZTSe nanocrystals synthesized by colloidal method for application in thermoelectric devices which can work simultaneously with solar cells.

In the work, modeling approbation was performed by means of investigating the effect of optical and recombination losses on Q , J_{sc} , η of solar cells based on n -CdS(ZnS)/ p -CdTe heterojunctions. Afterwards, the investigation of these losses on the photoelectric characteristics of solar cells based on n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CZTS heterojunctions with n -ITO(ZnO) frontal contacts was carried out with the help of the approbated procedure.

Taking into account the results of mathematical modeling, the solar cells based on ZnO frontal contact and CZTS absorber layer were considered. For this purpose, the automated setup for the deposition of ZnO and CZTS films by pulsed spray pyrolysis technique was developed. The in-depth investigation of influence of the main growth conditions of layers' deposition (substrate temperature (T_s), volume of initial precursor (V_s)) on structural (grains size, phase composition, texture quality, lattice parameters), substructural (coherent scattering domain sizes, level of microdeformations and microstresses, density of dislocations at the boundaries and in the volume of subgrains), optical (transmission coefficients, absorbance, band gap) properties and chemical composition of ZnO, CZTS films, as well as the determination of optimal conditions to obtain the specified films were carried out.

Since the solar cells operate at the elevated temperatures, it was proposed to use the additional thermal energy by means of its conversion into electrical energy by use of the thermoelectric devices. For this purpose, the nanostructured thermoelectric material based on CZTSe nanocrystals synthesized by the colloidal method was obtained. The influence of kinetic conditions, namely type of phosphonic acid, on morphological (size, shape), structural (phase composition), optical (absorbance, band gap) properties and chemical composition of CZTSe nanocrystals was determined. The influence of chemical composition on the main thermoelectric properties (concentration (p) and mobility (μ) of majority charge carriers, relative electrical conductivity (κ), Seebeck coefficient (S_Z)) of nanostructured material based on CZTSe nanocrystals was investigated.

The established correlations between the film, nanocrystals growth conditions and structural, substructural, optical, thermoelectric properties, chemical composition will be applied for further development of solar cells and thermoelectric devices with the enhanced characteristics.

Key words: solar cell, thermoelectric device, optical and recombination losses, semiconductors, films, nanoparticles, ZnO, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, spray pyrolysis, colloidal synthesis, structure, optical properties, thermoelectric properties, chemical composition.

Підписано до друку 28.12.2017.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.