

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

Доброжан Олександр Анатолійович

УДК 523.72:620.91; 537.323; 538.911

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

01.04.01 – Фізика приладів, елементів і систем  
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



О. А. Доброжан

Наукові керівники: Опанасюк Анатолій Сергійович, д.ф.-м.н., професор  
Чеонг Хеонсік, доктор філософії, професор

Суми – 2018

## АНОТАЦІЯ

*Доброжан О. А.* Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.01 «Фізика приладів, елементів і систем». – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена оптимізації конструкції фотоперетворювачів (ФЕП) на основі ГП  $n$ -CdS/(ZnSe, ZnS)/ $p$ -(CZTS, CdTe) із струмознімальними контактами  $n$ -ІТО(ZnO) за допомогою моделювання основних фотоелектричних характеристик сонячних елементів (СЕ) (квантового виходу  $Q$ , густини струму короткого замикання  $J_{sc}$ , ефективності  $\eta$ ); дослідженню 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; визначенню впливу зміни елементного складу на термоелектричні властивості структурованого матеріалу на основі наночастинок (НЧ) CZTSe синтезованих колоїдним методом для термоперетворювачів (ТЕП).

Для досягнення поставленої мети спочатку було проведено апробацію методики моделювання фізичних процесів у СЕ на основі ГП  $n$ -CdS(ZnS)/ $p$ -CdTe та визначено їх основні робочі характеристики у залежності від конструктивних особливостей. Встановлено, що найкращі значення ефективності  $\eta = (15,9-16,1) \%$  демонстрував прилад із конструкцією ZnO/ZnS/CdTe при концентрації некомпенсованих акцепторів  $(N_a - N_d)_{ногл} = (10^{15}-10^{17}) \text{ см}^{-3}$  та товщинах допоміжних шарів  $d_{ZnO} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{ZnS} = 50 \text{ нм}$ . Результати моделювання фотоелектричних характеристик ФЕП ІТО/CdS/CdTe добре корелюють із експериментальними даними.

На основі апробованого програмного забезпечення вперше було визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах приладу на  $Q_{int}$ ,  $Q_{ext}$ ,  $J_{sc}$  та  $\eta$  СЕ на основі ГП  $n$ -ITO(ZnO)/ $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS. Встановлено, що використання ZnSe, ZnS замість CdS як вікна у ФЕП приводить до зменшення оптичних втрат у приладах. Визначено, що при збільшенні концентрації донорів  $(N_d - N_a)_{\text{вікно}} = (10^{12} - 10^{17}) \text{ см}^{-3}$  у матеріалі вікна при сталих значеннях концентрації акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  у поглиначі, для приладів на основі ГП  $n$ -CdS/ $p$ -CZTS спостерігаються збільшення  $Q_{int}$  як у області фоточутливості CZTS, так і CdS. Значення  $Q_{ext}$  для СЕ із конструкцією ZnS/CZTS є більшими ніж для тих, де як віконний шар використані плівки CdS та ZnSe незалежно від матеріалу струмознімального контакту (ITO, ZnO). Встановлено, що максимальну ефективність мали конструкції ФЕП із струмознімальним шаром ZnO та буферним – ZnS ( $\eta = (23,8 - 27,7) \%$  при  $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{ZnS}} = 25 \text{ нм}$ ).

З урахуванням результатів моделювання методом пульсуючого спреї-піролізу створені функціональні шари ФЕП на основі плівок ZnO, CZTS. 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 прекурсору  $V_s$  (2-5 мл) та типу фосфонових кислот (додецил, гексил, пропіл, тетрадецил). Показано, що однофазні плівки ZnO гексагональної фази із середнім розміром кристалітів  $D_C = (25 - 270) \text{ нм}$  та товщиною  $d = (0,8 - 1,2) \text{ мкм}$  утворювалися при  $T_s > 473 \text{ К}$ . Суцільні плівки CZTS містили кестеритну тетрагональну фазу та мали оптимальну для поглинання світла товщину ( $d = 1,3 \text{ мкм}$ ) при об'ємі  $V_s = 5 \text{ мл}$ . Однофазові НЧ CZTSe мали тетрагональну кристалічну ґратку. У шарах ZnO спостерігалася аксіальна текстура росту [100] при  $T_s < 573 \text{ К}$  та [002] при  $T_s \geq 573 \text{ К}$ , а в плівках CZTS – [312] незалежно від значення  $V_s$ . Показано, що в плівках ZnO при

збільшенні 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 в 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).

Вперше було проведено прецизійний розрахунок сталих ґраток гексагональної та тетрагональної фази ZnO, CZTS методом Нельсона-Рілі з використанням ітераційного методу з підвищеною точністю. Значення параметрів кристалічної ґратки у плівках ZnO нанесених при  $T_s = 623$  К ( $a_{ZnO} = 0,32543$  нм,  $c_{ZnO} = 0,51957$  нм,  $a/c = 1,5966$ ,  $V_{ком(ZnO)} = 0,0477$  нм<sup>3</sup>) корелюють з 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,  $a/c = 0,9978$ ,  $V_{ком(CZTS)} = 0,3183$  нм<sup>3</sup> до довідникових отримані при об'ємі розпиленого початкового розчину  $V_s = 4$  мл.

Встановлено, що збільшення  $T_s$  приводило до зменшення рівнів мікродеформацій, мікронапружень та густини дислокацій в плівках ZnO від  $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma \sim 1,53$  МПа,  $\rho \sim 7,3 \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup> до  $\varepsilon \sim 0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma \sim 0,48$  МПа,  $\rho \sim 2,9 \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup>, а в плівках CZTS ці величини 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/м<sup>2</sup>).

Доведено, що за рахунок зміни часу, температури реакції, типу фосфонової кислоти (гексил-, тетрадецил-, октадецил-) можна ефективно змінювати форму НЧ CZTSe від трикутної до чотирикутної зірчатої та їх розмір в інтервалі  $D_C = (16-28)$  нм.

Показано, що при збільшенні  $T_s$  до 623 К стехіометрія шарів ZnO покращувалась та складала  $\gamma_{ZnO} = 1,2$ . Оптимальні для використання у СЕ, ТЕП відношення стехіометрії плівок CZTS  $\gamma_{CZTS_1} = (0,8-0,9)$ ,  $\gamma_{CZTS_2} = (1,1-1,2)$ ,  $\gamma_{CZTS_3} = 0,7$  були отримані при  $V_s = (3-4)$  мл, а для НЧ CZTSe ( $Cu_{2,09}Zn_{0,97}Sn_{1,11}Se_4$ ) при використанні тетрадецилфосфонової кислоти.

Дослідження оптичних властивостей плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe дало можливість встановити, що плівки ZnO мали високі значення коефіцієнту 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 ЗЗ  $E_g = (1,06-1,30)$  еВ шарів CZTS наближались до довідникових  $E_g = 1,5$  еВ. Вперше встановлено, що змінюючи тип фосфонової кислоти можна керувати шириною ЗЗ НЧ CZTSe в інтервалі  $E_g = (0,88-1,50)$  еВ.

Аналіз раманівських спектрів від плівок ZnO підтвердив висновок рентгеноструктурних досліджень про зменшення значень  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  та  $\rho$  при збільшенні  $T_s$ . Дослідження раманівських спектрів від плівок CZTS дозволило підтвердити однофазовість конденсатів. Дослідження ІЧ спектрів свідчить про відсутність залишків прекурсорів у плівках ZnO, отриманих при  $T_s > 573$  К. Встановлено також, що у НЧ CZTSe при зміні концентрації цинку відбувається фазовий перехід від сполуки  $Cu_2SnSn_3$  до  $Cu_2ZnSnSe_4$ .

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

Вперше проведено дослідження термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe в залежності від зміни елементного складу матеріалу. Встановлено, що залежності концентрації  $p$ , рухливості  $\mu$  основних носіїв заряду, питомої електричної провідності  $\kappa$  та коефіцієнту Зеєбека  $S_Z$  мають максимуми або мінімуми при концентрації цинку  $C_{Zn} \sim 0,7$ . При цьому, оптимальні термоелектричні параметри склали  $p = 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu = 4$  см<sup>2</sup>/(В·с) та  $\kappa \approx 10^5$  См/м,  $S_Z = 50$  мкВ/К.

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) можуть бути використані при оптимізації плівкових ФЕП третього покоління.

Створена автоматизована лабораторна установка дозволяє отримувати плівки напівпровідникових сполук різного хімічного складу з контрольованими властивостями для приладового використання в областях опто- та мікроелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики та сенсорики.

Встановлені взаємозв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами нанесення плівок ZnO, CZTS, синтезу НЧ CZTSe та структурними, субструктурними, оптичними, термоелектричними властивостями, елементним складом можуть бути використані для подальшого створення ФЕП та ТЕП з покращеними характеристиками.

### **Ключові слова**

Фотоперетворювач, термоперетворювач, оптичні та рекомбінаційні втрати, напівпровідники, плівки, наночастинки, ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, спреї-піроліз, колоїдний синтез, структура, оптичні властивості, термоелектричні властивості, елементний склад.

### **Список публікацій здобувача за темою дисертації**

#### **1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати**

1. Optical and recombination losses in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>-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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу / **О. А. Доброжан**, В. Б. Лобода, Я. В. Знаменщиков, 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 Cu<sub>2+x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SnSe<sub>4-y</sub> 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. Dobrozhan**, 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. Dobrozhan**, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – V. 47, № 5. – P. 601 – 606.

6. **Dobrozhan 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. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, V. V. Grynenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2014. – V. 6, № 4. – 04035(8pp).

7. **Dobrozhan O. A.** Recombination losses in solar cells based on  $n\text{-ZnS}(n\text{-CdS})/p\text{-CdTe}$  heterojunctions / O. A. Dobrozhan, 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  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  and  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  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 багатокomпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $\text{M}^{\text{IV}}$ : 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  $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}(\text{ZnS}, \text{ZnSe})/p\text{-CZTS}$  /

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  $n$ -ІТО(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 / **О. А. 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. Вазієв // 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. Вазієв // 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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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. Nachtegaal, 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  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  и  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  / А.П. Конопленко, А. А. Доброжан, А.С. Опанасюк // *Биомедицинская инженерия и электроника*. – 2014. – Т. 1, № 5. – URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-temnovyh-i-svetovyh-voltampernykh-harakteristik-solnechnykh-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  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  і  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  / 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 Politechnichnyi Universytet. Pratsi.* – 2013. – V. 3, № 42. – P. 173 – 180.

## SUMMARY

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

PhD thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy), speciality 01.04.01 – “Physics of devices, elements and systems”. – Sumy State University, Sumy, 2018.

PhD thesis is devoted to the several aspects: (I) optimization of solar cells (SCs) based on  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -(CZTS, CdTe) heterojunctions (HJs) with  $n$ -ITO(ZnO) frontal contacts by the modeling the main photoelectric characteristics (quantum yield  $Q$ , density of short circuit current  $J_{sc}$ , efficiency  $\eta$ ); (II) investigation of the growth conditions on structural, substructural, optical properties and chemical composition of ZnO, CZTS thin films deposited by pulsed spray pyrolysis for application in SCs; (III) study of the effect of chemical composition on thermoelectric properties of the structured material based on CZTSe nanocrystals (NCs) synthesized by colloidal method for application in thermoelectric devices (TDs).

To achieve this goal, first, the modeling approbation of physical processes in SCs based on  $n$ -CdS(ZnS)/ $p$ -CdTe HJs was carried out. The working characteristics were determined basing on the dependence of device parameters. It was established, that the best efficiency of  $\eta = (15.9-16.1) \%$  was demonstrated by ZnO/ZnS/CdTe device at acceptor concentration of  $(N_a - N_d)_{absorber} = (10^{15}-10^{17}) \text{ cm}^{-3}$ , and thicknesses of  $d_{ZnO} = 100 \text{ nm}$ ,  $d_{ZnS} = 50 \text{ nm}$ . The modeling results of photoelectrical characteristics of ITO/CdS/CdTe SC structure were well correlated with the experimental data.

On the basis of the approbated software, the effect of optical and recombination losses in the additional layers on  $Q_{int}$ ,  $Q_{ext}$ ,  $J_{sc}$  and  $\eta$  parameters of SCs based on  $n$ -ITO(ZnO)/ $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS HJs was determined. It was found, that the replacement of CdS window with ZnSe, ZnS materials led to the

decrease of optical losses in SCs. It was determined, that the increase of donor concentration  $(N_d - N_a)_{\text{window}} = (10^{12} - 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$  in the window material at the constant values of acceptor concentration  $(N_a - N_d)_{\text{absorber}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in the absorber layer of SCs based on *n*-CdS/*p*-CZTS caused the increase of  $Q_{\text{int}}$  in the photosensitive region of CZTS and CdS materials.  $Q_{\text{ext}}$  values of *n*-ZnS/*p*-CZTS SCs are higher than in devices with CdS, ZnSe window layers independently on the material of frontal contact (ITO, ZnO). It was established, that the maximum efficiency was demonstrated by the SCs with ZnO contact and ZnS window layers ( $\eta = (23.8 - 27.7) \%$  at  $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{ZnS}} = 25 \text{ nm}$ ).

Taking into account the modeling results, SCs based on ZnO, CZTS thin films were deposited by pulsed spray pyrolysis method. Additionally, nanostructured material based on CZTSe NCs was synthesized by means of colloidal technique. The investigation of morphological, structural, substructural properties, chemical composition of ZnO, CZTS films, CZTSe NCs was carried out depending on the growth conditions, namely substrate temperature  $T_s$  (473-673 K), volume of initial sprayed precursors  $V_s$  (2-5 ml) and type of phosphonic acid (dodecyl, hexyl, propyl, tetradecyl). The single-phase ZnO films with the hexagonal structure, average grains size of  $D_C = (25 - 270) \text{ nm}$  and thickness of  $d = (0.8 - 1.2) \mu\text{m}$  were obtained at  $T_s > 473 \text{ K}$ . The continuous CZTS films were composed of the kesterite tetragonal phase and had the optimal light absorption thickness ( $d = 1.3 \mu\text{m}$ ) at  $V_s = 5 \text{ ml}$ . The single phase CZTSe NCs possessed tetragonal crystal structure. ZnO films showed [100] axial growth texture at  $T_s < 573 \text{ K}$  and [002] at  $T_s \geq 573 \text{ K}$ ; CZTS films showed [312] texture independently on  $V_s$ . It was observed that the sizes of coherent scattering domains (CSDs) in ZnO films with the increase of  $T_s$  were in the range from 14 nm to 21 nm for  $L_{(100)-(200)}$ , from 11 nm to 20 nm -  $L_{(101)-(202)}$ , and from 10 nm to 63 nm -  $L_{(102)-(103)}$ . However, CSDs sizes in CZTS films had the weak dependence on  $V_s$  ( $L_{(112)-(220)} \sim 24 - 26 \text{ nm}$ ,  $L_{(112)-(312)} \sim 25 - 27 \text{ nm}$ ,  $L_{(220)-(312)} \sim 39 - 40 \text{ nm}$ ).

For the first time the precise determination of lattice constants of hexagonal and tetragonal unit cells in ZnO and CZTS films was carried out by means of the

Nelson Riley method applying the iterative technique for a high accuracy. The values of lattice constants of unit cell in ZnO films deposited at  $T_s = 623$  K ( $a_{ZnO} = 0.32543$  nm,  $c_{ZnO} = 0.51957$  nm,  $a/c = 1.5966$ ,  $V_{cell(ZnO)} = 0.0477$  nm<sup>3</sup>) are well-correlated with the reference data indicating that films have high stoichiometry and crystal quality. In the case of CZTS films, the closest values,  $a_{CZTS} = 0.54237$  nm,  $c_{CZTS} = 1.08236$  nm,  $a/c = 0.9978$ ,  $V_{cell(CZTS)} = 0.3183$  nm<sup>3</sup>, to the reference data are obtained at the initial sprayed precursor volume of  $V_s = 4$  ml.

It was established that the increase of  $T_s$  led to the decrease of level of microdeformations, microstresses and density of dislocations in ZnO films from  $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma \sim 1,53$  MPa,  $\rho \sim 7,3 \cdot 10^{13}$  lines/m<sup>2</sup> to  $\varepsilon \sim 0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma \sim 0,48$  MPa,  $\rho \sim 2,9 \cdot 10^{13}$  lines/m<sup>2</sup> and these values in CZTS films were weakly dependent on  $V_s$  ( $\varepsilon \sim (0.65-0.99) \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma \sim (18.9-20.3)$  MPa,  $\rho \sim (18.8-20.7) \cdot 10^{15}$  lines/m<sup>2</sup>).

It was proved that the reaction time, temperature, type of phosphonic acid (hexyl, tetradecyl, octadecyl) allowed to change CZTSe NCs form from triangular to quadrangular stellate and size of NCs in range of  $D_C = (16-28)$  nm.

It was showed that the stoichiometry of ZnO layers was improved to  $\gamma_{ZnO} = 1.2$  by increasing the substrate temperature up to 623 K. The optimal stoichiometry values in CZTS thin films ( $\gamma_{CZTS\_1} = (0.8-0.9)$ ,  $\gamma_{CZTS\_2} = (1.1-1.2)$ ,  $\gamma_{CZTS\_3} = 0.7$ ) and CZTSe NCs ( $Cu_{2.09}Zn_{0.97}Sn_{1.11}Se_4$ ) were obtained at  $V_s = (3-4)$  ml and tetradecylphosphonic acid for application in SCs and TDs.

The study of optical properties of ZnO, CZTS films and CZTSe NCs allowed to identify that ZnO films have the high transmission coefficients ( $T = (60-80)$  %) in the range of  $\lambda = (430-800)$  nm.  $E_g$  values in ZnO films were in the range of (3.18-3.30) eV depending on  $T_s$ . The increase of the initial sprayed precursor volume led to the increase of  $E_g = (1.06-1.30)$  eV in CZTS films approaching the reference data,  $E_g = 1,5$  eV. For the first time the change of phosphonic acid type allowed to control  $E_g$  in CZTSe NCs in the range of  $E_g = (0.88-1.50)$  eV.

Raman spectra analysis of ZnO films confirmed the conclusion of X-ray study on the reduction of  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  and  $\rho$  values with the increase of  $T_s$ . Raman spectra

investigation of CZTS films allowed to confirm the single crystal phase of condensates. IR spectra analysis of ZnO films indicated the absence of precursor residuals in ZnO films at  $T_s > 573$  K. Moreover, the variation of Zn concentration in CZTSe NCs caused the phase transition from  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  to  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

The investigations allowed to determine the optimal growth conditions for ZnO, CZTS thin films and CZTSe NCs, namely substrate temperature –  $T_s = 623$  K, initial sprayed precursor volume –  $V_s = (4-5)$  ml, and type of phosphonic acid – tetradecyl, for the application in SCs and TDs.

For the first time the investigation of thermoelectric properties of CZTSe nanostructured materials was carried out depending on the chemical composition. It was found that the dependencies of concentration  $p$  and mobility  $\mu$  of majority charge carriers, electrical conductivity  $\kappa$ , Seebeck coefficient  $S_Z$  have the maximum and minimum values at zinc concentration of  $C_{Zn} \sim 0.7$ . At the same time, the optimal thermoelectric parameters were  $p = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,  $\kappa \approx 10^5 \text{ S/m}$ , and  $S_Z = 50 \text{ }\mu\text{V/K}$ .

The calculation results of optical and recombination losses, modeling the main photoelectric characteristics of SCs based on  $n\text{-CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})/p\text{-CZTS}$  HJs with  $n\text{-ITO}(\text{ZnO})$  frontal contacts can be applied for the optimization of 3<sup>rd</sup> generation thin film SCs.

The developed experimental setup allows obtaining the films of semiconductor compounds with the different chemical compositions and controlled properties for the application in opto- and microelectronics, solar power engineering, thermoelectricity and sensorics.

The established correlations between the film and NCs growth conditions and structural, substructural, optical, thermoelectric properties, chemical composition can be applied for further development of SCs and TDs with the improved characteristics.

### **Key words**

Solar cell, thermoelectric device, optical and recombination losses,

semiconductors, films, nanoparticles, ZnO, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, spray pyrolysis, colloidal synthesis, structure, optical properties, thermoelectric properties, chemical composition.

### **The publication list of the applicant of PhD thesis**

#### **1. The scientific works containing the main published scientific results**

1. Optical and recombination losses in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>-based thin-film solar cells with CdS, ZnSe, ZnS window and ITO, ZnO charge-collecting layers / **O. Dobrozhan**, P. Danylchenko, A. Novgorodtsev, A. Opanasyuk // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2017. – V. 12. – P. 1-13.

2. Structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films obtained by pulsed spray pyrolysis / **O. A. Dobrozhan**, V. B. Loboda, Ya. V. Znamenshchykov, A. S. Opanasyuk, H. Cheong // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2017. – V. 9, № 1. – 01028(7pp) (in Ukrainian).

3. Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of Cu<sub>2+x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SnSe<sub>4-y</sub> nanoparticles / M. Ibanez, T. Berestok, **O. Dobrozhan**, A. LaLonde, V. Izquierdo-Roca, A. Shavel, A. Perez-Rodriguez, G. Jeffrey Snyder, A. Cabot // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – V. 18. – 226(8pp).

4. Substructural investigations, Raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis / **O. Dobrozhan**, A. Opanasyuk, M. Kolesnyk, M. Demydenko, H. Cheong // *phys. 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. Dobrozhan**, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot // *Surf. Interface Anal.* – 2015. – V. 47, № 5. – P. 601 – 606.

6. **Dobrozhan O. A.** Optical and recombination losses in thin film solar cells based on heterojunctions *n*-ZnS(*n*-CdS)/*p*-CdTe with ITO and ZnO current collecting contacts / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, V. V. Grynenko // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2014. – V. 6, № 4. – 04035(8pp).

7. **Dobrozhan O. A.** Recombination losses in solar cells based on

*n*-ZnS(*n*-CdS)/*p*-CdTe heterojunctions / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, V. F. Nefedchenko // *Proceedings of the 4th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”*. – Sumy, 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 the 3rd International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”*. – Sumy, 2013. – V. 3, № 4. – P04NEA16 (5pp).

9. The method for deposition of polycrystalline films of  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $\text{M}^{\text{IV}}$ : Si, Ge, Sn) multicomponent compounds by pulsed spray pyrolysis: pat. 115891 Ukraine: MPK(2007.01) H01L 33/00 C23C 14/00 / **Dobrozhan O. A.**, Opanasyuk A. S., Kurbatov D. I.; Sumy State University. – № u201612667; stated 12.12.2016; published 25.04.2017, Bul. № 8. – 5 p (in Ukrainian).

## **2. The scientific works of an approbatory character**

10. The influence of optical and recombination losses on the efficiency of solar cells based on *n*-ITO(ZnO)/*n*-CdS(ZnS, ZnSe)/*p*-CZTS heterojunctions / A. S. Opanasyuk, **O. A. Dobrozhan**, P. S. Danylchenko, N. M. Opanasyuk // *Proceedings of 7<sup>th</sup> International scientific and technical conference “Sensor electronics and microsystems technologies” (SEMST-7) (Odessa, 30 May-3 June 2016)*. – Odessa, 2016. – P. 146 (in Ukrainian).

11. **Dobrozhan O. A.** The comparison of optical losses in the solar cells based on *n*-ITO(ZnO)/*n*-CdS(*n*-ZnS, ZnSe)/*p*-CZTS heterojunctions / O. A. Dobrozhan, P. S. Danylchenko, A. S. Opanasyuk // *Proceedings and program of and scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2016) (Sumy, 18-22 April 2016)*. – Sumy, 2016. – P. 184 (in Ukrainian).

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. **Dobrozhan O. A.** FTIR spectroscopy of ZnO films deposited by pulsed spray-pyrolysis / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, Ya. G. Vaziev // Proceedings of young scientists conference on semiconductor physics “Lashkaryov’s readings - 2015” (Kyiv, 1-3 April 2015). – Kyiv, 2015. – P. 61 (in Ukrainian).

14. **Dobrozhan O. A.** The optical losses due to the reflection in the solar cells based on *n*-CdS(*n*-ZnS)/*p*-CZTS heterojunctions / P. S. Danylchenko, O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk // Proceedings and program of and scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2015) (Sumy, 20-25 April 2015). – Sumy, 2015. – P. 150 (in Ukrainian).

15. **Dobrozhan O. A.** The structural properties and elemental composition of ZnO films deposited by spray pyrolysis method / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov // Proceedings of International conference of students and young researchers in theoretical and experimental physics “Heureka - 2014” (Lviv, 15-17 May 2014). – Lviv, 2014. – P. 93 (in Ukrainian).

16. **Dobrozhan O. A.** The phase composition and structural properties of ZnO films obtained by spray pyrolysis method / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, Ya. G. Vaziev // Proceedings of young scientists conference on semiconductor physics “Lashkaryov’s readings - 2014” (Kyiv, 2-4 April 2014). – Kyiv, 2014. – P. 194 – 195 (in Ukrainian).

17. **Dobrozhan O. A.** Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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. **Dobrozhan A. A.** Morphology, chemical composition and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanoparticles synthesized by colloidal method / A. A. Dobrozhan, D. I. Kurbatov, A. S. Opanasyuk // Proceedings of 24th International Crimean conference “Microwave & Telecommunication Technology”

(CriMiCo'2014) (Sevastopol, 7-13 September 2014). – Sevastopol, 2014. – P. 781 – 782 (in Russian).

### 3. The works that additionally contain scientific results

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. Nachtegaal, M. Zebarjadi, J. Arbiol, M.V. Kovalenko, A. Cabot // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7. – 10766(7pp).

20. **Dobrozhan A. A.** Modeling of dark and light voltage-current characteristics of solar cells on the basis of  $n$ -CdS/ $p$ -CdTe and  $n$ -ZnS/ $p$ -CdTe heterojunctions / A. P. Konoplenko, A. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk // *Biomedical Engineering and Electronics.* – 2014. – V. 1, № 5. – URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-temnovyh-i-svetovyh-voltampernyh-harakteristik-solnechnyh-elementov-na-osnove-geteroperehodov-n-sds-p-cdte-i-n-zns-p-cdte> (request date: 02.09.2016) (in Russian).

21. The modeling of basic characteristics of solar cells based on  $n$ -ZnS/ $p$ -CdTe and  $n$ -CdS/ $p$ -CdTe heterojunctions / A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, T. O. Berestok, **O. A. Dobrozhan**, R. V. Lopatka // *Bulletin of the National Technical University "HPI", Series "New solutions in modern technologies".* – 2013. – V. 991, № 18. – P. 149 – 155 (in Ukrainian).

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 Politechnichnyi Universytet. Pratsi.* – 2013. – V. 3, № 42. – P. 173 – 180.

## ЗМІСТ

|  | стор.     |
|--|-----------|
| <b>СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>  | <b>22</b> |
| <b>ВСТУП.....</b>  | <b>24</b> |
| <b>РОЗДІЛ 1</b>  |           |
| <b>СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe ДЛЯ ФОТО- І ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....</b> | <b>31</b> |
| 1.1. Основні фізичні властивості сполук ZnO, CZTS, CZTSe та їх області застосування .....  | 31        |
| 1.2. Структурні, оптичні та термоелектричні характеристики плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe .....  | 34        |
| 1.2.1. Методи отримання конденсатів ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe .....  | 34        |
| 1.2.2. Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe .....  | 37        |
| 1.2.3. Оптичні характеристики плівок ZnO, CZTS, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу.....  | 41        |
| 1.2.4. Оптичні та термоелектричні властивості наночастинок CZTSe, отриманих колоїдним методом .....  | 45        |
| 1.3. Приладові структури для фото- та термоелектричного перетворення на основі сполук ZnO, CZTS та CZTSe .....   | 46        |
| 1.3.1. Особливості функціонування фотоперетворювачів та термогенераторів на основі оксиду цинку та кестеритів.....   | 46        |
| 1.3.2. Основні процеси, що відбуваються у приладах при поглинанні сонячного та теплового випромінювання .....  | 47        |
| 1.3.3. Синергетичні приладові структури з одночасним використанням фото- та термоелектричного перетворення.....  | 50        |
| 1.4. Моделювання фізичних процесів у сонячних перетворювачах з шарами ZnO, CZTS.....   | 51        |
| 1.4.1. Процеси внутрішніх втрат у фотоперетворювачах та механізми їх зменшення.....  | 51        |

|  |    |
|--|----|
| 1.4.2. Оптичні та рекомбінаційні втрати у фотоперетворювачах на основі сполуки CZTS.....   | 53 |
| Висновки до розділу 1.....   | 55 |
| <b>РОЗДІЛ 2</b>  |    |
| <b>МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ... 56</b>   |    |
| 2.1. Методика моделювання оптичних та рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі ГП <i>n</i> -CdS(ZnS, ZnSe)/ <i>p</i> -(CdTe, CZTS) ..... | 57 |
| 2.2. Експериментальне обладнання і методика нанесення плівок ZnO, CZTS.....  | 68 |
| 2.3. Експериментальне обладнання і методика синтезу наночастинок CZTSe та утворення наноструктурованого матеріалу на їх основі .....                 | 71 |
| 2.4. Методики вивчення структурних властивостей плівок та наночастинок .....   | 73 |
| 2.4.1. Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу.....   | 73 |
| 2.4.2. Методика рентгеноструктурних досліджень.....  | 74 |
| 2.4.3. Методика вивчення субструктури плівок ZnO, CZTS .....   | 76 |
| 2.5. Методика дослідження оптичних властивостей плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe.....  | 79 |
| 2.6. Методика визначення термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу CZTSe .....   | 80 |
| Висновки до розділу 2.....   | 82 |
| <b>РОЗДІЛ 3</b>  |    |
| <b>ОПТИМІЗАЦІЯ КОНСТРУКЦІЇ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ З РОБОЧИМИ ШАРАМИ ІТО, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdTe, CZTS..... 83</b>                                     |    |
| 3.1. Апробація методу моделювання оптичних втрат на прикладі фотоперетворювачів з робочими шарами ІТО, ZnO, ZnS, CdS, CdTe..                         | 83 |
| 3.2. Мінімізація оптичних втрат у фотоперетворювачах з робочими шарами ІТО, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CZTS .....  | 91 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.3. Розрахунок рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі CZTS. Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на фотоелектричні характеристики фотоперетворювачів..... | 101 |
| Висновки до розділу 3.....  | 109 |
| <b>РОЗДІЛ 4</b>   |     |
| <b>СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ZnO, CZTS ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДАМИ ПУЛЬСУЮЧОГО СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ ТА КОЛОЇДНОГО СИНТЕЗУ..</b>                               |     |
| 4.1. Морфологічні особливості плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe.....   | 110 |
| 4.2. Структурні та субструктурні властивості тонких шарів напівпровідників та наноматеріалу .....   | 113 |
| 4.3. Дослідження стехіометрії плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe.....   | 126 |
| Висновки до розділу 4.....  | 130 |
| <b>РОЗДІЛ 5</b>   |     |
| <b>ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, НАНОЧАСТИНОК CZTSe ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО МАТЕРІАЛУ CZTSe.....</b>                                  |     |
| 5.1. Оптичні характеристики плівок ZnO, CZTS, наночастинок CZTSe ...  | 131 |
| 5.2. Спектри раманівського та ІЧ Фур'є розсіювання плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe.....  | 134 |
| 5.3. Термоелектричні властивості наноструктурованого матеріалу CZTSe на основі наночастинок з різними концентраціями цинку ....   | 140 |
| Висновки до розділу 5.....  | 143 |
| <b>ВИСНОВКИ</b> .....   | 144 |
| <b>ПРИМІТКИ</b> .....   | 147 |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....   | 148 |
| <b>ДОДАТОК А</b> .....  | 175 |

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

|                 |   |                 |  |
|-----------------|---|-----------------|--|
| AM              | – атмосферна маса                               | $\rho_0$        | – густина  |
| ГП              | – гетероперехід                                 | $\sigma$        | – рівень мікронапружень  |
| ЕДРС            | – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія | $\tau$          | – час життя носіїв заряду  |
| ЗЗ              | – заборонена зона                               | $h\nu$          | – енергія фотону   |
| ККД             | – коефіцієнт корисної дії                       | $\varphi$       | – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах |
| НЧ              | – наночастинки                                  | $\varphi_{hkl}$ | – кут між кристалографічними площинами   |
| ПЕМ             | – просвічуюча електронна мікроскопія            | $\chi$          | – спорідненість до електрона   |
| СЕ              | – сонячний елемент                              | $a, c$          | – параметри кристалічної ґратки  |
| СЕМ             | – скануюча електронна мікроскопія               | $A$             | – поглинальна здатність  |
| ТЕП             | – термоелектричний перетворювач                 | $B_i$           | – вимірне уширення рентгенівських ліній  |
| ФЕП             | – фотоелектричний перетворювач                  | $B$             | – магнітна індукція  |
| $\alpha$        | – коефіцієнт поглинання                         | $b_i$           | – інструментальне уширення   |
| $\alpha_0$      | – коефіцієнт термічного розширення              | $C_i$           | – атомна концентрація елемента   |
| $\beta_i$       | – фізичне уширення рентгенівських ліній         | $d$             | – товщина шару   |
| $\gamma_i$      | – стехіометрія плівок                           | $d_0$           | – міжплощинна відстань   |
| $\Delta$        | – коефіцієнт оптичних втрат                     | $D_{n(p)}$      | – коефіцієнти дифузії носіїв заряду  |
| $\Delta_T$      | – крок зміни температури                        | $D_C$           | – розмір кристалітів   |
| $\Delta_V$      | – крок зміни об'єму                             | $E_F$           | – енергія рівня Фермі  |
| $\varepsilon$   | – рівень мікродеформацій                        | $E$             | – модуль Юнга  |
| $\varepsilon_d$ | – діелектрична стала                            | $E_g$           | – ширина забороненої зони  |
| $\eta$          | – ефективність ФЕП                              | $\Delta E_c$    | – розрив зони провідності  |
| $\theta$        | – кут Вульфа-Брегга                             | $\Delta E_v$    | – розрив зони валентності  |
| $\kappa$        | – питома електрична провідність матеріалу       | $F$             | – число, яке враховує у скільки разів збільшується енергія дислокації при її взаємодії з іншими дислокаціями                   |
| $\lambda$       | – довжина хвилі випромінювання                  | $FF$            | – фактор заповнення ВАХ  |
| $\mu$           | – рухливість носіїв заряду                      |                 |  |
| $\rho$          | – густина дислокацій                            |                 |  |
| $\rho_e$        | – електричний опір                              |                 |  |

|                         |   |           |                                       |
|-------------------------|---|-----------|---------------------------------------|
| $\Phi_i$                | – спектральна густина потужності випромінювання                 | $S, S_b$  | – швидкість рекомбінації              |
| $f$                     | – орієнтаційний фактор  | $S_Z$     | – коефіцієнт Зеебека                  |
| $hkl$                   | – індекси Міллера   | $S_p$     | – площа поперечного перерізу зразка   |
| $I_i, I_{0i}$           | – інтегральні інтенсивності $i$ -го дифракційного піку          | $s_i$     | – пружна податливість матеріалу       |
| $J_{sc}$                | – густина струму короткого замикання                            | $T$       | – коефіцієнт пропускання світла       |
| $J_{dif}$               | – дифузійна складова густини фотоструму                         | $T_p$     | – температура плавлення               |
| $J_{drift}$             | – дрейфова складова густини фотоструму                          | $T_m$     | – температура                         |
| $J_{ph}$                | – густина фотоструму  | $T_s$     | – температура підкладки               |
| $k$                     | – показник ослаблення (екстинкції)                              | $U_{oc}$  | – напруга холостого ходу ФЕП          |
| $k_B$                   | – стала Больцмана   | $V_{ком}$ | – об'єм елементарної ґратки матеріалу |
| $k_T$                   | – термічна провідність  | $V$       | – контактний потенціал                |
| $K$                     | – константа, яка залежить від функції розподілу дислокацій      | $V_s$     | – об'єм розпиленого розчину           |
| $L_{dif}$               | – дифузійна довжина носіїв заряду                               | $W_i$     | – робота виходу електрона             |
| $L$                     | – середній розмір ОКР   | $w$       | – ширина області просторового заряду  |
| $l$                     | – відстань між контактними точками на зразку                    |           |                                       |
| $m^*$                   | – ефективна маса  |           |                                       |
| $N$                     | – кількість ліній, присутніх на дифрактограмі                   |           |                                       |
| $N_{C(V)}$              | – густина станів у зоні провідності (валентності)               |           |                                       |
| $(N_{a(d)} - N_{d(a)})$ | – концентрація некомпенсованих акцепторів (донорів) у матеріалі |           |                                       |
| $n_p$                   | – число дислокацій на кожній із граней блоку ОКР                |           |                                       |
| $n$                     | – показник заломлення світла                                    |           |                                       |
| $P_{in}$                | – вхідна потужність   |           |                                       |
| $p$                     | – концентрація носіїв заряду                                    |           |                                       |
| $Q$                     | – квантовий вихід   |           |                                       |
| $R$                     | – коефіцієнт відбиття світла                                    |           |                                       |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** У теперішній час для створення тонкоплівкових фотоперетворювачів (ФЕП) як перспективна заміна традиційним поглинальним шарам Si, CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> розглядається чотирикомпонентна сполука Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), що має для цього оптимальні оптичні властивості (ширину забороненої зони (ЗЗ),  $E_g^{CZTS} = 1,5$  eV; коефіцієнт поглинання,  $\alpha \sim 10^4$ - $10^5$  см<sup>-1</sup>) [1-3]. У конструкціях ФЕП альтернативними до традиційного вікна із CdS вважаються такі матеріали, як ZnSe, ZnS, а для фронтального струмознімального шару ІТО – сполука ZnO [4, 5]. Різниця між теоретичними (32-34 % [6]) та експериментальними (12,6 % [7]) значеннями 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 мікрODEформацій ( $\varepsilon$ ), мікронапружень ( $\sigma$ ), концентрацією дислокацій ( $\rho$ ) та контрольованим елементним складом. Однак установлено, 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, висуваються 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) [8], зокрема сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) з *p*-типом провідності, яка характеризується високими значеннями електричної провідності та коефіцієнта Зеєбека [9]. 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 із 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*-ІТО(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 струмозмінювальними контактами  $n$ -ІТО(ZnO) за допомогою моделювання основних фотоелектричних характеристик ФЕП (квантового виходу ( $Q$ ), густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ), ефективності ( $\eta$ )); 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  $\eta$  ФЕП на основі ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS із фронтальними прозорими струмознімальними шарами  $n$ -ІТО(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 ( $\mu$ ) основних носіїв заряду, питому електричну провідність ( $\kappa$ ), коефіцієнт Зеєбека ( $S_Z$ )) 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 контактами  $n$ -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 отримувал 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. Ібаньєс (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 [10-18] та тези доповідей [19-27]. Статті [28-31] 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 «Еврика» (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.

## РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe ДЛЯ ФОТО- І ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

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

Оксид цинку (ZnO) – прямозонний напівпровідник *n*-типу провідності з широкою  $\text{ЗЗ}$  ( $E_g = 3,37$  еВ) та найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) [32-33]. Легування ZnO акцепторними домішками V групи (N, As, P) дозволяє отримати матеріал *p*-тип провідності, але існує проблема відтворюваності його властивостей, яка пояснюється великою концентрацією власних дефектів донорного типу та низькою розчинністю введеної домішки [34].

Оксид цинку завдяки своїм унікальним фізичним, електричним та оптичним властивостям, нетоксичності, радіаційній, хімічній та термічній стабільності в атмосфері є перспективним для використання у приладах мікро- та наноелектроніки [35, 36], оптоелектроніки [37, 38], сенсорики [39] та геліоенергетики [40, 41]. Оскільки ZnO не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути отриманий за допомогою недорогих методик, він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО ( $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}-(\text{SnO}_2)_{0.1}$ ) та FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) тонкопліткових СЕ (рис. 1.1) [42]. Крім цього, оксид цинку може бути використаний при створенні ФЕП в якості антивідбиваючого покриття або віконного матеріалу [43, 44].

Чотирикомпонентні сполуки CZTS та CZTSe є прямозонними напівпровідниками з шириною  $\text{ЗЗ}$   $E_g = (1,0-1,5)$  еВ, які характеризуються *p*-типом провідності, високими значеннями коефіцієнту поглинання ( $\alpha = 10^4-10^5$  см<sup>-1</sup>) [3, 45]. До складу цих сполук входять нетоксичні та широкопоширені у природі хімічні елементи. Завдяки унікальним фізичним властивостям

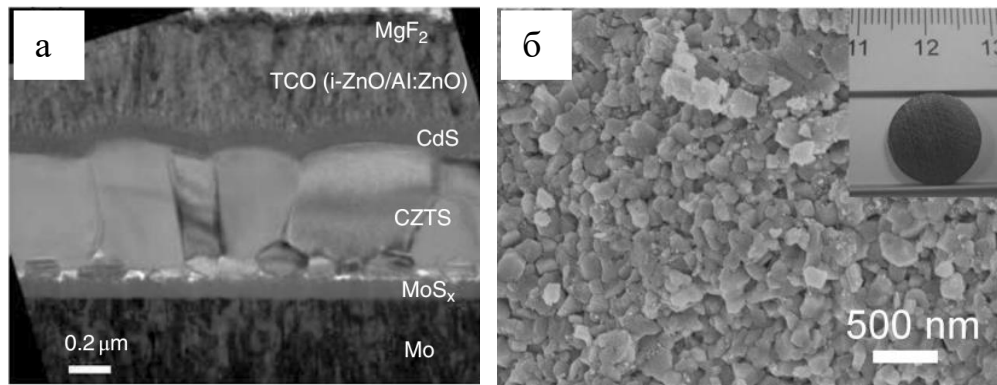


Рис. 1.1. ПЕМ зображення поперечного перерізу ФЕП із поглинальним шаром CZTS та прозорим струмознімальним шаром ZnO (а) та СЕМ зображення наноструктурованого матеріалу CZTSe. На вставці представлено активний елемент ТЕП (б) [3, 9]

чотирикомпонентні халькогеніди набули широкого використання у фотовольтаїці [3, 7], фотокаталізі, термоелектриці [46], тощо. На даний час найбільш поширеними матеріалами поглинаючих шарів ФЕП виступають Si, CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>. Але, такі недоліки як непрямозонність кремнію, токсичність кадмію та дороговизна індію, галію та телуру, роблять CZTS перспективним матеріалом поглиначів СЕ (рис. 1.1 а). Сполука CZTSe у нанорозмірній формі є перспективним матеріалом для створення активних елементів ТЕП (рис. 1.1 б), оскільки характеризується високими значеннями електричної та низькими значеннями термічної провідності [9]. Основні фізичні властивості сполук ZnO, CZTS та CZTSe представлені в таблиці 1.1.

Робочі характеристики ФЕП та ТЕП залежать від конфігурації та параметрів 33 матеріалів функціональних шарів. В енергетичних зонах ZnO, CZTS та CZTSe дно зони провідності ( $E_c$ ) та верх валентної зони ( $E_v$ ) розташовані в точці  $\Gamma$  зони Брілюена, що підтверджує прямозонність досліджуваних сполук. Зона валентності оксиду цинку утворена енергетичними рівнями Zn 3d та O 2p. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація Zn, яка відповідає рівню Zn 3s [47]. Зона валентності CZTS, CZTSe складається з Cu 3d, S 3p, Zn 3d та Sn 5s, Se p енергетичних рівнів, в той час як зона



провідності – з Sn 5s та S 3p [48, 49].

Таблиця 1.1

**Основні властивості ZnO, CZTS та CZTSe [50-54]**

| Характеристика  | ZnO   | CZTS                           | CZTSe                          |
|---|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Параметри кристалічної ґратки   |   |                                |                                |
| Тип кристалічної ґратки   | вюртцит<br>(термодинамічно<br>стабільна фаза)<br>сфалерит<br>кам'яна сіль | кестерит<br>станіт             | кестерит<br>станіт             |
| Густина $\rho_0$ ,<br>кг/м <sup>3</sup>                                       | 5605  | 4564                           | 5675                           |
| Просторова група  | P63mc (вюртцит)   | I4 (кестерит)<br>I42m (станіт) | I4 (кестерит)<br>I42m (станіт) |
| Стала ґратки $a$ , нм   | 0,32495 (вюртцит)   | 0,5430 (кестерит)              | 0,5688<br>(кестерит)           |
| Стала ґратки $c$ , нм   | 0,52069 (вюртцит)   | 1,0845 (кестерит)              | 1,1341<br>(кестерит)           |
| Електрофізичні властивості  |   |                                |                                |
| Ширина ЗЗ $E_g$ ,<br>еВ (при $T_m = 300$ К)                                   | 3,37  | 1,50                           | 1,00                           |
| Рухливість електронів $\mu_e$ ,<br>см <sup>2</sup> /В·с                       | 200   | -                              | -                              |
| Рухливість дірок $\mu_h$ ,<br>см <sup>2</sup> /В·с                            | -   | 15-35                          | 40-55                          |
| Ефективна маса електронів $m_e^*$   | 0,24  | 0,07                           | 0,06                           |
| Ефективна маса дірок $m_p^*$  | 0,39  | 0,26                           | 0,24                           |
| Густина станів у зоні<br>провідності $N_C$ ,<br>м <sup>-3</sup>               | $3 \cdot 10^{24}$   | $4,6 \cdot 10^{23}$            | $3,7 \cdot 10^{23}$            |
| Густина станів у валентній зоні<br>$N_V$ ,<br>м <sup>-3</sup>                 | $6 \cdot 10^{24}$   | $3,3 \cdot 10^{24}$            | $3,0 \cdot 10^{24}$            |
| Діелектрична проникність $\epsilon/\epsilon_\infty$                           | 7,80/3,70   | (10,2-12,5)/(7,7-<br>8,4)      | (11,5-<br>13,4)/(8,6-9,3)      |
| Термодинамічні та інші властивості твердого стану                             |   |                                |                                |
| Температура плавлення $T_p$ , К   | 1975  | 1259                           | 1074                           |
| Коефіцієнт термічного<br>розширення $\alpha_0$ ,<br>$10^{-6}$ К <sup>-1</sup> | 4,31  | 1,80                           | 40,00                          |
| Модуль Юнга $E$ ,<br>$10^6$ Н/см <sup>2</sup>                                 | 12,80   | 87,70-88,50                    | 70,60-76,60                    |
| Термічна провідність $k_T$ ,<br>Вт/см·К                                       | 0,54  | 0,47                           | 0,43                           |
| Спорідненість до електрону $\chi$ ,<br>еВ                                     | 4,19  | 4,30                           | 4,35                           |

## 1.2. Структурні, оптичні та термоелектричні характеристики плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe

### 1.2.1. Методи отримання конденсатів ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe

Для отримання тонких плівок ZnO та CZTS використовують широкий спектр методів, який включає фізичні (магнетронне розпилення [55], термічне випаровування [56], молекулярно-променевою епітаксію та співвипаровування [57]) та хімічні (хімічне осадження з газової фази [58], хімічне осадження з розчину [59], спрей-піроліз [60, 61]) техніки. Як правило, фізичні методи дозволяють отримувати більш досконалі плівки з кращою кристалічною якістю, забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу у порівнянні з хімічними, але вони потребують використання складного обладнання, наявності високого вакууму, тобто є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами для отримання плівок ZnO та CZTS є хімічні методи, серед яких особливу увагу привертає метод спрей-піролізу. Це проста та безвакуумна техніка, яка використовується для отримання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції [62]. Найбільш поширеними типами підкладок для конденсації досліджених сполук є неорієнтовані скляні [63], кремнієві [64], скло з покриттям FTO, ITO [7]. Плівки оксиду цинку та чотирикомпонентних сполук звичайно мають полікристалічну [62, 63] або монокристалічну [65] структуру на неорієнтованих підкладках.

Враховуючи зростаючий інтерес до нанорозмірних матеріалів з властивостями, які значно відрізняються від масивних зразків, що пояснюється проявом квантово-розмірних ефектів, ряд наукових груп отримували нанокристалічні плівки ZnO та CZTS [66-70]. Важливо відмітити,

що у більшості робіт [66, 69, 70] присвячених дослідженню нанорозмірних структур, для нанесення плівок використовувались саме хімічні методи.

Відомо, що введення сторонніх атомів до кристалічної ґратки матеріалу є одним із способів контролю їх електричних властивостей. Так, для збільшення концентрації основних носіїв заряду, та, як наслідок, зменшення питомого опору плівки ZnO легують атомами Al [41, 71], F [71], тощо. Слід відзначити, що легування атомами N дозволяє змінити тип провідності матеріалу [72], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гомопереходів.

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

Процеси синтезу неорганічних НЧ з однаковими розмірами, формою та елементним складом інтенсивно досліджується протягом останніх двох десятиліть [73]. Для синтезу НЧ CZTSe з контрольованими властивостями широкого поширення набув хімічний колоїдний синтез, в процесі якого спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солей металів та елементарного селену, в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної системи до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст НЧ стабілізованих поверхнево-активними речовинами (ПАР) [9, 74]. Крім того, до широкопоширених хімічних методів синтезу частинок CZTSe відносять сольвотермальний [75] та гідротермальний [76] синтез.

У загальному вигляді реакційна система для синтезу НЧ складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та ПАР. В залежності від типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, вода, етанол, ізопропанол) та неполярних (гексан,

Таблиця 1.2

**Прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок ZnO та CZTS методом спреї-піролізу**

| № п/п                        | Початковий прекурсор  | Розчинник  | Концентрація, М | Тип підкладки         | Температура підкладки, Т, К | Посилання |
|------------------------------|---|--|-----------------|-----------------------|-----------------------------|-----------|
| <b>Отримання плівок ZnO</b>  |   |  |                 |                       |                             |           |
| 1                            | Хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> )   | H <sub>2</sub> O   | 0,10            | кремній, скло         | 623-823                     | [77]      |
|                              |   | H <sub>2</sub> O   | 0,10            | скло                  | 773                         | [78]      |
|                              |   | H <sub>2</sub> O   | 0,10-0,30       | скло                  | 523-723                     | [79]      |
| 2                            | Дигідрат ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) | H <sub>2</sub> O   | 0,004           | скло                  | 573                         | [80]      |
| 3                            | Ацетат цинку Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                               | H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> OH (метанол)              | 0,20            | скло                  | 693                         | [81]      |
|                              |   | H <sub>2</sub> O   | 0,50            | скло                  | 453-723                     | [82]      |
|                              |   | H <sub>2</sub> O   | 0,10            | скло                  | 623                         | [83]      |
| 4                            | Гексагідрат нітрат цинку (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) | H <sub>2</sub> O   | 0,30            | скло                  | 453-723                     | [85]      |
| <b>Отримання плівок CZTS</b> |   |  |                 |                       |                             |           |
| 5                            | Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> )  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (диметилсульфооксид)      | 0,010           | кальцій-натрієве скло | 623                         | [84]      |
|                              | Хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> )   |  | 0,005           |                       |                             |           |
|                              | Хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> )   |  | 0,005           |                       |                             |           |
|                              | Тіомочевина (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )                                |  | 0,040           |                       |                             |           |
| 6                            | Хлорид міді (CuCl)  | H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (етанол) | 0,020           | кальцій-натрієве скло | 553-633                     | [85]      |
|                              | Хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> )   |  | 0,010           |                       |                             |           |
|                              | Хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> )   |  | 0,010           |                       |                             |           |
|                              | Тіомочевина (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )                                |  | 0,080           |                       |                             |           |
| 7                            | Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )                | H <sub>2</sub> O   | 0,025           | скло                  | 623                         | [86]      |
|                              | Ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )               |  | 0,025           |                       |                             |           |
|                              | Хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> )   |  | 0,025           |                       |                             |           |
|                              | Тіомочевина (CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )                                |  | 0,200           |                       |                             |           |

толуол, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення НЧ від розчинників веде до утворення наноматеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту та процесу очищення суспензії НЧ [73]. Узагальнення результатів вибору прекурсорів, температури зародкоутворення та росту, часу росту НЧ CZTSe, які були отримані авторами [75, 87-91] представлено в таблиці 1.3.

Подальша увага у огляді буде приділена полікристалічним плівкам сполук ZnO, CZTS отриманих методом спреї-піролізу та НЧ CZTSe синтезованих колоїдним методом.

### **1.2.2. Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe**

Термодинамічно стабільною фазою, в якій кристалізується ZnO є вюртцит з елементарною коміркою гексагональної сингонії. Параметри кристалічної гексагональної ґратки плівок ZnO приймають значення  $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$  нм,  $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$  нм та  $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$ , а об'єм елементарної комірки складає  $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$  нм<sup>3</sup> [92, 93]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі. Структура кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому тиску  $\sim 10$  ГПа, а сфалерит – у стабільній формі звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом плівок на орієнтованих підкладках з кубічною структурою [94, 95, 98].

Сполуки CZTS та CZTSe кристалізуються у структурі кестериту або станіту з елементарною ґраткою тетрагональної сингонії. Авторами робіт [96, 97] також було отримано мало вивчену кристалічну структуру CZTSSe типу вюртциту. Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл катіонів міді та цинку в елементарній комірці. Кожен аніон сірки або селену оточений двома катіонами міді, одним катіоном цинку та олова, в той

Таблиця 1.3

**Прекурсори та фізико-хімічні умови синтезу НЧ CZTSe колоїдним**

**методом**

| № п/п | Початкові прекурсори   | Поверхнево-активні речовини, розчинники   | Температура зародкоутворення та росту НЧ, К | Час росту, $t_p$ , хв | Посилання |
|-------|--|---|---|-----------------------|-----------|
| 1     | Хлорид міді (CuCl), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>4</sub> ), селен (Se)   | гексадециламін (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> NH <sub>2</sub> ), октадецен (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ), триоктилфосфін ((CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> P) | 568   | 5                     | [86]      |
| 2     | Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селен (Se)   | oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )  | 513   | 120                   | [87]      |
| 3     | Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селен (Se)   | оксид триоктилфосфіну ((CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> PO), оleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )  | 523   | 120                   | [88]      |
| 4     | Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селен (Se)           | oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )  | 553   | 30                    | [89]      |
| 5     | Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), хлорид цинку (ZnCl <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>4</sub> ), селен (Se)   | етилендіамін (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )   | 483   | 900                   | [75]      |
| 6     | Хлорид міді (CuCl <sub>2</sub> ), ацетат цинку (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), хлорид олова (SnCl <sub>2</sub> ), селеномочевина (SeC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) | oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )  | 523   | 30                    | [90]      |
| 7     | Ацетат міді (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), йодид цинку (ZnI <sub>2</sub> ), ацетат олова (Sn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), селен (Se)             | oleyламін (C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NH <sub>2</sub> )  | 503   | 90                    | [91]      |

час як кожен катіон сполуки має зв'язок із чотирма аніонами халькогенідів [99]. Параметри кристалічної тетрагональної ґратки сполук приймають наступні значення:  $a_{CZTS} = (0,542-0,548)$  нм,  $c_{CZTS} = (1,082-1,095)$  нм,  $c/2a_{CZTS} = (0,998-1,001)$ ,  $V_{ком.CZTS} = (0,317-0,329)$  нм<sup>3</sup>,  $a_{CZTSe} = (0,565-0,569)$  нм,  $c_{CZTSe} = (1,129-1,133)$  нм,  $c/2a_{CZTSe} = (0,996-0,999)$ ,  $V_{ком.CZTSe} = (0,345-0,352)$  нм<sup>3</sup> [100-102].

Дослідження текстури плівок ZnO та CZTS є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі та оцінити якість плівок. Авторами робіт [103-105] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважуюча орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO лежить у напрямках [101], [100] або [002] і залежить від умов нанесення шарів. Так, в роботі [104] при температурі підкладки  $T_s > 590$  К у плівках ZnO спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Z, який був перпендикулярний підкладці.

Відомо, що кристалічна площина (002) у ZnO має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в таких умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію зразків [105, 106]. Переважальним напрямом росту кристалітів у плівках CZTS є [112], перпендикулярним підкладці. Поряд з тим, менш часто зустрічається ріст кристалітів у напрямі [312], що показано у роботі [107].

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO та CZTS здійснюють значний вплив на функціональні характеристики таких шарів при приладовому використанні, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина ЗЗ плівок оксиду цинку може бути збільшена шляхом отримання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів [108]. В той самий час, при використанні плівок CZTS, як поглинальних шарів ФЕП, важливо отримувати шари з розмірами кристалітів близькими до мікронних значень. Однак, плівки отримані з використанням методу спреї-піролізу, звичайно характеризуються досить високими рівнями мікродеформацій,

мікронапружень та значною густиною дислокацій, в порівнянні зі значеннями отриманими для конденсатів, нанесених фізичними вакуумними методами, наприклад, термічним випаровуванням, магнетронним розпиленням, тощо [59].

Зміна температури підкладки ( $T_s = 480-773$  К) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено, веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні  $L = (13-32)$  нм, рівня мікродеформацій ( $\varepsilon = (1,30-4,02) \cdot 10^{-3}$ ), мікронапружень ( $\sigma = (1,36-1,77)$  ГПа) та густини дислокацій ( $\rho = (9,54-47,56) \cdot 10^{14}$  лін/м<sup>2</sup>) [81, 104]. Зміна об'єму розпиленого початкового розчину при нанесенні плівок CZTS мало впливає на розміри ОКР, значення яких знаходиться у діапазоні  $L = (20-40)$  нм [85]. Однак, дослідження впливу  $V_s$  на  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\rho$  плівок CZTS, нанесених методом спреї-піролізу, на даний час не проводилося.

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, отриманих методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється частковою дифузією атомів цинку в підкладку [104] та процесами хемосорбції атомів кисню на межах зерен, що особливо проявляється при використанні повітря як газу носія при нанесенні плівок. Так, авторами [80] були отримані наступні значення елементного складу для досліджених плівок  $C_{Zn} = 47,25$  ат. %,  $C_O = 52,75$  ат. %. Як було показано в роботі [109], збільшення  $T_s$  від 623 К до 723 К приводить до покращення стехіометрії шарів,  $C_{Zn} = (40,45-43,21)$  ат. %,  $C_O = (43,33-49,33)$  ат. %, але подальше збільшення  $T_s$  суттєво її погіршує  $C_{Zn} = (27,81)$  ат. %,  $C_O = (46,02)$  ат. %.

Контроль елементного складу плівок CZTS є складною та важливою задачею, оскільки він визначає фазовий стан, кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості таких шарів. Нанесені плівки CZTS при різному об'ємі розпиленого початкового розчину характеризуються надлишком міді та дефіцитом сірки [86]. Подальше дослідження впливу  $V_s$  на стехіометрію плівок, на жаль, не проводилися. Авторами [110-111] показано, що елементний склад CZTS близький до стехіометрії можна отримати при температурі підкладки  $T_s = (573-648)$  К. Збільшення  $T_s$  приводило до підвищення концентрації сірки, тобто зменшення концентрації точкових дефектів типу вакансій і, як



наслідок, покращення якості плівок. Але, слід відмітити, що при  $T_s > 673$  К відбувається ревіпарування таких елементів як олово та цинк, та утворення вторинних фаз, наприклад,  $\text{Cu}_x\text{S}$ . При збільшенні  $T_s$  в інтервалі (573-648) К коефіцієнт стехіометрії матеріалу  $\gamma_{\text{CZTS}_I} = C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$  збільшувався від 0,75 до 0,88, а відношення концентрацій  $C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$  зменшувалося від 1,45 до 1,19.

Авторами [9, 87, 97] встановлено, що у процесі синтезу НЧ CZTSe існує проблема досягнення стехіометричних значень елементного складу. Це обумовлюється складністю входження атомів цинку до кристалічної ґратки сполуки, що пояснюється низькою реакційною здатністю прекурсорів цинку в порівнянні з прекурсорами міді та олова. Ця проблема вирішувалась за рахунок вибору початкових прекурсорів з близькою реакційною здатністю. Так, в роботі [112] авторами була зроблена спроба контролю елементного складу НЧ CZTSe. Найбільш близькі до стехіометрії значення складу були отримані при використанні в процесі синтезу ацетату міді, йодиду цинку, ацетату олова та елементарного селену. При цьому елементний склад НЧ CZTSe дорівнював:  $C_{\text{Cu}} = 26,3$  ат. %,  $C_{\text{Zn}} = 10,6$  ат. %,  $C_{\text{Sn}} = 14,2$  ат. %,  $C_{\text{Se}} = 48,9$  ат. %, в той час як в стехіометричному матеріалі:  $C_{\text{Cu}} = 25,0$  ат. %,  $C_{\text{Zn}} = 12,5$  ат. %,  $C_{\text{Sn}} = 12,5$  ат. %,  $C_{\text{Se}} = 50,0$  ат. %. Основним недоліком такого підходу стало утворення вюртцитної фази сполуки, що є небажаним при використанні сполуки CZTSe у СЕ.

### **1.2.3. Оптичні характеристики плівок ZnO, CZTS, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу**

Вивчення та контроль оптичних характеристик плівок ZnO та CZTS є важливою задачею для їх застосування у ФЕП. Відомо, що оптичні характеристики цих плівок залежать від морфологічних, структурних особливостей, елементного складу та фізико- і хіміко-технологічних умов нанесення матеріалу. Так, в роботах [113-114] отримувалися тонкі шари ZnO

при  $T_s = (473-593)$  К, які мали високі значення коефіцієнту пропускання  $T = (80-90)$  % при довжині хвилі світла  $\lambda > 400$  нм. Авторами [113] спостерігалось різке зменшення  $T$  при  $\lambda = 370$  нм ( $T_s = 473$  К) та  $\lambda = 380$  нм ( $T_s = 573$  К), що пояснювалось авторами зміною стехіометрії матеріалу. Збільшення  $T_s$  призводило до зменшення  $E_g = (3,33-3,31)$  еВ, що було пов'язане зі зменшенням розмірів кристалітів, дефіцитом атомів кисню та надлишком атомів цинку [113], зниженням рівня стискаючих мікронапружень у матеріалі плівок [114]. Відомо, що присутність стискаючих мікронапружень приводить до розширення 33 сполуки внаслідок збільшення сили відштовхування між орбіталями O 2p та Zn 4s. Авторами [115] було встановлено, що коефіцієнт поглинання плівок оксиду цинку суттєво збільшується при  $T_s < 473$  К. Це пояснюється неповною декомпозицією початкового прекурсору на поверхні підкладки, та, як наслідок, присутністю в конденсатах залишкових молекулярних сполук ацетатної групи, низькою кристалічною якістю та високою густиною дефектів, що призводить до додаткового поглинання світла.

Плівки CZTS, отримані за допомогою методу спреї-піролізу, демонструють високі значення коефіцієнту поглинання ( $\alpha = 10^4$  см<sup>-1</sup>) [110]. В роботі [110] показано, що при збільшенні  $T_s = (573-648)$  К ширина 33 плівок CZTS спочатку зменшується від 1,57 еВ до 1,49 еВ, а потім збільшується до 1,52 еВ. Отримані високі значення  $E_g$  при менших температурах підкладки  $T_s = (573-623)$  К пояснюються внутрішніми стискаючими мікронапруженнями, рівень яких зменшується при збільшенні  $T_s$ , внаслідок чого відбувається збільшення об'єму кристалічної ґратки, що, в свою чергу, зменшує ширину 33 матеріалу.

ІЧ Фур'є спектроскопія є потужним методом дослідження присутності хімічних сполук у плівкових матеріалах, особливо при їх отриманні методом спреї-піролізу, оскільки в процесі нанесення плівок використовуються початкові прекуртори, що складаються з хімічних груп (хлоридів, ацетатів,

тощо) та органічних розчинників (вода, етанол, метанол, тощо). Це призводить до формування різних вторинних хімічних сполук. Для покращення властивостей плівок, неконтрольовані сполуки, що утворюються при піролітичній реакції, повинні бути видалені. Це досягається, як правило, за рахунок встановлення підвищеної температури підкладки  $T_s$  або шляхом післяростових відпалів зразків. ІЧ спектроскопія є особливо зручною при дослідженні плівок оксиду цинку [116, 117], отриманих при використанні ацетату цинку як початкового прекурсору, внаслідок того, що: ZnO має оптичні моди у ІЧ області спектра, які поглинають світло при хвильовому числі (400-450)  $\text{cm}^{-1}$ ; молекулярні сполуки ацетатної групи поглинають світло у середній області спектра ІЧ випромінювання (вібрації С-О відбуваються при хвильовому числі 1420  $\text{cm}^{-1}$ , 1560  $\text{cm}^{-1}$ , вібрації С-Н, О-Н при 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 3450  $\text{cm}^{-1}$ , вібрації С=О при 1750  $\text{cm}^{-1}$  відповідно). Показано [116], що залишки хімічних сполук ацетатної групи звичайно починають зникати при  $T_s > 473 \text{ K}$ . У роботі [112] встановлено, що збільшення часу відпалу плівок від 30 хв до 60 хв при температурі  $T_a = 453 \text{ K}$  призводить до зменшення інтенсивності піку Zn-O, (при хвильовому числі 415  $\text{cm}^{-1}$ ), що пов'язано зі збільшенням кількості вакансій кисню.

Раманівська спектроскопія є додатковим до рентгеноструктурного аналізу методом дослідження фазового складу та якості плівкових матеріалів ZnO та CZTS. Особливо важливо використовувати даний метод для ідентифікації вторинних фаз у шарах CZTS, оскільки при використанні РСА методу відбувається відбивання рентгенівського випромінювання від площин різних матеріалів на подібних дифракційних кутах [118]. Це унеможливорює точну ідентифікацію фазового складу матеріалу.

Кристалічна ґратка гексагональної сингонії типу вюртцит оксиду цинку демонструє три акустичні моди (1 LA, 2 TA) та дев'ять оптичних фононних мод (3 LO, 6 TO) [119]. В  $\Gamma$ -точці зони Брілюена оптичні моди описуються рівнянням  $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . Моди  $B_1$  є «тихими», тобто такими, що не виявляються за допомогою ІЧ або раманівської спектроскопії.

При цьому моди  $E_2$  є раман-активними. Гексагональна структура елементарної ґратки в плівках ZnO підтверджується присутністю мод  $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$ ,  $E_2^{high}$  та  $A_1(LO)$  при раманівському зміщенні  $378\text{ см}^{-1}$ ,  $410\text{ см}^{-1}$ ,  $(437-438)\text{ см}^{-1}$ ,  $575\text{ см}^{-1}$  відповідно. Збільшення  $T_s$  приводить до збільшення інтенсивності та зменшенню напівширини піків присутніх на раманівських спектрах [119, 120], що є ознакою покращення кристалічної якості плівок. Важливим для дослідження залишкових мікронапружень на раманівських спектрах є положення піку  $E_2$ . Так, його зміщення у сторону менших частот по відношенню до значень характерних для масивного матеріалу ( $437\text{ см}^{-1}$ ) свідчить про присутність у плівках розтягувальних мікронапружень, а зміщення до більших частот – стискувальних мікронапружень [120].

Вимірювання раманівських спектрів від плівок CZTS, як правило, виконують застосовуючи лазери із різними довжинами хвиль (серед них УФ, 315 нм; зелений, 514 нм; червоний, 632 нм). Це дозволяє ідентифікувати вторинні фази в матеріалі із шириною ЗЗ близькою до енергії лазерного опромінення [61, 121]. Вивчення раманівських спектрів від плівок CZTS показало присутність головного піку при частотах  $(335-338)\text{ см}^{-1}$ , що відповідає моді  $A$  сполуки [61, 122]. Слід відзначити, що зміна елементного складу має наступні закономірності при дослідженні моди  $A$ : позиція піку моди незмінна у плівках, збагачених цинком; позиція піку моди зміщена до менших значень раманівського зміщення ( $330\text{ см}^{-1}$  [61]) у плівках збіднених міддю.

Типові раманівські спектри чотирикомпонентної сполуки звичайно містять наступні моди:  $A$  ( $273, 284, 340\text{ см}^{-1}$ ),  $B$  ( $TO LO$ ) ( $87, 99, 167, 238, 310, 356\text{ см}^{-1}$ ),  $E$  ( $TO LO$ ) ( $84, 106, 150, 250, 281, 352\text{ см}^{-1}$ ) [123-124]. Найбільш поширені вторинні фази у CZTS дають піки при наступних раманівських зміщеннях: SnS ( $160, 190, 220\text{ см}^{-1}$ ), SnS<sub>2</sub> ( $315\text{ см}^{-1}$ ), Cu<sub>2-x</sub>S ( $475\text{ см}^{-1}$ ), Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $304, 356\text{ см}^{-1}$ ) ZnS ( $964, 1042\text{ см}^{-1}$ ), CuSn ( $268, 298, 318, 356, 375\text{ см}^{-1}$ ), Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> ( $336, 351\text{ см}^{-1}$ ), Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> ( $318, 348, 295\text{ см}^{-1}$ ), ZnCuSn ( $266, 288, 298, 322, 352, 372\text{ см}^{-1}$ ) та ZnO ( $540\text{ см}^{-1}$ ) [61, 121, 125-126].

#### 1.2.4. Оптичні та термоелектричні властивості наночастинок CZTSe, отриманих колоїдним методом

Авторами [87] були синтезовані НЧ із середнім розміром 17 нм, відповідний матеріал мав ширину  $33 E_g = 1,52$  еВ. Отримане значення  $E_g$  більше відповідає сполуці CZTS, а в НЧ CZTSe спостерігається при нестехіометричному елементному складі або наявності вторинних фаз. Більш точні результати вимірювань для НЧ CZTSe ( $E_g = 1,02$  еВ) були проведені авторами [46]. Прояв квантово-розмірних ефектів у таких частинках спостерігали автори [127]. Так, були синтезовані НЧ CZTSe із розмірами (3-4) нм, які мали  $E_g = 1,7$  еВ, це значення зменшувалось до  $E_g = 1,0$  еВ при збільшенні їх розмірів до 17 нм.

У 2009 році авторами [128] було запропоновано використовувати чотирикомпонентні сполуки на основі міді як новий широкозонний матеріал для створення приладів термоелектрики. Було встановлено, що часткова заміна Cu елементами II групи періодичної системи (Zn, Cd, Hg) збільшує концентрацію дірок у матеріалі як основних носіїв заряду, що покращує його характеристики.

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

У роботі [129] авторами було досліджено вплив рівня легування НЧ CZTSe атомами міді на електричну провідність наноструктурованого матеріалу. Показано, що внаслідок заміни атомів  $Zn^{2+}$  атомами  $Cu^+$  відбувається збільшення концентрації дірок у матеріалі внаслідок утворення додаткових основних носіїв заряду. Зміна концентрації Cu ( $x = 0,0-0,1$ ) приводила до збільшення  $\kappa$  від  $0,42 \cdot 10^4$  См/м до  $0,79 \cdot 10^4$  См/м при 723 К.

### 1.3. Приладові структури для фото- та термоелектричного перетворення на основі сполук ZnO, CZTS та CZTSe

#### 1.3.1. Особливості функціонування фотоперетворювачів та термогенераторів на основі оксиду цинку та кестеритів

Плівки ZnO широко використовуються при виробництві ФЕП, зокрема тонкоплівкових [130, 131]. Відомо, що основна функція струмопровідного та віконного шарів SE це пропускання якомога більшої кількості фотонів сонячного випромінювання до поглинального шару та утворення з ним ГП. Плівки ZnO, які використовуються з цією метою, повинні мати високі значення коефіцієнту пропускання та провідності, бути однофазними, мати низький рівень мікронапружень, мікродеформацій і малу густину дислокацій, що може бути досягнуто за рахунок оптимізації параметрів нанесення тонких шарів. Збільшення коефіцієнту пропускання шарів оксиду цинку можливе, наприклад, шляхом отримання нанокристалічних плівок, оскільки при цьому відбувається збільшення ширини ЗЗ матеріалу [130, 131]. Аналіз літературних джерел показав [132-134], що найбільший вплив на структурні, субструктурні, оптичні властивості, елементний склад плівок ZnO чинить температура підкладки.

Найбільше значення ефективності SE на основі поглинального шару CZTS складає  $\eta = 12,6\%$  [7]. Однак це значення є суттєво нижчим ефективності тонкоплівкових ФЕП з такими поглиначами як CdTe (22,1 %, [135]) або CIGS (22,6 %, [135]) та теоретичних значень ККД (32-34 %, [3, 6]). Це пояснюється тим, що плівки CZTS мають не оптимальні структурні характеристики та стехіометрію, а також містять вторинні фази з різною шириною ЗЗ. Це призводить до високого послідовного та малого шунтуючого опору, високої швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду та малого часу життя неосновних носіїв заряду, що суттєво погіршує характеристики створених приладів [136]. Покращують структурні

характеристики та знижують вміст вторинних фаз у плівках CZTS, як правило, післяростовими відпалами при високих температурах в атмосфері різних газів (включаючи пару сірки) [136]. Показано, що ефективність SE залежить від елементного складу плівок, так найвищі значення ефективності перетворення сонячної енергії були отримані у приладах з поглиначами CZTS, які були збагачені цинком ( $C_{Zn}/C_{Sn} = 1,1-1,2$ ) та збідненні міддю ( $C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)} = 0,8-0,9$ ) [136, 137]. Одним із важливих параметрів функціональних шарів CZTS є їх товщина ( $d$ ), яка, зазвичай, контролюється об'ємом розпиленого початкового прекурсору [60]. Показано, що SE з високою ефективністю, як правило, містять поглинальні шари CZTS з товщиною (1-3) мкм [7, 138].

Чотирикомпонентні сполуки на основі міді розглядаються як дешеві та нетоксичні матеріали альтернативні відомим для багатьох областей застосування: фотоперетворення, фотокаталізу, тощо [46]. Крім того, сполука CZTSe розглядається як перспективний термоелектричний матеріал  $p$ -типу завдяки оптимальній електронній зонній структурі та низькій термічній провідності [128, 139, 140]. Функціональні властивості CZTSe для застосування у термоелектриці залежать від точного контролю елементного складу. Слід зазначити, що концентрація носіїв заряду в матеріалі є одним із головних параметрів, які впливають на ефективність термоелектричного перетворення енергії [141].

### **1.3.2. Основні процеси, що відбуваються у приладах при поглинанні сонячного та теплового випромінювання**

При взаємодії фотонів сонячного випромінювання із тонкоплівковими ФЕП, електрична еквівалентна схема якого приведена на рис. 1.2 а, відбувається їх часткове відбивання від поверхні та міжшарових границь приладу, поглинання у напівпровідникових шарах, і проходження через конструкцію приладу (рис. 1.1 а). Конструктивно, у тонкоплівковому SE

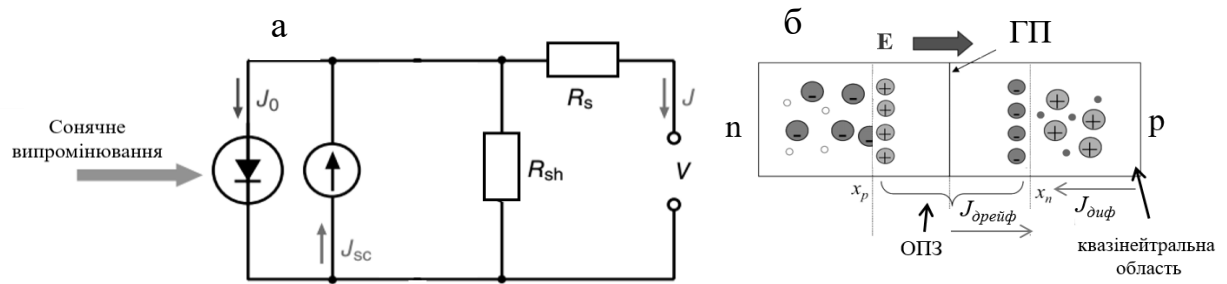


Рис. 1.2. Електрична еквівалентна схема ФЕП (а) та схематичне представлення  $p$ - $n$  переходу ФЕП (б) [3]

створюється контакт напівпровідникових матеріалів з  $p$  та  $n$  провідністю, в результаті чого на ГП виникає контактна різниця потенціалів (рис. 1.2 б) [1, 3, 142]. При поглинанні світла в області  $p$ - $n$  переходу, за умови, що енергія фотону більша за ширину ЗЗ матеріалу, відбувається генерація електронно-діркових пар. При цьому утворене в області просторового заряду (ОПЗ) приладу електричне поле розділяє згенеровані пари. В той самий час, в СЕ відбуваються процеси рекомбінації цих носії заряду. Відповідні процеси мають місце як на міжфазних границях, так і в ОПЗ та квазінейтральній області приладу. Таким чином, поглинання світла напівпровідниковою структурою з  $p$ - $n$  переходом приводить до виникнення фотоелектрорушійної сили, а при наявності зовнішнього навантаження, струму в утвореному електричному колі [142-145].

ТЕП представляє собою матрицю термоелектричних пар, які з'єднані електрично послідовно та термічно паралельно. Генерація енергії відбувається у випадку, коли одна сторона ТЕП нагрівається (охолоджується) зовнішнім джерелом, яке створює температурний градієнт вздовж термоелектричних пар (ефект Зеєбека) (рис. 1.3). Це приводить до дифузії основних носіїв заряду до холодної (гарячої) сторони ТЕП. Внаслідок цього утворюється різниця потенціалів (напруга) та потік струму через зовнішнє навантаження. В іншому випадку, через ТЕП пропускають електричний струм, який зміщує носії заряду до однієї із сторін приладу. Накопичення носіїв заряду приводить до їх вивільнення у формі тепла (ефект Пельтьє).



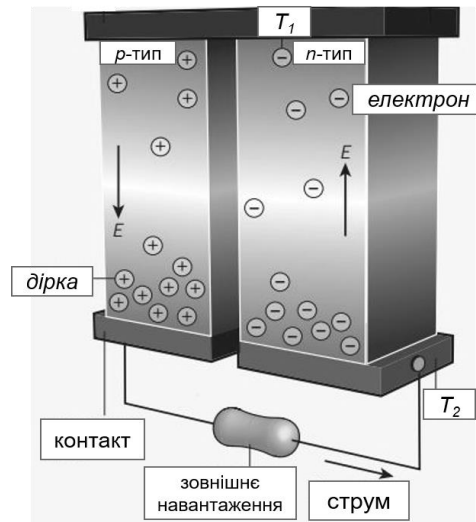


Рис. 1.3. Схематичне представлення принципу дії ТЕП на основі ефекту Зеєбека ( $T_1 > T_2$ )

Ефективність ТЕП залежить від температурного градієнту та такого внутрішнього параметру як добротність матеріалу. Величина добротності залежить від коефіцієнту Зеєбека, електричної та термічної провідності термоелектричного матеріалу. Основною проблемою збільшення термоелектричної ефективності матеріалів є складність оптимізації їх взаємозалежних внутрішніх властивостей. Так, тепловий транспорт виконується носіями заряду та фононами кристалічної ґратки матеріалу. Електронна теплопровідність визначається законом Відемана-Франца, в той час як теплопровідність кристалічної ґратки залежить від здатності фононів поширюватись через матеріал. Розділення цих двох видів теплопровідності в матеріалі є ефективним шляхом збільшення його термоелектричної добротності. Зменшення теплопровідності кристалічної ґратки матеріалів можливе за рахунок їх наноструктурування. При цьому, утворюються границі нанозерен, які є ефективним центрами розсіювання фононів. Крім того, як було теоретично передбачено авторами [8], зменшення розмірів зерен при якому спостерігається дискретизація електронних станів приводить до збільшення коефіцієнту Зеєбека без зменшення електричної провідності шляхом збільшення густини електронних станів біля рівня Фермі [146-147].

### 1.3.3. Синергетичні приладові структури з одночасним використанням фото- та термоелектричного перетворення

В процесі функціонування ФЕП внаслідок їх нагріву відбувається виділення теплової енергії, яка може бути перетворена в електричну з використанням ТЕП. Дана концепція синергетичного використання ФЕП та ТЕП останнім часом набула широкого поширення (рис. 1.4) [148-153]. На даний час вивчені приладові моделі концентратор сонячного випромінювання-СЕ-ТЕП [148], СЕ-тепловий колектор-ТЕП [151], СЕ-ТЕП [152]. З фізичної точки зору збільшення ефективності синергетичних приладових структур досягається за рахунок використання більш широкого діапазону сонячного випромінювання в порівнянні із СЕ. Так, наприклад для матеріалу Si, сонячний спектр розбивається на два сегменти: при  $E_{hv} > 1,2$  еВ світло поглинається в СЕ, а при  $E_{hv} < 1,2$  еВ – в ТЕП [148]. Також, для збільшення ширини області поглинання світла на ТЕП наносять додатковий поглинальний шар [153].

На даний час досліджені синергетичні приладові структури із СЕ на основі полікристалічного та аморфного кремнію [148, 151], сенсibiliзованих поглиначів [149, 153]. Показано, що використання сучасних термоелектричних матеріалів може привести до покращення ефективності перетворення сонячного випромінювання до 20 % [150]. В систему СЕ та ТЕП часто вводять тепловий колектор, що виконує функцію накопичувача теплової енергії. Це робиться для того, щоб використовувати матеріали ТЕП, які мають більшу ефективність перетворення при (423-473) К [151].

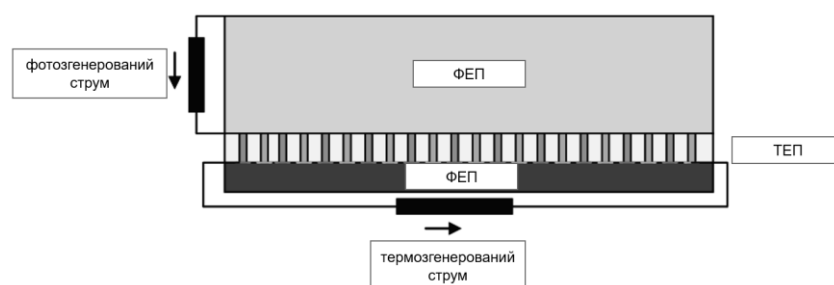


Рис. 1.4. Схематичне представлення приладу ФЕП-ТЕП [150]

Авторами роботи [151] показано, що використання синергетичного приладу дає можливість виробити потужність 393 мВт, що у два рази більше за значення потужності виробленої тільки СЕ. ТЕП, що базуються на традиційному термоелектричному напівпровідниковому матеріалі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для температурного діапазону (323-473) К досягають ефективності 4 % при  $\Delta T_m = 155$  К при виробленій потужності 3 Вт [152].

Літературний огляд показав відсутність робіт з дослідження синергетичних систем, в якій як активний матеріал ТЕП використовується наноструктурований матеріал CZTSe, близький за складом до матеріалу поглинального шару CZTS у ФЕП.

#### **1.4. Моделювання фізичних процесів у сонячних перетворювачах з шарами ZnO, CZTS**

##### **1.4.1. Процеси внутрішніх втрат у фотоперетворювачах та механізми їх зменшення**

Різниця між теоретичними передбаченнями та експериментальними значеннями ефективності СЕ пояснюється оптичними, електричними та рекомбінаційні втратами при перетворенні сонячної енергії в електричну.

Основні необоротні втрати енергії у ФЕП пов'язані з [154-158]:

- відбиванням сонячного випромінювання від поверхні та гетерограниць перетворювача;
- проходженням частини випромінювання без поглинання у ФЕП;
- поглинанням частини світлового випромінювання в допоміжних шарах СЕ;
- розсіюванням на теплових коливаннях ґратки надлишкової енергії фотонів;
- рекомбінацією пар електрон-дірка, що утворилися під дією світла, на поверхні і в об'ємі ФЕП;

- внутрішнім опором перетворювача та іншими фізичними явищами.

Збільшення ефективності СЕ можливо лише шляхом мінімізації вказаних втрат в результаті оптимізації їх конструкції.

Зменшення відбивання сонячного випромінювання від поверхні та гетерограниць матеріалів проводять шляхом текстурування поверхні шарів СЕ, їх наноструктуруванням [159], також наносять тонке антивідбивне покриття, наприклад, з фториду магнію  $MgF_2$  [160, 161]. Як було показано авторами [161], антивідбивне покриття зменшує оптичні втрати на (1,9-9,3) % для ФЕП на основі CIGS ( $E_g = 1,16$  eV). Крім того, для зменшення втрат від світла, що проходить без поглинання в СЕ, на його тильну сторону наносять контакт з відбивним покриттям (наприклад, Ag, W, Mo, Cr, інші) [162].

Зменшення поглинання у допоміжних шарах ФЕП досягається за рахунок використання широкозонних матеріалів (наприклад, ZnO, ZnS, ZnSe), що приводить до збільшення кількості фотонів УФ та ближнього видимого діапазону світла, які досягають поглинального шару [144].

Втрати при поглинанні світла у СЕ також можуть бути обумовлені низькими значеннями поглинальної здатності матеріалів, що використовуються, її збільшення досягається за рахунок вибору оптимальної товщини поглинача. Так, наприклад, при зменшенні товщини шару CIGS від 2 мкм до 1 мкм втрати внаслідок низької поглинальної здатності світла у ФЕП збільшуються від 0,2 % до 1,7 % [163].

Рекомбінаційні втрати в СЕ зменшують шляхом:

- оптимізації товщини функціональних шарів для досягнення оптимального балансу між поглинальною здатністю матеріалу та ефективною товщиною генерації пар електрон-дірка, яка визначається шириною ОПЗ та дифузійною довжиною пробігу неосновних носіїв заряду;

- вибору матеріалів гетеропари, що утворюють ГП з мінімальною невідповідністю параметрів кристалічної ґратки, коефіцієнтів теплового розширення та мінімальними енергетичними розривами на гетерограниці;

- оптимальною шириною ОПЗ.

#### 1.4.2. Оптичні та рекомбінаційні втрати у фотоперетворювачах на основі сполуки CZTS

На даний час досліджено оптичні та рекомбінаційні втрати в СЕ на основі ГП  $n$ -CdS/ $p$ -Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [163, 164],  $n$ -CdS/ $p$ -CdTe [14-16, 157, 165-168, 169],  $n$ -ZnS/ $p$ -CdTe [14-16] та шарів перовскітів [170]. Однак, за виключенням [170], практично відсутні роботи присвячені дослідженню таких втрат в СЕ на основі шарів CZTS. Авторами роботи [170] було проведено порівняння ефективності ФЕП наступних конструкцій: скло/FTO/CdS/CZTS, скло/FTO/TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CZTS та скло/FTO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CZTS. Встановлено, що теоретичне ККД в 16 % може бути досягнуто при використанні TiO<sub>2</sub> як струмопровідного шару та In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> як віконного. Подальше визначення впливу на ефективність приладів рекомбінаційних втрат не проводилося. На даний час також не досліджувалась можливість застосування у конструкціях СЕ таких перспективних струмопровідних шарів як ZnO та віконних – ZnSe та ZnS, які до того ж не містять кадмію та індію.

В роботі [170] показано, що використання TiO<sub>2</sub> як буферного шару на відміну від CdS та In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приводить до мінімальних оптичних втрат, які спричинені відбиванням, поглинанням або непродуктивним проходженням світла через конструкцію СЕ на основі CZTS. Це було досягнуто за рахунок більшої ніж у інших матеріалів ширини ЗЗ оксиду титану. Серед досліджених структур найбільші оптичні втрати були виявлені у СЕ із буфером із сульфіді кадмію. Збільшення товщини струмознімального шару FTO призводило до зменшення коефіцієнту пропускання досліджених структур. Також, авторами було вивчено вплив оптичних втрат на значення  $J_{sc}$ ,  $\eta$  у ФЕП, при цьому найкращі результати були отримані при використанні як буфера TiO<sub>2</sub>.

Рекомбінаційні втрати в СЕ на основі CZTS мають місце на гетерограниці, фронтальній та тильній поверхні ГП, в ОПЗ, та квазінейтральних областях ГП (рис. 1.2 б). Такі втрати можуть бути зменшені

шляхом отримання поглиначів високої якості з малою кількістю вторинних фаз (особливо важливо уникати вторинних утворень з шириною ЗЗ меншою за  $E_g^{CZTS}$  ( $E_g^{Cu_2SnS_3} = 1,0$  еВ,  $E_g^{SnS} = 1,0$  еВ,  $E_g^{Cu_2S} = 1,2$  еВ.  $E_g^{CZTS \text{ станіт}} = 1,4$  еВ [171, 172]), що досягається, наприклад, за рахунок контролю елементного складу шарів CZTS; для цього одержують плівки збіднені міддю та збагачені цинком. Важливим є вибір матеріалу гетеропари для створення ГП з CZTS.

Технологія створення СЕ на основі CZTS передбачає використання конструкцій ФЕП аналогічних приладам з шарами CIGS. В таких структурах, традиційно як віконний шар застосовують CdS. Але, дослідження енергетичної зонної структури ГП CdS/CZTS показує, що на границі розділу присутні значні енергетичні розриви зон провідності ( $\Delta E_c = (0,30-0,34)$  еВ) та валентної ( $\Delta E_v = (1,20-1,24)$  еВ). Це призводить до суттєвої рекомбінації носіїв заряду на гетерограниці та є однією із причин низьких значень  $U_{oc}$  ФЕП [154]. Зменшення ширини енергетичних розривів зон можливе за рахунок утворення буферних шарів між CdS та CZTS [173]. На границі ГП при підвищених температурах відбувається взаємна дифузія атомів Cd, Zn, S, що приводить до утворення буферу з  $Cd_xZn_{1-x}S$ , та, як наслідок, зменшення  $\Delta E_c$  та  $\Delta E_v$  та невідповідності параметрів кристалічних ґраток матеріалів. Крім того, для отримання малих значень  $\Delta E_c$  та  $\Delta E_v$  у ФЕП використовують віконні шари на основі таких матеріалів як  $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ ,  $In_2S_3$ , ZnO, ZnS, ZnSe [156, 174, 175].

Відомо, що у плівках CZTS дифузійна довжина неосновних носіїв заряду складає декілька сотен нанометрів, в той час як ефективна товщина поглинання світла (1,0-1,5) мкм [176]. В результаті в матеріалі суттєвими є рекомбінаційні втрати енергії. Контроль рекомбінаційних втрат в СЕ може здійснюватися за рахунок узгодження ширини ОПЗ в матеріалі та товщини поглинача [155, 169].

## Висновки до розділу 1

1. Проведений літературний огляд показав, що плівки ZnO, CZTS та НЧ CZTSe знайшли широке застосування у приладах мікро- та наноелектроніки, оптоелектроніки, сенсорики, геліоенергетики, зокрема, ZnO та CZTS як функціональні шари ФЕП, а CZTSe як активні елементи ТЕП.

2. Серед методів нанесення плівок ZnO, CZTS особливу увагу привертає пульсуючий спрей-піроліз, для синтезу НЧ CZTSe перспективним є колоїдний синтез. Показано, що найбільший вплив на структурні, субструктурні, оптичні властивостей та елементний склад плівок ZnO чинить температура підкладки ( $T_s$ ), а шарів CZTS – об'єм розпиленого розчину ( $V_s$ ). Термоелектричні властивості сполуки CZTSe суттєво залежать від елементного складу матеріалу.

3. Для ефективного використання плівок ZnO як струмознімальних або буферних шарів ФЕП, вони повинні мати високі значення коефіцієнту пропускання, бути однофазними. Використання CZTS як поглинача ФЕП передбачає створення однофазних плівок необхідної товщини із контрольованим елементним складом та оптичними характеристиками. Шари ZnO, CZTS повинні характеризуватись низьким рівнем  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\rho$ . Функціональні властивості наноструктурованого матеріалу CZTSe для застосування у ТЕП залежать від точного контролю його елементного складу.

4. В процесі функціонування ФЕП внаслідок його нагріву відбувається виділення теплової енергії, яка може бути перетворена в електричну шляхом використання ТЕП. Перспективним є застосування для створення СЕ та ТЕП однакових напівпровідникових матеріалів, отриманих дешевими методами.

5. Збільшення ефективності СЕ можливо лише шляхом мінімізації оптичних та рекомбінаційних втрат енергії в результаті оптимізації їх конструкції та покращення властивостей шарів. На даний час визначення впливу таких втрат на ефективність ФЕП на основі сполуки CZTS із віконними (ZnSe, ZnS) та струмознімальним (ZnO) шарами не проводилось.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проведений аналіз літературних джерел дозволив сформулювати наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Провести моделювання з використанням апробованих моделей, що враховують фізичні процеси у СЕ на основі ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -(CZTS, CdTe) із струмознімальними шарами  $n$ -ІТО(ZnO) з метою визначення їх основних фотоелектричних характеристик (квантового виходу  $Q$ , напруги холостого ходу  $U_{oc}$ , густини струму короткого замикання  $J_{sc}$ , фактору заповнення ВАХ  $FF$ , ефективності  $\eta$ ) в залежності від конструктивних особливостей приладу.

2. З урахуванням оптичних і рекомбінаційних втрат енергії при перетворенні сонячної енергії в електричну встановити оптимальні конструкції та товщину робочих шарів ФЕП з максимальною ефективністю для їх практичного створення.

3. Виявити вплив фізико- та хіміко-технологічних умов отримання на структурні, оптичні та термоелектричні властивості плівок ZnO, CZTS та наноструктурованого матеріалу на основі НЧ CZTSe. Для цього потрібно було:

- розробити методику отримання плівок ZnO та CZTS з відтворюваними характеристиками методом пульсуючого спреї-піролізу;
- дослідити структурні і субструктурні особливості та елементний склад плівок в залежності від режимів нанесення;
- дослідити оптичні властивості плівок, а саме: спектри пропускання, поглинання та ширину ЗЗ матеріалів, проаналізувати ІЧ Фур'є спектри та спектри раманівського розсіювання;
- встановити кореляцію між оптичними та структурними, субструктурними особливостями, елементним складом плівок;
- створити методику синтезу НЧ колоїдним методом та отримати



- наноструктурований матеріал на основі НЧ CZTSe для використання у ТЕП;
- дослідити структурні, оптичні властивості та елементний склад НЧ CZTSe в залежності від умов синтезу;
  - дослідити термоелектричні властивості наноструктурованого матеріалу в залежності від елементного складу;
  - визначити оптимальні умови нанесення плівок ZnO, CZTS та утворення наноструктурованого матеріалу CZTSe з характеристиками, що необхідні для їх використання як базових шарів ФЕП та елементів ТЕП.

Для проведення описаних досліджень були застосовані експериментальні та теоретичні методики, які розглянуті у даному розділі.

## **2.1. Методика моделювання оптичних та рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі ГП $n$ -CdS(ZnS, ZnSe)/ $p$ -(CdTe, CZTS) [10, 14-16, 30, 31]**

Обов'язковим шаром будь якого СЕ на основі ГП є поглинальний шар з матеріалу, що має оптимальну для перетворення сонячної енергії ширину ЗЗ. В роботі як поглинальний шар ФЕП використані плівки CZTS. Відповідний матеріал відповідає всім вимогам, що висувуються до шарів, потрібних для створення СЕ третього покоління [3, 177].

Однією з найважливіших характеристик енергії поглинача, необхідних для розрахунку оптичних і рекомбінаційних втрат та основних параметрів ФЕП з їх урахуванням, є його поглинальна здатність ( $A$ ). Згідно з [178] можна говорити про поглинальну здатність потужності випромінювання ( $A_\phi$ ) та поглинальну здатність потоку фотонів ( $A_{hv}$ ). Тому нами проведено розрахунок цих величин для сполуки CZTS [3].

При нормальному падінні світла СЕ поглинальна здатність потужності сонячного випромінювання матеріалу визначається законом Бугера-Ламберта [178]:

$$A_{\Phi}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \left[ 1 - e^{\frac{-(\alpha_i + \alpha_{i-1})d}{2}} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \Delta\lambda_i}, \quad (2.1)$$

де  $\Phi_i$  – спектральна густина потужності випромінювання при довжині хвилі  $\lambda_i$  в умовах освітлення AM 1.5G;

$\Delta\lambda_i$  – інтервал між сусідніми довжинами хвиль в таблиці ISO 9845-1:1992;

$\alpha_i$  – коефіцієнт поглинання світла при довжині хвилі  $\lambda_i$ ;

$d$  – товщина шару.

Дослідження поглинальної здатності CZTS було проведено в діапазоні довжин хвиль від 300 нм (випромінювання Сонця меншої довжини до поверхні Землі практично не надходить) до 1250 нм (значення, яке відповідає найменшій ширині ЗЗ ( $E_g \approx 1$  eV) сполуки наведене у довіднику; добре відомо, що матеріал інтенсивно поглинає тільки фотони з енергією більшою за  $E_g$ ). Оскільки в довідниках значення  $\Phi_i$  та  $\alpha$  представлені для різних довжин хвиль, а формула (2.1) передбачає використання цих значень при однакових  $\lambda$ , тому було проведено екстраполювання значень  $\Phi_i$  та  $\alpha$  з використанням програмного забезпечення OriginPro: Data Analysis and Graphing Software.

Відомо, що кількість згенерованих електронно-діркових пар в поглиначі не пропорційна потужності сонячного випромінювання оскільки формування пар електрон-дірка відбувається незалежно від енергії поглинутого фотона, однак при малих товщинах  $d$  відбувається поглинання в основному фотонів з низькою енергією, в той час як зі збільшенням  $d$  збільшується поглинання фотонів з високою енергією [178]. Тому, важливо визначати поглинальну здатність потоку фотонів ( $A_{hv}$ ) сонячного випромінювання в CZTS. Це можна зробити з використанням наступного співвідношення:

$$A_{hv}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2hv_i} \left[ 1 - e^{\left( \frac{-\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} d \right)} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2hv_i} \Delta\lambda_i}, \quad (2.2)$$

де  $hv_i$  – енергія фотону.

Звичайно для перетворення сонячної енергії використовуються тонкоплівкові СЕ з конструкцією «substrate» та «superstrate» [3, 144]. Більш ефективними вважаються перетворювачі з конструкцією останнього типу, тому саме вона була використана нами при моделюванні фізичних процесів перетворення сонячної енергії в електричну.

Тонкоплівкові ФЕП на основі ГП типу «superstrate» мають багат шарову структуру та містять підкладку (скло), фронтальний струмознімальний (ITO, ZnO), віконний (CdS, ZnSe, ZnS), поглинальний (CdTe, CZTS) шар та тильний металевий контакт. Конструкція типового СЕ скло/(ITO, ZnO)/(CdS, ZnSe, ZnS)/(CdTe, CZTS)/(тильний металевий контакт) представлена на рис. 2.1.

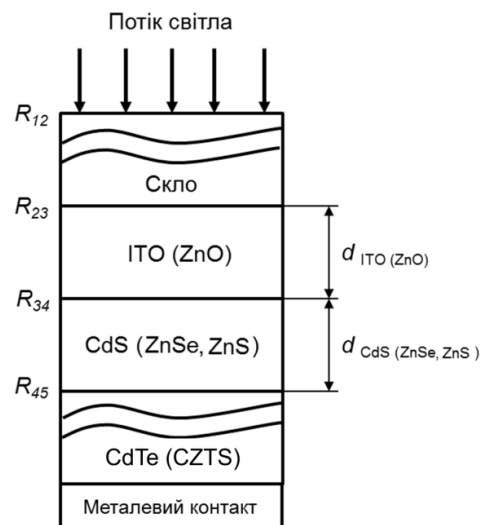


Рис. 2.1. Схематична структура СЕ на основі ГП  $n$ -CdS(ZnS, ZnSe)/ $p$ -CdTe(CZTS) ( $R_{ij}$  – коефіцієнти відбивання світла від границь шарів,  $d_i$  – товщина віконного та струмознімального шару)

Методика розрахунків оптичних та рекомбінаційних втрат енергії була відпрацьована та протестована нами на СЕ з традиційним поглинальним шаром CdTe, а після цього адаптована для нового матеріалу цих шарів яким є CZTS. У подальшому це дозволило порівняти характеристики приладів з різними поглинальними шарами.

Потік сонячного світла, перед тим, як потрапити до поглинального матеріалу (CdTe, CZTS), де під дією світла відбувається фотогенерація електронно-діркових пар проходить через ряд допоміжних шарів СЕ: скло, (ITO, ZnO) та (CdS, ZnSe, ZnS). При цьому відбуваються оптичні втрати енергії внаслідок відбиття світла від границь: повітря-скло, скло-(ITO, ZnO), (ITO, ZnO)-(CdS, ZnSe, ZnS) та (CdS, ZnSe, ZnS)-(CdTe, CZTS) та поглинання світлового потоку у допоміжних шарах скла, (ITO, ZnO) та (CdS, ZnSe, ZnS).

Моделювання процесів відбиття світла від багатошарової структури якою є ФЕП проводилося нами у діапазоні товщини віконного шару (CdS, ZnSe, ZnS)  $d = (25-100)$  нм та товщині фронтального струмознімального шару (ITO, ZnO)  $d = (100-200)$  нм. Ці значення є типовими для реальних СЕ на основі вказаних матеріалів [3, 144].

Показник відбиття від границь контактуючих матеріалів визначався нами за формулою Френеля [179]:

$$R = \left( \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2, \quad (2.3)$$

де  $n_i, n_j$  – показники заломлення двох контактуючих матеріалів.

У випадку використання електропровідних матеріалів у конструкції СЕ коефіцієнт відбиття розраховується за допомогою більш складного співвідношення [179]:

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|}{|n_i^* + n_j^*|} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}, \quad (2.4)$$

де  $n_i^*$ ,  $n_j^*$  – комплексні показники заломлення;

$k_i$ ,  $k_j$  – коефіцієнти ослаблення (екстинкції) матеріалів.

Для визначення показника заломлення скла використовувалась формула Зелмеєра [179]:

$$n^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (2.5)$$

де сталі дорівнюють:  $a_1 = 0,6962$ ,  $a_2 = 0,4079$ ,  $a_3 = 0,8974$ ,  $\lambda_1 = 68$  нм,  $\lambda_2 = 116$  нм,  $\lambda_3 = 9896$  нм.

Для побудови спектральних залежностей  $n$  та  $k$  були використані довідникові значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення ІТО, ZnO, CdS, ZnSe, ZnS, CdTe, CZTS [180-183]. При моделюванні для повітря було прийнято, що  $n_1 = 1$ ,  $k_1 = 0$ .

Коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари скла, (ІТО, ZnO), (CdS, ZnSe, ZnS) у випадку нехтування процесами поглинання в них визначається за формулою  $T = 1 - R$ . Таким чином, коефіцієнт пропускання багат шарової структури СЕ може бути знайдений за формулою [166]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (2.6)$$

де  $R_{12}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{34}$ ,  $R_{45}$  – коефіцієнти відбиття світла на границях: повітря-скло, скло-(ІТО, ZnO), (ІТО, ZnO)-(CdS, ZnSe, ZnS), (CdS, ZnSe, ZnS)-(CdTe, CZTS).

Слід відзначити, що наведене співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах скла, (ІТО, ZnO), (CdS, ZnSe, ZnS), що цілком прийнято при малих коефіцієнтах відбиття на межах поділу матеріалів. Малі коефіцієнти відбиття дозволяють також ігнорувати інтерференційні ефекти.

Нажаль, визначити СЕ з оптимальною структурою використовуючи формулу (2.6) складно, тому для розв'язання даної задачі розраховувався коефіцієнт оптичних втрат ( $\Delta$ ) за формулою:

$$\Delta = \frac{T_{\max}(\lambda) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)}, \quad (2.7)$$

Оскільки  $T_{\max} = 1$ , то вираз (2.7) може бути спрощений до виду:

$$\Delta = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda), \quad (2.8)$$

У загальному випадку крім відбиття потрібно враховувати втрати світла на поглинання у допоміжних шарах ФЕП ІТО, ZnO, CdS, ZnS, ZnSe. Коефіцієнт пропускання багатошарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах СЕ може бути розрахований з використанням виразу [166]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-\alpha_1 d_1})(e^{-\alpha_2 d_2}), \quad (2.9)$$

де  $\alpha_1, \alpha_2$  – коефіцієнти поглинання матеріалів провідного та віконного шарів;  
 $d_1, d_2$  – товщини провідного та віконного шарів.

Коефіцієнт поглинання сонячного випромінювання  $\alpha(\lambda)$  з урахуванням показника ослаблення як функції довжини хвилі  $k(\lambda)$  може бути розрахований за наступним співвідношенням:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k. \quad (2.10)$$

Важливою характеристикою, яка визначає ефективність ФЕП є його внутрішній квантовий вихід ( $Q_{int}$ ). Він дорівнює відношенню кількості

згенерованих світлом електронно-діркових пар до загальної кількості фотонів, які досягли поглинального шару та створюють дрейфову ( $J_{drift}$ ) та дифузійну ( $J_{dif}$ ) складові фотоструму ( $J_{ph}$ ) в СЕ і як наслідок струм короткого замикання ( $J_{sc}$ ). Внутрішній квантовий вихід ( $Q_{int}$ ) СЕ залежить від рекомбінаційних втрат, які мають місце на межі ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -(CdTe, CZTS), в об'ємі і на тильній стороні поглинального CdTe(CZTS) та в об'ємі віконних (CdS, ZnSe, ZnS) шарів. Оскільки в СЕ відбуваються втрати світла і при відбиванні та поглинанні в допоміжних шарах приладу, то важливим також є визначення зовнішнього квантового виходу ( $Q_{ext}$ ) [183, 184].

Одним із параметрів необхідних для аналізу рекомбінаційних втрат в СЕ є ширина ОПЗ ( $w$ ), іншими словами, область збіднення, що виникає на контакті гетеропари де діє електричне поле, яке розділяє згенеровані світлом електронно-діркові пари. Ця ширина головним чином залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів ( $N_a - N_d$ ) (тобто, різниці між концентрацією акцепторів та донорів), що знаходяться у напівпровіднику, та висоти контактного бар'єру на гетерограниці. Однак, остання величина для переходів  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS, нажаль, не відома. Проблема була вирішена шляхом побудови зонних діаграм ГП. Основні сталі, які використовувалися для побудови діаграм, наведені у таблиці 2.1.

При побудові зонних діаграм вважалось, що на межі поділу матеріалів присутня мала кількість приповерхневих станів, при цьому механізм струмоперенесення через перехід описується моделлю Андерсона.

Тоді, розриви зон провідності  $\Delta E_c$  та валентної  $\Delta E_v$  матеріалів ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS можна визначити використавши наступні вирази:

$$\Delta E_c = \left| \chi_{CdS, ZnSe, ZnS} - \chi_{CZTS} \right|, \quad \Delta E_v = \left| E_{g, CdS, ZnSe, ZnS} - E_{g, CZTS} - \Delta E_c \right|. \quad (2.11)$$

Відомо, що сумарний контактний потенціал на гетерограниці дорівнює різниці робіт виходу матеріалів:

$$V_D = |V_{CZTS} + V_{CdS,ZnSe,ZnS}| = |W_{CZTS} - W_{CdS,ZnSe,ZnS}| \quad (2.12)$$

де  $W_i$  – робота виходу електронів із напівпровідникових матеріалів.

Відношення потенціалів  $V_{CZTS}$  та  $V_{CdS,ZnSe,ZnS}$  задається наступним виразом:

$$\frac{V_{CdS,ZnSe,ZnS}}{V_{CZTS}} = \frac{(N_a - N_d)_{ногл} \cdot \epsilon_{CZTS}}{(N_d - N_a)_{вікно} \cdot \epsilon_{CdS,ZnSe,ZnS}} \quad (2.13)$$

де  $(N_a - N_d)_{ногл}$ ,  $(N_d - N_a)_{вікно}$  – концентрації некомпенсованих акцепторів та донорів у відповідних матеріалах.

Вважалося, що положення рівня Фермі у контактуючих матеріалах співпадає з енергією залягання їх основних власних точкових дефектів [185-188]. Розраховані значення  $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$ ,  $V_D$ ,  $V_{CZTS}$ ,  $V_{CdS,ZnSe,ZnS}$  наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1

**Фізичні параметри матеріалів, які використовувалися для побудови зонних енергетичних діаграм та розрахунку висоти контактного бар'єру на ГП [3, 181, 185-188, 190-191]**

| Параметр                               | <i>n</i> -CdS    | <i>n</i> -ZnSe   | <i>n</i> -ZnS    | <i>p</i> -CZTS   |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ширина зони $E_g$ , еВ                 | 2,42             | 2,67             | 3,68             | 1,13             |
| Спорідненість з електроном $\chi$ , еВ | 4,50             | 4,09             | 3,90             | 4,30             |
| Положення рівня Фермі $E_F$ , еВ       | 0,04             | 0,10             | 0,22             | 0,04             |
| Робота виходу електрона $W$ , еВ       | 4,54             | 4,19             | 4,12             | 5,26             |
| Діелектрична стала $\epsilon_d$        | 10,20            | 8,60             | 8,30             | 11,20            |
| $(N_a - N_d)$ , см <sup>-3</sup>       | -                | -                | -                | 10 <sup>18</sup> |
| $(N_d - N_a)$ , см <sup>-3</sup>       | 10 <sup>17</sup> | 10 <sup>16</sup> | 10 <sup>16</sup> | -                |



Розрахункові характеристики ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS

| Параметр          | $n$ -CdS/ $p$ -CZTS | $n$ -ZnSe/ $p$ -CZTS | $n$ -ZnS/ $p$ -CZTS |
|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| $\Delta E_c$ , eB | 0,20                | -0,21                | -0,40               |
| $\Delta E_v$ , eB | 1,22                | 1,46                 | 2,28                |
| $V_D$ , eB        | 0,72                | 1,07                 | 1,14                |
| $V_{CZTS}$ , eB   | 0,01                | 0,08                 | 0,34                |
| $V_{CdS}$ , eB    | 0,71                | -                    | -                   |
| $V_{ZnS}$ , eB    | -                   | -                    | 0,80                |
| $V_{ZnSe}$ , eB   | -                   | 0,99                 | -                   |

На відміну від ГП  $n$ -CdS/ $p$ -CdTe, в якому процеси струмоперенесення є аналогічними тим, що відбуваються в діодах Шотткі [1], для гетеросистем  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS дане твердження не прийнятне. Це пов'язано з тим, що рівень легування шару CZTS ( $N_a = 10^{17}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [189]) може бути значно вищим ніж шару CdTe ( $N_a = 10^{14}$ - $10^{17}$  см<sup>-3</sup> [184]) та навіть матеріалу віконних шарів ( $N_d = 10^{16}$ - $10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Це означає, що ОПЗ знаходиться як у віконному ( $w_n$ ) так і в поглинальному ( $w_p$ ) шарах СЕ, а її ширина визначається співвідношеннями [192]:

$$\begin{aligned}
 w_n &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_n\varepsilon_p\varepsilon_0(N_a - N_d)_{\text{ногл}}(V_D - qU)}{q^2(N_d - N_a)_{\text{вікно}}((N_a - N_d)_{\text{ногл}}\varepsilon_p + (N_d - N_a)_{\text{вікно}}\varepsilon_n)}}, \\
 w_p &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_n\varepsilon_p\varepsilon_0(N_d - N_a)_{\text{вікно}}(V_D - qU)}{q^2(N_a - N_d)_{\text{ногл}}((N_a - N_d)_{\text{ногл}}\varepsilon_p + (N_d - N_a)_{\text{вікно}}\varepsilon_n)}}, \quad (2.14) \\
 w &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_n\varepsilon_p\varepsilon_0(V_D - qU)}{q^2} \left( \frac{1}{\varepsilon_n(N_d - N_a)_{\text{вікно}}} + \frac{1}{\varepsilon_p(N_a - N_d)_{\text{ногл}}} \right)},
 \end{aligned}$$

де  $\varepsilon_{dn}$ ,  $\varepsilon_{dp}$  – відносна діелектрична проникність матеріалу вікна та поглиначя;

$\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму;

$V_D = qV_{bi}$  – висота контактного бар'єру на ГП ( $V_{bi}$  – вбудований потенціал);

$U$  – прикладена зовнішня напруга;

$q$  – заряд електрону;

$(N_a - N_d)_{\text{ногл}}$ ,  $(N_d - N_a)_{\text{вікно}}$  – концентрація некомпенсованих акцепторів та донорів в поглинальному та віконному шарах.

Для розрахунку  $w$  та  $Q$  у роботі використовувались значення величин, які представлені в таблицях 2.1-2.3. Як було показано авторами робіт [183, 184], розв'язок рівняння неперервності дозволяє визначити дрейфову компоненту внутрішнього квантового виходу ( $Q_{drift}$ ) СЕ, яка враховує рекомбінацію на межі ГП та в ОПЗ, за співвідношенням:

$$Q_{drift\ p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left( \alpha_{p(n)} + \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT_m} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left( \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT_m} \right)^{-1}} - \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} \cdot L_{np(pn)}}, \quad (2.15)$$

де  $S$  – швидкість рекомбінації носіїв на границі ГП та в ОПЗ;

$D_{pp(nn)}$  – коефіцієнти дифузії дірок та електронів в поглинальному та віконних шарах;

$\alpha_{p(n)}$  – коефіцієнт поглинання світла в поглинальному та віконних шарах;

$k_B$  – стала Больцмана;

$T_m$  – температура;

$L_{np(pn)}$  – дифузійна довжина електронів та дірок в поглинальному та віконних шарах ( $L_{n(p)} = (\tau_{n(p)} \cdot D_{n(p)})^{1/2}$ , де  $\tau_{n(p)}$  – час життя електронів та дірок;

$D_{n(p)}$  – коефіцієнти дифузії електронів та дірок у відповідних шарах).

Слід зазначити, що вираз (2.15) не враховує рекомбінацію в квазінейтральній області матеріалів вікна і поглиначи та на тильній поверхні шарів. Для врахування таких втрат розраховують дифузійну ( $Q_{dif\ p(n)}$ ) складову квантового виходу за співвідношенням [183]:

$$Q_{dif\ p(n)} = \frac{(\alpha_{p(n)} L_{np(pn)}) / (\alpha_{p(n)}^2 L_{np(pn)}^2 - 1) e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}} (\alpha_{p(n)} L_{np(pn)} - \frac{((S_b L_{np(pn)}) / D_{np(pn)}) (\cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) - e^{(-\alpha_{p(n)} d_{p(n)} - w_{p(n)})}) + \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) + \alpha_{p(n)} L_{np(pn)} e^{(-\alpha_{p(n)} (d_{p(n)} - w_{p(n)})})}}{(S_b L_{np(pn)}) / D_{np(pn)}) \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) + \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)})}}), \quad (2.16)$$

де  $d_{p(n)}$  – товщина поглинального та віконного шарів;

$S_b$  – швидкість рекомбінації на тильній стороні поглиначи та фронтальній стороні віконних шарів.

Таблиця 2.3

Значення величин, які були використані для визначення  $w$  та  $Q$   
[3, 181, 193-196]

| Параметр                      | Значення   |
|-------------------------------|--|
| $V_D - qU$ , eВ               | (0,72) <sub>CdS</sub> , (1,07) <sub>ZnSe</sub> , (1,14) <sub>ZnS</sub> |
| $S, S_b$ , см/с               | $10^7$   |
| $\tau_{np}$ , нс              | (7,8) <sub>CZTS</sub> (1) <sub>CdTe</sub>                              |
| $\tau_{pn}$ , нс              | (10) <sub>CdS</sub> , (2) <sub>ZnSe</sub> , (10) <sub>ZnS</sub>        |
| $D_{np}$ , см <sup>2</sup> /с | 25   |
| $D_{nn}$ , см <sup>2</sup> /с | (5) <sub>CdS</sub> , (7) <sub>ZnSe</sub> , (6) <sub>ZnS</sub>          |
| $D_{pp}$ , см <sup>2</sup> /с | 2  |
| $T_m$ , К                     | 300  |

Загальний внутрішній квантовий вихід ФЕП легко визначити як суму усіх квантових виходів врахувавши напрями дифузійних та дрейфових струмів у приладі.

Врахування оптичних втрат на відбивання та поглинання світла в допоміжних шарах (скло, ІТО, CdS, ZnSe, ZnS) СЕ дає можливість визначити зовнішній квантовий вихід приладу ( $Q_{ext}$ ):

$$Q_{ext} = T(\lambda)Q_{int}. \quad (2.17)$$

Густина струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) СЕ була розрахована нами за формулою:

$$J_{sc} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} Q_{int}(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (2.18)$$

де  $\Phi_i(\lambda_i)$  – спектральна густина потужності сонячного випромінювання;

$\Delta\lambda_i$  – інтервал між сусідніми значеннями довжини хвилі;

$h\nu_i$  – енергія фотона.

Розрахунок  $J_{sc}$  ФЕП проводився для умов опромінення АМ 1.5G [197]. При цьому максимальна густина струму короткого замикання  $J_{max.sc}$  може бути отримана при нехтуванні втратами світла на поглинання в допоміжних шарах приладу  $T(\lambda) = 1$  та при умові, що кожен поглинутий фотон генерує пару електрон-дірка, яка без рекомбінації надходить до струмознімальних контактів, тобто  $Q_{ext}(\lambda) = 1$ .

Ефективність розглянутих СЕ ( $\eta$ ) було розраховано з використанням добре відомого виразу [6, 180]:

$$\eta = \frac{U_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}, \quad (2.19)$$

де  $U_{oc}$  – напруга холостого ходу;

$J_{sc}$  – густина струму короткого замикання;

$FF$  – фактор заповнення;

$P_{in}$  – вхідна потужність.

Для визначення впливу оптичних та рекомбінаційних втрат на максимальну ефективність СЕ із конструкцією ІТО(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CZTS були взяті значення напруги холостого ходу, що співпадали з висотою контактної різниці потенціалів на ГП:  $U_{oc} = (0,72 \text{ В})_{\text{CdS}}, (1,07 \text{ В})_{\text{ZnSe}}, (1,14 \text{ В})_{\text{ZnS}}$ , а значення фактору заповнення таке, що відповідає максимально можливому  $FF_{\text{CZTS}} = 89 \%$  [3]. Для конструкцій ІТО(ZnO)/CdS(ZnS)/CdTe були взяті значення фотоелектричних величин для реальних СЕ:  $U_{oc} = (0,57)_{\text{CdS}}, (0,82)_{\text{ZnS}}, FF_{\text{CdS}} = 63 \%, FF_{\text{ZnS}} = 80 \%$  [198-199].

## 2.2. Експериментальне обладнання і методика нанесення плівок ZnO, CZTS [11-13, 17, 18]

У другій частині роботи нами визначалися оптимальні фізико-технологічні умови нанесення робочих шарів СЕ. Плівки ZnO, CZTS були

отримані за допомогою лабораторної установки для проведення пульсуючого спреї-піролізу з початкових прекурсорів розробленої автором.

Зображення лабораторної установки, яка була використана для нанесення методом пульсуючого спреї-піролізу плівок ZnO, CZTS, представлена на рис. 2.2. Вона складається з розпилювального пістолету з резервуаром для початкового прекурсору (1), сопла (2) для диспергування прекурсору, мікроконтролерного блоку (3), який дає можливість контролювати процес розпилення, а саме задавати кількість циклів, час розпилення та пауз між циклами. До пістолету підключено компресор з регулятором тиску (4), що створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсору до поверхні нагрітої підкладки.

Між пістолетом та компресором встановлений електромагнітний клапан (5), в якому режими відкриття/закриття контролюються за допомогою мікроконтролерного блоку (3). Нагрів підкладки до встановлених температур здійснюється за допомогою лабораторної плитки з керамічним покриттям, при чому температура підкладки реєструється за допомогою вбудованої в плитку термопари.



Рис. 2.2. Зображення експериментальної установки для нанесення плівок ZnO, CZTS методом пульсуючого спреї-піролізу: 1 – розпилювальний пістолет з резервуаром для початкового прекурсору, 2 – сопло, 3 – мікроконтролерний блок, 4 – компресор, 5 – електромагнітний клапан, 6 – підкладка, 7 – нагрівальна плитка [12, 13, 17]

Плівки ZnO та CZTS були отримані з використанням наступних процедур. Для нанесення шарів ZnO як прекурсор було взято розчин дигідрат ацетату цинку ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та дистильованої води з концентрацією 0,2 М. Для збільшення ступеня розчинності прекурсор до початкового розчину додавалося декілька крапель соляної кислоти (HCl, 10 % водного розчину), що дозволило підтримувати кислотність розчину рН в межах (6-7) та уникнути утворення осаду молекулярних комплексів цинку. Для нанесення шарів CZTS початковий прекурсор готувався шляхом розчинення солей металів  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (20 ммоль, 68 мг),  $\text{ZnCl}_2$  (10 ммоль, 27 мг),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (15 ммоль, 68 мг) та тіомочевини  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$  (100 ммоль, 120 мг) у 20 мл деіонізованої води. Розпилення отриманих розчинів проводилось на неорієнтуючі скляні підкладки розміром  $(25 \times 25 \times 1) \text{ мм}^3$ , які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні за допомогою етилового та ізопропилового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв. У випадку нанесення плівок ZnO температура підкладки змінювалась у діапазоні  $T_s = (473-673) \text{ К}$  з кроком підвищення  $\Delta T = 50 \text{ К}$ . Для плівок CZTS розпилювався початковий розчин різного об'єму ( $V_s = 2-5 \text{ мл}$ ;  $\Delta V = 1 \text{ мл}$ ) на підкладки з фіксованою температурою,  $T_s = 673 \text{ К}$ . Відстань між соплом розпилювача та поверхнею підкладки визначалася експериментально та становила 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсор використовувався потік повітря з тиском 0,2 МПа. Для плівок ZnO швидкість нанесення складала 2 мл/хв при об'ємі розпиленого розчину на один зразок 5 мл. Слід відмітити, що для формування плівки оксиду цинку без перенасичення прекурсор біля поверхні нагрітої підкладки розпилення проводилося циклічно (один розпил в 3 с). Плівки CZTS наносилися при швидкості розпилення 3 мл/хв, часі розпилення – 1 с та паузах між циклами – 10 с [11-13, 17].

### 2.3. Експериментальне обладнання і методика синтезу наночастинок CZTSe та утворення наноструктурованого матеріалу на їх основі [28, 29]

Як було показано раніше, хімічний колоїдний синтез дозволяє отримувати НЧ CZTSe з контрольованими структурними, оптичними властивостями, елементним складом та термоелектричними властивостями. Саме тому в наступній частині роботи було досліджено вплив хіміко-технологічних умов синтезу на властивості такого наноматеріалу та створено наноструктурований матеріал із заданими характеристиками для використання в активних елементах ТЕП.

На рис. 2.3 представлено зображення лабораторної установки для синтезу наноматеріалу та реакційна система із свіжосинтезованими НЧ CZTSe. В роботі НЧ CZTSe були отримані з використанням методики колоїдного синтезу з «гарячою інжекцією» модифікованої порівняно з наведеною у [200].



Рис. 2.3. Зображення лабораторної установки для проведення колоїдного синтезу НЧ (а), яка складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), колбагрівача з магнітним перемішувачем (3), температурним мікроконтролерним блоком (4), вакуумної пастки в посудині Дьюара (5), форвакуумного насоса (6) та система із свіжосинтезованими НЧ CZTSe (б)

Початкові реагенти  $\text{CuCl}$  (0,5 ммоль, 50 мг),  $\text{ZnO}$  (0,5 ммоль, 41 мг),  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 88 мг), гексадециламін ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ ) (5 мМ, 1234 мг) та *n*-фосфонова кислота (*n*- $\text{H}_3\text{O}_3\text{P}$ ) (0,1 ммоль, гексилфосфонова, тетрадецилфосфонова та октадецилфосфонова) були розчинені в 10 мл октадецену ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ).

Процес проводився в 50 мл трьохносовій колбі, підключеній до лінії Шленка через холодильник Лібіха. Утворений розчин був нагрітий в атмосфері аргону до температури 473 К, а потім витриманий протягом 60 хв для очищення системи від летучих низькотемпературних домішок. Паралельно в іншій колбі в атмосфері аргону, був виготовлений розчин селену (3 мМ) шляхом розчинення оксиду селену ( $\text{SeO}_2$ ) в октадецені протягом 5 год при температурі 453 К. Початковий розчин нагрівався до температури 568 К, після цього в нього було інжектровано 4 мл розчину селену. Час росту НЧ склав 5 хв, після чого суміш була охолоджена до кімнатної температури. Процес формування частинок CZTSe спостерігався візуально, суміш змінювала колір від жовтого до темно-коричневого кольору. Слід відмітити, що для уникнення агломерації НЧ на етапі охолодження суміші при температурі 343 К в неї було інжектровано 3 мл олеїнової кислоти ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ). Це дало можливість замінити молекули гексадециламіну, які мають слабкі зв'язки з поверхневими атомами НЧ на більш стійкі молекули олеїнової кислоти. До охолодженої суміші додавалось 10 мл хлороформу ( $\text{CHCl}_3$ ), після цього вона розміщувалася в ультразвуковій ванні на 5 хв. Для відділення НЧ від вторинних продуктів реакції суспензію було центрифуговано при швидкості 4000 об/хв протягом 5 хв. Вихід кінцевого матеріалу склав 90 % по відношенню до початкового вмісту міді у прекурсорі. Слід зауважити, що НЧ із стехіометрією близькою до ідеальної були отримані при використанні подвоєного вмісту прекурсору цинку порівняно з стехіометричним в початковому розчині.

Для подальшого вивчення термоелектричних властивостей, НЧ CZTSe були додатково очищені шляхом їх диспергування в трихлорометані та



осаджені, додаючи ізопропанол, до тих пір поки матеріал не став розчинним в неполярному трихлорометані. Далі отриманий наноматеріал був відпалений при 773 К протягом 60 хв в атмосфері аргону. Отриманий нанопорошок був спресований у наноструктуровані зразки, які мали форму циліндра з діаметром  $\sim 12$  мм та висотою  $\sim 1$  мм, за допомогою системи швидкого гарячого пресу при 773 К та 40 МПа протягом 5 хв. Густина пресованих зразків вимірювалась методом Архімеда, вона складала  $5110 \text{ кг/м}^3$ , тобто 90 % від теоретичного значення ( $5675 \text{ кг/м}^3$ ).

## **2.4. Методики вивчення структурних властивостей плівок та наночастинок [11-13, 17, 28]**

### **2.4.1. Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу**

Морфологія поверхні плівок ZnO, CZTS, наноструктурованих зразків CZTSe вивчалася методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою мікроскопу Carl ZEISS Auriga. Товщина плівок ( $d$ ) визначалася методом фрактографії. Морфологія синтезованих НЧ CZTSe досліджувалась також методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) з використанням мікроскопу Carl ZEISS Libra 120.

Елементний склад плівок ZnO, CZTS, НЧ CZTSe визначався методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) з використанням приставки-детектора до скануючого електронного мікроскопа. Для дослідження елементного складу НЧ CZTSe диспергувалися в гексані ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) та були розміщені крапельним шляхом на кремнієві підкладки з подальшим випаровуванням розчинника. Визначення атомної концентрації елементів, що входять до складу плівок та НЧ, проводилось не менше ніж в (3-5) точках на поверхні зразків з подальшим усередненням результатів. Стехіометрія плівок ZnO, CZTS була знайдена з використанням співвідношень  $\gamma_{\text{ZnO}} = C_{\text{O}}/C_{\text{Zn}}$ ,  $\gamma_{\text{CZTS(Se)}_1} = C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$ ,  $\gamma_{\text{CZTS(Se)}_2} = C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$ ,  $\gamma_{\text{CZTS(Se)}_3} = C_{\text{Cu}}/C_{\text{S(Se)}}$ , де  $C_i$  – атомна

концентрація елементу. Для вивчення елементного складу НЧ CZTSe будувалися потрібні діаграми, за якими визначалися залежності хімічного складу від часу росту НЧ та вибору початкових прекурсорів.

#### 2.4.2. Методика рентгеноструктурних досліджень

Для визначення структурних особливостей отриманих шарів ZnO, CZTS, НЧ та наноструктурованого матеріалу CZTSe був використаний метод рентгеноструктурного аналізу. Знімання спектрів проводилось на рентгенодифрактометрі Bruker AXS D8 у  $K_{\alpha}$  випромінюванні мідного аноду ( $\lambda = 0,15406$  нм,  $U = 40$  кВ,  $I = 40$  мА). Вимірювання здійснювалось у діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20^{\circ}$  до  $80^{\circ}$ , де  $2\theta$  – кут Вульфа-Брегга.

Отримані дифрактограми від плівок ZnO, CZTS, НЧ та наноструктурованого матеріалу CZTSe нормувалися на інтенсивність піку (101) гексагональної фази оксиду цинку та (112) тетрагональної фази чотирикомпонентних сполук. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення кутів дифракції і відносних інтенсивностей ліній від досліджуваних зразків та еталону за даними JCPDS (ZnO – № 01-089-1397, CZTS – № 00-026-0575, CZTSe – № 01-070-7623).

Якість текстури плівок ZnO та CZTS оцінювалась за методом Харріса, який є зручним при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована за нормаллю до їх поверхні [201]. Полюсна густина при цьому розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.20)$$

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

$N$  – кількість ліній, які присутні на дифрактограмі.

Після цього будувалися залежності  $P_i - (hkl)_i$  та  $P_i - \varphi$ , де  $\varphi$  – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах,  $(hkl)$  – індекси Міллера. Цей кут розраховувався для гексагональної та тетрагональної ґратки плівок ZnO та CZTS з використанням виразів, наведених у [201]. Вісь переважаючої текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення  $P_i$ . У цьому випадку орієнтаційний фактор для відповідного зразку може бути знайдений

$$\text{із виразу } f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}.$$

Розрахунок сталих  $a$  і  $c$  для гексагональної та тетрагональної фази ZnO та CZTS проводився за формулами [201, 202]:

$$a_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad c_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.21)$$

$$a_{CZTS} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad c_{CZTS} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.22)$$

де  $\theta$  – кут Вульфа-Брегга;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$(hkl)$  – індекси Міллера.

Уточнення сталих ґратки оксиду цинку та чотирикомпонентних халькогенідів проводилося за допомогою екстраполяційного методу Нельсона-Ріллі. Лінійна апроксимація отриманих точок здійснювалася з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету OriginPro. Для підвищення точності визначення періоду ґратки ZnO, CZTS використовувався графічний метод послідовних наближень, який включав ітераційну процедуру. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.21)-(2.22) для кожної дифракційної лінії та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  відбиралися

ті з них де внесок доданка з невідомою величиною ( $a/c$ ,  $c/a$ ) є мінімальним. Потім з графіків  $a(c) - 1/2 \cdot \cos^2 \theta (1/\sin \theta + 1/\theta)$  знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення  $c/a$  ( $a/c$ ) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.21)-(2.22). Ітераційна процедура повторювалася декілька разів (до п'яти) поки отримані значення  $a$ ,  $c$  та  $c/a$  не переставали змінюватися. Описаний метод дозволяє знайти сталі ґратки матеріалу з точністю 0,001 %.

Слід відмітити, що при виконанні першої ітерації обчислень значення параметрів ґратки ZnO та CZTS ( $a_{ZnO} = 0,3253$  нм,  $c_{ZnO} = 0,5213$  нм,  $(a/c)_{ZnO} = 0,6240$ ,  $a_{CZTS} = 0,5427$  нм,  $c_{CZTS} = 1,0848$  нм,  $(a/c)_{CZTS} = 0,5003$ ) було взяте із довідника. Значення об'єму елементарної ґратки ZnO, CZTS було розраховане з використанням співвідношень  $V_{ком(ZnO)} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$ ,  $V_{ком(CZTS)} = a^2 \cdot c$ .

### 2.4.3. Методика вивчення субструктури плівок ZnO, CZTS

Визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР)  $L$  та рівня мікрдеформацій  $\epsilon$  у плівках ZnO та CZTS проводилося рентгенографічно за фізичною напівшириною дифракційних ліній. Розділення дифракційного уширення  $B$  на фізичну  $\beta$  та інструментальну  $b$  складові, проводилося за допомогою апроксимації профілю рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса [203-206]. У подальшому для виділення внесків у фізичне уширення обумовлених дисперсністю ОКР та мікрдеформаціями використовувався графічний метод Холла, який враховує різну їх залежність від кута дифракції. Відповідно до методу, будувалися графіки в координатах  $(\beta \cos \theta / \lambda) - (4 \sin \theta / \lambda)$  та  $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$ . Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти параметр  $1/L$  при апроксимації профілю функцією Коші та  $1/L^2$  – функцією Гауса. Рівень мікрдеформацій  $\epsilon$  визначається з тангенсу кута нахилу прямих до осі абсцис [206].

Експериментально задача дослідження субструктурних характеристик

плівок ZnO, CZTS зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від кристалографічних площин з кратними індексами Міллера, або від площин які розорієнтовані між собою на малі кути. Кути між площинами для елементарних ґраток ZnO та CZTS визначалися як:

$$\cos \varphi_{hkl \text{ ZnO}} = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2][h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2]}}, \quad (2.23)$$

$$\cos \varphi_{hkl \text{ CZTS}} = \frac{\frac{1}{a^2}(h_1 h_2 + k_1 k_2) + \frac{1}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{[\frac{1}{a^2}(h_1^2 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}][\frac{1}{a^2}(h_2^2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}]}}}, \quad (2.24)$$

де  $\varphi_{hkl}$  – кут між досліджуваними площинами з індексами Міллера ( $h_1 k_1 l_1$ ), ( $h_2 k_2 l_2$ ).

Рівень мікродеформацій та розміри ОКР у плівках знаходилися також методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [204, 207]. У цьому випадку субструктурні характеристики плівок можуть бути розраховані з використанням наступних співвідношень [207]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_{f1}^2 - \beta_{f2}^2}, \quad \varepsilon^2 = \frac{c\beta_{f1}^2 B_2 - \beta_{f2}^2 B_1}{16tg\theta_1(cB_2 - tB_1)}, \quad (2.25)$$

$$\text{де } t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}; \quad c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2};$$

$$\beta_{fi} = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2};$$

$\theta_1$  та  $\theta_2$  – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

$B_i$ ,  $b_i$ ,  $\beta_{fi}$  – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Нами визначалися уширення  $B$  дифракційних піків (100)-(200), (101)-

(202), (102)-(103) (кут між площинами  $\sim 11^\circ$ ) гексагональної фази плівок ZnO та (112)-(220), (112)-(312), (220)-(312) (кут між площинами  $< 35^\circ$ ) тетрагональної фази плівок CZTS.

Величина мікронапружень у плівках визначалася за формулою  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ , де  $E$  – модуль Юнга, який може бути знайдений із співвідношення [132]:

$$E_{hkl} = \frac{\left[ h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left( \frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{s_{11} \left( h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + s_{33} \left( \frac{al}{c} \right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left( h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left( \frac{al}{c} \right)^2}, \quad (2.26)$$

де  $s_{11}$ ,  $s_{13}$ ,  $s_{33}$ ,  $s_{44}$  – пружна податливість матеріалу.

Для розрахунків значення пружної податливості матеріалів були взяті із довідника для ZnO:

$$s_{11}=7,858 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}, \quad s_{13}=2,206 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}, \quad s_{33}=6,940 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}, \quad s_{44}=23,57 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1};$$

та для CZTS:

$$s_{11} = 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}, \quad s_{13} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}, \quad s_{33} = 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}, \quad s_{44} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1} \quad [132].$$

У подальшому на основі розрахунків розмірів ОКР та рівня мікрореформацій була оцінена середня густину дислокацій в плівках ZnO, CZTS. Усереднена за зразкам густина дислокацій ( $\rho_L$ ), які утворюють субмежі, може бути знайдена за формулою [208]:

$$\rho_L = \frac{3n_p}{L^2}, \quad (2.27)$$

де  $n_p$  – число дислокацій на кожній із шести (ZnO) або чотирьох (CZTS) рівних граней блоку ОКР.

У випадку, коли дислокації переважно розташовані всередині субзерен, їх густина  $\rho_\varepsilon$  знаходиться із співвідношення [208]:

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{K}{F} \left( \frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.28)$$

де  $K$  – константа, яка залежить від функції розподілу дислокацій ( $K = 4$  для функції Гауса,  $K = 25$  для функції Коші);

$2\varepsilon$  – ширина розподілу мікродеформацій;

$F$  – число, яке враховує у скільки разів збільшується енергія дислокації при її взаємодії з іншими дислокаціями;

$d_0$  – міжплощинна відстань.

Якщо прийняти, що  $n_{\rho} = 1$  та  $F = 1$ , то за формулою (2.27) можна оцінити нижню межу густини дислокацій  $\rho_L$ , а за формулою (2.28) їх верхню межу  $\rho_{\varepsilon}$ . Для визначення повної густини дислокацій (враховуючи дислокації на межах та всередині блоків ОКР) нами було використано співвідношення [208]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}, \quad (2.29)$$

## 2.5. Методика дослідження оптичних властивостей плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe [11-13, 27]

Оптичні властивості плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe визначалися за допомогою спектрофотометра Lampda 950 в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (350-800)$  нм (ZnO),  $\lambda = (600-1500)$  нм (CZTS),  $\lambda = (350-1200)$  нм (CZTSe) при кімнатній температурі. У процесі досліджень вимірювались спектри пропускання  $T(\lambda)$  плівок ZnO та спектри поглинання  $\alpha(\lambda)$  плівок CZTS. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання плівок ZnO розраховувався за формулою  $\alpha(\lambda) = -\lg(T(\lambda))/d$ , де  $d$  – товщина шару [209]. Оптична ширина  $3Z E_g$ , ZnO та CZTS знаходилась за спектрами поглинання з використанням наступного співвідношення придатного для прямозонних матеріалів:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.30)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$  – енергія фотона;

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

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

Дослідження раманівських спектрів плівок ZnO проводилося при кімнатній температурі за допомогою спектрометра WiTec Alpha 300 з екситонним лазером з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda = 514$  нм. Вимірювання здійснювалися в частотному інтервалі  $(80-800)$   $\text{см}^{-1}$  на ділянці поверхні плівок  $(10 \times 10)$  мкм. Дослідження раманівських спектрів плівок CZTS проводилося з використанням спектрометру iHR-550 та трьох різних лазерів для збудження: зеленого (Ar<sup>+</sup>; 514,5 нм), червоного (He-Ne; 632,8 нм) та УФ (He-Cd; 325 нм). Раманівські спектри НЧ CZTSe були зняті на спектрометрі iHR320 Horiba. Вимірювання виконувались при фокусуванні екситонного лазера з  $\lambda = 532$  нм на ділянці поверхні  $(70 \times 70)$  мкм.

ІЧ Фур'є спектри пропускання плівок ZnO були виміряні за допомогою спектрометра Agilent Cary 630 FTIR у діапазоні частот  $(400-4000)$   $\text{см}^{-1}$  із спектральною роздільною здатністю  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для вимірювання застосовувався метод відбивання світла від поверхні зразків, що дозволило використовувати плівки ZnO нанесені на стандартні скляні підкладки.

## **2.6. Методика визначення термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу CZTSe [28-29]**

Вимірювання електричного питомого опору ( $\rho_e$ ) та коефіцієнту Зеєбека ( $S_Z$ ) наноструктурованих зразків CZTSe проводилось в атмосфері гелію з використанням приладу Linseis LSR-3. Схематичне зображення установки



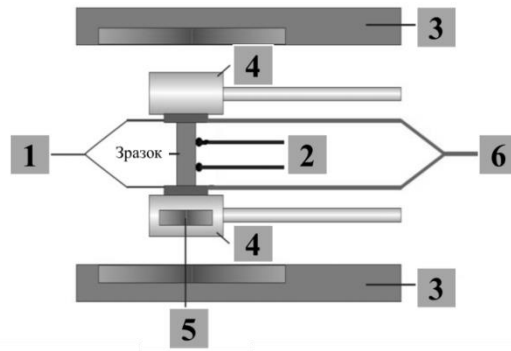


Рис. 2.4. Схематичне зображення приладу Linseis LSR-3 для вимірювання коефіцієнту Зеєбека ( $S_Z$ ) та електричного питомого опору ( $\rho_e$ ), яке складається із струмових електродів (1), термопар (2), первинного нагрівника (3), електродного блоку (4), вторинного нагрівника (5) та джерела струму (6) [210]

наведене на рис. 2.4. В процесі вимірювання  $\rho_e$  та  $S_Z$  зразок розташовувався між двома платиновими струмовими електродами. Градієнти температури ( $\Delta T_m$ ) та напруги ( $\Delta U$ ) між точками (2, 2) зразку вимірювались за допомогою підведених термопар. При цьому, загальний коефіцієнт Зеєбека для платинового електроду та матеріалу зразка розраховувався за формулою  $S_Z = \Delta U / \Delta T_m$ .

Коефіцієнт  $S_Z$  для зразків встановлений шляхом віднімання від вимірюваного  $S_{Z_{вим}}$  складової платинових електродів ( $S_{Z_p}$ ) ( $\sim 17$  мкВ/К [211]).

Електричний питомий опір матеріалу вимірювався за допомогою чотириточкової техніки. Постійний струм (1) підводився до кінців зразку і вимірювалось падіння напруги ( $\Delta U$ ) між точками (2, 2). В цьому випадку опір може бути визначений за законом Ома. Знаючи розміри зразка, питомий опір матеріалу розраховувався за формулою  $\rho_e = (R_e \cdot S_p) / l$ , де  $S_p$  – площа поперечного перерізу зразка;  $l$  – відстань між контактними точками (2). Коефіцієнт Холла, і відповідно концентрація ( $p$ ) та рухливість ( $\mu$ ) носіїв заряду, визначалися стандартним методом Ван дер Пау в магнітному полі з індукцією  $B = 2$  Тл.

## Висновки до розділу 2

1. Відповідно до мети дисертаційної роботи, для визначення оптимальної конструкції ФЕП на основі ГП  $n$ -CdS/ $(n$ -ZnSe,  $n$ -ZnS)/ $p$ -(CdTe, CZTS) із струмознімальними контактами  $n$ -ІТО(ZnO), було вибрано метод математичного моделювання основних фізичних процесів у ФЕП, що дозволяє знайти їх основні характеристики ( $Q$ ,  $J_{sc}$ ,  $\eta$ ) при різних концентраціях некомпенсованих акцепторів та донорів у матеріалі ГП, товщині віконних та прозорих провідних шарів.

2. Для отримання плівок ZnO та CZTS, що використані у подальшому як робочі шари СЕ, було вибрано метод спреї-піролізу. Для створення наноструктурованого CZTSe на основі НЧ, для використання у ТЕП, спроможних перетворювати у електричну теплову енергію, що виділяється у ФЕП, використано колоїдний метод.

3. Для дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних властивостей плівок ZnO та CZTS, НЧ та наноструктурованого CZTSe на їх основі використовувались наступні методи:

- рентгенівська дифрактометрія (дослідження фазового складу та текстури росту, розрахунок сталих та об'єму кристалічної ґратки, середнього розміру ОКР, рівня мікродеформацій та мікронапружень, густини дислокацій);

- скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія (вивчення морфології поверхні, розрахунок середнього розміру зерен та товщини).

4. Оптичні характеристики плівок сполук вивчалися методом спектрофотометрії, раманівської та ІЧ Фур'є спектроскопії.

5. Визначення елементного складу плівок та НЧ проводилось за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

6. Вивчення електричних та термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу CZTSe проводилось за допомогою чотириточкової техніки і методу Ван дер Пау (концентрація та рухливість носіїв заряду, питома електрична провідність, коефіцієнт Зеєбека).

## РОЗДІЛ 3

### ОПТИМІЗАЦІЯ КОНСТРУКЦІЇ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ З РОБОЧИМИ ШАРАМИ ІТО, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdTe, CZTS

#### 3.1. Апробація методу моделювання оптичних втрат на прикладі фотоперетворювачів з робочими шарами ІТО, ZnO, ZnS, CdS, CdTe

За теоретичними оцінками ефективність плівкових СЕ з поглинальним шаром CdTe складає (28-30) % [1]. Однак реальна ефективність ФЕП на основі ГП *n*-CdS/*p*-CdTe зі структурою «superstrate» в наш час становить 21,0 % [135], а ефективність сонячних модулів з площею більшою ніж 1 см<sup>2</sup> – 18,6 % [135]. Різниця між теоретичними передбаченнями та реальними значеннями ефективності приладів пояснюється оптичними, електричними та рекомбінаційні втратами при перетворенні сонячної енергії в електричну.

Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для кожного шару, що входить до складу СЕ ІТО(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CdTe(CZTS), які необхідні для розрахунків оптичних втрат світла представлені на рис. 3.1. Значення коефіцієнту ослаблення для скла було прийнято рівним нулю ( $k = 0$ ), у зв'язку з тим, що у ФЕП, зазвичай, використовується спеціальне скло, яке має дуже малий коефіцієнт поглинання.

Розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від шарів СЕ на основі CdTe при їх безпосередньому контакті з повітрям представлені на рис. 3.2 а. Як видно з рисунку, найбільший коефіцієнт відбиття спостерігається на границі повітря/CdTe, найменший на границі повітря/скло. На рис. 3.2 б наведені розрахункові спектральні залежності коефіцієнту відбиття від межі двох контактуючих матеріалів. Звертають на себе увагу отримані низькі значення цих коефіцієнтів, які знаходяться в інтервалі (0,002-0,085). Результати розрахунків для відбиття на межі поділу тих самих матеріалів з повітрям дають значно вищі значення  $R = (0,034-0,380)$ . Найменші значення  $R$  має межа поділу ZnO/ZnS (0,002-0,036) (рис. 3.2 б).

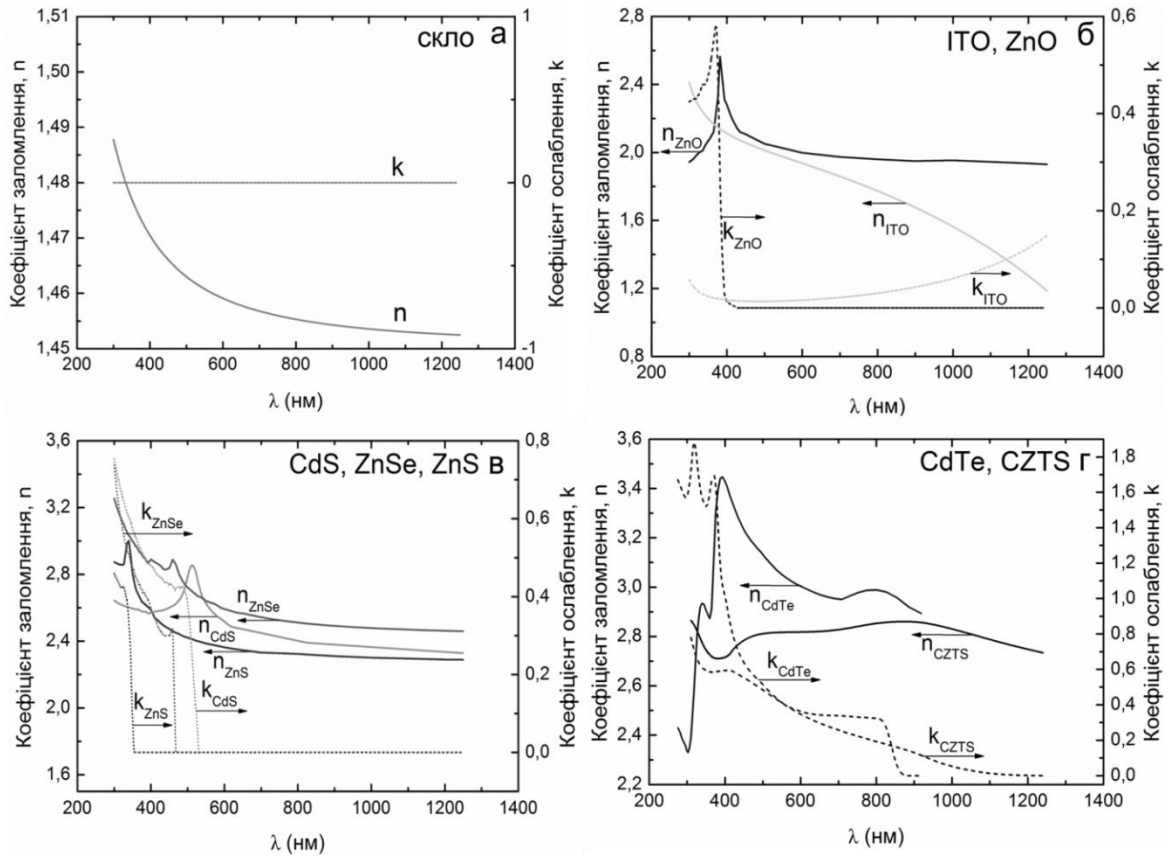


Рис. 3.1. Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для скла (а), ІТО (ZnO) (б), CdS (ZnSe, ZnS) (в), CdTe (CZTS) (г)

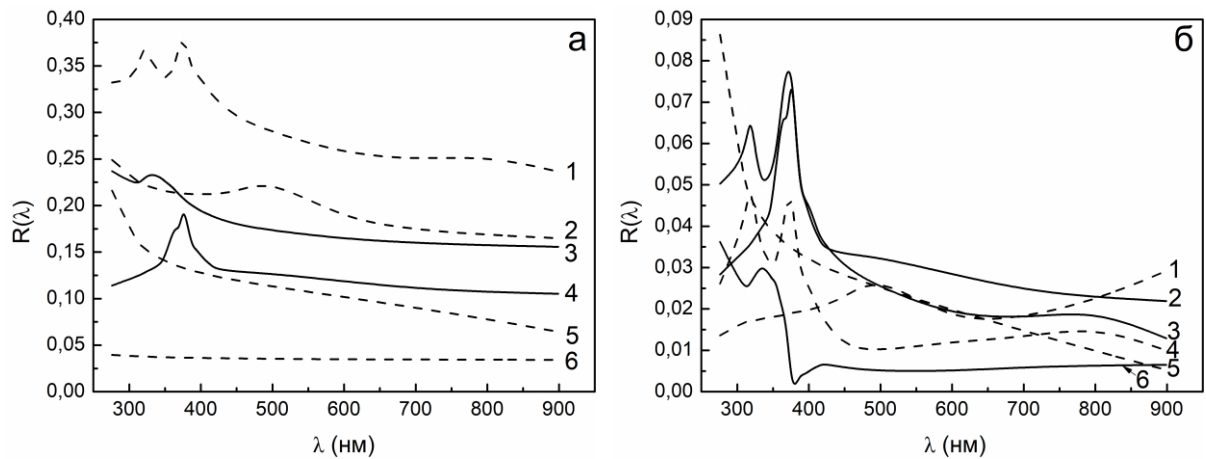


Рис. 3.2. Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття ( $R$ ) для меж: повітря/скло (б), повітря/ІТО (5), повітря/ZnO (4), повітря/CdS (2), повітря/ZnS (3), повітря/CdTe (1) (а) та скло/ІТО (5), скло/ZnO (2), ІТО/CdS (1), ZnO/ZnS (6), CdS/CdTe (4), ZnS/CdTe (3) (б)

Результати розрахунків залежності коефіцієнтів пропускання та відбиття світла від довжини хвилі у СЕ на основі ГП  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  та  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  представлені на рис. 3.3. Як видно з рисунку, в короткохвильовій області спектру при довжині хвилі  $\lambda = (300\text{-}450)$  нм коефіцієнт пропускання СЕ з шарами ZnO та ZnS є більшим на (0,6-5,7) % за відповідні значення для ФЕП в якому використовуються шари ІТО та CdS.

Залежності коефіцієнту пропускання від довжини хвилі випромінювання для СЕ з шарами ІТО, CdS та ZnO, ZnS з урахуванням поглинання у допоміжних шарах при різних значеннях їх товщини представлені на рис. 3.4. Як і очікувалося, використання більш широкозонного матеріалу як вікна ФЕП приводить до зростання коефіцієнту пропускання багатошарової структури перш за все у короткохвильовій області спектру.

Аналіз залежностей наведених на рис. 3.4 свідчить, що при товщині віконних шарів  $d = 50$  нм значення коефіцієнту пропускання СЕ з шарами ZnO/ZnS у інтервалі довжин хвилі  $\lambda = (380\text{-}900)$  нм є більшим на (2-42) % ніж відповідне значення для структури ІТО/CdS, а при  $d = 300$  нм на (1-8) % при довжині хвилі  $\lambda = (450\text{-}900)$  нм.

На рис. 3.5 представлений графік залежності фотоелектричного квантового виходу від концентрації некомпенсованих акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  у поглинальному шарі CdTe для ГП  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  (а) та  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  (б). Слід відмітити, що розраховані значення  $Q$  для даних ГП є близькими, що може бути пояснене малою різницею висоти потенційних бар'єрів в цих структурах.

Як видно з рис. 3.5, якщо  $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = (10^{11}\text{-}10^{15}) \text{ см}^{-3}$  при збільшенні довжини хвилі світлового потоку відбувається збільшення квантового виходу СЕ, при цьому даний показник приймає максимальні значення при енергії фотонів близькій до ширини ЗЗ CdTe ( $\lambda \approx 840$  нм).

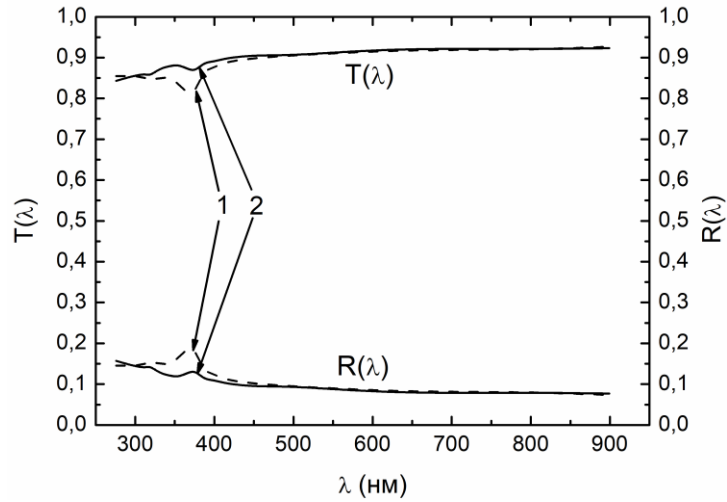


Рис. 3.3. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання і відбиття СЕ зі структурами ITO/CdS/CdTe (1) і ZnO/ZnS/CdTe (2) при врахуванні відбиття світла від міжфазних границь

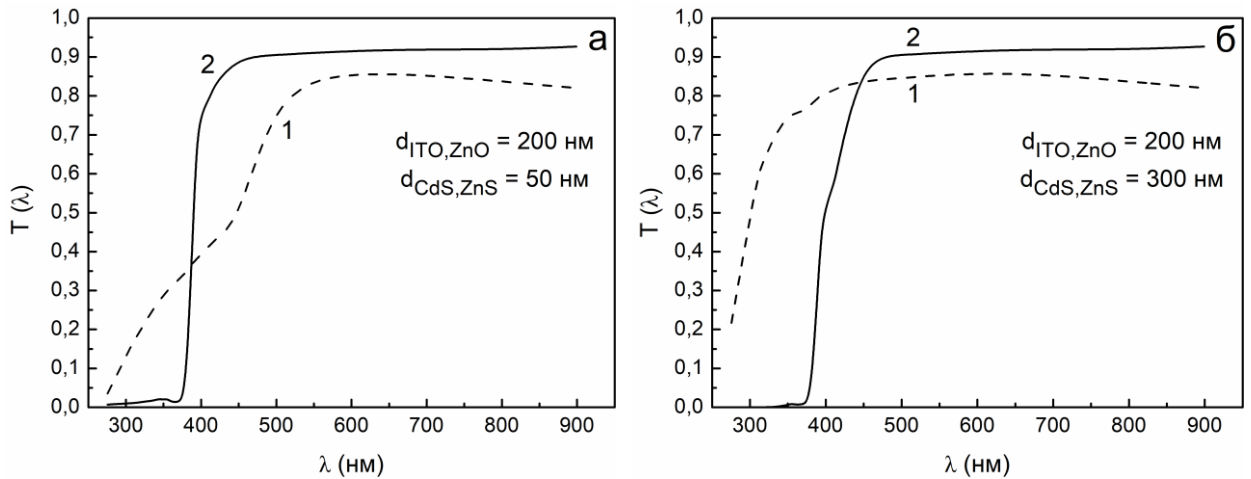


Рис. 3.4. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання багат шарових структур скло/ITO/CdS/CdTe (1) та скло/ZnO/ZnS/CdTe (2) при товщині CdS(ZnS): 50 нм (а), 300 нм (б), ITO (ZnO): 200 нм

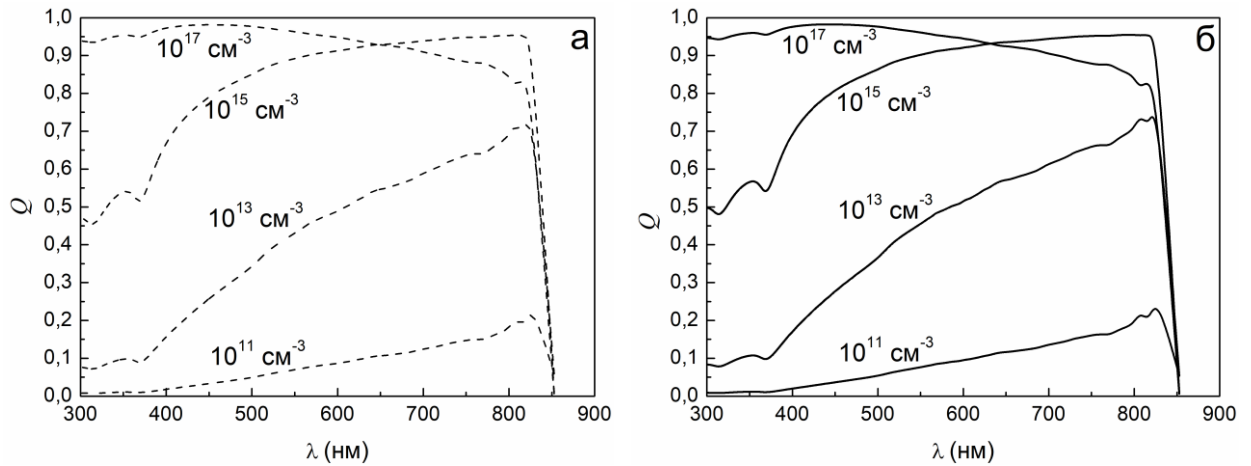


Рис. 3.5. Розрахований квантовий вихід ( $Q$ ) СЕ при різних значеннях концентрації некомпенсованих акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  у шарі CdTe для ГП  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  (а) та  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  (б)

Розрахунки показують, що найбільші значення квантовий вихід приймає при концентрації некомпенсованих акцепторів  $(10^{15}\text{-}10^{17})\text{ см}^{-3}$ , тобто, при ширині області просторового заряду  $w = (0,11\text{-}1,08)$  мкм. Останнє значення близьке до товщини області 98 % поглинання світла в CdTe. Таким чином, присутність тягнучого електричного поля в області основного поглинання випромінювання приводить до суттєвого збільшення квантового виходу СЕ. Аналіз показує, що легування поглинального матеріалу до значень  $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = (10^{15}\text{-}10^{17})\text{ см}^{-3}$  є оптимальним для отримання максимальної ефективності ФЕП на основі розглянутих ГП. З графіків представлених на рис. 3.5 також впливає, що поверхнева рекомбінація має більший вплив на значення квантового виходу при меншій концентрації некомпенсованих акцепторів (ширшій області просторового заряду).

На рис. 3.6 представлена залежність густини струму короткого замикання СЕ ІТО(ZnO)/CdS(ZnS)/CdTe від товщини віконного шару з врахуванням втрат світла на відбиття та поглинання у допоміжних шарах ФЕП. При цьому товщина струмопровідного шару ІТО (ZnO) склала 200 нм, ця величина є типовою для СЕ. При розрахунку першої точки на рис. 3.6

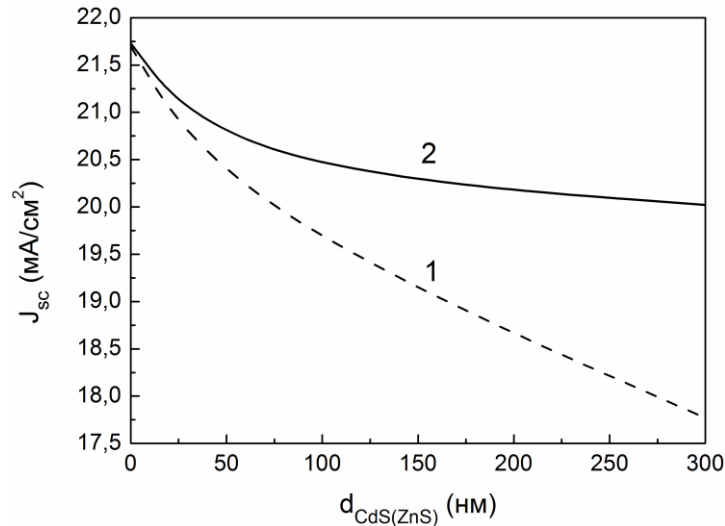


Рис. 3.6. Залежність густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) від товщини віконного шару для СЕ на основі ГП ІТО/CdS/CdTe (1) та ZnO/ZnS/CdTe (2)

( $d_{\text{CdS(ZnS)}} = 0$ ,  $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 0$ ) були враховані тільки втрати на відбиття на границях шарів СЕ. Отримані значення  $J_{sc}$  для СЕ зі структурами ІТО/CdS/CdTe та ZnO/ZnS/CdTe представлені в таблиці 3.1.

Отже, при врахуванні втрат на відбиття та поглинання в допоміжних шарах СЕ зі структурою ZnO/ZnS/CdTe значення густини струму короткого замикання на (0,03-0,52)  $\text{mA/cm}^2$  вищі за відповідні значення СЕ ІТО/CdS/CdTe у всьому інтервалі зміни товщини віконного шару (0-300) нм. Однак при цьому слід відмітити, що при моделюванні фізичних процесів у ФЕП різної конструкції, вважалося, що швидкість рекомбінації згенерованих світлом носіїв на гетеромежі та фронтальній стороні віконних шарів є однаковою. Однак це не так. Нажаль, ці величини на наш час в досліджених СЕ експериментально не виміряні. Це не дозволило провести більш точні розрахунки.

На рис. 3.7 представлені графіки впливу оптичних та рекомбінаційних втрат на густину струмів короткого замикання в СЕ ІТО/CdS/CdTe та ZnO/ZnS/CdTe при різних значеннях концентрації некомпенсованих



Таблиця 3.1

Значення густини струму короткого замикання  $J_{sc}$  (мА/см<sup>2</sup>) для СЕ ІТО/СdS/СdTe та ZnO/ZnS/СdTe при різних товщинах віконних шарів

| Структура СЕ | Товщина віконного шару, нм |       |       |       |
|--------------|----------------------------|-------|-------|-------|
|              | 0                          | 50    | 100   | 300   |
| ІТО/СdS/СdTe | 21,70                      | 19,99 | 19,66 | 17,77 |
| ZnO/ZnS/СdTe | 21,73                      | 20,40 | 20,18 | 20,02 |

акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  в поглинальному шарі. Як видно з рисунку, для СЕ ZnO/ZnS/СdTe значення густини струму короткого замикання дещо зменшується при збільшенні товщини віконного шару та рівня легування шару СdTe (ширини області просторового заряду). В той же час, для СЕ ІТО/СdS/СdTe спостерігається обернена залежність. Найбільша різниця значень  $J_{sc}$  між зазначеними структурами СЕ проявляється при товщині віконних шарів 50 нм і складає (2,1-5,7) мА/см<sup>2</sup>. Загальні (оптичні та рекомбінаційні) втрати при  $d_{\text{(CdS)ZnS}} = 50$  нм та  $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = 10^{17}$  см<sup>-3</sup> в різних

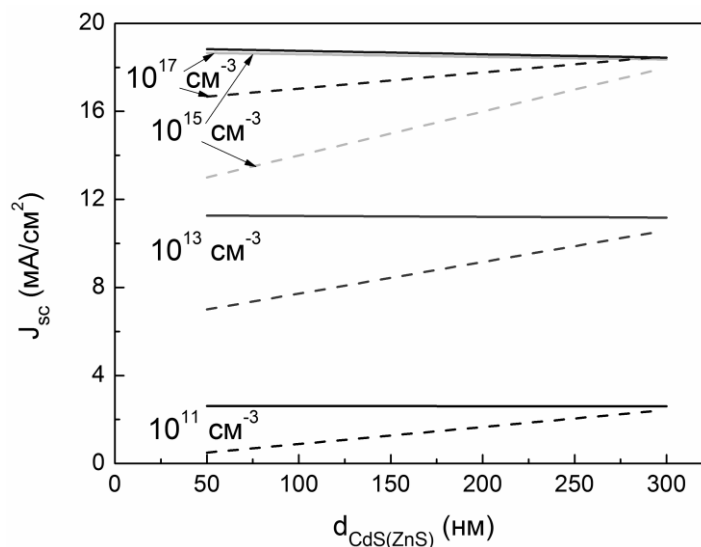


Рис. 3.7. Густина струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) для СЕ типу ІТО/СdS/СdTe (штрихова лінія) та ZnO/ZnS/СdTe (суцільна лінія) в залежності від товщини віконного шару та концентрації некомпенсованих акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  в поглинальному шарі

конструкціях СЕ складають: ІТО/СdS/СdTe – 21,3 %, ZnO/ZnS/СdTe – 13,4 %. Це свідчить про важливість їх мінімізації.

Аналізуючи рис. 3.7, слід відмітити, що при збільшенні концентрації некомпенсованих акцепторів до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  в поглинальному шарі СdTe та різних значеннях товщини віконних шарів струм короткого замикання  $J_{sc}$  для багатшарових структур СЕ ІТО/СdS/СdTe та ZnO/ZnS/СdTe приймає наступні значення: 16,67  $\text{мА/см}^2$ , 18,82  $\text{мА/см}^2$  ( $d_{\text{ІТО(ZnS)}} = 50 \text{ нм}$ ); 18,35  $\text{мА/см}^2$ , 18,44  $\text{мА/см}^2$  ( $d_{\text{ІТО(ZnS)}} = 300 \text{ нм}$ ), відповідно.

На рис. 3.8 наведена залежність ефективності СЕ від товщини віконних шарів (СdS, ZnS) та рівня легування поглинального шару. З рисунку видно, що найбільші значення ефективності (15,9-16,1 %) мають СЕ зі структурою ZnO/ZnS/СdTe при концентрації некомпенсованих акцепторів ( $10^{15}$ - $10^{17}$ )  $\text{см}^{-3}$ . Для даної структури при зменшенні концентрації некомпенсованих акцепторів ( $N_a - N_d$ )<sub>погл</sub> до  $10^{11} \text{ см}^{-3}$  ефективність

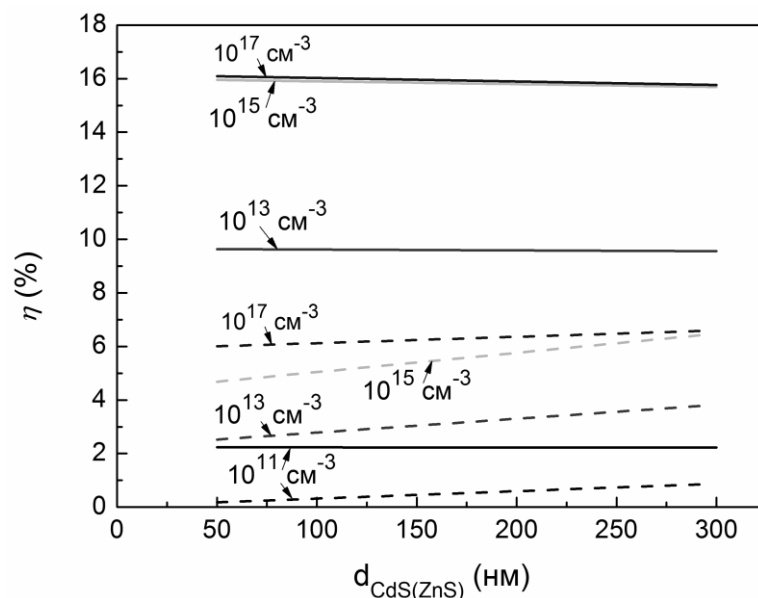


Рис. 3.8. Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність СЕ зі структурою ІТО/СdS/СdTe (штрихова лінія) та ZnO/ZnS/СdTe (суцільна лінія) в залежності від товщини віконного шару та концентрації некомпенсованих акцепторів ( $N_a - N_d$ )<sub>погл</sub> в поглинальному шарі

перетворення енергії ФЕП різко зменшується аж до  $\sim 2,3$  %. Встановлено, що значення  $\eta$  СЕ зі структурою ITO/CdS/CdTe нижчі ніж ZnO/ZnS/CdTe на (2-10) % в залежності від товщини віконного шару та ширини  $w$ . Слід відзначити, що отримані значення ефективності СЕ зі структурою ITO/CdS/CdTe досить добре корелюють з експериментальними даними для приладів з рекордними параметрами 21,0 % [135].

Програми створенні та перевірені при моделюванні фізичних процесів у СЕ на основі ГП CdS/CdTe у подальшому були використані для мінімізації втрат енергії у ФЕП на основі поглинального шару CZTS.

### **3.2. Мінімізація оптичних втрат у фотоперетворювачах з робочими шарами ITO, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CZTS**

Спектральна залежність густини потужності сонячного випромінювання ( $\Phi$ ) в умовах освітлення AM 1.5G, необхідна для подальших розрахунків, представлена на рис. 3.9 а. Дані для побудови були взяті зі стандарту ISO 9845-1:1992 [197]. На рис. 3.9 б наведено спектральну залежність коефіцієнту поглинання ( $\alpha$ ) сполуки CZTS, яка була взята із літературного джерела [3].

На рис. 3.10 наведена розрахована залежність поглинальної здатності ( $A_\phi$ ) сонячного випромінювання від товщини ( $d$ ) шару CZTS. Встановлено, що близько 98 % сонячного випромінювання поглинається в шарах при товщині 1 мкм, при  $d = 3$  мкм ця величина сягає майже  $\sim 100$  %.

Розрахункові дані поглинальної здатності потоку фотонів ( $A_{hv}$ ) наведені на рис. 3.10. Як видно з рисунку, при малих товщинах шару CZTS  $A_{hv}$  є меншою за  $A_\phi$  сонячного випромінювання. Показано, що при товщині шару  $d = 1$  мкм відбувається поглинання  $\sim 97$  % фотонів, зі збільшенням  $d$  до 3 мкм це значення  $A_{hv}$  досягає майже 100 %.

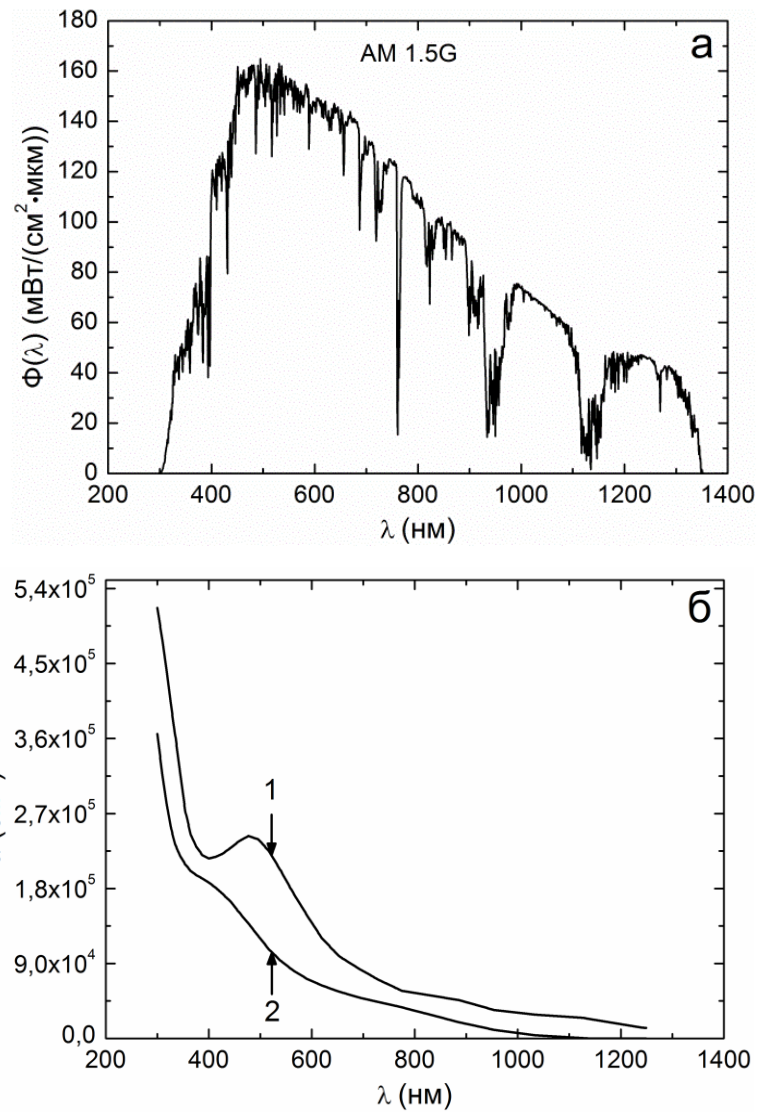


Рис. 3.9. Спектральна залежність густини потужності сонячного випромінювання ( $\Phi$ ) в умовах освітлення AM 1.5G (а) та коефіцієнта поглинання CZTS ( $\alpha$ ), розрахована в даній роботі за співвідношенням (2.10) (1) та взята із довідника [3] (2) (б)

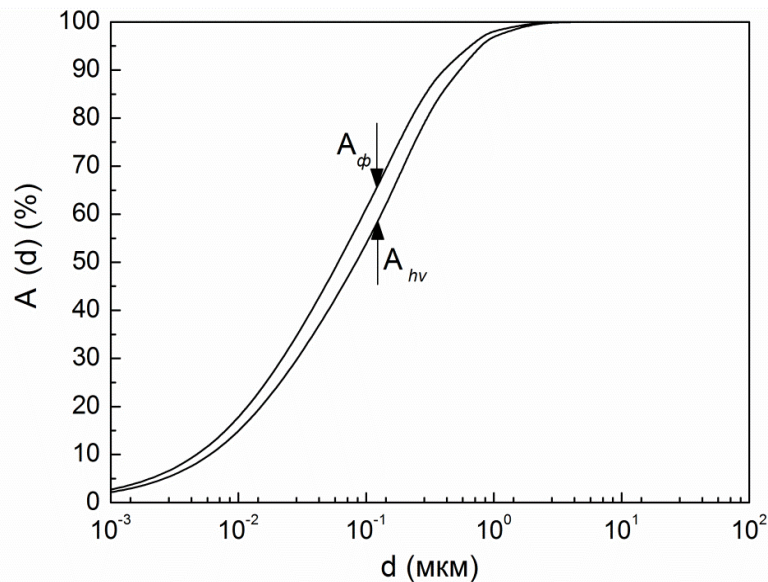


Рис. 3.10. Поглинальна здатність потужності ( $A_{\phi}$ ) та потоку фотонів ( $A_{hv}$ ) сонячного випромінювання в залежності від товщини ( $d$ ) шару CZTS

Слід відзначити, що максимальні експериментальні значення ефективності мали СЕ з поглинальним шаром CZTS товщиною  $d = (1-3)$  мкм [7, 138]. Це добре корелює з проведеними розрахунками, оскільки при подальшому збільшенні товщини шару збільшується послідовний опір ФЕП, в той час як поглинання світла залишається сталим.

Досягти зменшення товщини поглинального шару у двічі та подальшого збільшення поглинальної здатності потоку фотонів ( $A_{hv}$ ) сонячного випромінювання в шарах ФЕП можна за рахунок нанесення тильного контакту з відбивного матеріалу (на практиці часто використовують контакт з молібдену, який створює на границі з CZTS омічний контакт внаслідок формування тонкого прошарку  $\text{MoS}_2$  [212]). Крім того,  $A_{\phi}$  та  $A_{hv}$  можуть бути збільшені за рахунок текстурування поверхні функціональних шарів СЕ або шляхом нанесення антивідбивного покриття на фронтальну поверхню. Розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від шарів СЕ при їх безпосередньому контакті з повітрям представлені на рис. 3.11.

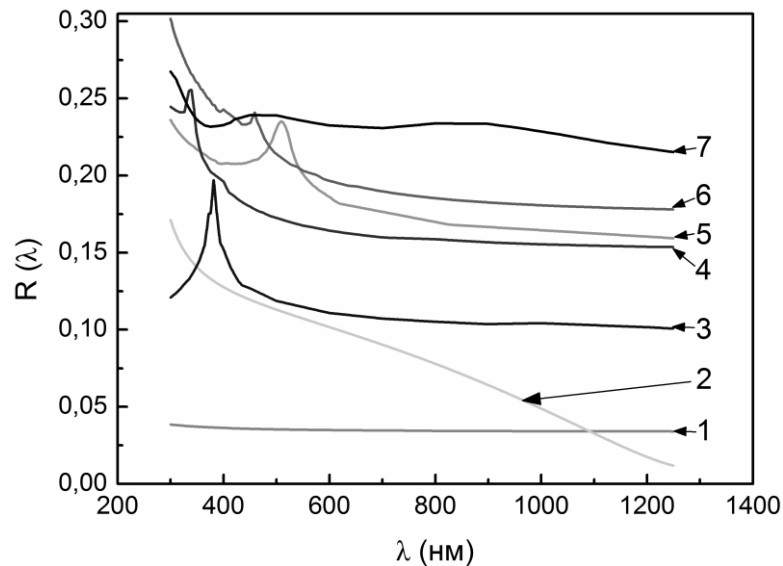


Рис. 3.11. Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання ( $R$ ) для меж: повітря/скло (1), повітря/ІТО (2), повітря/ $ZnO$  (3), повітря/ $ZnS$  (4), повітря/ $CdS$  (5), повітря/ $ZnSe$  (6), повітря/ $CZTS$  (7)

Аналіз результатів показав, що найменші значення коефіцієнту відбивання від межі з повітрям в ультрафіолетовій (УФ) області спектру при  $\lambda = (350-1250)$  нм має шар ІТО ( $R = 0,01-0,10$ ), а при  $\lambda < 350$  нм –  $ZnO$  ( $R = 0,12-0,14$ ).

Серед досліджених віконних шарів найменші значення  $R = (0,15-0,21)$ , майже у всій дослідженій області довжини хвилі випромінювання  $\lambda = (350-1250)$  нм, отримані для границі повітря/ $ZnS$ . Значення  $R$  для границі повітря/ $CZTS$  та повітря/скло складають  $(0,22-0,27)$  і  $(0,03-0,04)$  відповідно.

На рис. 3.12 наведені розрахункові спектральні залежності коефіцієнту відбиття для меж двох контактуючих між собою шарів СЕ.

Встановлено, що коефіцієнт відбивання від межі скло/ $ZnO$  є меншим ніж скло/ІТО лише в УФ області спектру ( $\lambda < 375$  нм) (рис. 3.12 а), у всій іншій області спектру кращі характеристики має пара скло/ІТО. Значення коефіцієнту відбивання від межі  $ZnO$ /віконний шар є найменшими для пари

ZnO/ZnS ( $R = 0,002-0,007$ ) при  $\lambda = (385-1250)$  нм (рис. 3.12 в), і лише при меншій довжині хвилі криві характеристики має пара ZnO/CdS.

У випадку межі ІТО/(віконний шар) (рис. 3.12 г) найменші значення коефіцієнту відбивання ( $R = 0,008-0,100$ ) практично у всьому дослідженому спектральному діапазоні (крім малого інтервалу в УФ області) має контакт з ZnS. В той же час ці значення є більшими, ніж для контакту ZnO/ZnS.

Загалом значення  $R$  при контакті шарів СЕ мають низькі значення, що пояснюється малою різницею між оптичними константами матеріалів. Для порівняння результати розрахунків відбиття від межі поділу тих самих матеріалів з повітрям дають значно вищі значення (рис. 3.11).

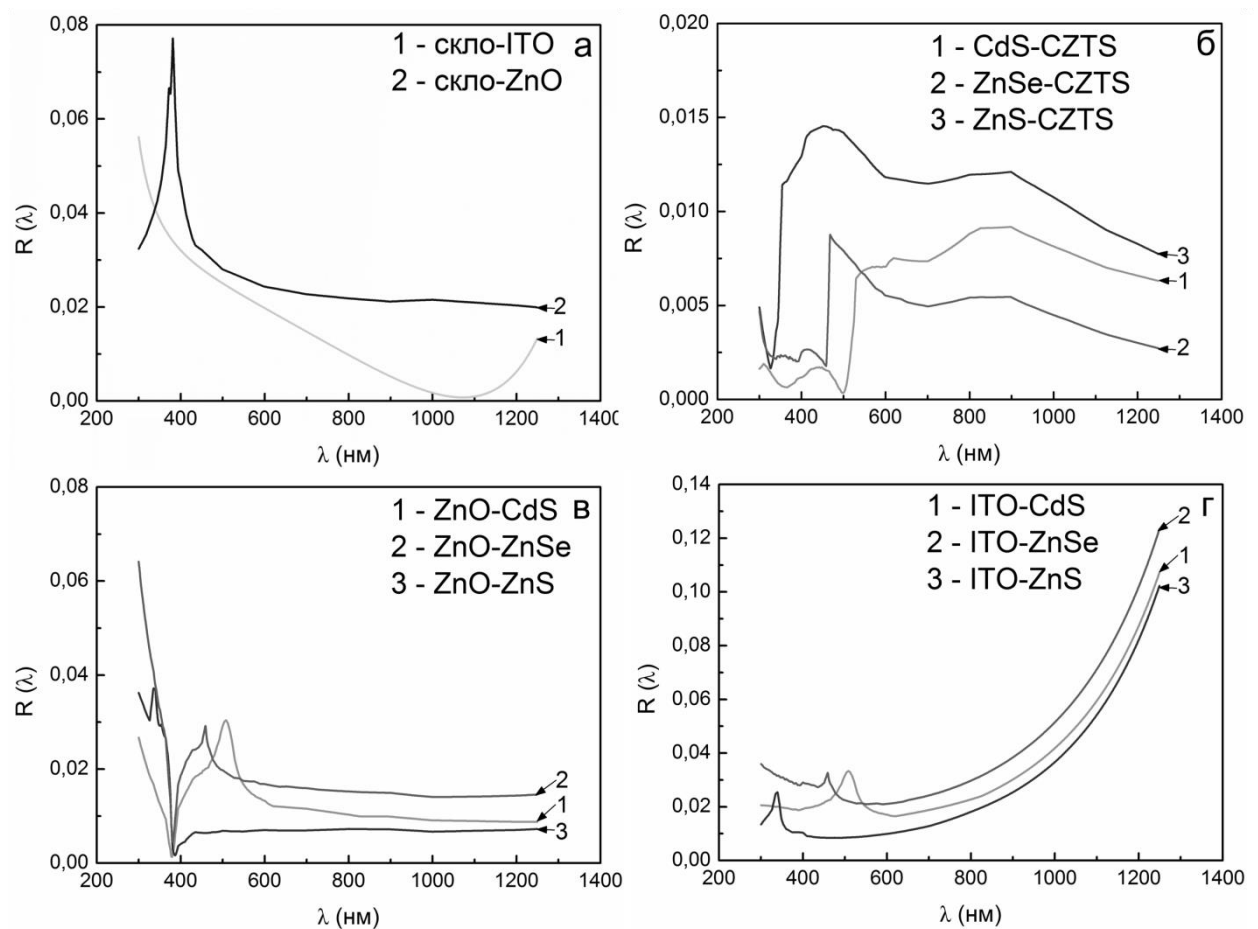


Рис. 3.12. Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання ( $R$ ) від меж контактуючих шарів в СЕ: скло/(струмознімальний шар ZnO, ІТО) (а), (віконний шар)/CZTS (б), ZnO/(віконний шар) (в), ІТО/(віконний шар) (г)

Важливим є те, що досить малим виявився і коефіцієнт відбиття від границі розділу між поглинальним шаром CZTS та такими віконними матеріалами як CdS, ZnSe, ZnS (рис. 3.12 б). Це свідчить про те, що всі ці шари перспективні для створення СЕ з малим коефіцієнтом відбиття світла. Однак, як видно з рис. 3.12 б, мінімальний коефіцієнт відбиття від границі вікно-поглинальний шар все ж забезпечує плівка ZnSe ( $R = 0,003-0,007$ ) при  $\lambda = (540-1250)$  нм та плівка CdS при меншій довжині хвилі. Слід відзначити, що як показано в [213], селенід цинку є перспективним і з точки зору утворення з CZTS межі розділу близької до ідеальної, завдяки хорошему узгодженні сталих кристалічної ґратки контактуючих напівпровідників.

Результати розрахунків залежності коефіцієнту пропускання світла від довжини хвилі у СЕ на основі ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS з фронтальними контактами ІТО та ZnO представлені на рис. 3.13.

Розраховані значення коефіцієнта оптичних втрат для кожної розглянутої конструкції СЕ представлені в таблиці 3.2. Як видно з таблиці, найменші оптичні втрати характерні для СЕ з конструкцією ZnO/CdS/CZTS ( $T = 92,3 \%$ ), найбільші – ІТО/ZnSe/CZTS ( $T = 90,6 \%$ ). Традиційні ФЕП, що містять шари ІТО/CdS, мають досить високі показники пропускання світла до поглинального шару CZTS ( $91,2 \%$ ). При цьому слід зазначити, що різниця втрат світла у допоміжних шарах з СЕ з найкращою ( $7,7 \%$ ) та найгіршою ( $9,4 \%$ ) конструкціями не перевищують  $1,7 \%$ . Тобто оптимізувати структури потрібно за іншими параметрами, оптичними втратами пов'язаними з поглинанням в допоміжних шарах, рекомбінацією вільних носіїв в поглиначі. Залежності коефіцієнту пропускання від довжини хвилі випромінювання СЕ з шарами ІТО (ZnO), CdS (ZnSe, ZnS) з урахуванням поглинання у допоміжних шарах при різних значеннях їх товщини наведені на рис. 3.14.

Розраховані значення коефіцієнта оптичних втрат для кожної розглянутої конструкції СЕ та різної товщини струмопровідного (ІТО, ZnO) та віконного (CdS, ZnSe, ZnS) шарів представлені в таблиці 3.3.



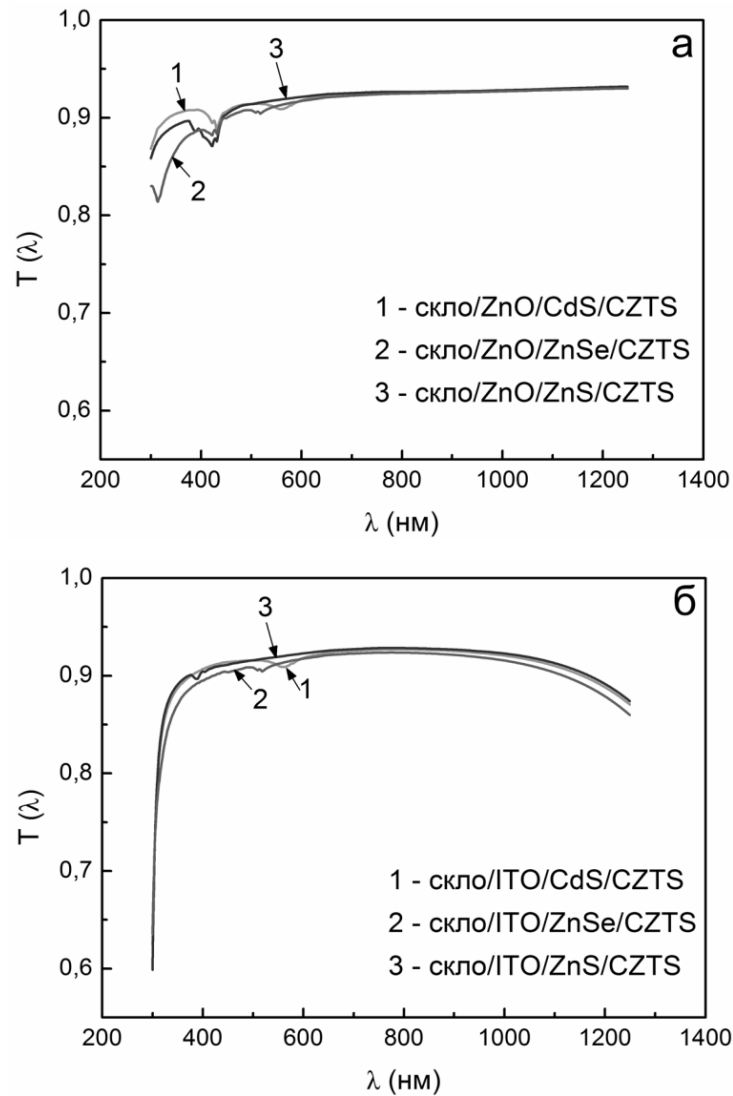


Рис. 3.13. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ із структурою скло/ZnO/(віконний шар)/CZTS (а) та скло/ITO/(віконний шар)/CZTS (б) при врахуванні відбиття світла від міжфазних границь

Таблиця 3.2

**Значення коефіцієнта втрат ( $\Delta$ ) світла для СЕ різних конструкцій**

| № | Конструкція тонкоплівкового СЕ | Коефіцієнт втрат, $\Delta$ (%) | Коефіцієнт проходження світла, $T$ (%) |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | ZnO/CdS/CZTS                   | 7,7                            | 92,3                                   |
| 2 | ZnO/ZnS/CZTS                   | 7,8                            | 92,2                                   |
| 3 | ZnO/ZnSe/CZTS                  | 8,1                            | 91,9                                   |
| 4 | ITO/ZnS/CZTS                   | 8,6                            | 91,4                                   |
| 5 | ITO/CdS/CZTS                   | 8,8                            | 91,2                                   |
| 6 | ITO/ZnSe/CZTS                  | 9,4                            | 90,6                                   |

Як і очікувалося, при  $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})} = (25-100)$  нм використання як вікна ФЕП більш широкозонного матеріалу (ZnSe, ZnS) замість CdS, призводить до зростання коефіцієнту пропускання багатошарової структури перш за все у короткохвильовій області спектру. Ця тенденція є справедливою як при застосуванні традиційного струмопровідного шару ІТО так і ZnO ( $d_{\text{ІТО}(\text{ZnO})} = 100-200$  нм).

Встановлено, що шар ZnO є більш привабливим порівняно з ІТО, оскільки дозволяє покращити коефіцієнт проходження світла до поглинального шару CZTS у випадку вікон з усіх розглянутих матеріалів. Як і прогнозувалося, зі збільшенням товщини провідного шару, коефіцієнт пропускання СЕ погіршується, що в подальшому призводить до зниження ККД відповідних ФЕП. До аналогічного ефекту приводить і збільшення товщини віконного шару приладу. Таким чином, ці допоміжні шари СЕ повинні мати мінімальну технологічно досяжну товщину.

Аналіз результатів наведених на рис. 3.14 та у таблиці 3.3 свідчить, що при досліджених товщинах найбільш привабливою конструкцією СЕ є прилад з конструкцією ZnO/ZnS/CZTS. Найгіршою з точки зору оптичних втрат у допоміжних шарах СЕ з всіх розглянутих випадків є традиційна конструкція ФЕП ІТО/CdS/CZTS. В основному це пов'язано з гіршими характеристиками віконного шару CdS у короткохвильовій області. СЕ, які містять як віконний шар ZnSe, мають характеристики проміжні між цими конструкціями. Однак, слід відмітити, що значення  $T$  у найкращих та найгірших конструкціях СЕ відрізняються лише на (5,2-13,5) %.

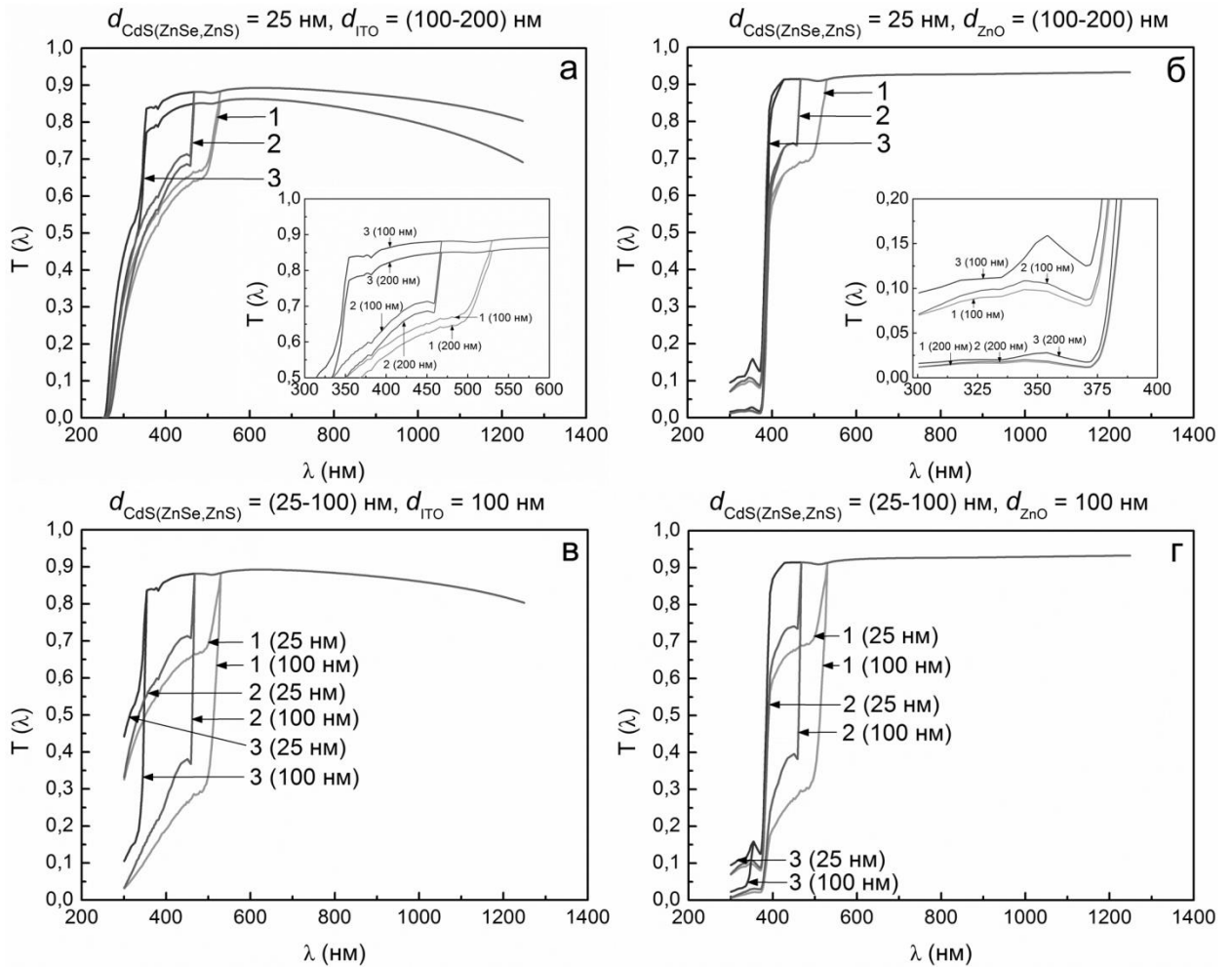


Рис. 3.14. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання ФЕП з конструкцією скло/ITO/CdS/CZTS (1), скло/ITO/ZnSe/CZTS (2), скло/ITO/ZnS/CZTS (3) (а, в); скло/ZnO/CdS/CZTS (1), скло/ZnO/ZnSe/CZTS (2), скло/ZnO/ZnS/CZTS (3) (в, г) та різною товщиною струмознімального і віконного шарів. Враховано відбиття світла від міжфазних границь та поглинання в допоміжних шарах SE

Таблиця 3.3

**Значення коефіцієнта втрат світла для СЕ різних конструкцій (з врахуванням поглинання випромінювання у допоміжних шарах)**

| №   | Конструкція тонкоплівкового СЕ                        | Коефіцієнт втрат, $\Delta$ (%)                |      |      |      |
|---|---|---|------|------|------|
|   |   | $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100 \text{ нм}$ |      |      |      |
|   | $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})}, \text{ нм}$ | 25  | 50   | 75   | 100  |
| 1   | ZnO/ZnS/CZTS  | 14,8  | 15,0 | 15,1 | 15,2 |
| 2   | ITO/ZnS/CZTS  | 15,0  | 15,9 | 16,5 | 16,9 |
| 3   | ZnO/ZnSe/CZTS   | 16,7  | 18,3 | 19,5 | 20,4 |
| 4   | ITO/ZnSe/CZTS   | 18,0  | 21,0 | 22,9 | 24,3 |
| 5   | ZnO/CdS/CZTS  | 18,5  | 21,2 | 23,2 | 24,7 |
| 6   | ITO/CdS/CZTS  | 20,0  | 24,1 | 26,9 | 28,7 |
| $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 200 \text{ нм}$ |   |   |      |      |      |
| 1   | ZnO/ZnS/CZTS  | 16,1  | 16,4 | 16,7 | 17,0 |
| 2   | ZnO/ZnSe/CZTS   | 17,6  | 18,9 | 19,9 | 20,7 |
| 3   | ZnO/CdS/CZTS  | 19,3  | 21,7 | 23,5 | 24,9 |
| 4   | ITO/ZnS/CZTS  | 20,4  | 21,1 | 21,6 | 22,0 |
| 5   | ITO/ZnSe/CZTS   | 23,2  | 25,8 | 27,7 | 29,0 |
| 6   | ITO/CdS/CZTS  | 25,0  | 27,4 | 28,3 | 29,2 |

### 3.3. Розрахунок рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі CZTS. Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на фотоелектричні характеристики фотоперетворювачів

Нами були побудовані зонні діаграми ідеальних ГП  $n\text{-CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})/p\text{-CZTS}$ , які необхідні в подальшому для визначення висоти контактного бар'єру (рис. 3.15).

На рис. 3.16 представлені графіки спектральної залежності внутрішнього квантового виходу ( $Q_{int}$ ) СЕ з різною концентрацією некомпенсованих донорів  $(N_d - N_a)_{\text{вікно}}$  та акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  у віконних та поглинальних шарах. Розрахунки проведені для ФЕП з товщиною шару поглинача 1 мкм ( $A_{hv} \approx 97\%$ ) та вікна 25 нм (мінімальна технологічно досяжна товщина віконного шару [144]).

Встановлено, що при збільшенні концентрації донорів у матеріалі вікна (рис. 3.16 а) при сталих значеннях  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  у поглинальному матеріалі, для ФЕП на основі ГП  $n\text{-CdS}/p\text{-CZTS}$  спостерігаються збільшення квантової ефективності як у області фоточутливості CZTS так і CdS. Однак таке збільшення слабо впливає на внутрішній квантовий вихід у області фоточутливості віконного матеріалу у СЕ на основі ГП  $n\text{-(ZnSe, ZnS)}/p\text{-CZTS}$  (рис. 3.16 в, д). Це цілком зрозуміло, оскільки в наслідок великої ширини ЗЗ ZnS, ZnSe в цих матеріалах 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 в поглинальному шарі, та, як наслідок, зменшенням впливу дифузійної складової на загальний фотострум ( $J_{ph}$ ).

У подальшому, нами було досліджено вплив зміни концентрації акцепторів  $(N_a - N_d)_{\text{погл}}$  на  $Q_{int}$  при сталих концентраціях донорів (рис. 3.16 б, г, е). Як видно з рисунків, внутрішній квантовий вихід приладу  $Q_{int}$  зменшується в області фоточутливості матеріалу поглинального шару, що

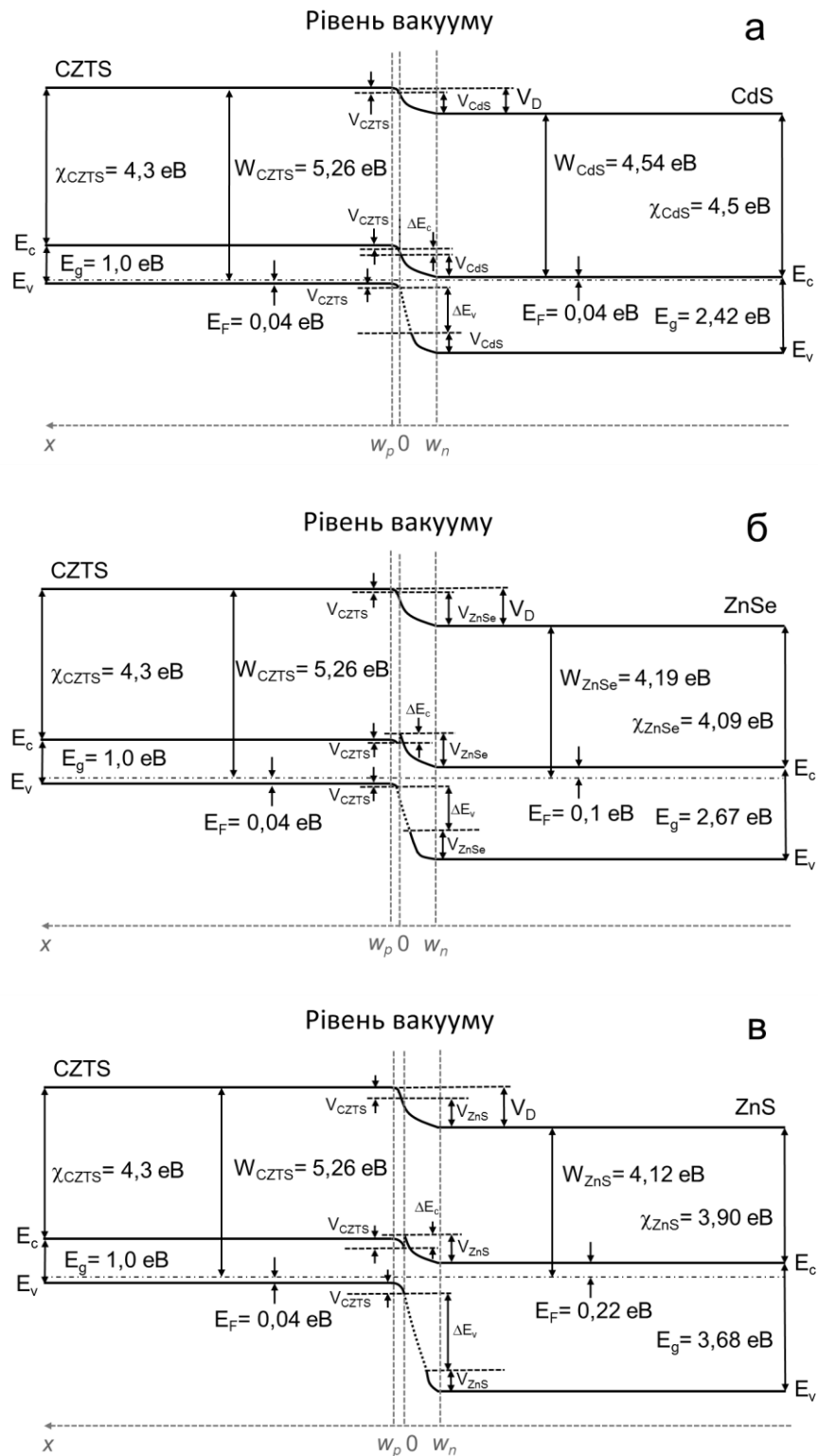


Рис. 3.15. Енергетична зонна діаграма ГП  $n\text{-CdS}/p\text{-CZTS}$  (а),  $n\text{-ZnSe}/p\text{-CZTS}$  (б),  $n\text{-ZnS}/p\text{-CZTS}$  (в)

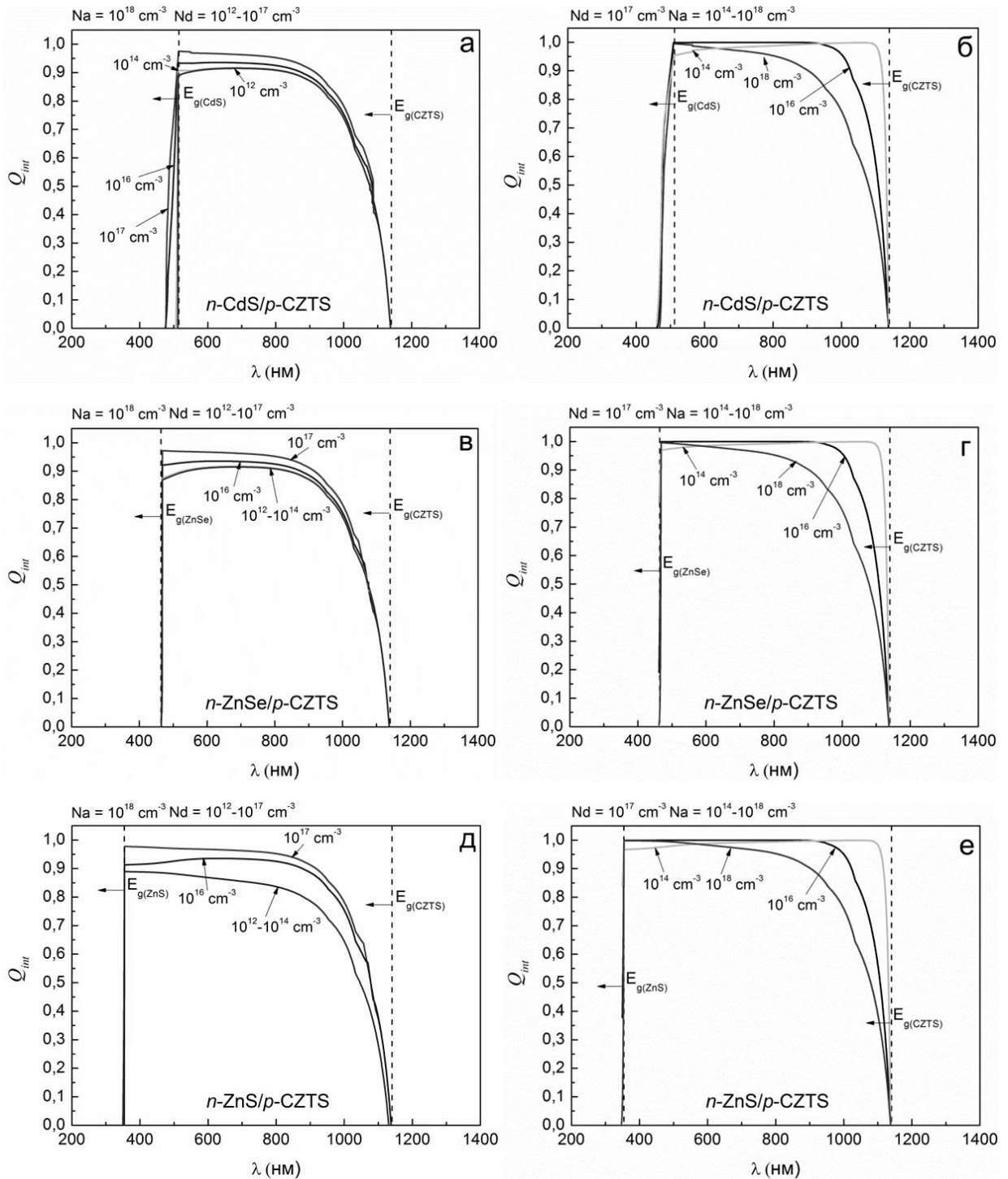


Рис. 3.16. Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу ( $Q_{int}$ ) СЕ з ГП  $n\text{-CdS}/p\text{-CZTS}$  (а, б),  $n\text{-ZnSe}/p\text{-CZTS}$  (в, г) та  $n\text{-ZnS}/p\text{-CZTS}$  (д, е) при різних значеннях концентрації  $N_a = (N_a - N_d)_{\text{погл}} = (10^{14}\text{-}10^{18}) \text{ cm}^{-3}$  та  $N_d = (N_d - N_a)_{\text{вікно}} = (10^{12}\text{-}10^{17}) \text{ cm}^{-3}$

пояснюється зменшенням ширини ОПЗ, та, як наслідок, збільшенням дифузійної складової фотоструму.

Важливим для аналізу ефективності ФЕП є врахування оптичних втрат, які були розглянуті та розраховані у попередньому розділі. З їх урахуванням, нами було побудовано спектральні залежності зовнішнього квантового виходу ( $Q_{ext}$ ) для розглянутих СЕ. Розрахунки проведені при наступних значеннях фізичних величин:  $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $(N_d - N_a)_{\text{вікно}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{CdS(ZnSe, ZnS)}} = 25 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{CZTS}} = 1 \text{ мкм}$ . Значення концентрацій некомпенсованих акцепторів та донорів відповідають розмірам ОПЗ, які близькі до значень товщини приладів. При цьому, товщини всіх функціональних шарів бралися наближеними до значень, які використовуються у реальних СЕ [3, 144].

Аналіз отриманих залежностей (рис. 3.17) свідчить, що значення  $Q_{ext}$  для СЕ із конструкцією  $n\text{-ZnS}/p\text{-CZTS}$  є більшими ніж для тих де як віконний шар використані плівки CdS та ZnSe незалежно від матеріалу струмозмінального контакту. Таким чином, як і очікувалось, СЕ із віконними шарами, які мають більші значення ширини ЗЗ, демонструють більші значення квантового виходу. При цьому слід звернути увагу на те, що нами нехтувалася різниця у стані міжфазної границі різних ГП. Однак в реальності концентрація дислокацій невідповідності на границі розглянутих ГП різна.

Встановлено, що максимальне значення густини струму для розглянутих СЕ становить  $J_{\text{max sc}} = 34,82 \text{ мА/см}^2$ . Цей результат добре корелює з отриманим у [3] для ФЕП на основі матеріалів з близькою до розглянутих шириною ЗЗ. Однак з практичної точки зору цей результат отримати неможливо внаслідок втрат, які виникають при фотоелектричному перетворенні сонячної енергії.

На рис. 3.18 представлена залежність густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) СЕ ITO(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CZTS від товщини віконного шару з врахуванням оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах



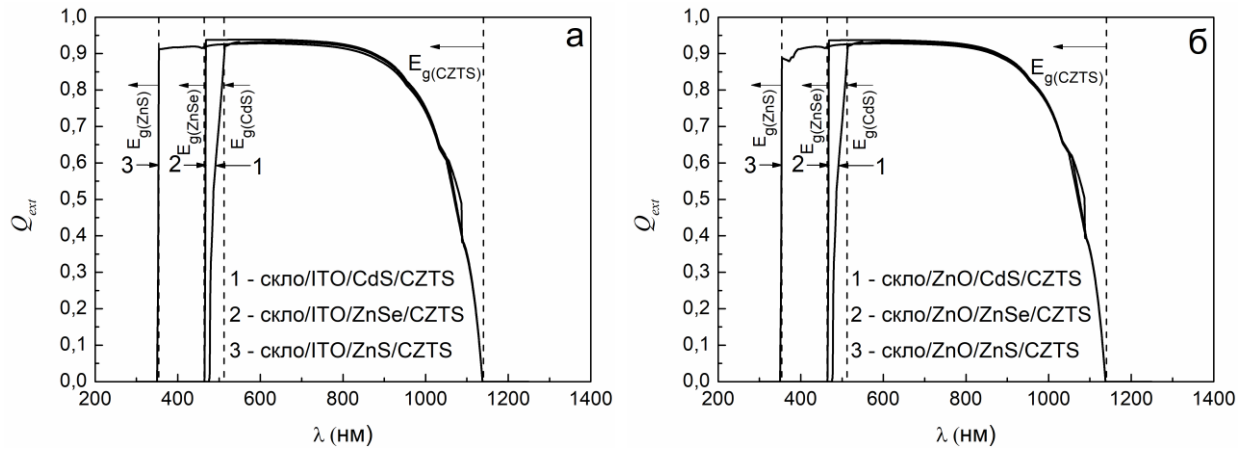


Рис. 3.17. Спектральна залежність зовнішнього квантового виходу ( $Q_{ext}$ ) СЕ з ГП  $n$ -CdS(ZnSe, ZnS)/ $p$ -CZTS та струмознімальним шаром ІТО (а), ZnO (б) при  $(N_a - N_d)_{погл} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $(N_d - N_a)_{вікно} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $d_{ІТО (ZnO)} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{CdS (ZnSe, ZnS)} = 25 \text{ нм}$ ,  $d_{CZTS} = 1 \text{ мкм}$

ФЕП. При цьому вважалось, що товщина струмопровідного шару ІТО (ZnO) складає 100 нм та 200 нм. Отримані значення  $J_{sc}$  представлені в таблиці 3.4.

Встановлено, що при врахуванні втрат на відбивання та поглинання в допоміжних шарах приладів значення  $J_{sc}$  СЕ зі структурою ZnO/ZnS/CZTS ( $d_{ZnS} = (25-100) \text{ нм}$ ,  $d_{ІТО (ZnO)} = 100 \text{ нм}$ ) на (3,06-3,27)  $\text{мА/см}^2$  вищі за відповідні значення отримані для приладів з конструкцією ІТО/CdS/CZTS у всьому інтервалі зміни  $d$ . При збільшенні товщини струмознімального шару до 200 нм, значення  $J_{sc}$  зменшуються, а різниця між ними для кращої (ZnO/ZnS/CZTS) та гіршої (ІТО/ZnSe/CZTS) конструкцій СЕ складає  $\sim 3,15 \text{ мА/см}^2$ . Слід відзначити, що оптичні та рекомбінаційні втрати ведуть до зменшення  $J_{sc}$  на (21,5-37,4) %.

Відомо, що максимальне значення ККД одноперехідного СЕ складає 33,5 % [3]. На рис. 3.19 показана залежність ефективності ( $\eta$ ) СЕ від товщини віконних (CdS, ZnSe, ZnS) та струмознімальних (ІТО, ZnO) шарів. З рис. 3.19 видно, що серед конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із віконним шаром ZnS ( $\eta = 23,8-27,7 \%$ ), при цьому найбільші значення ефективності

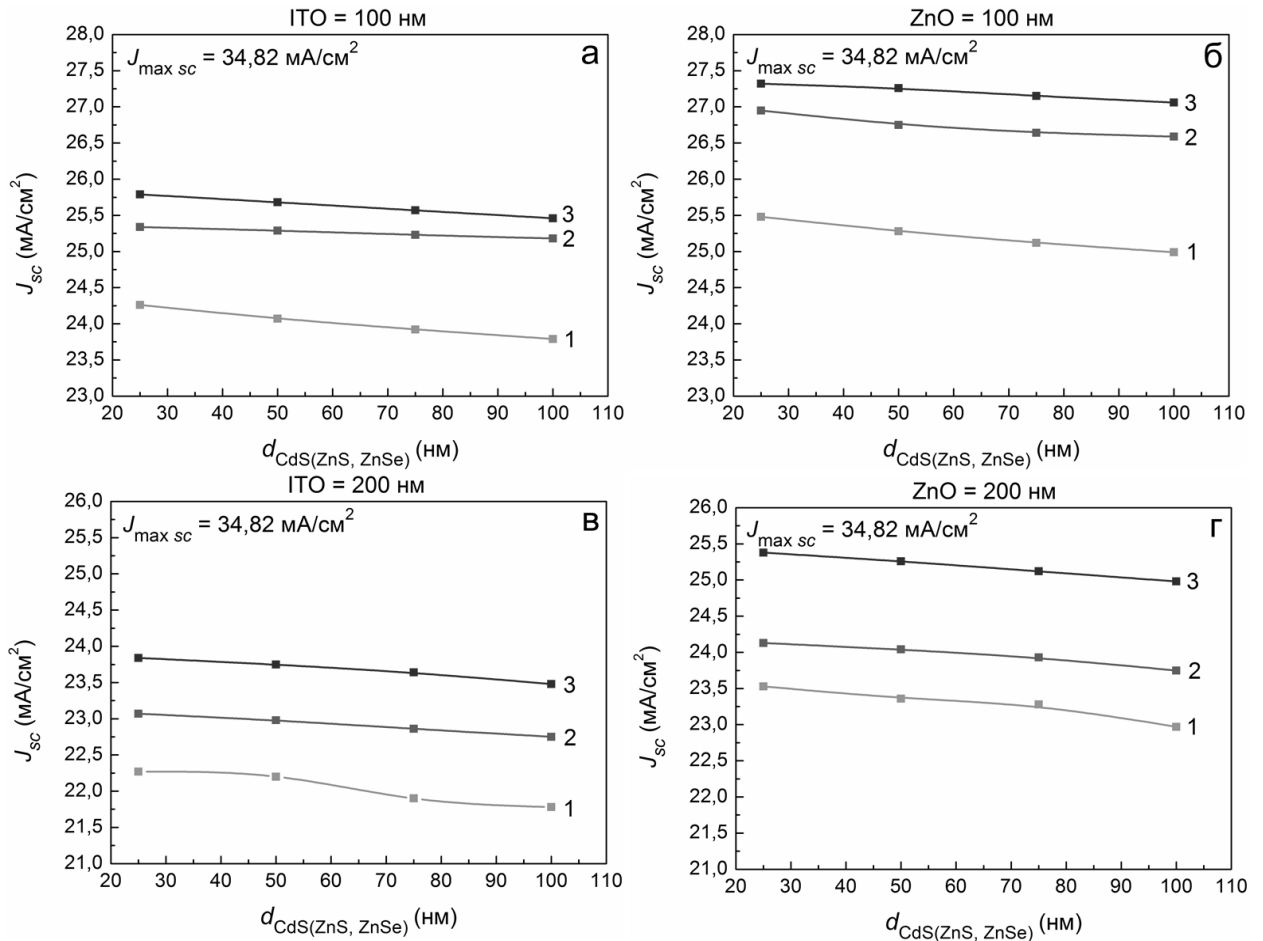


Рис. 3.18. Залежність густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) від товщини вікна для СЕ з ГП CdS/CZTS (1), ZnSe/CZTS (2), ZnS/CZTS (3) при товщині струмознімального шару: 100 нм (а, б) та 200 нм (в, г)

має прилад з конструкцією ZnO/ZnS/CZTS ( $\eta \sim 28\%$  при  $d_{ZnO} = 100$  нм,  $d_{ZnS} = 25$  нм). Слід зазначити, що ефективність традиційного СЕ з конструкцією ITO/CdS/CZTS складає (13,9-15,5) %. Ці значення досить добре корелюють з результатами отриманими для кращих ФЕП з аналогічною конструкцією ( $\eta = 12,6\%$ ) [7, 135]. СЕ із віконним шаром ZnSe характеризуються також досить високими значеннями ККД  $\eta = (21,7-25,7)\%$ .

Слід відзначити, що вплив товщини віконного шару на густину струму короткого замикання  $J_{sc}$  та ефективність  $\eta$  має слабкий характер, що пояснюється мінімальними оптичними та рекомбінаційними втратами у цій області ФЕП.

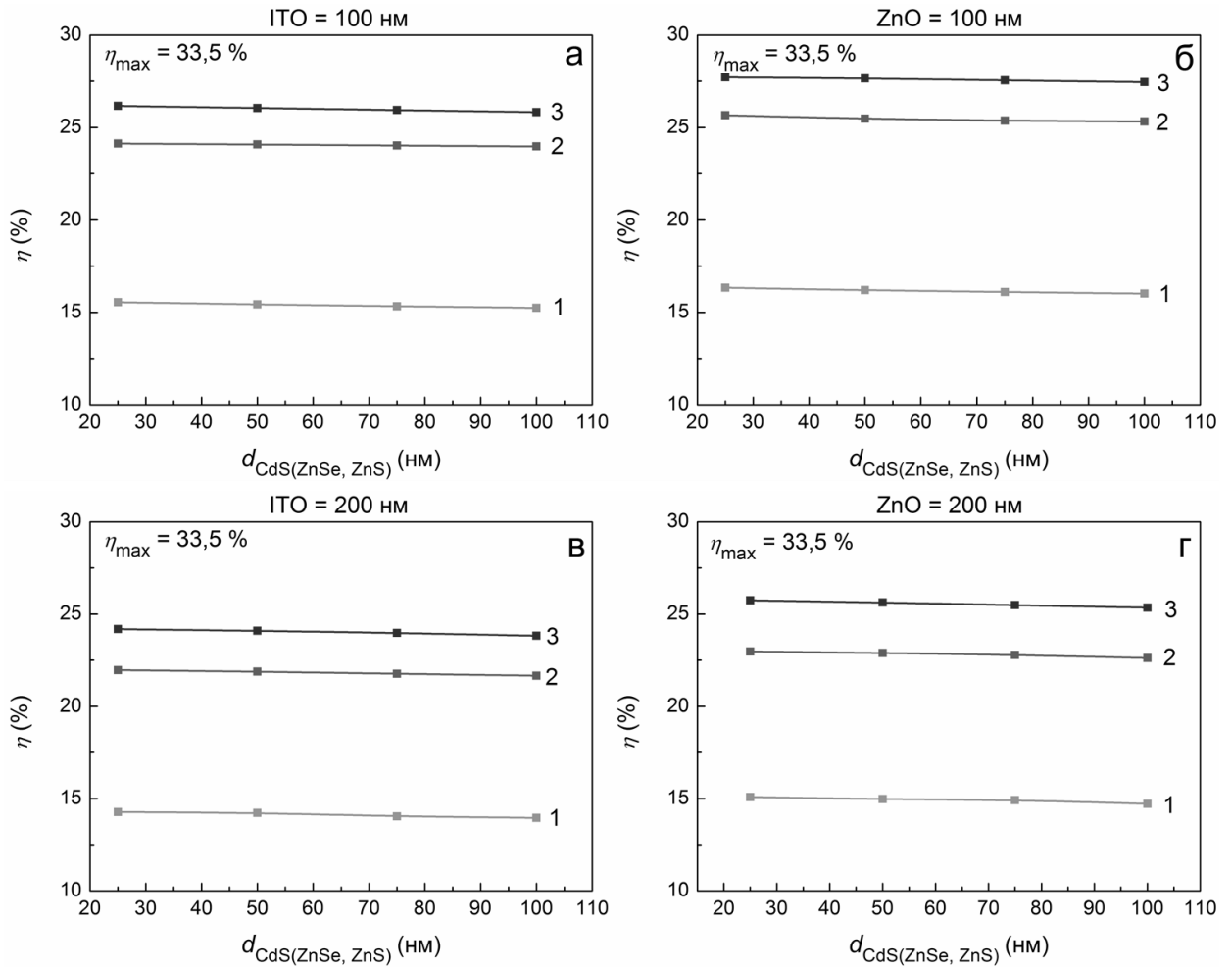


Рис. 3.19. Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність СЕ на основі ГП CdS/CZTS (1), ZnSe/CZTS (2), ZnS/CZTS (3) при змінній товщині віконного та струмознімального шару: 100 нм (а, б) та 200 нм (в, г)

Таблиця 3.4

Значення густини струму короткого замикання  $J_{sc}$  (мА/см<sup>2</sup>) для СЕ з конструкцією ITO(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CZTS

| №                              | Конструкція тонкоплівкового СЕ   | Товщина віконного шару, нм     |       |       |       |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                                |                                  | $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 100$ нм |       |       |       |
|                                | $d_{\text{CdS(ZnSe, ZnS)}}$ , нм | 25                             | 50    | 75    | 100   |
| 1                              | ZnO/ZnS/CZTS                     | 27,32                          | 27,26 | 27,15 | 27,06 |
| 2                              | ZnO/ZnSe/CZTS                    | 26,95                          | 26,75 | 26,64 | 26,59 |
| 3                              | ZnO/CdS/CZTS                     | 25,48                          | 25,28 | 25,12 | 24,99 |
| 4                              | ITO/ZnS/CZTS                     | 25,79                          | 25,68 | 25,57 | 25,46 |
| 5                              | ITO/ZnSe/CZTS                    | 25,34                          | 25,29 | 25,23 | 25,18 |
| 6                              | ITO/CdS/CZTS                     | 24,26                          | 24,07 | 23,92 | 23,79 |
| $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 200$ нм |                                  |                                |       |       |       |
| 1                              | ZnO/ZnS/CZTS                     | 25,38                          | 25,26 | 25,12 | 24,98 |
| 2                              | ZnO/ZnSe/CZTS                    | 24,13                          | 24,04 | 23,93 | 23,75 |
| 3                              | ZnO/CdS/CZTS                     | 23,53                          | 23,36 | 23,28 | 22,97 |
| 4                              | ITO/ZnS/CZTS                     | 23,84                          | 23,75 | 23,64 | 23,48 |
| 5                              | ITO/ZnSe/CZTS                    | 23,07                          | 22,98 | 22,86 | 22,75 |
| 6                              | ITO/CdS/CZTS                     | 22,27                          | 22,20 | 21,90 | 21,78 |

### Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що ФЕП на основі CdTe демонструє найбільші значення ефективності  $\eta = (15,9-16,1) \%$  при використанні ZnO як струмознімального та ZnS як буферного шарів при  $(N_a - N_d)_{\text{погл}} = (10^{15}-10^{17}) \text{ см}^{-3}$  та товщині віконного шару 50 нм.

2. Використання як вікна ФЕП на основі CZTS матеріалів ZnSe, ZnS замість CdS приводить до зростання коефіцієнту пропускання структури перш за все у короткохвильовій області спектру незалежно від товщини та матеріалу струмознімального шару.

3. Визначено, що при збільшенні концентрації донорів у віконному шарі при сталих значеннях акцепторів у поглиначі, для ФЕП на основі ГП *n*-CdS/*p*-CZTS спостерігаються збільшення квантової ефективності як у області fotocутливості CZTS, так і CdS. Це збільшення слабо впливає на  $Q_{\text{int}}$  у області fotocутливості віконних шарів ZnS, ZnSe.

4. Значення  $Q_{\text{ext}}$  для СЕ із конструкцією *n*-ZnS/*p*-CZTS є більшими ніж для тих де як віконний шар використані плівки CdS та ZnSe незалежно від матеріалу струмознімального контакту (ITO, ZnO).

5. Встановлено, що при врахуванні втрат на відбивання та поглинання в допоміжних шарах приладів значення  $J_{\text{sc}}$  СЕ зі структурою ZnO/ZnS/CZTS ( $d_{\text{ZnS}} = (25-100) \text{ нм}$ ,  $d_{\text{ITO(ZnO)}} = 100 \text{ нм}$ ) на  $(3,06-3,27) \text{ мА/см}^2$  вищі за відповідні значення отримані для приладів з конструкцією ITO/CdS/CZTS у всьому інтервалі зміни  $d$ . Показано, що оптичні та рекомбінаційні втрати призводять до зменшення  $J_{\text{sc}}$  на  $(21,5-37,4) \%$ .

6. Показано, що серед конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із віконним шаром ZnS ( $\eta = 23,8-27,7 \%$ ,  $\eta_{\text{max}} \sim 28,0 \%$  при  $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{ZnS}} = 25 \text{ нм}$ ). СЕ із віконним шаром ZnSe характеризуються досить високими значеннями ККД  $\eta = (21,7-25,7) \%$ . В той же час, ефективність СЕ з добре відомою конструкцією ITO/CdS/CZTS складає лише  $\eta = (13,9-15,5) \%$ .

## РОЗДІЛ 4

### СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ZnO, CZTS ТА НАНОЧАСТИНОК CZTSe, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДАМИ ПУЛЬСУЮЧОГО СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ ТА КОЛОЇДНОГО СИНТЕЗУ

#### 4.1. Морфологічні особливості плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe [11, 13, 17, 28]

Аналіз літературних джерел показав, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні, термоелектричні властивості, елементний склад плівок ZnO, CZTS, нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу, та НЧ CZTSe, отриманих колоїдним синтезом, визначаються фізико- і хіміко-технологічними умовами їх отримання.

У випадку плівок ZnO, найбільший вплив на такі властивості чинить температура підкладки,  $T_s$  [80, 81]. Саме тому її вплив на структурно-фазовий склад та інші властивості плівок і вивчався нами.

На рис. 4.1 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок оксиду цинку, нанесених при різних температурах підкладки. Як видно з рис. 4.1, при температурах вищих за 473 К на підкладці утворювалися суцільні нанокристалічні плівки ZnO, які мали добру адгезію до підкладки, а також характеризувалися відсутністю тріщин на поверхні. Середній розмір кристалітів у конденсатах складав  $D_C = (25-270)$  нм (див. вставку рис. 4.1 г), він зростав при збільшенні температури нанесення шарів до 673 К. При цьому товщина плівок, яка визначалась методом фрактографії, становила  $d = (0,8-1,2)$  мкм.

В ряді робіт показано, що властивості шарів CZTS, нанесених методом спреї-піролізу, залежать від температури підкладки,  $T_s$  [101], кислотності розчину та вибору вихідних прекурсорів [102]. Одним із важливих параметрів плівок є їх товщина, яка, зазвичай, контролюється об'ємом

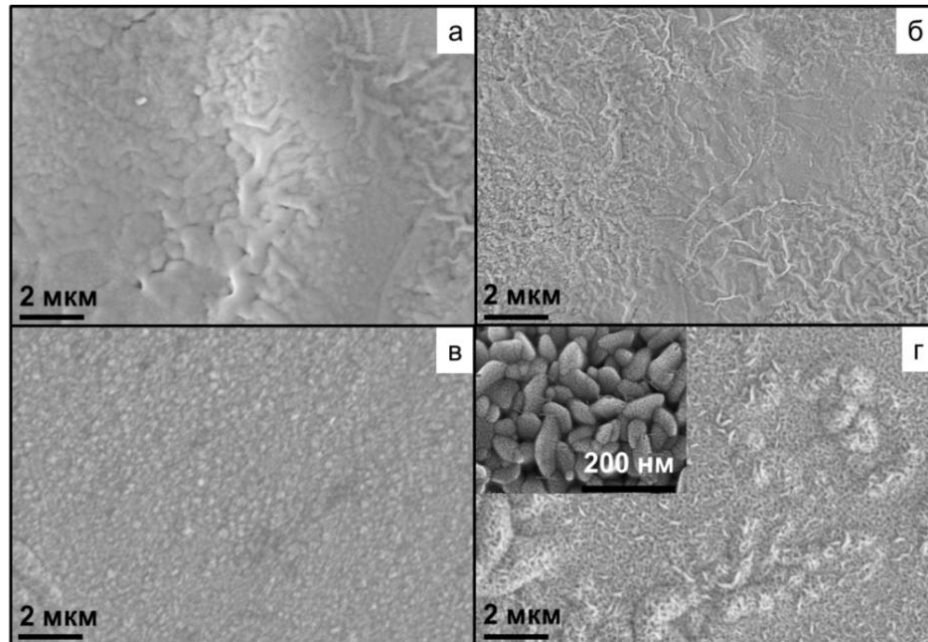


Рис. 4.1. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок ZnO нанесених на скляні підкладки при різній температурі  $T_s$ , К: 473 (а), 573 (б), 623 (в), 673 (г). На вставці (г) наведене зображення з високою роздільною здатністю поверхні плівки отриманої при 673 К

розпиленого прекурсор. Залежність властивостей плівок CZTS від їх товщини в інтервалі  $d = (0,244-0,754)$  мкм вивчалася авторами [60]. Нажаль, ці значення не є оптимальними для поглинання майже 100 % сонячного випромінювання (див. розділ 3), оскільки потрібні плівки CZTS з товщиною  $d = (1-3)$  мкм [7]. Тому, нами досліджувалися шари, нанесені методом пульсуючого спреї-піролізу при різному об'ємі розпиленого вихідного прекурсор, що мають більшу товщину ніж вивчені у роботі [60].

На рис. 4.2 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок CZTS, нанесених при різному  $V_s$ . Як видно з рисунка, в інтервалі досліджених величин утворювалися суцільні плівки, які мали добру адгезію до підкладки та характеризувалися відсутністю тріщин та дірок на поверхні. При цьому максимальна товщина шару, визначена методом фрактографії, була отримана при розпиленні  $V_s = 5$  мл, вона досягала  $d = 1,3$  мкм.

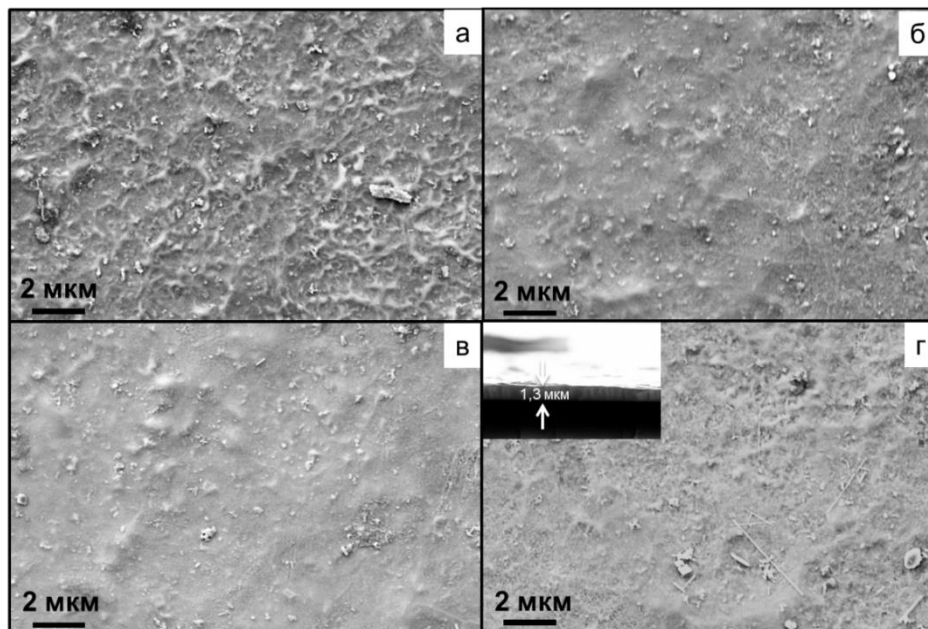


Рис. 4.2. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZTS, нанесених при різному об'ємі розпиленого розчину  $V_s$ , мл: 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г). На вставці (г) наведено знімок сколу плівки

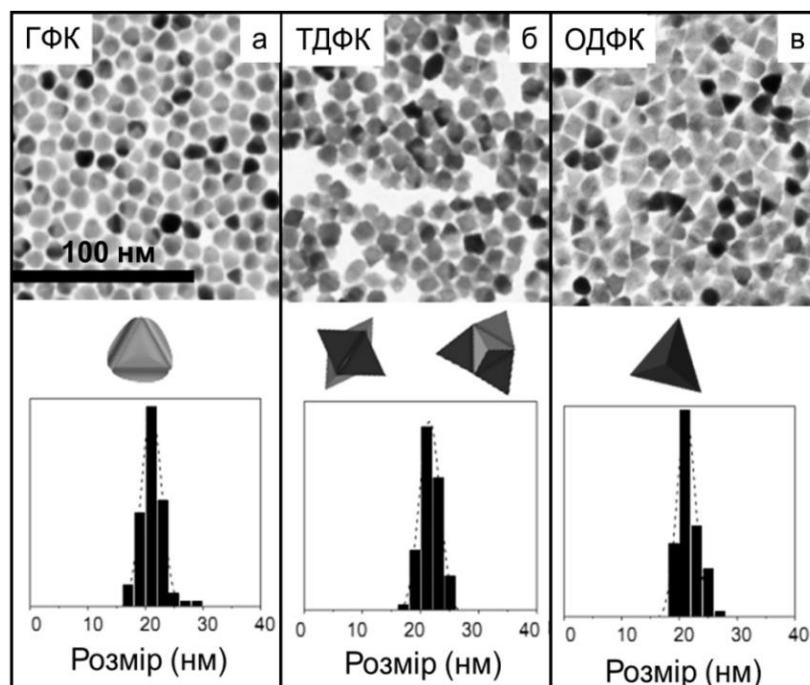


Рис. 4.3. Електронно-мікроскопічні знімки та гістограми розподілу НЧ CZTSe за розміром при часі росту 5 хв, синтезованих при використанні різних типів фосфонових кислот: гексилфосфонової (ГФК) (а), тетрадецилфосфонової (ТДФК) (б) та октадецилфосфонової (ОДФК) (в)



На сьогоднішній день існує велика кількість експериментальних методик синтезу колоїдних чотирикомпонентних халькогенідних НЧ [9, 128, 139, 200], але точний контроль розмірів, форми, елементного складу матеріалів, які містять селен, залишається задачею, що нерозв'язана. Як правило, синтезовані частинки CZTSe мають великий розбіг за розміром та формою, та характеризуються елементним складом що значно відхиляється від стехіометричних значень. Це ускладнює оптимізацію властивостей приладових структур на основі таких матеріалів [7, 69, 92].

Авторами роботи [214] показано, що морфологія НЧ, наприклад CdSe, може контролюватися шляхом вибору довжини алкільного ланцюгу поверхнево-активної речовини фосфонової кислоти, тому в роботі був досліджений вплив даного параметру на морфологічні характеристики частинок CZTSe.

Електронно-мікроскопічні знімки синтезованих НЧ представлені на рис. 4.3. Встановлено, що їх середній розмір визначався часом реакції і температурою реакційної системи та складав  $D_C = (16-28)$  нм з меншим за 10 % розбігом розмірів. Форма НЧ CZTSe могла контролюватися шляхом використання різних типів фосфонових кислот, вона змінювалася від трикутної (синтез з октадецилфосфоновою кислотою) до чотирикутної зірчатої (синтез з тетрадецилфосфоновою кислотою).

#### **4.2. Структурні та субструктурні властивості тонких шарів напівпровідників та наноматеріалу [11-13, 17, 18, 28]**

На рис. 4.4 а представлені дифрактограми від плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки. Як видно з рисунку, на дифрактограмах від низькотемпературних зразків домінує дифракційна лінія на кутах  $(35,60-36,10)^\circ$ , яка відповідає відбиванню від площини (101) гексагональної фази ZnO. В плівках отриманих при  $T_s > 573$  К домінують лінії на кутах  $31,80^\circ$  та  $34,80^\circ$ , які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (100) та

(002), відповідно. Аналіз дифрактограм свідчить, що зразки є однофазними та містять гексагональну фазу ZnO. Рентгендифрактометрично вторинних фаз та інших сполук виявлено не було.

На рис. 4.4 б представлені дифрактограми від плівок CZTS, нанесених при різному об'ємі розпиленого розчину. Як видно з рисунку, на дифрактограмах домінує лінія на кутах  $(28,05-28,50)^\circ$ , яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази CZTS. Також присутні лінії на кутах  $(47,15-47,50)^\circ$  та  $(55,55-56,45)^\circ$ , що відповідають відбиванням від площин (220) та (312) цієї ж сполуки. Слід відзначити, що при збільшенні об'єму прекурсору, інтенсивність піків на дифрактограмах збільшується, а їх напівширина зменшується. Це обумовлено збільшенням товщини плівок та покращенням кристалічної якості матеріалу.

Відомо, що відношення інтенсивності ряду дифракційних відбивань від кристалографічних площин фаз кестериту і станіту є різним [215]. Саме тому, визначення цих відношень дає можливість точно встановити домінуючу фазу матеріалу. Розраховане нами відношення інтенсивності відбивань  $I_{(112)}/I_{(220)}$  від кристалографічних площин (112) та (220) для досліджених зразків становило (2,23-2,56). Це значення є близьким до отриманих для нелегованих плівок із кестеритною фазою ( $I_{(112)}/I_{(220)} \approx 2,80$ ) [216]. Таким чином, досліджені шари, скоріше за все, мають структуру кестериту. Цей висновок підтверджується експериментальними розрахунками відношення параметрів кристалічної ґратки матеріалу ( $c/2a = 0,9970-1,0203$ ), яке виявилось близьким до одиниці. Це є характерним якраз для кестеритної фази [48, 136].

На рис. 4.4 в представлені дифрактограми від свіжосинтезованих, відпалених та спресованих НЧ CZTSe. У всіх випадках матеріал мав тетрагональну кристалічну структуру просторової групи  $I42m$  відповідно до картки JCPDS № 01-070-7623. У подальшому нами вивчалася якість текстури досліджених плівок. Розрахунки полюсної густини  $P_i$  дозволили виявити у

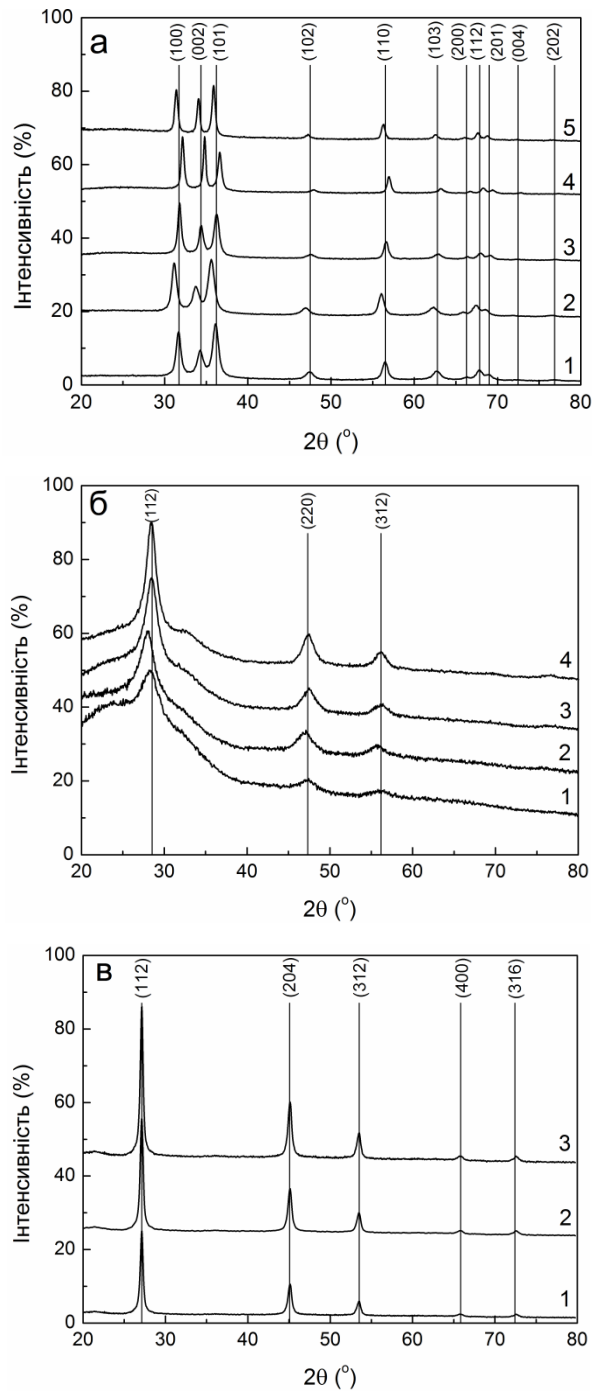


Рис. 4.4. Дифрактограми від плівок ZnO отриманих при різних температурах підкладки  $T_s$ , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5) (а), від плівок CZTS, нанесених при різному об'ємі розпиленого розчину  $V_s$ , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4) (б), та від свіжосинтезованих (1), відпалених (2) та спресованих (3) НЧ CZTSe (в). Вертикальні лінії відповідають даним карток бази JCPDS (ZnO – № 01-089-1397; CZTS – № 00-026-0575; CZTSe – № 01-070-7623)

шарах ZnO, отриманих при  $T_s < 573$  К, аксіальну текстуру росту [100], яка при  $T_s \geq 573$  К змінювалася на текстуру [002] (рис. 4.5 а, б).

Залежності орієнтаційного фактору  $f(T_s)$  плівок від температури підкладки представлені на рис. 4.5 д. Як видно з рисунку, при збільшенні  $T_s$  відповідне значення орієнтаційного фактору збільшується, що свідчить про покращення якості текстури плівок. Зменшення  $f$  у шарах отриманих при 673 К пов'язане зі зміною напрямку текстури росту з [100] на [002].

Розрахунки полюсної густини  $P_i$  у шарах CZTS дозволили виявити текстуру росту [312]. Встановлено, що при збільшенні об'єму розпиленого прекурсору  $V_s$  відповідне значення орієнтаційного фактору майже не змінюється ( $f = 2,81-2,86$ ), що говорить про слабкий вплив цього параметру на якість текстури досліджених зразків.

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

Отримані значення параметрів кристалічної ґратки матеріалів ZnO та CZTS після 1-ї та 5-ї ітерації представлені в таблиці 4.1. На рис. 4.6 представлені залежності сталих ґратки  $a$ ,  $c$  та їх відношення  $c/a_{ZnO}$  ( $c/2a_{CZTS}$ ) для плівок ZnO та CZTS в залежності від умов нанесення.

Як видно з рис. 4.6 а та таблиці 4.1 при збільшенні температури підкладки розраховані значення  $a$ ,  $c$  для плівок ZnO наближаються до довідникових даних, що пов'язано з покращенням стехіометрії плівок. Наближення складу високотемпературних конденсатів до стехіометричного підтверджується даними ЕДРС. У випадку плівок CZTS (рис. 4.6 б) найбільш близькі значення  $a$  та  $c$  до довідникових отримані при  $V_s = (4-5)$  мл, що добре узгоджується з аналізом елементного складу матеріалу. Встановлено, що сталі ґратки в плівках змінювались у діапазоні  $a_{ZnO} = (0,32477- 0,32554)$  нм,  $c_{ZnO} = (0,51507-0,52111)$  нм,  $c/a_{ZnO} = (1,5822-1,6046)$ ,

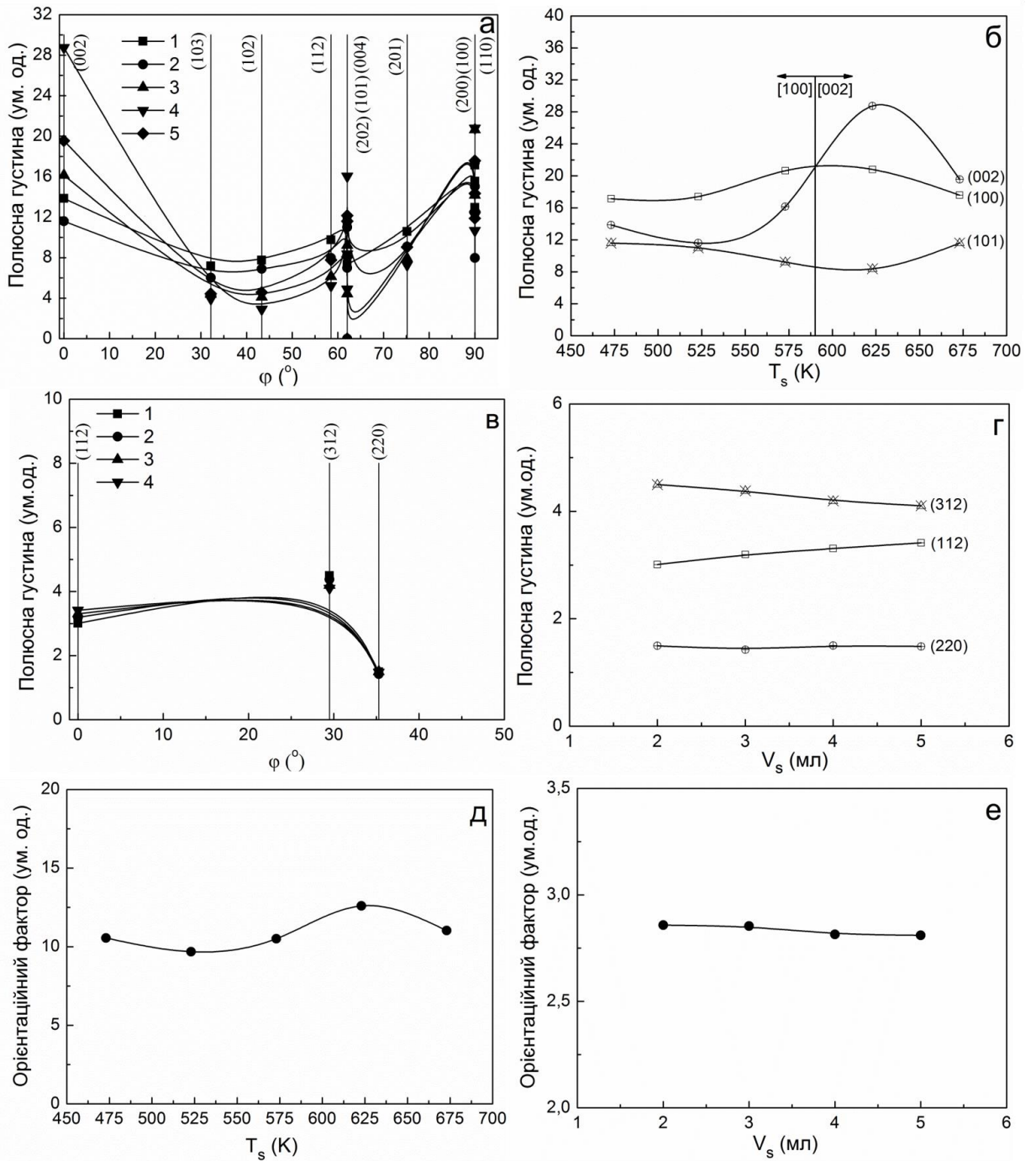


Рис. 4.5. Залежність полюсної густини  $P_i$  від кута  $\varphi$  між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок ZnO (а), CZTS (в) та від фізико-технологічних умов отримання плівок ZnO, температури підкладки  $T_s$ , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5), (б), та плівок CZTS, різному об'ємі розпиленого розчину  $V_s$ , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), (г). На (д) та (е) представлені залежності  $f(T_s)$  та  $f(V_s)$

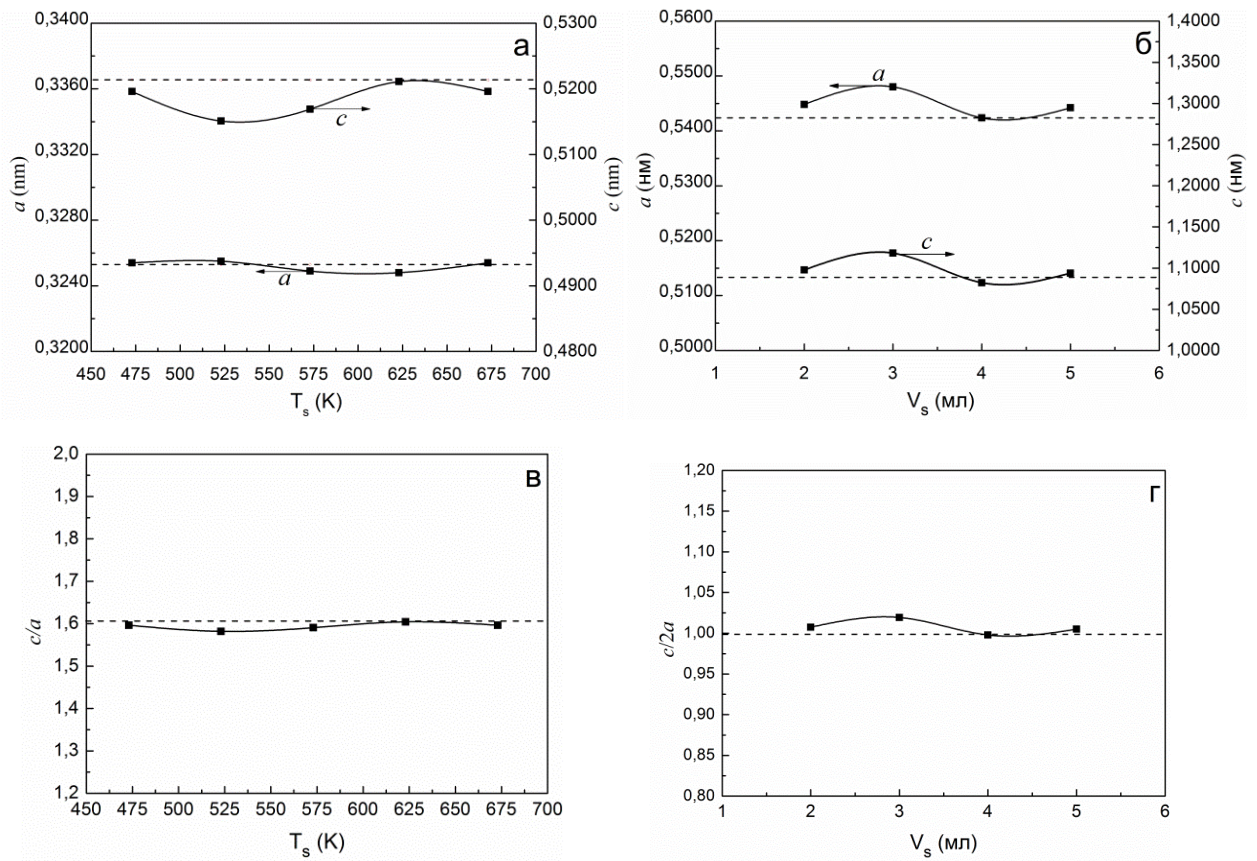


Рис. 4.6. Залежність сталих ґратки  $a$ ,  $c$  і відношення  $c/a_{ZnO}$  ( $c/2a_{CZTS}$ ) плівок ZnO від температури підкладки  $T_s$  (а, в), плівок CZTS від об'єму розпиленого розчину  $V_s$  (б, г). Горизонтальні лінії значення характерні для стехіометричного матеріалу

$a_{CZTS} = (0,5423-0,5480)$  нм,  $c_{CZTS} = (1,0823-1,1182)$  нм,  $c/2a_{CZTS} = (0,9970-1,0203)$ , а об'єм елементарної комірки знаходився в межах  $V_{ком(ZnO)} = (0,0427-0,0477)$  нм<sup>3</sup>,  $V_{ком(CZTS)} = (0,3183-0,3358)$  нм<sup>3</sup>, що добре корелює з довідниковими даними [205] та значеннями отриманими для плівок ZnO, CZTS, нанесених методом спреї-піролізу в роботах [123, 217-218].

Результати розрахунку середнього розміру ОКР та рівня мікрореформацій трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) для плівок ZnO та (112)-(220), (112)-(312), (220)-(312) для плівок CZTS представлені в таблиці 4.2. Слід зазначити, що значення  $L$ ,  $\varepsilon$  у плівках ZnO, CZTS, отримані з використанням методу потрійної згортки, є проміжними між даними, одержаними з

Таблиця 4.1

**Результати розрахунку параметрів та об'єму кристалічної ґратки плівок ZnO та CZTS за методом Нельсона-Ріллі**

| Параметр         | ZnO   |                |                     |                |                |  |                               |
|------------------|---|----------------|---------------------|----------------|----------------|--|-------------------------------|
|                  | 1 ітерація  |                |                     | 5 ітерація     |                |  | $V_{\text{ком}}, \text{нм}^3$ |
| $T_s, \text{К}$  | $a, \text{нм}$  | $c, \text{нм}$ | $c/a$<br>( $c/2a$ ) | $a, \text{нм}$ | $c, \text{нм}$ | $c/a_{\text{ZnO}}$<br>( $c/2a$ ) <sub>CZTS</sub> |                               |
| 473              | 0,32524   | 0,52002        | 1,5989              | 0,32543        | 0,51957        | 1,5966   | 0,0477                        |
| 523              | 0,32496   | 0,51880        | 1,5968              | 0,32554        | 0,51507        | 1,5822   | 0,0427                        |
| 573              | 0,32461   | 0,51906        | 1,5990              | 0,32494        | 0,51693        | 1,5909   | 0,0473                        |
| 623              | 0,32483   | 0,52095        | 1,6038              | 0,32477        | 0,52111        | 1,6046   | 0,0476                        |
| 673              | 0,32524   | 0,52002        | 1,5989              | 0,32543        | 0,51957        | 1,5966   | 0,0477                        |
| Довідник         | $a = 0,3253 \text{ нм}, c = 0,5213 \text{ нм}, c/a = 1,603, V_{\text{ком}} = 0,0478 \text{ нм}^3$<br>[JCPDS № 01-089-1397]    |                |                     |                |                |  |                               |
| $V_s, \text{мл}$ | CZTS  |                |                     |                |                |  |                               |
| 2                | 0,54581   | 1,10397        | 1,0113              | 0,54483        | 1,09784        | 1,0075   | 0,3258                        |
| 3                | 0,55064   | 1,13445        | 1,0301              | 0,54804        | 1,11823        | 1,0195   | 0,3358                        |
| 4                | 0,54215   | 1,08113        | 0,9970              | 0,54237        | 1,08236        | 0,9978   | 0,3183                        |
| 5                | 0,54495   | 1,09812        | 1,0075              | 0,54422        | 1,09397        | 1,0051   | 0,3239                        |
| Довідник         | $a = 0,54270 \text{ нм}, c = 1,0848 \text{ нм}, c/2a = 0,9994, V_{\text{ком}} = 0,3195 \text{ нм}^3$<br>[JCPDS № 00-026-0575] |                |                     |                |                |  |                               |

використанням апроксимації рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, отриманих із аналізу уширення рентгенівських ліній. Оскільки параметри субструктури плівок, визначені методом потрійної згортки є найбільш точними, обговорення результатів та додатковий розрахунок густини дислокацій у шарах проводився саме за ними. На рис. 4.7 наведені результати розрахунку  $L$  та  $\varepsilon$  в досліджених плівках методом потрійної згортки.

Як видно з таблиці 4.2 та рис. 4.7 а, в плівках ZnO при збільшенні температури підкладки від 473 К до 673 К проявляється тенденція до збільшення розмірів ОКР в напрямі [100] від  $L \sim 14$  нм до  $\sim 21$  нм, в напрямі [101] від  $L \sim 11$  нм до  $\sim 20$  нм та в напрямі [102] від  $L \sim 10$  нм до  $\sim 63$  нм.

Подібні залежності  $L-T_s$  спостерігалися нами в попередніх роботах [219] для сполук  $A_2B_6$  (CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe), отриманих методом квазізамкненого об'єму.

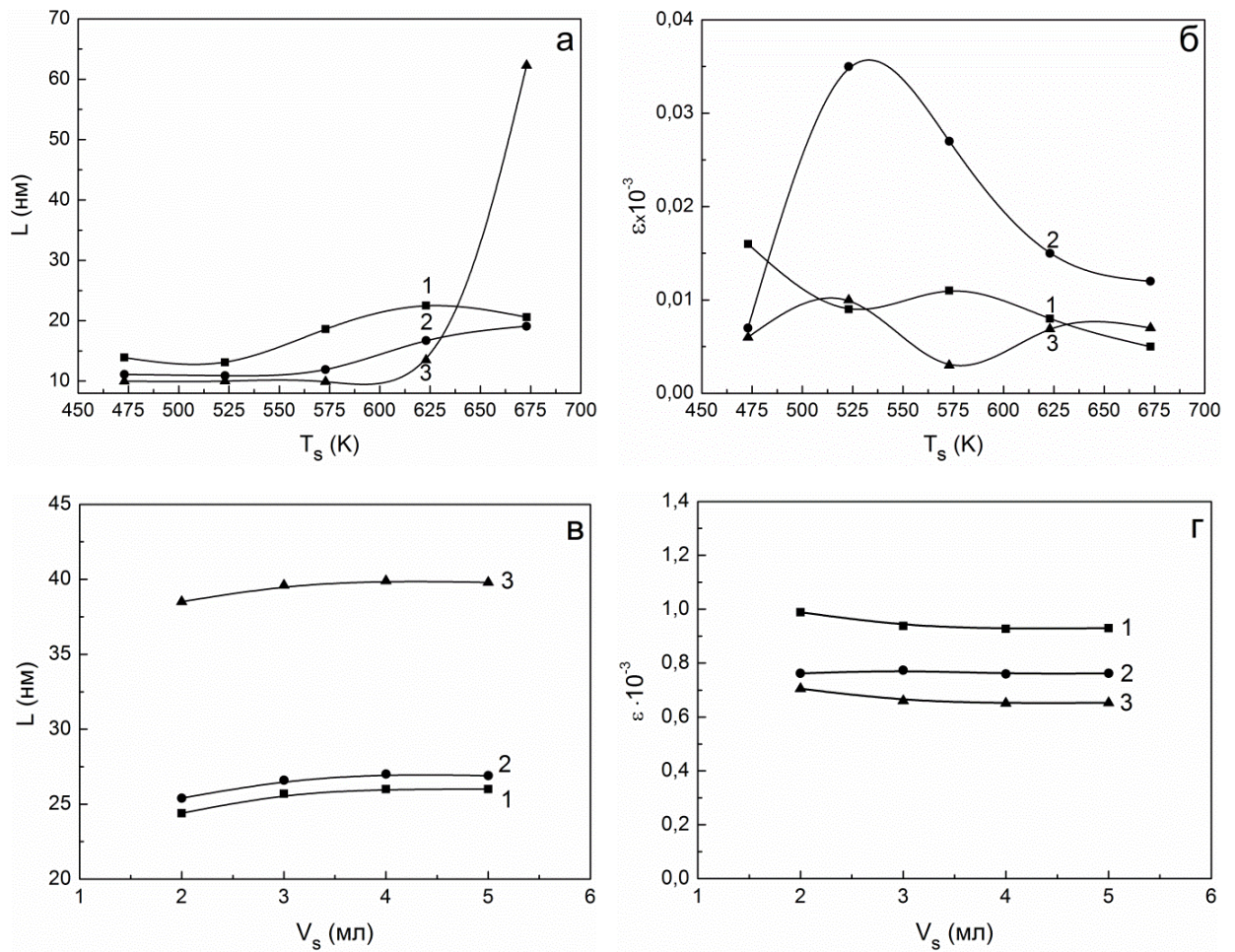


Рис. 4.7. Вплив температури підкладки на розміри ОКР (а) і рівень мікродеформацій (б) у плівках ZnO в напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (100)-(200) (1), (101)-(202) (2), (102)-(103) (3) та об'єму розпиленого початкового розчину  $V_s$  на  $L$  (в) і  $\varepsilon$  (г) плівок CZTS в напрямі перпендикулярному площинам (112)-(220) (1), (112)-(312) (2), (220)-(312) (3). Використано метод потрійної згортки. Похибка розрахунків в межах (15-20) %



Таблиця 4.2

Розміри ОКР ( $L$ ) та рівень мікрдеформацій ( $\varepsilon$ ) плівок ZnO та CZTS, отриманих при різних експериментальних умовах

| Параметр | $(hkl)$     | ZnO                  |       |         |                             |       |         |
|----------|-------------|----------------------|-------|---------|-----------------------------|-------|---------|
|          |             | $L$ , нм             |       |         | $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ |       |         |
|          |             | Функція апроксимації |       | Згортка | Функція апроксимації        |       | Згортка |
|          |             | Гауса                | Коші  |         | Гауса                       | Коші  |         |
| 473      | (100)-(200) | 13,8                 | 15,0  | 13,9    | 0,010                       | 1,270 | 0,016   |
|          | (101)-(202) | 11,1                 | 11,0  | 11,1    | 0,001                       | 0,080 | 0,007   |
|          | (102)-(103) | 9,4                  | 9,6   | 10,0    | 0,004                       | 0,440 | 0,006   |
| 523      | (100)-(200) | 13,1                 | 13,4  | 13,1    | 0,003                       | 0,410 | 0,009   |
|          | (101)-(202) | 10,8                 | 11,9  | 10,9    | 0,014                       | 1,650 | 0,035   |
|          | (102)-(103) | 9,4                  | 10,1  | 10,0    | 0,012                       | 1,230 | 0,010   |
| 573      | (100)-(200) | 18,5                 | 20,8  | 18,6    | 0,008                       | 1,360 | 0,011   |
|          | (101)-(202) | 11,8                 | 10,1  | 11,9    | 0,014                       | 2,420 | 0,027   |
|          | (102)-(103) | 9,2                  | 9,3   | 9,9     | 0,001                       | 0,080 | 0,003   |
| 623      | (100)-(200) | 22,3                 | 25,3  | 22,5    | 0,006                       | 1,170 | 0,008   |
|          | (101)-(202) | 16,4                 | 13,2  | 16,7    | 0,009                       | 2,420 | 0,015   |
|          | (102)-(103) | 12,4                 | 10,8  | 13,5    | 0,011                       | 1,890 | 0,007   |
| 673      | (100)-(200) | 20,6                 | 21,2  | 20,6    | 0,001                       | 0,320 | 0,005   |
|          | (101)-(202) | 18,2                 | 13,4  | 19,1    | 0,010                       | 3,210 | 0,012   |
|          | (102)-(103) | 39,0                 | 101,1 | 62,3    | 0,027                       | 4,830 | 0,007   |
| $V$ , мЛ | CZTS        |                      |       |         |                             |       |         |
| 2        | (112)-(220) | 24,5                 | 17,4  | 24,4    | 0,012                       | 3,610 | 0,989   |
|          | (112)-(312) | 25,5                 | 18,4  | 25,4    | 0,009                       | 3,100 | 0,762   |
|          | (220)-(312) | 36,8                 | 24,7  | 38,5    | 0,003                       | 1,970 | 0,705   |
| 3        | (112)-(220) | 24,3                 | 17,2  | 25,7    | 0,012                       | 3,660 | 0,938   |
|          | (112)-(312) | 25,2                 | 18,2  | 26,6    | 0,009                       | 3,170 | 0,774   |
|          | (220)-(312) | 36,5                 | 24,6  | 39,6    | 0,003                       | 1,990 | 0,660   |
| 4        | (112)-(220) | 24,5                 | 17,4  | 26,0    | 0,012                       | 3,590 | 0,927   |
|          | (112)-(312) | 25,6                 | 18,4  | 27,0    | 0,008                       | 3,100 | 0,760   |
|          | (220)-(312) | 36,8                 | 24,7  | 39,9    | 0,003                       | 1,970 | 0,651   |
| 5        | (112)-(220) | 24,5                 | 17,4  | 26,0    | 0,012                       | 3,590 | 0,930   |
|          | (112)-(312) | 25,5                 | 18,4  | 26,9    | 0,009                       | 3,110 | 0,762   |
|          | (220)-(312) | 36,7                 | 24,7  | 39,8    | 0,003                       | 1,980 | 0,653   |

В той же час, рівень мікродеформацій в плівках ZnO в напрямі [100] зменшується від  $\varepsilon \sim 1,6 \cdot 10^{-5}$  до  $\sim 0,5 \cdot 10^{-5}$ , в напрямі [101] від  $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$  до  $\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$ , а в напрямі [102] від  $\varepsilon \sim 1,0 \cdot 10^{-5}$  до  $\sim 0,7 \cdot 10^{-5}$ , у тому ж інтервалі температур підкладок (рис. 4.7 б). Подібне зменшення  $\varepsilon$  при температурах підкладки  $T_s > 573$  К спостерігалось у плівках CdTe та ZnTe [219].

Слід відмітити, що розраховані значення деформацій у плівках ZnO значно нижчі за наведені авторами роботи [133], де плівки ZnO були отримані методом спреї-піролізу при  $T_s = 673$  К та різній концентрації дигідрату ацетату цинку (0,05-0,15) М. Авторами було встановлено, що рівень мікродеформацій в плівках ZnO становив  $\varepsilon = (3,7-5,8) \cdot 10^{-4}$  в напрямі [100].

Як видно з таблиці 4.2 та рис. 4.7 в, у плівках CZTS при збільшенні об'єму розпиленого розчину від 2 мл до 5 мл значення розмірів ОКР залишаються майже незмінними:  $L \sim (24-26)$  нм (пара площин (112)-(220)),  $L \sim (25-27)$  нм (пара площин (112)-(312)) та  $L \sim (39-40)$  нм (пара площин (220)-(312)). Як наслідок, зміна  $V_s$  чинить слабкий вплив на середні розміри  $L$ . Слід відзначити, що отримані результати розрахунку  $L$  добре корелюють з даними інших робіт [220], в яких плівки CZTS наносилися в подібних експериментальних умовах.

В той же час, рівень мікродеформацій в плівках CZTS для напрямів перпендикулярних кристалографічним площинам (112)-(220) знаходиться в межах  $\varepsilon \sim (0,93-0,99) \cdot 10^{-3}$ ; для (112)-(312) -  $\varepsilon \sim (0,76-0,77) \cdot 10^{-3}$ ; для (220)-(312) -  $\varepsilon \sim (0,65-0,71) \cdot 10^{-3}$  (рис. 4.7 г). Слід відмітити, що розраховані значення деформацій у плівках CZTS нижчі за наведені авторами роботи [110, 217],  $\varepsilon \sim (1,26-6,60) \cdot 10^{-3}$ .

За розрахованими значеннями мікродеформацій, нами був визначений рівень мікронапружень ( $\sigma$ ) в нанокристалічних плівках ZnO та CZTS (таблиці 4.3, 4.4). Встановлено, що рівень мікронапружень в шарах ZnO, CZTS знаходився в інтервалах  $\sigma_{ZnO} = (0,48-1,53)$  МПа,  $\sigma_{CZTS} = (5,2-20,3)$  МПа відповідно. Вплив  $T_s$  на рівень  $\sigma$  в плівках ZnO також досліджували в роботах

[114, 221]. Авторами було встановлено, що при збільшенні  $T_s$  від 623 К до 723 К рівень стискаючих напружень зменшується від 1,77 ГПа до 1,47 ГПа.

В плівках CZTS зі збільшенням об'єму розпиленого розчину значення мікронапружень зменшується, при цьому найменші величини  $\sigma$  спостерігаються у шарах отриманих при  $V_s = 5$  мл.

В таблицях 4.3, 4.4 та на рис. 4.8 наведено результати розрахунку концентрації дислокацій на межах ( $\rho_L$ ) та всередині ( $\rho_e$ ) блоків ОКР та загальної концентрації ( $\rho$ ) в плівках ZnO у напрямі перпендикулярному кристалографічній площині (100) та у плівках CZTS у напрямі перпендикулярному площині (112). Досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями  $\rho = (1,3-6,1) \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup> в порівнянні з результатами отриманими іншими авторами. Як видно з рис. 4.8 а при збільшенні  $T_s$  проявляється тенденція до зменшення значень  $\rho$ . В роботі [39] автори встановили, що у нанокристалічних плівках ZnO з  $d = (0,135-0,392)$  мкм, нанесених при  $T_s = 473$  К, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, які складають  $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$  лін/м<sup>2</sup>.

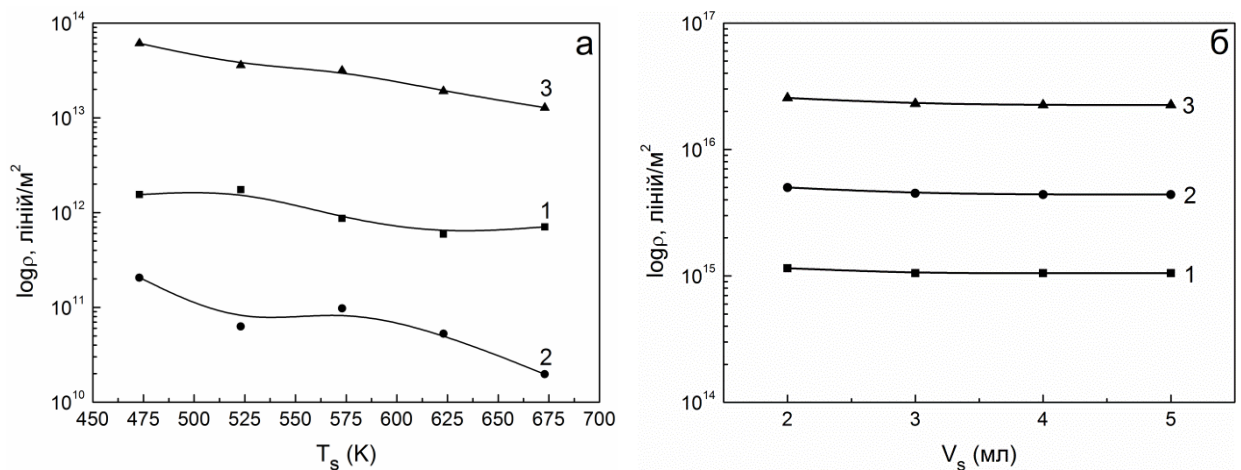


Рис. 4.8. Вплив температури підкладки  $T_s$  на густину дислокацій  $\rho$  в плівках ZnO (а) та об'єму розпиленого початкового розчину  $V_s$  в плівках CZTS (б): на межах субзерен (1), всередині ОКР (2) та загальна концентрація дислокацій (3) для напрямі перпендикулярному площинам (100)-(200) для ZnO та (112)-(220) для CZTS. Похибка розрахунків в межах (15-20) %

Таблиця 4.3

Мікронапруження ( $\sigma$ ) та густина дислокацій ( $\rho$ ) в плівках ZnO

| Параметр $T_s$ , К | ( $hkl$ ) | $\sigma$ , МПа | $\rho_L$ , $10^{16}$ лін/м <sup>2</sup> | $\rho_\epsilon$ , $10^{11}$ лін/м <sup>2</sup> | $\rho$ , $10^{13}$ лін/м <sup>2</sup> |
|--------------------|-----------|----------------|---|--|---------------------------------------|
| 473                | (100)     | 1,53           | 1,6                                     | 2,1  | 6,1                                   |
|                    | (200)     |                |   | 8,3  | 12,3                                  |
|                    | (101)     | 0,41           | 2,4                                     | 0,5  | 3,8                                   |
|                    | (202)     |                |   | 2,0  | 7,6                                   |
|                    | (102)     | 0,19           | 3,0                                     | 0,6  | 4,7                                   |
|                    | (103)     |                |   | 1,0  | 6,1                                   |
| 523                | (100)     | 0,86           | 1,7                                     | 0,6  | 3,6                                   |
|                    | (200)     |                |   | 2,6  | 7,3                                   |
|                    | (101)     | 2,02           | 2,5                                     | 12,3   | 19,1                                  |
|                    | (202)     |                |   | 50,3   | 38,6                                  |
|                    | (102)     | 0,32           | 3,0                                     | 1,7  | 7,8                                   |
|                    | (103)     |                |   | 2,9  | 10,1                                  |
| 573                | (100)     | 1,05           | 0,9                                     | 1,0  | 3,2                                   |
|                    | (200)     |                |   | 3,9  | 6,3                                   |
|                    | (101)     | 1,57           | 2,1                                     | 7,6  | 13,7                                  |
|                    | (202)     |                |   | 30,5   | 27,5                                  |
|                    | (102)     | 0,10           | 3,1                                     | 0,4  | 3,7                                   |
|                    | (103)     |                |   | 0,3  | 3,1                                   |
| 623                | (100)     | 0,76           | 0,6                                     | 0,5  | 1,9                                   |
|                    | (200)     |                |   | 2,1  | 3,8                                   |
|                    | (101)     | 0,88           | 1,1                                     | 2,4  | 5,5                                   |
|                    | (202)     |                |   | 9,5  | 10,9                                  |
|                    | (102)     | 0,23           | 1,6                                     | 0,9  | 4,1                                   |
|                    | (103)     |                |   | 1,4  | 5,3                                   |
| 673                | (100)     | 0,48           | 0,7                                     | 0,2  | 1,3                                   |
|                    | (200)     |                |   | 0,8  | 2,6                                   |
|                    | (101)     | 0,70           | 0,8                                     | 1,5  | 3,8                                   |
|                    | (202)     |                |   | 5,9  | 7,6                                   |
|                    | (102)     | 0,23           | 0,1                                     | 0,8  | 0,9                                   |
|                    | (103)     |                |   | 1,4  | 1,1                                   |

Таблиця 4.4

Мікронапруження ( $\sigma$ ) та густина дислокацій ( $\rho$ ) в плівках CZTS

| $V$ , мл | $(hkl)$ | $\sigma$ , МПа | $\rho_L$ ,<br>$10^{15}$ лін/м <sup>2</sup> | $\rho_\varepsilon$ ,<br>$10^{15}$ лін/м <sup>2</sup> | $\rho$ ,<br>$10^{15}$ лін/м <sup>2</sup> |
|----------|---------|----------------|--|--|--|
| 2        | (112)   | 20,3           | 5,0  | 0,6  | 19,3                                     |
|          | (220)   |                |  | 1,7  | 31,7                                     |
|          | (112)   | 15,7           | 4,7  | 0,4  | 14,3                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,4  | 27,6                                     |
|          | (220)   | 5,6            | 2,0  | 0,9  | 14,3                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,2  | 16,9                                     |
| 3        | (112)   | 19,4           | 4,5  | 0,6  | 17,4                                     |
|          | (220)   |                |  | 1,5  | 28,6                                     |
|          | (112)   | 16,0           | 4,2  | 0,4  | 13,9                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,4  | 26,8                                     |
|          | (220)   | 5,3            | 1,9  | 0,8  | 13,0                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,1  | 15,4                                     |
| 4        | (112)   | 19,1           | 4,4  | 0,6  | 17,0                                     |
|          | (220)   |                |  | 1,5  | 27,9                                     |
|          | (112)   | 15,5           | 4,1  | 0,4  | 13,4                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,4  | 25,9                                     |
|          | (220)   | 5,2            | 1,9  | 0,7  | 12,8                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,0  | 15,0                                     |
| 5        | (112)   | 18,9           | 4,4  | 0,6  | 17,0                                     |
|          | (220)   |                |  | 1,5  | 28,0                                     |
|          | (112)   | 15,4           | 4,1  | 0,4  | 13,5                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,4  | 26,1                                     |
|          | (220)   | 5,2            | 1,9  | 0,7  | 12,8                                     |
|          | (312)   |                |  | 1,0  | 15,1                                     |

Автори роботи [133] також отримали дещо більші значення  $\rho = (2,4-5,8) \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup> порівняно з представленими в даній роботі.

Показано, що зі збільшенням  $V_s$  (рис. 4.8 б) в плівках CZTS загальна густина дислокацій  $\rho$  майже не змінюється у всіх досліджених напрямках. Найменші значення  $\rho = (17,0-19,3) \cdot 10^{15}$  лін/м<sup>2</sup> були отримані для плівки нанесеної при розпиленні  $V_s = 5$  мл. Слід відзначити, що ці величини  $\rho$  є меншими за ті, що спостерігалися раніше в плівках CZTS нанесених хімічними методами (спрей піроліз –  $\rho = (11,6-80,3) \cdot 10^{16}$  лін/м<sup>2</sup>), [110]; метод занурення –  $\rho = (0,3-99,0) \cdot 10^{15}$  лін/м<sup>2</sup> [222]), та дещо більшими порівняно з плівками отриманими вакуумними методами (термічне випаровування –  $\rho = (0,64-4,00) \cdot 10^{14}$  лін/м<sup>2</sup> [223]; магнетронне розпилення –  $\rho = (1,85-5,41) \cdot 10^{14}$  лін/м<sup>2</sup> [224]).

### 4.3. Дослідження стехіометрії плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe [11, 13, 28]

Аналіз спектрів ЕДРС дозволив визначити елементний склад плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe. Результати отримані для шарів нанесених при різних фізико- та хіміко-технологічних умовах узагальнені у таблиці 4.5. Як видно з таблиці, плівки ZnO мають деякий надлишок кисню над цинком. При цьому стехіометрія шарів покращується при підвищенні температури підкладки, про що свідчать відношення концентрацій  $C_O/C_{Zn}$ , які входять у склад сполуки ( $\gamma_{ZnO} = 1,39 - T_s = 473$  К,  $\gamma_{ZnO} = 1,26 - T_s = 623$  К). Домішки пов'язані з забрудненням плівок матеріалами прекурсорів у шарах не виявлені. Аналогічні результати отримані авторами роботи [225].

Встановлено, що у плівках CZTS присутній надлишок міді, цинку і олова, та існує дефіцит сірки. Втрати сірки в шарах в процесі піролітичної реакції вихідного прекурсорю біля поверхні нагрітої підкладки можуть бути пояснені її високою летючістю [226]. Слід відмітити, що стехіометрія досліджених плівок покращувалася при збільшенні об'єму розпиленого

прекурсор. Відмітимо, що відношення  $\gamma_{CZTS\_1} = (0,80-0,84)$  в плівках CZTS, нанесених при розпиленні прекурсор з об'ємом  $V_s = (2, 3)$  мл, є близьким до оптимальних значень необхідних для створення СЕ з максимальною ефективністю перетворення сонячної енергії ( $\gamma_{CZTS\_1} = (0,80-0,85)$ ,  $\gamma_{CZTS\_2} = (1,10-1,20)$ ) [7, 136]. А для зразка, отриманого при розпиленні 3 мл прекурсор, цій вимозі відповідає і відношення  $\gamma_{CZTS\_2} = 1,17$ . Домішки пов'язані із забрудненням плівок матеріалами прекурсорів у шарах CZTS теж не виявлені. Подібні результати були отримані і авторами робіт [100, 101].

Досліджені НЧ CZTSe в основному характеризувалися малим вмістом іонів цинку. Показано, що значення хімічного складу найбільш близькі до стехіометричних по відношенню до Zn спостерігалися у частинок отриманих при використанні тетрадецилфосфонові кислоти ( $Cu_{2,09}Zn_{0,97}Sn_{1,11}Se_4$ ).

Встановлено, що в процесі росту НЧ CZTSe, спочатку формувалися нанокристали, які були збагачені міддю та селеном і збідненні цинком та оловом. В подальшому у процесі протікання реакції, олово та цинк починали інтенсивно вбудовуватися у кристалічну ґратку матеріалу. У випадку відсутності фосфонові кислоти у реакційній системі, НЧ показували низькі значення вмісту цинку (менше 10 % від стехіометричного значення) навіть при збільшенні його вмісту у початковому прекурсорі та часу реакції. Додавання фосфонових кислот дозволило систематично отримувати НЧ з не менше ніж 50 % атомним вмістом цинку по відношенню до стехіометрії. Слід відзначити, що використання тетрадецилфосфонові кислоти дозволило досягти стехіометричних значень НЧ після 5 хв реакції.

Алкілфосфонові кислоти широко використовуються для контролю процесів зародкоутворення та росту НЧ групи сполук  $A_2B_6$  завдяки сильній спорідненості з іонами кадмію та цинку до формування хімічних комплексів в порівнянні із насиченими амінами [227]. Як було зазначено раніше [228], фосфонові кислоти утворюють комплекси з іонами цинку внаслідок розчинення ZnO в суміші поверхнево-активних речовин в процесі

декомпозиції алкілфосфонової кислоти. Такі цинк-фосфонові комплекси сприяють введенню іонів цинку в НЧ сполук Cu-Se та Cu-Sn-Se. Вказаний механізм утворення частинок також підтверджується фактом, що фосфонові групи можуть координувати більше трьох катіонних центрів, на відміну від одного чи двох у випадку використання у процесі хімічної реакції амінів [228]. Вища координаційна здатність фосфонатів якраз і полегшує входження Zn у НЧ і, як наслідок, визначає їх склад та форму.

На рис. 4.9 а наведено потрійні діаграми елементного складу НЧ CZTSe в залежності від часу росту у випадку використання тетрадецилфосфонової кислоти. Для точного визначення елементного складу НЧ CZTSe в роботі було виконано вимірювання в 10 різних точках зразків (рис. 4.9 в).

Встановлено, що після 10 с росту починали формуватися НЧ  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , у подальшому в них спостерігалось збільшення вмісту цинку та олова. Стехіометричні значення компонентів були отримані при часі реакції 5 хв. Таким чином різна реакційна кінетика взаємодії Cu, Zn, Sn з Se дозволяє контролювати елементний склад частинок CZTSe за рахунок зміни часу реакції.

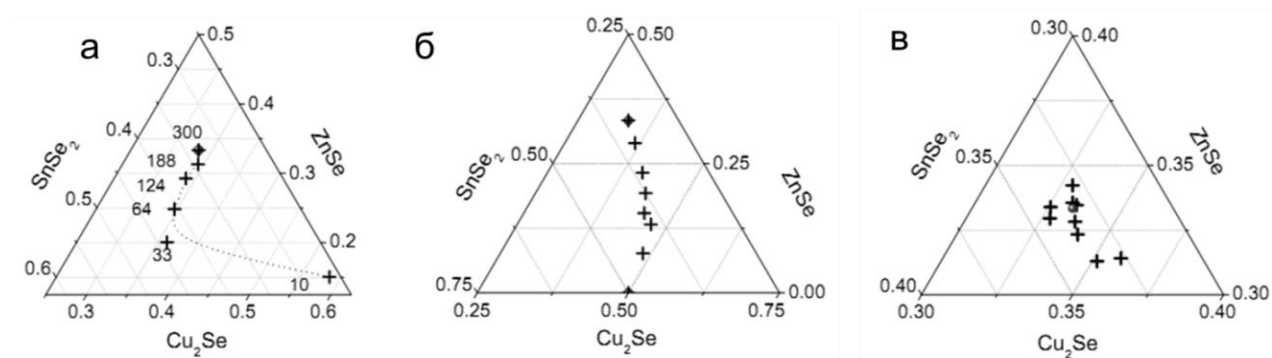


Рис. 4.9. Зміна елементного складу НЧ CZTSe в процесі росту матеріалу у випадку використання стехіометричних значень початкових прекурсорів металів та халькогеніду (а), при використанні тетрадецилфосфонової кислоти та різних початкових прекурсорів (б), елементний склад НЧ CZTSe (в)

Іншим шляхом контролю елементного складу матеріалу є вибір



співвідношень елементів в початковому розчині прекурсору. На рис. 4.9 б представлено усереднені значення елементного складу НЧ в залежності від вмісту Zn в початковому розчині. Ці фактори дозволяють контролювати фазовий перехід від  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  до сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  за рахунок збільшення концентрації Zn.

Таблиця 4.5

**Результати розрахунку хімічного складу плівок ZnO, CZTS та НЧ CZTSe отриманих при різних експериментальних умовах**

| ZnO                   |                                |                                |                                |                                |                           |                           |                           |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $T_s, \text{K}$       | $C_{\text{Zn}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{O}}, \text{ат. \%}$  | $\gamma_{\text{ZnO}}$          |                                |                           |                           |                           |
| 473                   | 41,8                           | 58,2                           | 1,4                            |                                |                           |                           |                           |
| 523                   | 42,3                           | 57,7                           | 1,4                            |                                |                           |                           |                           |
| 573                   | 42,6                           | 57,4                           | 1,3                            |                                |                           |                           |                           |
| 623                   | 44,3                           | 55,7                           | 1,2                            |                                |                           |                           |                           |
| 673                   | 44,0                           | 56,0                           | 1,2                            |                                |                           |                           |                           |
| Стехіометрія          | 50,0                           | 50,0                           | 1,0                            |                                |                           |                           |                           |
| CZTS                  |                                |                                |                                |                                |                           |                           |                           |
| $V_s, \text{мл}$      | $C_{\text{Cu}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{Zn}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{Sn}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{S}}, \text{ат. \%}$  | $\gamma_{\text{CZTS}_1}$  | $\gamma_{\text{CZTS}_2}$  | $\gamma_{\text{CZTS}_3}$  |
| 2                     | 28,6                           | 21,4                           | 14,3                           | 35,8                           | 0,8                       | 1,5                       | 0,8                       |
| 3                     | 27,                            | 17,3                           | 14,7                           | 40,8                           | 0,8                       | 1,2                       | 0,7                       |
| 4                     | 27,7                           | 16,3                           | 15,1                           | 40,9                           | 0,9                       | 1,0                       | 0,6                       |
| 5                     | 26,4                           | 15,2                           | 15,4                           | 43,0                           | 0,9                       | 1,0                       | 0,6                       |
| Стехіометрія          | 25,0                           | 12,5                           | 12,5                           | 50,0                           | 1,0                       | 1,0                       | 0,5                       |
| CZTSe                 |                                |                                |                                |                                |                           |                           |                           |
| Тип фосфонові кислоти | $C_{\text{Cu}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{Zn}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{Sn}}, \text{ат. \%}$ | $C_{\text{Se}}, \text{ат. \%}$ | $\gamma_{\text{CZTSe}_1}$ | $\gamma_{\text{CZTSe}_2}$ | $\gamma_{\text{CZTSe}_3}$ |
| Гексил                | 19,2                           | 7,2                            | 11,8                           | 61,8                           | 1,0                       | 0,6                       | 0,3                       |
| Пропіл                | 19,4                           | 8,2                            | 13,4                           | 59,0                           | 0,9                       | 0,6                       | 0,3                       |
| Додецил               | 28,4                           | 5,4                            | 13,0                           | 53,2                           | 1,5                       | 0,4                       | 0,5                       |
| Тетрадецил            | 25,6                           | 11,9                           | 13,6                           | 48,9                           | 1,0                       | 0,9                       | 0,5                       |
| Стехіометрія          | 25,0                           | 12,5                           | 12,5                           | 50,0                           | 1,0                       | 1,0                       | 0,5                       |

## Висновки до розділу 4

1. Показано, що нанокристалічні плівки ZnO 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 з оптимальною товщиною ( $d = 1,3$  мкм) були нанесені при об'ємі  $V_s = 5$  мл розпиленого початкового прекурсорю.

2. Визначено, що плівки ZnO, CZTSe та НЧ CZTSe були полікристалічними, однофазними та містили гексагональну та тетрагональну фази, відповідно. При цьому зразки CZTS мали структуру кестериту.

3. Показано, що в плівках ZnO при збільшенні температури підкладки проявляється тенденція до збільшення розмірів ОКР ( $L = (12-35)$  нм). В плівках CZTS при збільшенні  $V_s$  значення розмірів ОКР виявилися майже незмінними ( $L = (29-31)$  нм).

4. З'ясовано, що при збільшенні  $T_s$  рівень мікрдеформацій в плівках ZnO зменшувався ( $\varepsilon \sim (1,3-0,6) \cdot 10^{-5}$ ), а в плівках CZTS слабо залежав від змінного параметру  $V_s$  ( $\varepsilon \sim (0,7-1,0) \cdot 10^{-3}$ ). Аналогічним чином вів себе і рівень мікронапружень  $\sigma$ , який змінювався у діапазоні ( $\sigma_{ZnO} = (0,71-0,47)$  МПа,  $\sigma_{CZTS} = (13,9-13,2)$  МПа).

5. Встановлено, що досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями  $\rho = (1,3-6,1) \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup>, при чому спостерігається тенденція зменшення  $\rho$  при збільшенні  $T_s$ . В плівках CZTS при збільшенні  $V_s$  значення  $\rho$  майже не змінюється ( $\rho = (20,7-18,8) \cdot 10^{15}$  лін/м<sup>2</sup>).

6. З'ясовано, що за рахунок зміни часу, температури реакції, типу фосфонової кислоти можна змінювати форму НЧ CZTSe та їх розмір в інтервалі  $D_C = (16-28)$  нм.

7. При підвищенні температури підкладки до 623 К стехіометрія шарів ZnO покращувалась  $\gamma_{ZnO} = (1,4-1,2)$ . Показано, що оптимальні відношення стехіометрії плівок CZTS  $\gamma_{CZTS_1} = (0,8-0,9)$ ,  $\gamma_{CZTS_2} = (1,1-1,2)$ ,  $\gamma_{CZTS_3} = 0,7$  були отримані при  $V_s = (3-4)$  мл, а для НЧ CZTSe ( $Cu_{2,09}Zn_{0,97}Sn_{1,11}Se_4$ ) при використанні тетрадецилфосфонової кислоти.

## РОЗДІЛ 5

### ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnO, CZTS, НАНОЧАСТИНОК CZTSe ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО МАТЕРІАЛУ CZTSe

#### 5.1. Оптичні характеристики плівок ZnO, CZTS, наночастинок CZTSe [11, 13, 18, 27]

Для застосування плівок ZnO та CZTS як функціональних шарів ФЕП та НЧ CZTSe як матеріалу чутливих елементів ТЕП є важливою оптимізація оптичних та електричних властивостей таких матеріалів. Це і зумовило необхідність дослідження та вивчення впливу фізико-хімічних умов отримання зразків на спектральні залежності коефіцієнтів пропускання, поглинання, ширину ЗЗ матеріалів, тощо.

На рис. 5.1 представлено спектральні залежності коефіцієнту пропускання та залежність оптичної ширини ЗЗ матеріалу від температури підкладки при нанесенні плівок ZnO. Як видно з рис. 5.1 а коефіцієнт

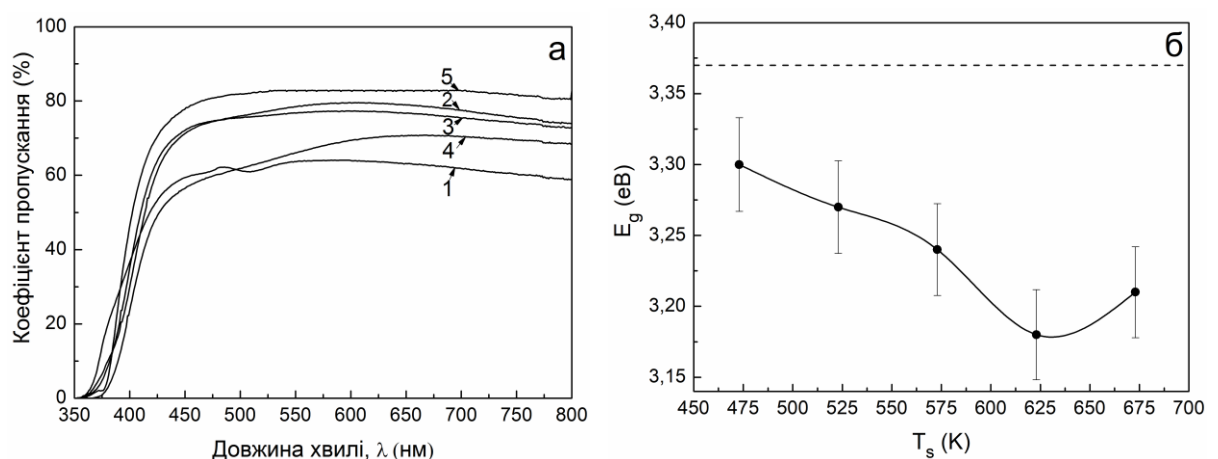


Рис. 5.1. Спектри пропускання плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки  $T_s$ , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5) (а) та залежність ширини ЗЗ ( $E_g$ ) від температури підкладки ( $T_s$ ). Пунктирна лінія відповідає значенню ЗЗ у масивному матеріалі ZnO ( $E_g = 3,37$  еВ) (б)

пропускання світла шарів ZnO становив  $T = (60-80) \%$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (430-800)$  нм. Найвищу пропускарну здатність мали зразки отримані при  $T_s = 673$  К.

Для визначення ширини ЗЗ матеріалу плівок ZnO, нанесених при різній температурі підкладки, нами будувалися залежності  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ . Встановлено, що розраховані значення  $E_g$  знаходились в інтервалі (3,18-3,30) еВ та залежали від  $T_s$ . Як видно з рис. 5.1 б  $E_g$  оксиду цинку при підвищенні температури нанесення плівок спочатку зменшується, а потім збільшується. Така складна поведінка ширини ЗЗ напівпровідника може бути обумовлена збільшенням розміру зерен у плівках та покращенням їх структурної якості при збільшенні  $T_s$ . Добре відомо [229], що у нанокристалічних плівках ( $D_c < 100$  нм) ширина ЗЗ визначається квантовими ефектами, які приводять до її збільшення порівняно з масивним монокристалічним матеріалом. У міру збільшення розміру зерна квантові ефекти поступово зникають. В той же час внаслідок того, що дрібнокристалічні плівки містять велику кількість структурних дефектів (в першу чергу дислокацій), які вносять локальні деформації у кристалічну ґратку матеріалу, його усереднена ширина ЗЗ стає меншою ніж у масивного [66]. Нарешті при достатньо високих температурах підкладки утворюються шари з достатньо великим розміром зерна та малою концентрацією структурних дефектів, як результат ширина ЗЗ напівпровідника наближується до масивного. Такі ж тенденції зміни  $E_g$  матеріалу від температури отримання спостерігалися авторами робіт [113, 221].

На рис. 5.2 наведені спектри поглинання плівок CZTS, розраховані за виразами наведеними у розділі 2, та залежність  $E_g$  матеріалу від об'єму розпиленого початкового прекурсору  $V_s$ . Як видно з рис. 5.2 а, найменші значення  $\alpha$  були отримані для шарів нанесених з об'єму  $V_s = 2$  мл, а найбільші –  $V_s = 5$  мл. Це цілком зрозуміло, адже товщина відповідних шарів була найменшою та найбільшою. Зі збільшенням об'єму розпиленого

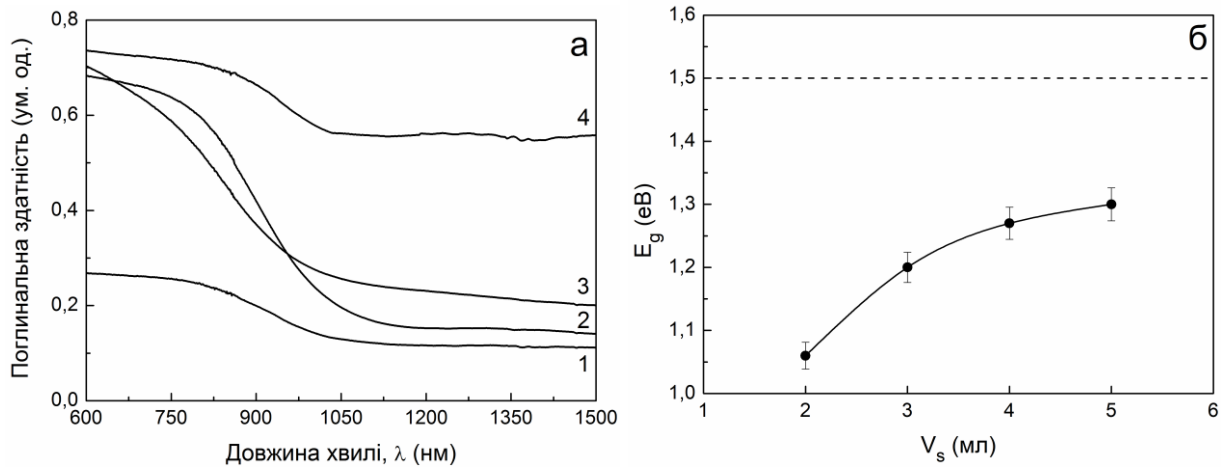


Рис. 5.2. Спектри поглинання плівок CZTS (а) та залежність ширини ЗЗ ( $E_g$ ) матеріалу від об'єму розпиленого розчину  $V_s$ , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). Пунктирна лінія відповідає значенню ЗЗ у масивному матеріалі CZTS ( $E_g = 1,50$  eВ) (б)

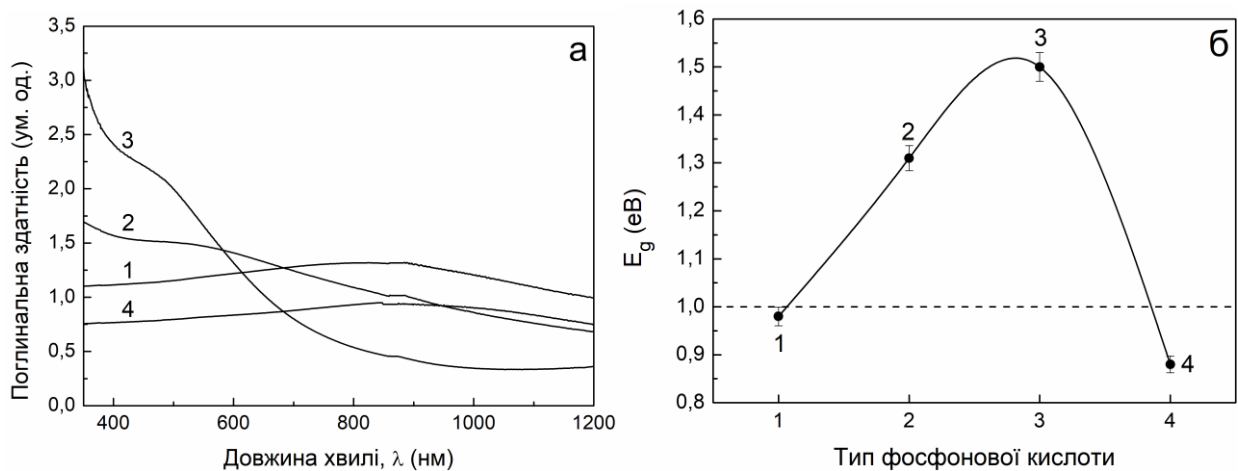


Рис. 5.3. Спектри поглинання НЧ CZTSe синтезованих при використанні різних типів фосфонової кислоти: додецил (1), гексил (2), пропіл (3), тетрадецил (4) (а) та залежність ширини ЗЗ ( $E_g$ ) НЧ від типу фосфонової кислоти. Пунктирна лінія відповідає значенню ЗЗ у масивному матеріалі CZTSe ( $E_g = 1,00$  eВ) (б)

початкового розчину значення ширини ЗЗ матеріалу  $E_g = (1,06-1,30)$  еВ наближались до значень характерних для масивного стехіометричного матеріалу  $E_g = 1,5$  еВ. Це вказує на збільшення розміру зерен та зменшення дефектності плівок при збільшенні їх товщини. Подібні тенденції спостерігалися авторами роботи [60].

Спектральні залежності коефіцієнту поглинання НЧ CZTSe та вплив типу фосфонових кислот, що використані у процесі синтезу наноматеріалу, на ширину ЗЗ матеріалу ілюструється рисунком 5.3. Встановлено, що в залежності від типу фосфорової кислоти ширина ЗЗ наноматеріалу змінюється у діапазоні  $E_g = (0,88-1,50)$  еВ. Так, при використанні додецил- та тетрадецилфосфонових кислот, що згідно ЕДРС аналізу елементного складу НЧ приводить до низької та високої концентрації цинку ( $C_{Zn} = 5,4$  ат. % та  $C_{Zn} = 11,9$  ат. % відповідно), значення ширини ЗЗ матеріалу ( $E_g = (0,88-0,90)$  еВ) є більш типовими для сполуки  $Cu_2SnSe_3$  ( $E_g = 0,84$  еВ [230]) та  $Cu_2ZnSnSe_4$  ( $E_g = 1,00$  еВ [50]). Використання гексил ( $C_{Se} = 61,80$  ат. %) та пропіл ( $C_{Se} = 59,00$  ат. %) фосфонових кислот веде як до збільшення концентрації селену в наноматеріалі, так і до збільшення його ширини ЗЗ ( $E_g = 1,31-1,50$  еВ). Такі значення  $E_g$  є близькими до тих, які були знайдені для НЧ CZTSe іншими авторами [86, 231].

## **5.2. Спектри раманівського та ІЧ Фур'є розсіювання плівок ZnO, CZTS та наночастинок CZTSe [11, 12, 28]**

Раманівська спектроскопія є однією з потужних методик вивчення хімічного складу та якості кристалічної структури напівпровідникових сполук. Раманівські спектри від плівок ZnO, виміряні в частотному інтервалі  $(90-800)$   $cm^{-1}$ , представлені на рис. 5.4. На спектрах спостерігається ряд ліній різної інтенсивності на частотах  $(95-98)$   $cm^{-1}$ ,  $(333-336)$   $cm^{-1}$ ,  $415$   $cm^{-1}$ ,  $(439-442)$   $cm^{-1}$ ,  $572$   $cm^{-1}$  та  $(578-587)$   $cm^{-1}$ . За літературними даними ці лінії були інтерпретовані нами як  $E_2^{low}(Zn)$  [232-234],  $E_2^{high}-E_2^{low}$  [235],  $E_1(TO)$  [234],

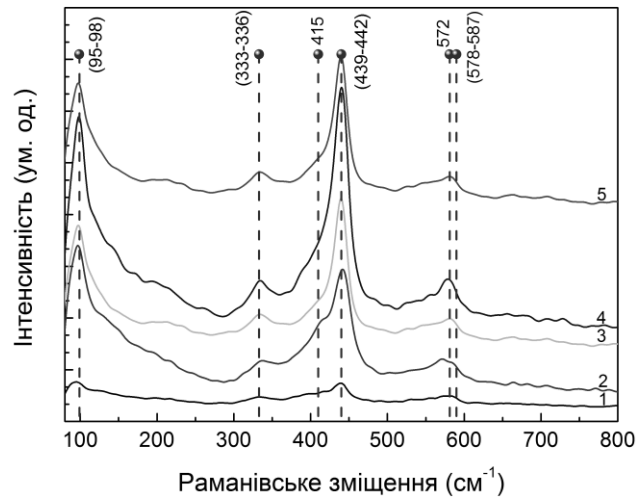


Рис. 5.4. Раманівські спектри від плівок ZnO нанесених при різних температурах підкладки  $T_s$ , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

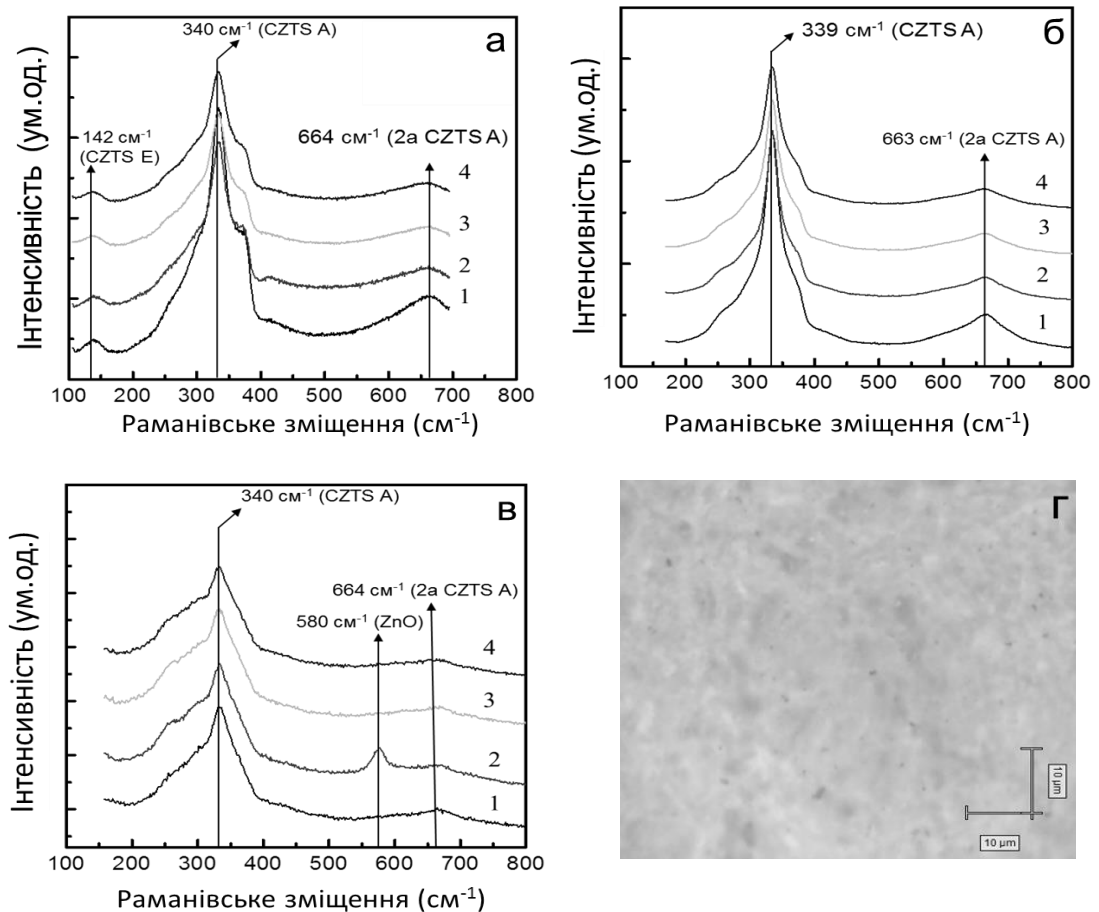


Рис. 5.5. Раманівські спектри від плівок CZTS нанесених при  $V_s$ , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). Як джерело збудження фононів використано зелений (а), червоний (б) та УФ (в) лазери. Мікрофотографія поверхні плівки нанесеної при  $V_s = 5$  мл (г)

$E_2^{high}(O)$  [232-235],  $A_1(LO)$  [232] та  $E_1(LO)$  [234, 235] фононні моди. На рис. 5.4 можна спостерігати два інтенсивні піки, які відповідають моді  $E_2$ : пік  $E_2^{high}$ , який відноситься до аніонів кисню, локалізований при частоті (439-442)  $\text{cm}^{-1}$  та пік  $E_2^{low}$ , що відповідає катіонам цинку, він знаходиться при частоті (95-98)  $\text{cm}^{-1}$ . Відомо [236], що в плівках ZnO їх кристалічна якість має безпосередній вплив на інтенсивність моди  $E_2$ . Крім того, пік  $E_2^{high}(O)$  дуже чутливий до присутності внутрішніх дефектів матеріалу. Відхилення значення частоти піку  $E_2^{high}(O)$  від значення характерного для масивного матеріалу (437  $\text{cm}^{-1}$ ), що спостерігалось нами у низкотемпературних конденсатах, свідчить про наявність у матеріалі досить високого рівня мікронапружень ( $\sigma$ ) та густини протяжних дефектів (дислокацій) кристалічної ґратки ( $\rho$ ). Слід відмітити, що при збільшенні температури підкладки, позиція піку  $E_2^{high}(O)$  зміщується від значень 442  $\text{cm}^{-1}$  до значень характерних для масивного матеріалу – 439  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про зменшення рівня  $\sigma$  та  $\rho$ . Ці висновки підтверджені нами розрахунками, що ґрунтуються на аналізі дифрактограм, які представлені в розділі 4.

Добре відомо, що у плівках CZTS можлива присутність вторинних фаз, таких як:  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ,  $\text{Zn}_x\text{S}_y$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ ,  $\text{Cu}_x\text{SnS}_y$ , ZnO,  $\text{Zn}_x\text{SnO}_y$  [100, 101, 118, 217]. Вони характеризуються спорідненими кристалічними ґратками та дають на дифрактограмах відбивання на подібних кутах. Це ускладнює фазовий аналіз матеріалу методом рентгенівської дифрактометрії. Тому, для точної ідентифікації вторинних фаз в сполучі CZTS найчастіше додатково використовують раманівську спектроскопію [138, 237]. Вона дозволяє ідентифікувати не тільки вторинні фази, але і такі фази як кестерит та станіт.

На рис. 5.5 та в табл. 5.1 представлені результати досліджень раманівських спектрів від плівок CZTS з використанням як джерела збудження випромінювання різних лазерів. На всіх спектрах, незалежно від об'єму прекурсору, що використовувався для нанесення плівок, та типу збуджуючого лазера, присутній головний пік при частотах (339-340)  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5.5 а). Це узгоджується з результатами попередніх досліджень подібних



Таблиця 5.1

**Ідентифікація піків, присутніх на раманівських спектрах від плівок CZTS**

| Експериментальні дані                  |     |   |   | Літературні дані                       |          |                  |            |
|--|-----|---|---|--|----------|------------------|------------|
| $V_s$ , мЛ                             |     |   |   | Раманівське зміщення, $\text{см}^{-1}$ | Симетрія | Мода             | Посилання  |
| 2                                      | 3   | 4 | 5 |  |          |                  |            |
| Раманівське зміщення, $\text{см}^{-1}$ |     |   |   |  |          |                  |            |
| Зелений лазер ( $\lambda = 514,5$ нм)  |     |   |   |  |          |                  |            |
| 142                                    |     |   |   | 143-144                                | E        | <i>CZTS E</i>    | [239]      |
| 340                                    |     |   |   | 338-339                                | A        | <i>CZTS A</i>    | [237]      |
| 664                                    |     |   |   | 672                                    | A        | <i>2a CZTS A</i> | [240]      |
| Червоний лазер ( $\lambda = 632,8$ нм) |     |   |   |  |          |                  |            |
| 339                                    |     |   |   | 338-339                                | A        | <i>CZTS A</i>    | [118]      |
| 663                                    |     |   |   | 672                                    | A        | <i>2a CZTS A</i> | [240]      |
| УФ лазер ( $\lambda = 325$ нм)         |     |   |   |  |          |                  |            |
| 340                                    |     |   |   | 341                                    | A        | <i>CZTS A</i>    | [238, 239] |
| -                                      | 560 | - | - | 541                                    | -        | <i>ZnO</i>       | [232]      |
| 664                                    |     |   |   | 672                                    | A        | <i>2a CZTS A</i> | [240]      |

плівок [118, 121, 237-238]. У раманівському спектрі отриманому із застосуванням зеленого лазера спостерігалися також лінії на частотах  $142 \text{ см}^{-1}$ ,  $340 \text{ см}^{-1}$ ,  $664 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають фононним модам *CZTS E*, *CZTS A*, *2a CZTS A* (фононне повторення моди *CZTS A*), відповідно [121, 237-239].

Використання червоного та УФ лазерів як джерела збудження фононів дало можливість підвищити чутливості методу до виявлення сполук з оптичною шириною  $33$  близькою до  $E_g \sim 1,96$  еВ та  $E_g \sim 3,81$  еВ (енергії випромінювання збудження відповідних лазерів). На спектрах отриманих із застосуванням цих лазерів (рис. 5.5 б, в) виявлялися лінії на частотах  $(339-340) \text{ см}^{-1}$ ,  $(663-664) \text{ см}^{-1}$ , які відповідали фононним модам *CZTS A* та *2a CZTS A* [118, 238-240]. З використанням УФ лазера у одному із зразків була виявлена невелика кількість вторинної оксидної фази ZnO. Про це свідчить фононне збудження у раманівському спектрі на частоті  $560 \text{ см}^{-1}$

(рис. 5.5 в) від плівки, отриманої при розпиленні 3 мл прекурсору. Інші вторинні фази в досліджених шарах не виявлялися.

На рис. 5.6 наведені раманівські спектри від НЧ CZTSe з різним вмістом цинку ( $C_{Zn} = 0,00-0,79$ ) в матеріалі. Встановлено, що при зміні концентрації цинку відбувається фазовий перехід від сполуки  $Cu_2SnSe_3$  (CTSe) до CZTSe, що було підтверджено відповідними розрахунками з використанням методу PCA (див. розділ 4). На раманівських спектрах від матеріалу з  $C_{Zn} = 0$  присутні піки на частотах  $180\text{ cm}^{-1}$  та  $232\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають потрійній сполуці CTSe [241]. Збільшення  $C_{Zn} = 0,79$  приводить до зміщення піку до частот  $171\text{ cm}^{-1}$  та  $195\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають фонноним модам  $A^1$  та  $A^3$  сполуки CZTSe [242]. Піки від інших сполук на раманівських спектрах відсутні, що свідчить про те, що НЧ CZTSe були однофазними. Слід відмітити, що зміна елементного складу в масивному матеріалі CZTSe, як правило, призводить до появи небажаних вторинних фаз [243-245], що не прослідковувалось при дослідженні НЧ CZTSe синтезованих в даній роботі.

ІЧ Фур'є спектроскопія є додатковим до рентгенодифрактометричного аналізу та раманівської спектроскопії методом, який дозволяє отримати інформацію про елементний склад дослідженого матеріалу,

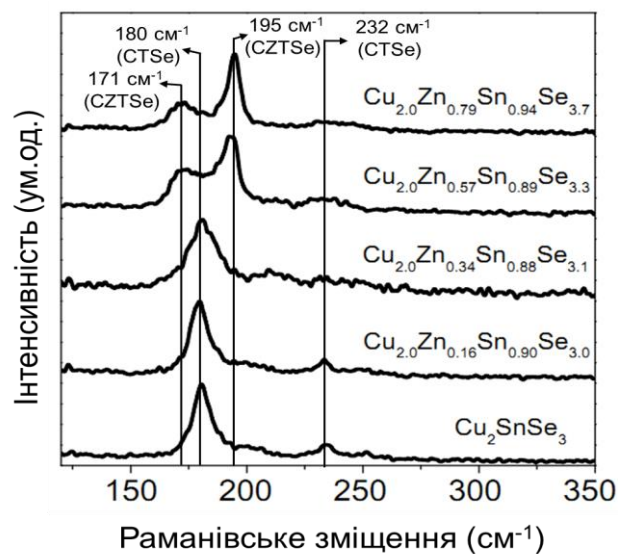


Рис. 5.6. Раманівські спектри від НЧ CZTSe при різній концентрації вмісту цинку ( $C_{Zn} = 0,00-0,79$ )

та його забруднення залишками прекурсорів. Частоти, на яких відбувається поглинання або пропускання світла в плівках дають можливість визначити функціональні зв'язки між хімічними елементами, які входять до складу досліджених зразків. При цьому чутливість методу є дуже високою і сягає точності визначення хвильових чисел (до  $10^{-4}$   $\text{см}^{-1}$ ), що на порядок вище ніж у найточніших дифракційних приладах. Особливого поширення даний метод набув для дослідження матеріалів, отриманих хімічними методами, які, як правило, передбачають використання органічних сполук, і їх індефікація є важливою задачею досліджень. Крім того, ІЧ Фур'є спектроскопія характеризується малим часом реєстрації спектру та можливістю покращення відношення сигнал/шум.

На рис. 5.7 представлені ІЧ Фур'є спектри відбивання від плівок ZnO, які були нанесені при різних температурах підкладки. Незважаючи на те, що тонкі шари були осаджені у повітрі хімічним методом, отримані спектри відбиття є досить «чистими». При низьких частотах (460-475)  $\text{см}^{-1}$  на спектрах спостерігався мінімум, який згідно до літературних даних [116, 246] відповідає вібраційній моді Zn-O. Слід відмітити, що спектри отримані від плівок, нанесених у всьому діапазоні температур підкладки, містять вібраційну моду C-C1 [246].

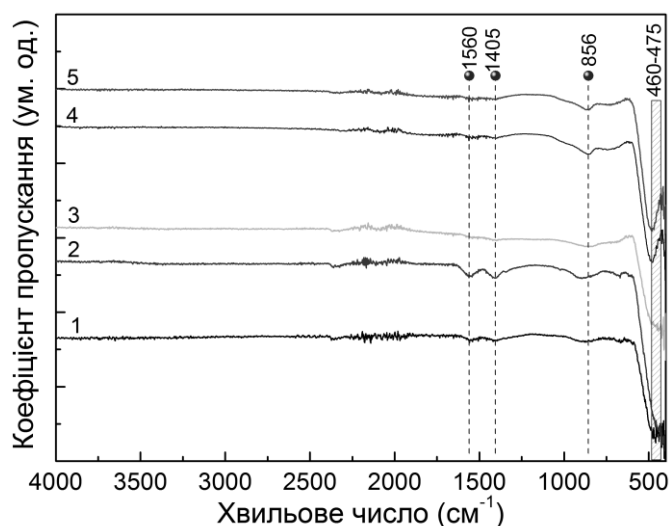


Рис. 5.7. ІЧ Фур'є спектри від плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки  $T_s$ , K: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

Поява такого зв'язку може бути пояснена тим, що на етапі підготовки прекурсор для диспергування початкового розчину додавалась кислота HCl. Сліди кислоти і фіксуються у плівках. На спектрах від плівок ZnO, нанесених при  $T_s < 573$  К, також наявні піки на частотах  $1405\text{ см}^{-1}$  та  $1560\text{ см}^{-1}$ , вони були нами інтерпретовані як симетричні і асиметричні вібраційні моди C-O [116, 246]. Відсутність таких зв'язків у зразках, отриманих при  $T_s > 573$  К, свідчить про повну декомпозицію прекурсор біля поверхні підкладки при цих температурах. Це виключає ймовірність адсорбції елементів ацетатної групи на поверхні плівок ZnO в процесі піролізу, і приводить до утворення однофазних полікристалічних зразків оксиду цинку. Крім того, відсутність на спектрах мінімумів, які відповідають вібраційній моді O-H, вказує на низький рівень цієї домішки і, як наслідок, високу хімічну чистоту досліджених плівок [225].

### **5.3. Термоелектричні властивості наноструктурованого матеріалу CZTSe на основі наночастинок з різними концентраціями цинку [28]**

Для створення чутливих елементів ТЕП на основі НЧ CZTSe з покращеною ефективністю важливим є дослідження та оптимізація термоелектричних властивостей чотирикомпонентної сполуки, а саме концентрації ( $p$ ) та рухливості ( $\mu$ ) основних носіїв заряду, питомої електричної провідності ( $\kappa$ ) та коефіцієнту Зеєбека ( $S_Z$ ). Методика отримання НЧ CZTSe з контрольованим вмістом цинку, що була описана в розділі 2, дозволила нам синтезувати наноматеріал з високим рівнем хімічного виходу продукту (90 % по відношенню до вмісту початкового прекурсор міді). Використовуючи метод гарячого пресування синтезованих НЧ було отримано наноструктуровані зразки CZTSe у формі циліндра з діаметром 12 мм та висотою 1 мм, для яких було проведено вимірювання термоелектричних властивостей.

Залежність величин  $p$ ,  $\mu$ ,  $\kappa$  та  $S_Z$  від концентрації цинку у наноструктурованих зразках CZTSe представлено на рис. 5.8. Видно, що всі наведені залежності мають максимуми або мінімуми, які спостерігаються при

концентрації цинку  $C_{Zn} \sim 0,7$ .

Вимірювання концентрації та рухливості носіїв заряду (рис. 5.8 а, б) показало, що при збільшенні  $C_{Zn}$  спочатку відбувається збільшення  $\rho$  при майже сталих значеннях  $\mu$ . Максимальні значення  $\rho = 10^{21} \text{ см}^{-1}$  та  $\mu = 4 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  отримані при  $C_{Zn} \sim 0,7$ . При збільшенні концентрації цинку відбувається вивільнення додаткових дірок внаслідок заміни атомів олова, які мають валентність +4, атомами цинку з валентністю +2. Це приводить до збільшення концентрації основних носіїв заряду у зразках та, як наслідок, до збільшення питомої електричної провідності сполуки (рис. 5.8 а). Слід відзначити, що в таких умовах відбувається зміщення енергії рівня Фермі  $E_F$  до енергетичної зони валентності в матеріалі. При подальшому збільшенні концентрації цинку, значення  $\rho$  та  $\mu$  зменшуються. При цьому максимальні значення електричної провідності ( $\kappa \approx 10^5 \text{ См/м}$ ) отримані нами при  $C_{Zn} = 0,7$ . Подальше входження атомів цинку до кристалічної ґратки матеріалу швидше за все веде до іншого механізму розподілу атомів в кристалічній ґратці матеріалу, а саме відбувається заміщення атомів міді з валентністю +1 атомами цинку з валентністю +2, як наслідок, в матеріалі виникають додаткові електрони. В результаті концентрація основних носіїв заряду зменшується, що призводить до зменшення електричної провідності в матеріалі. Це супроводжується зміщенням рівня Фермі до енергетичної зони провідності. Аналогічні залежності отримувалися авторами [247]. Значення рухливості носіїв заряду ( $\mu = 3-4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) при  $C_{Zn} < 0,7$  є типовими для сполуки  $\text{CTSe}$  [247], а значення  $\mu = 2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при  $C_{Zn} > 0,7$  – для сполуки  $\text{CZTSe}$  [248].

Відомо, що збільшення концентрації носіїв заряду призводить до зменшення коефіцієнту Зеєбека. Так значення  $S_Z$  також спочатку зменшуються зі збільшенням  $C_{Zn}$ , а потім зростають, змінюючись у діапазоні  $S_Z = (40-90) \text{ мкВ/К}$  (рис. 5.8 г). Позитивне значення коефіцієнту Зеєбека  $S_Z$  свідчить про те, що основними носіями заряду у наноструктурованому  $\text{CZTSe}$  є дірки, тобто матеріал має  $p$ -тип провідності. Подібні залежності коефіцієнту Зеєбека від рівня легування матеріалу  $\text{CZTSe}$  були отримані іншими авторами [249].

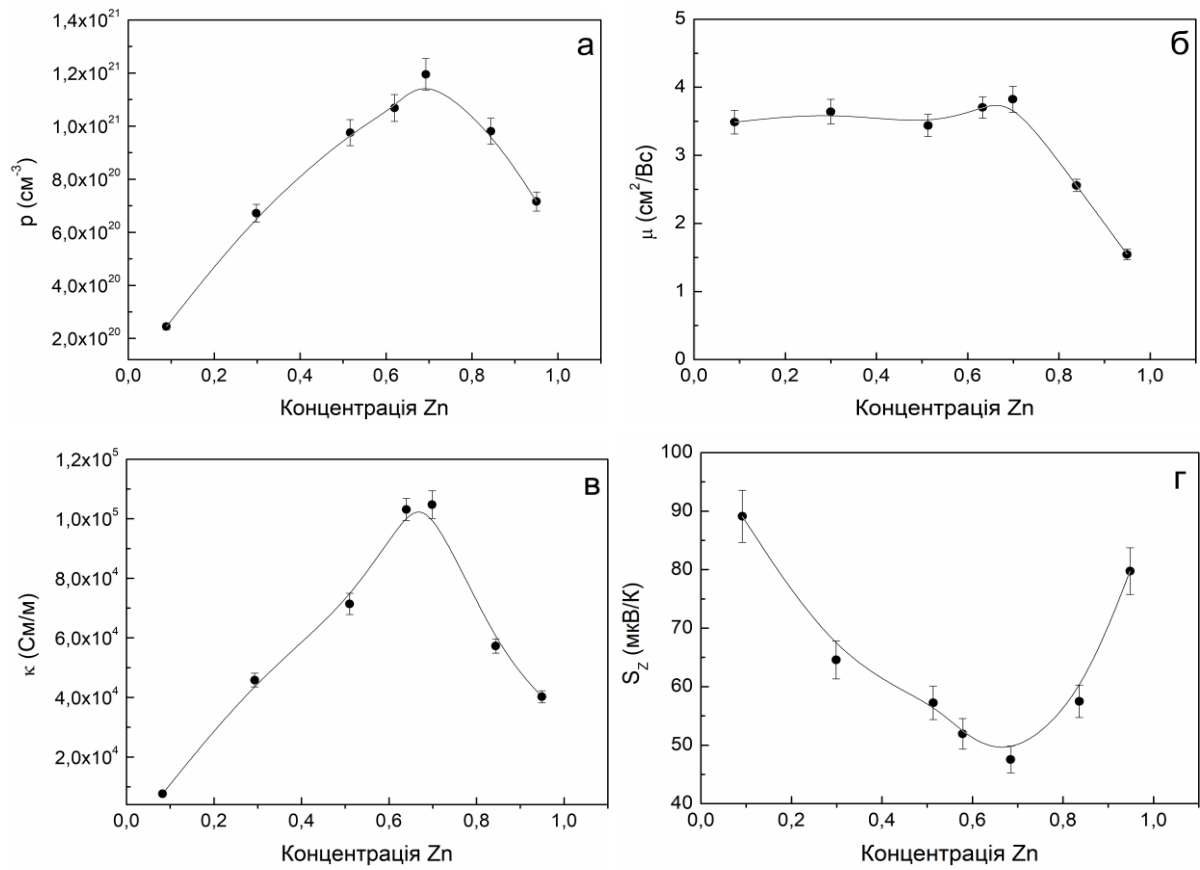


Рис. 5.8. Залежність концентрації ( $p$ ) (а) та рухливості ( $\mu$ ) (б) основних носіїв заряду, питомої електричної провідності ( $\kappa$ ) (в) та коефіцієнту Зеєбека ( $S_z$ ) (г) від концентрації цинку у наноструктурованому матеріалі CZTSe

## Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що коефіцієнт пропускання світла у шарах ZnO становив  $T = (60-80) \%$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (430-800)$  нм. Розраховані значення  $E_g$  плівкового матеріалу ZnO знаходились в інтервалі  $(3,18-3,30)$  еВ та залежали від  $T_s$ . Для плівок CZTS найменші значення  $\alpha$  були отримані для шарів нанесених з об'єму  $V_s = 2$  мл, а найбільші –  $V_s = 5$  мл. Зі збільшенням об'єму розпиленого початкового розчину значення ширини ЗЗ  $E_g = (1,06-1,30)$  еВ шарів CZTS наближались до довідникових  $E_g = 1,5$  еВ. Показано, що в залежності від типу фосфонової кислоти ширина ЗЗ НЧ CZTSe змінювалась у інтервалі  $E_g = (0,88-1,50)$  еВ.

2. На раманівських спектрах від плівок ZnO спостерігається ряд ліній різної інтенсивності, які були інтерпретовані як  $E_2^{low}(Zn)$ ,  $E_2^{high}-E_2^{low}$ ,  $E_1(TO)$ ,  $E_2^{high}(O)$ ,  $A_1(LO)$  та  $E_1(LO)$  фононні моди сполуки оксиду цинку. Встановлено, що при збільшенні температури підкладки, позиція піку  $E_2^{high}(O)$  зміщується від значень  $442 \text{ cm}^{-1}$  до  $439 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про зменшення рівня  $\sigma$  та  $\rho$  в шарах. Встановлено, що у НЧ CZTSe при зміні концентрації цинку ( $C_{Zn} = (0,00-0,79)$ ) відбувається фазовий перехід від сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  до  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

3. Аналіз ІЧ Фур'є спектрів від плівок ZnO показав, що вони містили вібраційну моду Zn-O. Встановлено, що на спектрах від шарів отриманих при  $T_s < 573$  К присутня вібраційна мода C-O ( $1405 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ), яка не виявляється в шарах нанесених при вищих  $T_s$ , що свідчить про повну декомпозицію початкового розчину біля поверхні підкладки, та утворення однофазної плівки.

4. Встановлено, що залежності  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\kappa$  та  $S_Z$  мають максимуми або мінімуми при концентрації цинку  $C_{Zn} \sim 0,7$ . При цьому, оптимальні значення концентрації та рухливості носіїв заряду, питомої електричної провідності, коефіцієнту Зеєбека склали  $\rho = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  та  $\kappa \approx 10^5 \text{ См/м}$ ,  $S_Z = 50 \text{ мкВ/К}$ .

## 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  $(N_a - N_d)_{\text{нозл}} = (10^{15}-10^{17}) \text{ см}^{-3}$  та  $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{ZnS}} = 50 \text{ нм}$ . Результати проведеного моделювання фотоелектричних характеристик ФЕП ІТО/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  $Q_{\text{int}}$ ,  $Q_{\text{ext}}$ ,  $J_{\text{sc}}$  та  $\eta$  ФЕП на основі ГП  $n$ -ІТО(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  $d_{\text{ZnO}} = 100 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{ZnS}} = 25 \text{ нм}$ ).

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  $D_C = (25-270) \text{ нм}$  та товщиною  $d = (0,8-1,2) \text{ мкм}$  утворювалися при  $T_s > 473 \text{ К}$ . Суцільні плівки CZTS містили кестеритну тетрагональну фазу та мали оптимальну для поглинання світла товщину  $d = 1,3 \text{ мкм}$  при об'ємі  $V_s = 5 \text{ мл}$ . 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,  $a/c = 1,5966$ ,  $V_{ком(ZnO)} = 0,0477$  нм<sup>3</sup>), 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,  $c/2a = 0,9978$ ,  $V_{ком(CZTS)} = 0,3183$  нм<sup>3</sup> до довідникових, одержані при об'ємі розпиленого початкового розчину  $V_s = 4$  мл;

– при збільшенні  $T_s$  рівень мікродеформацій, 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/м<sup>2</sup> до  $\varepsilon \sim 0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma \sim 0,48$  МПа,  $\rho \sim 2,9 \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup>, 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/м<sup>2</sup>);

– за рахунок зміни часу, температури реакції, типу фосфонової 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 тетрадецилфосфонової 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 ЗЗ  $E_g = (1,06-1,30)$  еВ шарів CZTS наближалися до довідникових  $E_g = 1,5$  еВ. Уперше встановлено, що, змінюючи тип фосфонової кислоти, можна керувати шириною ЗЗ НЧ CZTSe в інтервалі  $E_g = (0,88-1,50)$  еВ;

– аналіз раманівських спектрів від плівок ZnO підтвердив висновок рентгеноструктурних досліджень щодо зменшення значень  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  та  $\rho$  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  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  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  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\kappa$  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<sup>-3</sup>,  $\mu = 4$  см<sup>2</sup>/(В·с),  $\kappa \approx 10^5$  См/м та  $S_Z = 50$  мкВ/К.

## ПРИМІТКИ

На закінчення автор висловлює подяку науковому керівнику, професору, доктору фізико-математичних наук, завідувачу кафедри електроніки та комп'ютерної техніки СумДУ А. С. Опанасюку за всебічну наукову та професійну підтримку протягом написання кваліфікаційної роботи, рецензування наукових робіт, постійні консультації та надані глибокі знання в області тонкоплівкового матеріалознавства напівпровідникових сполук; другому науковому керівнику проф. Х. Чеонг Х. за допомогу у проведенні частини наукових досліджень за тематикою роботи, професору А. Кабот та доктору філософії М. Ібаньєс за надану можливість проходження наукового стажування у Каталонському інституті енергетичних досліджень та Барселонському університеті, теоретичні та практичні знання в області синтезу та досліджень наноматеріалів напівпровідникових сполук, постійні консультації на етапах планування та виконання експериментальних досліджень, обговорення наукових результатів.

Крім того, автор висловлює вдячність всім членам наукових груп «Дослідження матеріалів наноелектроніки» під керівництвом проф., д.ф.-м.н. А. С. Опанасюка (СумДУ, Суми, Україна), «Функціональні наноматеріали» під керівництвом проф. А. Кабота (Каталонський інститут енергетичних досліджень, Барселона, Іспанія), всьому штату працівників кафедри електроніки і комп'ютерної техніки та секції комп'ютеризованих систем управління. Автор вдячний науковому співробітнику Д. Нам (Соганський університет, Сеул, Південна Корея), к.ф.-м.н. М. Г. Демиденко (СумДУ, Суми, Україна), фахівцю Я. Г. Вазієву (Шосткинський інститут СумДУ, Шостка, Україна) за допомогу у проведенні наукових досліджень та інтерпретації результатів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sze S. Physics of semiconductor devices / S. Sze, N. Kwok. – New York: John Wiley & Sons, 2006. – 832 p.
2. Solar cell efficiency tables (version 49) / M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa [et al.] // Prog. Photovoltaics. – 2017. – V. 25, № 1. – P. 3-13.
3. Ito K. Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells / K. Ito. – Chichester: John Wiley & Sons, 2015. – 440 p.
4. ZnS buffer layer for  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$  monograin layer solar cell / M. Nguyen, K. Ernits, K.F. Tai [et al.] // Sol. Energy. – 2015. – V. 111. – P. 344-349.
5. Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2001. – V. 65, № 1-4. – P. 141-148.
6. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges / A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett [et al.] // Science. – 2016. – V. 352, № 6283. – P. aad4424(10pp).
7. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2014. – V. 4, № 7. – P. 1301465(5pp).
8. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47, № 19. – P. 12727-12731.
9. Large-scale colloidal synthesis of non-stoichiometric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals for thermoelectric applications / F.J. Fan, Y.-X. Wang, X.-J. Liu [et al.] // Adv. Mater. – 2012. – V. 24, № 46. – P. 6158-6163.
10. Optical and recombination losses in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -based thin-film solar cells with CdS, ZnSe, ZnS window and ITO, ZnO charge-collecting layers / O. Dobrozhan, P. Danylchenko, A. Novgorodtsev [et al.] // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2017. – V. 12. – P. 1-13.
11. Структурні та оптичні властивості плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу / О.А. Доброжан, В.Б. Лобода,

- Я.В. Знаменщиков [та ін.] // Ж. нано- електрон. фіз. – 2016. – Т. 9, № 1. – С. 01028(7сс).
12. Substructural investigations, Raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis / O. Dobrozhan, A. Opanasyuk, M. Kolesnyk [et al.] // *phys. status solidi a.* – 2015. – V. 212, № 12. – P. 2915-2921.
  13. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis / O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk [et al.] // *Surf. Interface Anal.* – 2015. – V. 47, № 5. – P. 601-606.
  14. Доброжан О.А. Оптичні та рекомбінаційні втрати у тонкоплівкових сонячних елементах на основі гетеропереходів  $n\text{-ZnS}(n\text{-CdS})/p\text{-CdTe}$  із струмознімальними контактами ІТО та ZnO / О.А. Доброжан, А.С. Опанасюк, В.В. Гриненко // Ж. Нано- Електрон. Фіз. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 04035(8сс).
  15. Dobrozhan O.A. Recombination losses in solar cells based on  $n\text{-ZnS}(n\text{-CdS})/p\text{-CdTe}$  heterojunctions / O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk, V.F. Nefedchenko // *Proceedings of the 4th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”*. – 2014. – V. 6, № 2. – P. 02NEA06(4pp).
  16. Optical losses of thin solar cells on the basis of  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  and  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  heterojunctions / O.A. Dobrozhan, T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk, V.F. Nefedchenko // *Proceedings of the 3rd International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Alushta, Crimea, 16-21 September 2013)*. – Sumy, 2013. – V. 3, № 4. – P. 04NEA16 (5pp).
  17. 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 Politechnichnyi Universytet. Pratsi.* – 2013. – V. 3, № 42. – P. 173-180.

18. Спосіб нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $\text{M}^{\text{IV}}$ : 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.
19. Вплив оптичних і рекомбінаційних втрат на ефективність сонячних елементів на основі гетеропереходів  $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}(\text{ZnS}, \text{ZnSe})/p\text{-CZTS}$  / А.С. Опанасюк, О.А. Доброжан, П.С. Данильченко [та ін.] // Матеріали 7-ї Міжнародної науково-технічної конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-7). – Одеса, Україна, 2016. – С. 146.
20. Доброжан О.А. Порівняння оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів  $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-CdS}(n\text{-ZnS}, \text{ZnSe})/p\text{-CZTS}$  / О.А. Доброжан, П.С. Данильченко, А.С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ-2016). – Суми, Україна, 2016. – С. 184.
21. Raman spectroscopy of nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films obtained by pulsed spray pyrolysis / О.А. Dobrozhan, D. Nam, А.С. Опанасюк [et al.] // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015). – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 360.
22. Доброжан О.А. FTIR спектроскопія плівок ZnO нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу / О.А. Доброжан, А.С. Опанасюк, Я.Г. Вазієв // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2015”. – Київ, Україна, 2015. – С. 61.
23. Доброжан О.А. Оптичні втрати на відбивання в сонячних елементах на основі гетеропереходів  $n\text{-CdS}(n\text{-ZnS})/p\text{-CZTS}$  / П.С. Данильченко, О.А. Доброжан, А.С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної

- конференції “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ-2015). – Суми, Україна, 2015. – С. 150.
24. 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 “Еврика-2014”. – Львів, Україна, 2014. – С. 93.
25. Доброжан О.А. Фазовий склад та структурні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу / О.А. Доброжан, А.С. Опанасюк, Я.Г. Вазієв // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2014”. – Київ, Україна, 2014. – С. 194-195.
26. Dobrozhan O.A. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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, Ukraine, 2014. – P. 140.
27. Доброжан А.А. Морфология, элементный состав и оптические свойства наночастиц  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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, Украина, 2014. – С. 781-782.
28. Phosphonic acids aid composition adjustment in the synthesis of  $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnSe}_{4-y}$  nanoparticles / M. Ibanez, T. Berestok, O. Dobrozhan [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2016. – V. 18. – P. 226(8pp).
29. High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystals building blocks / M. Ibanez, Z. Luo, A. Genc [et al.] // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 10766(7pp).
30. Моделирование темновых и световых вольтамперных характеристик солнечных элементов на основе гетеропереходов  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe/}$  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-temnovykh-i-svetovykh-voltampernykh-harakteristik-solnechnykh-elementov-na-osnove-geteroperehodov-n-sds-p-cdte-i-n-zns-p-cdte> (дата звернення: 02.09.2016).
31. 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 [та ін.] // Вісник національного технічного університету «ХПІ», Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – 2013. – Т. 991, №18. – С. 149-155.
32. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // Appl. Phys. Rev. – 2005. – V. 98. – P. 041301(120pp).
33. Growth of thin ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis / V.V. Kireev, L.N. Dem'yanets, L. E. Li [et al.] // Inorg. Mater. – 2010. – V. 46, № 2. – P. 154-162.
34. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO (Огляд) / І.І. Штеплюк, Г.І. Лашкар'юв, В.Й. Лазоренко [та ін.] // ФХТТ. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 277-287.
35. Семикина Т. В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники / Т.В. Семикина, Л.Н. Шмырева // Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии». – 2010. – Т. 3. – С. 20-28.
36. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // Chin. Sci. Bull. – 2009. – V. 54. – P. 4021-4034.
37. Djuricic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djuricic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // Prog. Quantum Electron. – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.



38. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 383-387.
39. Thickness dependent H<sub>2</sub>S sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis / P.S. Shewale, G.L. Agawane, S.W. Shin [et al.] // *Sens. Actuators B.* – 2013. – V. 177. – P. 695-702.
40. A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells / S. Glehill, A. Grimm, N. Allsop [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517, № 7. – P. 2309-2311.
41. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells / A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – V. 101. – P. 283-288.
42. Mahajan C. M. Intermittent spray pyrolytic growth of nanocrystalline and highly oriented transparent conducting ZnO thin films: effect of solution spray rate / C.M. Mahajan, M.G. Takwale // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 584. – P. 128-135.
43. CdSe-sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions / C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan [et al.] // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 12, № 12. – P. 1512-1515.
44. Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array / M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* – 2008. – V. 92, № 9. – P. 1016-1019.
45. CZTS based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi, G.L. Agawane, S.M. Bhosale [et al.] // *Mater. Technol.* – 2013. – V. 28, № 1-2. – P. 98-109.
46. Aldakov D. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis properties and applications / D. Aldakov, A. Lefrancois, P. Reiss // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – P. 3756-3776.
47. Vogel D. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, № 20. – P. R14316(4pp).

48.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, № 11. – P. 115126(8pp).
49. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // *phys. status solidi c.* – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.
50. Adachi S. Earth-abundant materials for solar cells:  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  semiconductors / S. Adachi. – Chichester: John Wiley & Sons. – 2015. – 528 p.
51. Effect of temperature on thermal expansion and anharmonicity in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by co-sputtering and sulfurization / O. P. Singh, N. Muhunthan, V. N. Singh [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 146, № 3. – P. 452-455.
52. Kaune G. In situ XRD investigation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film growth by thermal co-evaporation / G. Kaune, S. Hartnauer, R. Scheer // *phys. status solidi a.* – 2014. – V. 211, № 9. – P. 1991-1996.
53. Theoretical study of structural, elastic and thermodynamic properties of CZTX (X = S and Se) alloys / S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 589. – P. 137-142.
54. Spectral current-voltage analysis of kesterite solar cells / M. Buffiere, G. Brammertz, S. Oueslati [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47, № 17. – P. 175101(5pp).
55. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82, № 7. – P. 1117(3pp).
56. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation / N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252, № 15. – P. 5594-5597.
57. Epitaxial growth of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation / B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2014. – V. 556. – P. 9-12.

58. Ramasamy K. The chemical vapor deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2, № 6. – P. 1170-1172.
59. Aqueous bath process for deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorbers / A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519, № 8. – P. 2488-2492.
60. Shinde N.M. Properties of spray pyrolysis deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films / N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2013. – V. 100. – P. 12-16.
61. Compositional optimization of photovoltaic grade  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films grown by pneumatic spray pyrolysis / M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galan [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 535. – P. 67-72.
62. Mooney J.B. Spray pyrolysis processing / J.B. Mooney, S.B. Radding // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1982. – V. 12. – P. 81-101.
63. Krunk M. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method / M. Krunk, E. Mellikov // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 270, № 1-2. – P. 33-36.
64. Preparations of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Si}$  heterojunctions on silicon substrates by sputtering / J. Xu, Y. Yang, Z. Cao [et al.] // *Optics.* – 2016. – V. 127, № 4. – P. 1567-1571.
65. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals from Sn solutions / A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2012. – V. 341, № 1. – P. 38-41.
66. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition / S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98, № 1. – P. 013505(5pp).
67. Mitra A. Photoluminescence and ultraviolet laser emission from nanocrystalline ZnO thin films / A. Mitra // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 81, № 4. – P. 2025(4pp).
68. Structure and photoluminescence of Mn-passivated nanocrystalline ZnO thin films / X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2003. –

- V. 254, № 1-2. – P. 80-85.
69. Shannon C.R. Solution-based synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals / C.R. Shannon, B.A. Parkinson, A.L. Prieto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12054-12055.
70. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photocathodes / S.C. Riha, S.J. Fredrick, J.B. Sambur [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V. 3, № 1. – P. 58-66.
71. Hu J. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells / J. Hu, R.G. Gordon // *Sol. Cells.* – 1991. – V. 30, № 1-4. – P. 437-450.
72. N and Al co-doping as a way to p-type ZnO without post-growth annealing / D. Snigurenko, E. Guziewicz, T.A. Krajewski [et al.] // *Mater. Res. Express.* – 2016. – V. 3, № 12. – P. 125907(8pp).
73. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko [et al.] // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, № 1. – P. 389-458.
74. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals / J. Park, J. Joo, S.G. Kwon [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46, № 25. – P. 4630-4660.
75. Shi L. Thickness tunable  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanosheets / L. Shi, Q. Li // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13, № 21. – P. 6507-6510.
76. Kush P. Photoelectrical properties of surfactant-free kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  hydrophilic nanocrystal ink and the stability in polar solvents / P. Kush, S. Dea // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – V. 16. – P. 2600(14pp).
77. Горбик П.П. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих плівок оксиду цинку / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.М. Філоненко // *ФХТТ.* – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 552-556.
78. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis / E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518, № 15. – P. 4076-4080.

79. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural optoelectric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis / A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif [et al.] // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2009. – V. 12, № 6. – P. 207-211.
80. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin [et al.] // Thin Solid Films. – 2003. – V. 426, № 1-2. – P. 68-77.
81. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique / A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252, № 22. – P. 7844-7848.
82. Riad A.S. Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique / A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim // Phys. B. – 2001. – V. 296, № 4. – P. 319-325.
83. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H<sub>2</sub>S gas sensor / S.D. Shinde, G.E. Patil, D.D. Kajale [et al.] // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 528. – P. 109-114.
84. Moreno R. Study of optical and structural properties of CZTS thin films grown by co-evaporation and spray pyrolysis / R. Moreno, E.A. Ramirez, G.G. Guzman // J. Phys.: Conf. Ser. – 2016. – V. 687. – P. 012041(5pp).
85. Nakayama N. Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> / N. Nakayama, K. Ito // Appl. Surf. Sci. – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
86. Shavel A. Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: stannite Cu<sub>2</sub>Zn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Se<sub>1+x+2y</sub> / A. Shavel, J. Arbiol, A. Cabot // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 13. – P. 4514-4515.
87. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanocrystals / H. Wei, W. Guo, Y. Sun [et al.] // Mater. Lett. – 2010. – V. 64, № 13. – P. 1424-1426.
88. Kush P. Anisotropic kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> colloidal nanoparticles: photoelectrical and photocatalytic properties / P. Kush, S. Deka // Mater. Chem. Phys. – 2015. – V. 162. – P. 608-616.

89. Wei K. Synthesis and characterization of nanostructured stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  for thermoelectric applications / K. Wei, G.S. Nolas // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – V. 7, № 18. – P. 9752-9757.
90. Synthesis of wurtzite-zincblende  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals: insight into the structural selection of quaternary and ternary compounds influenced by binary nuclei/ Y. Li, Q. Han, T.W. Kim [et al.] // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6, № 7. – P. 3777-3785.
91. The stoichiometry of single nanoparticles of copper zinc tin selenide / W. Haas, T. Rath, A. Pein [et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, № 7. – P. 2050-2052.
92. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis / P. Singh, A. Kumar, Deepak [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2007. – V. 306, № 2. – P. 303-310.
93. Study of ultrasonically sprayed ZnO films: thermal annealing effect / F. Ozutok, B. Demirselcuk, E. Sarica [et al.] // *Acta Phys. Pol. A*. – 2012. – V. 121, № 1. – P. 53-55.
94. Kogure T. Formation of ZnO nanocrystals in the cubic phase was reported by electron-beam-induced oxidation of ZnS surfaces during TEM observations / T. Kogure, Y. Bando // *J. Electron. Microsc.* – 1993. – V. 47. – P. 7903-7909.
95. Bates C. H. New high-pressure polymorph of zinc oxide / C.H. Bates, W.B. White, R. Roy // *Science*. – 1962. – V. 137, № 3534. – P. 993-996.
96. Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor / X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng [et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, № 11. – P. 3141-3143.
97. Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals for high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors / J.J. Wang, J.S. Hu, Y.-G. Guo [et al.] // *NPG Asia Mater.* – 2012. – V. 4. – P. e2(6pp).
98. Jagadish C. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications / C. Jagadish, S.J. Pearton. – Elsevier, 2011. – 600 p.

99. Chen S. Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $X = \text{S}$  and  $\text{Se}$ ) photovoltaic absorbers: First-principles insights / S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, № 4. – P. 041903(3pp).
100. Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu [et al.] // *phys. status solidi a.* – 2010. – V. 207, № 1. – P. 149-156.
101. Preparation and characterization of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2009. – V. 93, № 8. – P. 1230-1237.
102. Effect of starting-solution pH on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // *phys. status solidi a.* – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1525-1530.
103. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Opt. Mater.* – 2014. – V. 36. – P. 1123-1130.
104. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N. [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 350. – P. 192-202.
105. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 515. – P. 1942-1949.
106. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / S. Schorr, H.-J. Hoebler, M. Tovar // *Eur. J. Mineral.* – 2007. – V. 19. – P. 65-73.
107. Characterization of CZTS absorbent material prepared by field-assisted spray pyrolysis / J.A. Bwamba, A. Noble, K.K. Adama [et al.] // *Am. J. of Mat. Sci.* – 2014. – V. 4, № 3. – P. 127-132.

108. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO / X.D. Li, T.P. Chen, P. Liu [et al.] // *Opt. Express.* – 2013. – V. 21, № 12. – P. 14131-14138.
109. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films / K. Dhanakodi, P. Thirunavukkarasu, R. Mariappan [et al.] // *Optik.* – 2016. – V. 127, № 5. – P. 2516-2520.
110. Effect of deposition temperature on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films / S.A. Khalate, R.S. Kate, J.H. Kim [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2017. – V. 103. – P. 335-342.
111. Ramirez E.A. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films grown in one-step process by spray pyrolysis with improved properties / E.A. Ramirez, A. Ramirez, G. Gordillo // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2017. – V. 67. – P. 110-117.
112. Synthesis and characterization of copper zinc tin chalcogenide nanoparticles: influence of reactants on the chemical composition / T. Rath, W. Haas, A. Pein [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – V. 101. – P. 87-94.
113. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon / R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 247. – P. 497-504.
114. Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis / T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, A. Safarulla [et al.] // *Phys. B.* – 2010. – V. 405. – P. 2226-2231.
115. Zahedi F. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – V. 16. – P. 245-249.
116. Structural and electrical characterization of ZnO films grown by spray pyrolysis and their application in thin-film transistors / G. Adamopoulos, A. Bashir, W.P. Gillin [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – P. 525-531.
117. Dominguez M. Semiconductor materials by ultrasonic spray pyrolysis and their application in electronic devices / M. Dominguez, J.A. Luna-Lopez, F.J. Flores // *Pyrolysis.* – doi: 10.5772/67548.



118. Fernandes R.A. Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering / P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509, № 28. – P. 7600-7606.
119. Prasad A.K. Effect of substrate temperature on microstructural, vibrational and electrical properties of ZnO nanostructured thin films / A.K. Prasad, S. Dhara // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* – 2016. – V. 7, № 3. – P. 506-508.
120. Muchuweni E. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications / E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj, H. Nyakoty // *Heliyon.* – 2017. – V. 3, № 4. – P. e00285(18pp).
121. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers for solar cell applications / X. Fontane, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, № 18. – P. 181905(3pp).
122. Yoo H. Comparative study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film growth / H. Yoo, Kim J.H. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2011. – V. 95, № 1. – P. 239-244.
123.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by spray pyrolysis: characterization by Raman spectroscopy and X-ray diffraction / G. Gurieva, M. Guc, L.I. Bruk [et al.] // *phys. status solidi c.* – 2013. – V. 10, № 7-8. – P. 1082-1085.
124. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments / A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111, № 8. – P. 083707(pp).
125. Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed CZTS thin films for solar cell applications / K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde [et al.] // *Energy Procedia.* – 2017. – V. 110. – P. 180-187.
126. Imaging and phase identification of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using confocal Raman spectroscopy / A.-J. Cheng, M. Manno, A. Khare [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2011. – V. 29, № 5. – P. 051203(11pp).
127. Alkylthiol-enabled Se powder dissolution in oleylamine at room temperature for the phosphine-free synthesis of copper-based quaternary selenide nanocrystals / Y. Liu, D. Yao, L. Shen [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. –

- V. 134, № 17. – P. 7207-7210.
128. Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$  / M.-L. Liu, I.-W. Chen, F.-Q. Huang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, № 37. – P. 3808-3812.
129. Hot-injection synthesis of Cu-doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals to reach thermoelectric zT of 0.70 at 450 °C / D. Chen, Y. Zhao, Y. Chen [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7, № 44. – P. 24403-24408.
130. Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process / H.L. Ma, Z.W. Liu, D.C. Zeng [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 283. – P. 1006-1011.
131. Mani G.K. Impact of annealing duration on spray pyrolysis deposited nanostructured zinc oxide thin films / G.K. Mani, J.B.B. Rayappan // *Superlattices Microstruct.* – 2014. – V. 67. – P. 82-87.
132. Mote V.D. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles / V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole // *J. of Theor. and Appl. Phys.* – 2012. – V. 6. – P. 6(8pp).
133. Mariappan R. Influence of molar concentration on the physical properties of nebulizer-sprayed ZnO thin films for ammonia gas sensor / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – V. 16, № 5. – P. 1328-1335.
134. Nehru L.C. Studied on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by the spray pyrolysis method / L.C. Nehru, M. Umadevi, C. Sanjeeviraja // *Int. J. Mater. Eng. Technol.* – 2012. – V. 2, № 1. – P. 12-17.
135. Solar cell efficiency tables (version 50) / M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* – 2017. – V. 25, № 7. – P. 668-676.
136. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2011. – V. 95. – P. 1421-1436.

137. Beyond 11 % efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells / T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – V. 3, № 1. – P. 34-38.
138. Fabrication of 7.2 % efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals / Q. Guo, G.M. Ford, W.-C. Yang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, № 49. – P. 17384-17386.
139.  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  nanocrystals: synthesis and thermoelectric properties / M. Ibanez, R. Zamani, A. LaLonde [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, № 9. – P. 4060-4063.
140.  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$  nanoparticles: synthesis and thermoelectric properties / W. Li, M. Ibanez, R.R. Zamani [et al.] // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15, № 44. – P. 8966-8971.
141. A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$  (Q = S, Se) / M.-L. Liu, F.-Q. Huang, L.-D. Chen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, № 20. – P. 202103(3pp).
142. Poortmans J. Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Chichester: John Wiley & Sons, 2006. – 502 p.
143. Фаренбрух А. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
144. Scheer R. Chalcogenide photovoltaics. Physics, technologies, and thin film devices / R. Scheer, H.-W. Schock. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 392 p.
145. Зи С. Физика полупроводниковых приборов / С. Зи. – Москва: Мир, 1984. – 456 с.
146. Bottom-up engineering of thermoelectric nanomaterials and devices from solution-processed nanoparticle building blocks / S. Ortega, M. Ibanez, Y. Liu [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46, № 12. – P. 3510-3528.

147. Nanostructures boost the thermoelectric performance of PbS / S. Johnsen, J. He, J. Androulakis [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 10. – P. 3460-3470.
148. Photovoltaic-thermoelectric hybrid systems: A general optimization methodology / D. Kraemer, L. Hu, A. Muto [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, № 24. – P. 243503(3pp).
149. Performance optimization analyses and parametric design criteria of a dye-sensitized solar cell thermoelectric hybrid device / S. Su, T. Liu, Y. Wang [et al.] // *Appl. Energy.* – 2014. – V. 120. – P. 16-22.
150. van Sark W.G.J.H.M. Feasibility of photovoltaic – thermoelectric hybrid modules / W.G.J.H.M. van Sark // *Appl. Energy.* – 2011. – V. 88, № 8. – P. 2785-2790.
151. Enhanced performance of solar-driven photovoltaic-thermoelectric hybrid system in an integrated design / Y. Deng, W. Zhu, Y. Wang [et al.] // *Sol. Energy.* – 2013. – V. 88. – P. 182-191.
152. Chavez-Urbiola E.A. Solar hybrid systems with thermoelectric generators / E.A. Chavez-Urbiola, Yu.V. Vorobieva, L.P. Bulat // *Sol. Energy.* – 2012. – V. 86, № 1. – P. 369-378.
153. A novel high-performance photovoltaic-thermoelectric hybrid device / N. Wang, L. Han, H. He [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4, № 9. – P. 3676-3679.
154. Valence band offset at the CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy / A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – V. 46, № 17. – P. 175101(5pp).
155. Amin N. Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness / N. Amin, K. Sopian, M. Konagai // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2007. – V. 91, № 13. – P. 1202-1208.

156. Reduced interface recombination in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells with atomic layer deposition  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$  buffer layers / C. Platzer-Bjorkman, C. Frisk, J.K. Larsen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 107, № 24. – P. c243904(4pp).
157. Kosyachenko L.A. Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – V. 96. – P. 231-237.
158. Kosyachenko L.A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure / L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 2386-2391.
159. Abdelraouf O.A.M. Nanostructuring for enhanced absorption and carrier collection in CZTS-based solar cells: coupled optical and electrical modeling / O.A.M. Abdelraouf, N.K. Allam // *Opt. Mater.* – 2016. – V. 54. – P. 84-88.
160. Properties of 19.2 % efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells / K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* – 2003. – V. 11, № 4. – P. 225-230.
161. Литвиненко В.Я. Оптичні та рекомбінаційні втрати у тонкоплівкових сонячних елементах CdS/CdTe і CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Литвиненко Вікторія Ярославівна. – Чернівці, 2015. – 150 с.
162. Orgassa K. Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 431-432. – P. 387-391.
163. Optical and recombination losses in thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / L.A. Kosyachenko, X. Mathew, P.D. Paulson [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. – V. 130. – P. 291-302.
164. Kosyachenko L.A. Quantitative analysis of optical and recombination losses in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells / L.A. Kosyachenko, V.Y. Lytvynenko, O.L. Maslyanchuk // *J. Semicond.* – 2016. – V. 50, № 4. – P. 508-516.

165. Modeling of optical losses in graphene contacted thin film solar cells / M. Houshmand, M. Hossein Zandi [et al.] // *Mater. Lett.* – 2016. – V. 164. – P. 493-497.
166. Limitations on thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells / T. Mykytyuk, V.Y. Roshko, L. Kosyachenko [et al.] // *Acta Phys. Pol. A.* – 2012. – V. 122. – P. 1073-1076.
167. Kosyachenko L.A. Possibilities to decrease the absorber thickness reducing optical and recombination losses in CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko // *Materials for Renewable and Sustainable Energy.* – 2013. – V. 2. – P. 14(20pp).
168. Mohamed H.A. Influence of the optical and recombination losses on the efficiency of CdS/CdTe solar cell at ultrathin absorber layer / H.A. Mohamed // *Can. J. Phys.* – 2014. – V. 92, № 11. – P. 1350-1355.
169. Kosyachenko L.A. Recombination losses in thin-film CdS/CdTe photovoltaic devices / L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, V.V. Motushchuk // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2006. – V. 90, № 15. – P. 2201-2212.
170. Gorji N.E. Quantitative analysis of the optical losses in CZTS thin-film semiconductors / N.E. Gorji // *IEEE Transactions on Nanotechnology.* – 2014. – V. 13, № 4. – P. 743-748.
171. Siebentritt S. Why are kesterite solar cells not 20 % efficiency?/ S. Siebentritt // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 535. – P. 1-4.
172. Ito K. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films / K. Ito, T. Nakazawa // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 27, № 11. – P. 2094-2097.
173. Kato T. Buffer/absorber interface study on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  based solar cells: band alignment and its impact on the solar cell performance / T. Kato, N. Sakai, H. Sugimoto // *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.* – 2013. – P. 2125-2127.

174. Cd-free buffer layer materials on  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ : band alignments with ZnO, ZnS, and  $\text{In}_2\text{S}_3$  / D.A.R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100, № 19. – P. 193904(5pp).
175. Preparation and characterization of ZnS/CdS bi-layer for CdTe solar cell application / J. Han, G. Fu, V. Krishnakumar [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2013. – V. 74, № 12. – P. 1879-1883.
176. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber / B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* – 2013. – V. 21, № 1. – P. 72-76.
177. Development of CZTS-based thin film solar cells / H. Katagiri, K. Jimbo, W. Shwe Maw [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 514. – P. 2455-2460.
178. Косяченко Л.А. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей / Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, Т.И. Микитюк // *ФТП.* – 2012. – Т. 46, № 4. – С. 482-486.
179. Mohamed H.A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses / H.A. Mohamed // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113, № 9. – P. 093105(6pp).
180. Kasap S.O. Optoelectronics and photonics: principles and practices / S.O. Kasap. – Upper Saddle River: Prentice Hall. – 2001. – 340 p.
181. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors / S. Adachi. – Berlin: Kluwer Academic Publishers. – 2004. – 656 p.
182. <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=ZnSe&page=Connolly>
183. Kosyachenko L. Current–voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. – V. 120. – P. 512-520.
184. Kosyachenko L.A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko // *J. Semicond.* – 2006. – V. 40, № 6. – P. 710-727.

185. Native point defects in ZnS films / D. Kurbatov, V. Kosyak, A. Opanasyuk [et al.] // *Phys. B.* – 2009. – V. 404, № 23-24 – P. 5002-5005.
186. Classification of lattice defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  earth-abundant solar cell absorbers / C. Shiyou, A. Walsh, X.-G. Gong [et al.] // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25, № 11. – P. 1522-1539.
187. Данилевич Н.Д. Взаимозависимость оптических свойств, кристаллической структуры и состава кристаллов  $\text{CdS}\cdot\text{O}$  (с привлечением теории антипересекающихся зон – ВАС): дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Данилевич Надежда Дмитриевна. – Москва, 2011. – 158 с.
188. Native defects and self-compensation in ZnSe / D.B. Laks, C.G. Van de Walle, G.F. Neumark [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, № 19. – P. 10965(14pp).
189. Radiative transitions in highly doped and compensated chalcopyrites and kesterites: the case of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / J.P. Teixeira, R.A. Sousa, M.G. Sousa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90. – P. 235202(10pp).
190. Pearton S.J. Processing of wide band gap semiconductors / S.J. Pearton. – Elsevier. – 2000. – 591 p.
191. Madelung O. Intrinsic properties of group IV elements and III-V, II-VI and I-VII compounds / O. Madelung, U. Rossler, W. Von der Osten. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 1987. – 188 p.
192. Balkanski M. Semiconductor physics and applications / M. Balkanski, R. F. Wallis. – Oxford University Press. – 2000. – 487 p.
193. Leigh W.B. Electron mobility and carrier concentration of heteroepitaxial zinc selenide / W.B. Leigh, P. Besomi, B.W. Wessels // *J. Appl. Phys.* – 1982. – V. 53. – P. 532(4pp).
194. Rodrigues C.G. Electron mobility in n-doped zinc sulphide / C.G. Rodrigues // *Microelectron. J.* – 2006. – V. 37, № 7. – P. 657-660.
195. Spear W.E. Electron and hole transport in CdS crystals / W.E. Spear, J. Mort // *Proceedings of the Physical Society.* – 1963. – V. 81, № 1. – P. 130-140.
196. Basov N.G. Exciton and domain luminescence of semiconductors /



- N.G. Basov. – Springer Science & Business Media. – 2012. – 111 p.
197. Standard of international organization for standardization ISO 9845-1:1992. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1,5.
198. Solar cell efficiency tables (version 45) / M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa [et al.] // Prog. Photovoltaics. – 2015. – V. 23, № 1. – P. 1-9.
199. Kumar S.G. Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects / S.G. Kumar, K.S.R. Koteswara Rao // Energ. Environ. Sci. – 2014. – V. 7. – P. 45-102.
200. Extending the nanocrystal synthesis control to quaternary compositions / M. Ibanez, R. Zamani, W. Li [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2012. – V. 12, № 3. – P. 1085-1090.
201. Warren B.E. X-ray diffraction / B.E. Warren. – New York: Dover, 1990. – 253 p.
202. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов [и др.]. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 p.
203. Kurbatov D. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation / D. Kurbatov, H. Khlyap, A. Opanasyuk // phys. status solidi a. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1549-1557.
204. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // Integr. Ferroelectr. – 2009. – V. 103, № 1. – P. 32-40.
205. Selected power diffraction data for education and training (search manual and data cards) (Pennsylvania: International Center for Diffraction Data: 1998).
206. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела.

- Лабораторный практикум / Палатник Л.С. – Киев: Вища школа, 1983. – 264 с.
207. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий/ А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 10. – С. 903-906.
208. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – Москва: Наука, 1972. – 319 с.
209. Upstone S.L. Ultraviolet/visible light absorption spectrophotometry in clinical chemistry / S.L. Upstone // Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed). Chichester: John Wiley & Sons Ltd. – 2000. – P. 1699-1714.
210. Regueiro J.A.S. Towards high performance bulk thermoelectric materials with enhanced mechanical properties by Severe Plastic Deformation (SPD): PhD thesis / Regueiro Jon Ander Santamaria. – San Sebastian, 2015. – 279 p.
211. Gunes M. An instrument for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient and electrical resistivity / M. Gunes, M. Parlak, M. Ozenbas // Meas. Sci. Technol. – 2014. – V. 25, № 5. – P. 055901(10pp).
212. Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells by sulfurization of evaporated precursors / F. Biccari, R. Chierchia, M. Valentini [et al.] // Energy Procedia. – 2011. – V. 10. – P. 187-191.
213. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A. Opanasyuk, D. Kurbatov, M. Ivashchenko [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2012. – V. 4, № 1. – P. 01024(3pp).
214. Ligand control of growth, morphology, and capping structure of colloidal CdSe nanorods / W. Wang, S. Banerjee, S. Jia [et al.] // Chem. Mater. – 2007. – V. 19, № 10. – P. 2573-2580.
215. Growth and characterization of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for

- photovoltaic applications / G.S. Babu, Y.B. Koshore Kumar, P.U. Bhaskar [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41, № 20. – P. 205305(7pp).
216. Synthesis and characterization of co-electroplated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films as potential photovoltaic material / Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2011. – V. 95, № 8. – P. 2136-2140.
217. Patel M. Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition / M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45, № 44. – P. 445103(10pp).
218. Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar [et al.] // *Sol. Energy.* – 2012. – V. 85, № 2. – P. 249-255.
219. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al.] // *Crystallogr. Rep.* – 2012. – V. 57, № 7. – P. 927-933.
220. Valdes M. Spray deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / M. Valdes, G. Santoro, M. Vazques // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 585. – P. 776-782.
221. Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis / T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 485. – P. 413-417.
222.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-films grown by dip-coating: effects of annealing / K. Patel, V. Kheraj, D.V. Shah [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 663. – P. 842-847.
223. Touatia R. Structural and optical properties of the new absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by vacuum evaporation method / R. Touatia, M. Ben Rabeh, M. Kanzari // *Energy Procedia.* – 2014. – V. 44. – P. 44-51.
224. Xu J.X. Influences of low temperature post-annealing on the sulfurized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / J.X. Xu, Z.M. Cao, Y.Z. Yang // *Chalcogenide Lett.* – 2015. – V. 12, № 10. – P. 529-536.
225. Simple way for preparation of ZnO films by surfactant mediated spray

- pyrolysis / I. Stambolova, V. Blaskov, M. Shipochka [et al.] // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – V. 177. – P. 1029-1037.
226. Tanaka K. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors / K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2007. – V. 91, № 13. – P. 1199-1201.
227. Conversion reactions of cadmium chalcogenide nanocrystal precursors / R. Garcia-Rodriguez, M.P. Hendricks, B.M. Cossairt [et al.] // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, № 8. – P. 1233-1249.
228. Synthesis and characterization of two new cadmium phosphonocarboxylates  $\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)$  and  $\text{Cd}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / F. Fredoueil, M. Evain, D. Massiot [et al.] // *J. Chem. Soc.* – 2002. – V. 1, № 7. – P. 1508-1512.
229. Wong E.M. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition / E.M. Wong, P.C. Searson // *Appl. Phys. Lett.* – V. 74, № 20. – P. 2939-2941.
230. Structural diversity and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  (X= S, Se): a first-principles investigation / Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yang [et al.] // *Phys. Rev. B.* – V. 84. – P. 075213(6pp).
231. Template-directed synthesis of ordered single-crystalline nanowires arrays of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  / L. Shi, C. Pei, Y. Xu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 27. – P. 10328-10331.
232. An investigation into the growth conditions and defect states of laminar ZnO nanostructures / J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – P. 5259-5266.
233. Shinde S.S. Structural, optical, electrical and thermal properties of zinc oxide thin films by chemical spray pyrolysis / S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure // *J. Mol. Struct.* – 2012. – V. 1021. – P. 123-129.
234. Bedia A. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO

- films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, A. Aillerie // *Opt. Mater.* – 2012. – V. 36, № 7. – P. 1123-1130.
235. Karber E. Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods / E. Karber, T. Raadik, T. Dedova // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – P. 359(7pp).
236. Lateral growth and optical properties of ZnO microcrystal on sapphire substrate / Z. Li, Z. Hu, F. Liu [et al.] // *Opt. Mater.* – 2012. – V. 34, № 11. – P. 1908-1912.
237. Fernandes P.A. Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517, № 7. – P. 2519-2523.
238. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontane [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 104, № 2. – P. 021901(5pp).
239. Dumcenco D. The vibrational properties study of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy / D. Dumcenco, Y.-S. Huang // *Opt. Mater.* – 2013. – V. 35, № 3. – P. 419-425.
240. Kodigala S.B. Thin film solar cells from earth abundant materials: growth and characterization of  $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Sn})(\text{S},\text{Se})_4$  thin films and their solar cells / S.B. Kodigala. – London: Newnes, 2013. – 190 p.
241. Colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  tetrapod nanocrystals / J. Wang, A. Singh, P. Liu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, № 21. – P. 7835-7838.
242. Polarized Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  single crystals / M. Guc, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114, № 19. – P. 193514(9pp).
243. Dudchak I.V. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{SnSe}_2$ - $\text{ZnSe}$  system / I.V. Dudchak, L.V. Piskach // *J. Alloys Compd.* – 2003. – V. 351, № 1-2. – P. 145-150.
244. Nakamura S. Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic

- materials:  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ , and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  / S. Nakamura, T. Maeda, T. Wada // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 49, № 12R. – P. 121203(6pp).
245. Maeda T. First principles calculations of defect formation in In-free photovoltaic semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  / T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 50, № 4S. – P. 04DP07(6pp).
246. Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method / Z.R. Khan, M.S. Khan, M. Zulfequar [et al.] // *Mater. Sci. Appl.* – 2011. – V. 52. – P. 340-345.
247. Thermoelectric properties of Zn doped  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  / C. Raju, M. Falmbigl, P. Rogl [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 147. –P. 1022-1028.
248. Kuo D.-H. Electrical conduction and mobility enhancement in p-type In-doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  bulks / D.-H. Kuo, M. Tsega // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 53, № 3. –P. 035801(4pp).
249. Band engineering via biaxial strain for enhanced thermoelectric performance in stannite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  / D. Zou, G. Nie, Y. Li [et al.] // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, № 32. – P. 24908-24914.

## 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. Dobrozhan**, 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. Знаменщиков, А. С. Опанасюк, Х. Чеонг // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, № 1. – 01028(7сс).

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. Dobrozhan**, 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. Dobrozhan**, 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. Dobrozhan**, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – V. 47, № 5. – P. 601 – 606.

6. **Dobrozhan 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. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, V. V. Grynenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2014. – V. 6, № 4. – 04035(8pp).

7. **Dobrozhan O. A.** Recombination losses in solar cells based on  $n\text{-ZnS}$

(*n*-CdS)/*p*-CdTe heterojunctions / O. A. Dobrozhan, 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  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $\text{M}^{\text{IV}}$ : 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*-ІТО(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. (форма участі – заочна).

11. **Доброжан О. А.** Порівняння оптичних втрат у сонячних елементах на основі гетеропереходів *n*-ІТО(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. (форма участі – очна).

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. (форма участі – заочна).

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

14. **Доброжан О. А.** Оптичні втрати на відбивання в сонячних елементах на основі гетеропереходів  $n\text{-CdS}(n\text{-ZnS})/p\text{-CZTS}$  / 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. (форма участі – очна).

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. (форма участі – заочна).

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

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

18. **Доброжан А. А.** Морфология, элементный состав и оптические

свойства наночастиц  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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. (форма участі – очна).

### 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. Nachtegaal, 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  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  и  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  / 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-voltampernyih-harakteristik-solnechnyih-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  $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$  і  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  / 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.