

УДК 538.975 (043.5)

УККП

№ держреєстрації № 0117U003929

Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
д-р. фіз.–мат. наук, професор
_____ А.М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ

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

**ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ
ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ БЕЗВАКУУМИМ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗА.
(проміжний)**

Начальник НДЧ

канд. фіз.–мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

канд. фіз.–мат. наук

М.М. Іващенко

2017

Рукопис закінчено 20 грудня 2017 р.
Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол від 29 листопада 2017 р. № 2

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР:		М.М. Іващенко
канд. фіз.–мат. наук,	(2017.12.20)	(вступ, висновки, розділи 1, 3)
канд. фіз.–мат. наук,		Д.І. Курбатов
старш. наук. співроб.	(2017.12.20)	(висновки, розділи 1, 2, 3)
наук. співроб.		О.В. Д'яченко
	(2017.12.20)	(розділи 1, 2, оформлення)
аспірант, наук. співроб.		А.В. Шамардін
	(2017.12.20)	(розділи 2, 3)
мол. наук. співроб.		Я.В. Знаменщиков
	(2017.12.20)	(розділи 1, 2)
аспірант		О.І. Гузенко,
	(2017.12.20)	(розділ 2)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 20 с., 4 рис., 29 джерел.

КЕСТЕРИТ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, ПЛІВКИ, СОНЯЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ, СПОЛУКА $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$, СПОЛУКА $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, СПОЛУКА $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{Se}_4$, СПОЛУКА $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, СПОЛУКИ $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, СПРЕЙ-ПІРОЛІЗ.

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

Мета роботи - створення модельних зразків сонячних перетворювачів на основі плівок сполук групи $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, зокрема $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ з різними буферними та віконними шарами недорогим безвакуумним методом спреї-піролізу. Модифікувати розроблену раніше установку для спреї-піролізу, зокрема для уникнення окислення конденсатів, створити систему осадження плівок у безкисневій атмосфері, у т.ч. шляхом витіснення повітря з робочої камери надлишковим тиском інертних газів. Визначити умови синтезу напівпровідникових плівок кестеритів методом спреї-піролізу в атмосфері інертних газів та розробити оптимальну технологію їх легування атомами германію, у т.ч. шляхом вибору відповідних прекурсорів.

Мета 1-ого етапу виконання проекту - вдосконалення технології отримання та легування плівок кестеритів методом спреї-піролізу.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ.....	7
1.1 Фізичні властивості та застосування плівок кестеритів	7
1.2 Метод спреј-піролізу.....	8
2 МОДЕРНІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ.....	10
2.1 Автоматизована установка для нанесення плівок безвакуумним методом спреј-піролізу	10
2.2 Прекурсори для отримання плівок сполуки CZTGeSSe	12
3 РЕЗУЛЬТАТИ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	14
3.1 Методика експерименту	14
3.2 Дослідження морфології поверхні	14
ВИСНОВКИ.....	16
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	17

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CZTSe – $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

CZTSSe – $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

СЕ – сонячний елемент

ККД – коефіцієнт корисної дії

ВСТУП

В останнє десятиліття тонкі плівки на основі напівпровідникових чотирикомпонентних сполук $I_2-II-IV-VI_4$ привертають значну увагу дослідників внаслідок їх перспективності застосування як поглинаючих шарів сонячних елементів (СЕ) [1,2]. Вони є альтернативою для вже добре відомих матеріалів, таких як $CuIn_xGa_{1-x}(S,Se)_2$ та $CdTe$. І, хоча останні вже досягли ефективності перетворення сонячної енергії у 22,3% та 22,1% [3,4], відповідно, все ж вони страждають від токсичності Cd та високої вартості і малої кількості в земній корі In , Ga і Te .

Актуальність теми. На даний час чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок кестеритів типу $I_2-II-IV-VI_4$, зокрема $Cu_2ZnSn(Ge)(S,Se)_4$ на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості не існує. Це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки, виготовлених з використанням даних сполук, та пояснює порівняно низьку ефективність СЕ на їх основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки тонких шарів цих сполук надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду та покращить електричні характеристики шарів. Провідні наукові групи світу продовжують активний пошук оптимальної конструкції сонячних перетворювачів та матеріалів, придатних для створення поглинаючих шарів СЕ та фотодетекторів. У відповідності із вищенаведеним, у нашій роботі буде проведене комплексне дослідження нових плівкових матеріалів для геліоенергетики, зокрема кестеритних сполук, що містять германій.

1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та застосування плівок кестеритів

Кестеритні сполуки CZTS, CZTSe та CZTSSe є привабливими для використання у геліоенергетиці завдяки оптимальній прямій ширині забороненої зони ($E_g = 1,0-1,5$ eV)[5], p-типу провідності, високому коефіцієнту поглинання ($\alpha > 10^4$ см⁻¹) та великої кількості нетоксичних елементів у земній корі. Завдяки цим характеристикам CZTS, CZTSe та CZTSSe мають значну перевагу над CIGS та CdTe з огляду на виробництво великих обсягів СЕ і зменшення вартості модулів на їх основі.

Згідно з теоретичними розрахунками ККД СЕ на їх основі можуть досягати 28-32% [6]. На даний момент максимальна ефективність плівкових фотоперетворювачів на основі цих сполук не перевищує $\eta = 12,6$ % (CZTSSe) [7], при цьому максимальна ефективність для СЕ на основі CZTS складає $\eta = 9,4$ % [8], а для CZTSe $\eta = 11,6$ % [9].

Як відомо з робіт [10–12], основними проблемами таких чотирикомпонентних сполук є утворення вторинних фаз (Cu_xS_y , Zn_xS_y , Sn_xS_y та ін.), неоптимальна стехіометрія [13] та дефекти кристалічної ґратки, які виникають при отриманні сполуки різними методами [14–16]. Це призводить до малого часу життя неосновних носіїв заряду та швидкої рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду і, як наслідок, низької напруги холостого ходу в СЕ на їх основі [11], що в свою чергу сильно знижує ефективність перетворення сонячної енергії.

Одним із перспективних методів підвищення напруги холостого ходу (U_{oc}) фотоперетворювачів на основі CZTS(Se), є катіонне заміщення Sn атомами Cd [17], однак, як було зазначено вище, цей елемент є токсичним, що робить його використання недоцільним. Нещодавно в роботах [18,19] був запропонований новий підхід для збільшення ефективності фотоперетворення кестеритних СЕ, особливо їх напруги U_{oc} , а саме – використання атомів Ge,

якими легують поглиначий шар. Методика заміщення Sn на Ge у плівках CZTS(Se) передбачає часткову контрольовану заміну катіонів кристалічної ґратки матеріалу. Згідно існуючої гіпотези [18], зв'язок Ge і S(Se) є міцнішим, ніж Sn з S(Se), що може приводити до деякого збільшення ширини забороненої зони матеріалу і, відповідно, напруги холостого ходу СЕ. Ці припущення вже мають підтвердження у теоретичних [20] та експериментальних роботах [21,22] де значення ширини забороненої зони збільшувалось при легуванні Ge, однак вплив катіонів Ge, як і післяростової обробки плівок [23] (термічних та лазерних відпалів) на підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів на даний момент достеменно не вивчені, що потребує проведення низки додаткових досліджень.

1.2 Метод спреї-піролізу

Для отримання плівок кестеритів приладового призначення сьогодні використовують різні методики, які включають в себе фізичні вакуумні [24,25] та хімічні безвакуумні [26,27] технології. Серед хімічних методів вирощування тонких плівок метод спреї-піролізу привертає до себе особливу увагу в зв'язку з простотою реалізації, високою керованістю параметрів нанесення шарів і відсутністю складного та дорогого технологічного обладнання [28]. В даний час максимальна ефективність СЕ на основі плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1% [29].

Як правило, при застосуванні цього методу, розчин прекурсору, що наноситься на підкладку, безперервно розпилюється за допомогою форсунки та повітря, що подається до неї під тиском. Це дозволяє наносити рівномірні за товщиною покриття на нагріту до відповідної температури підкладку. Теплова енергія гарячої підкладки забезпечує термічне розкладання прекурсору, що розпилюється, з подальшим формуванням на ній плівки. Стандартний пристрій для нанесення плівок включає систему доставки рідини, в якій вона міститься в резервуарі під тиском повітря. Стиснене повітря змушує рідину надходити

через трубку до форсунки, що розпилює її на нагріту підкладку. Нагрівання підкладки відбувається за допомогою системи нагріву, яка забезпечує також контроль її температури. Блок-схема даного методу осадження представлена на рис.1.

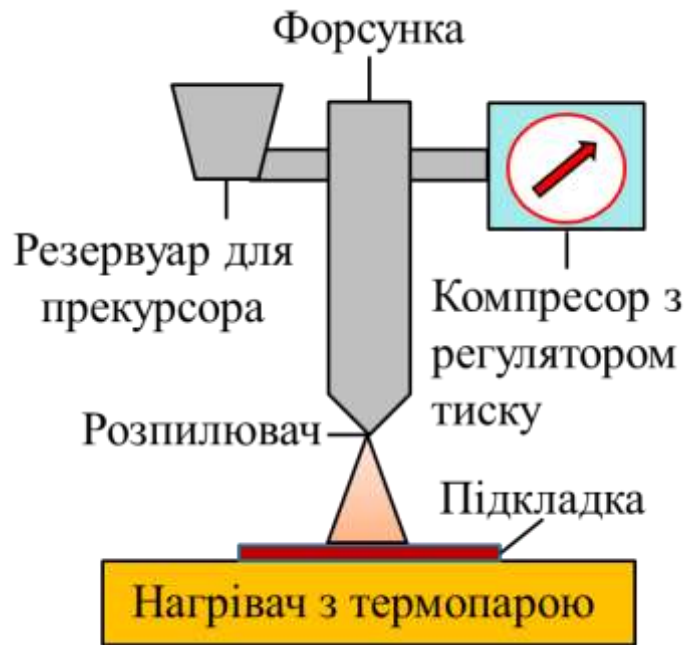


Рисунок 1 – Блок-схема осадження методом спреї-піролізу

Однак при такій методиці процес нанесення плівок на підкладку проводиться в камері розпилення, яка містить активний кисень при достатньо високих температурах. В результаті відбувається окислення прекурсору та самих плівок під час осадження на підкладку. Це призводить до неконтрольованого відхилення їх складу від стехіометричного та неможливості керування їх хімічним складом. Контроль газової атмосфери особливо важливий для зменшення вмісту вторинних фаз в кестеритах, включаючи оксиди металів (Cu_xO_y , Zn_xO_y і т.д.).

2 МОДЕРНІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ

2.1 Автоматизована установка для нанесення плівок безвакуумним методом спреї-піролізу

За результатами 1-го етапу проекту було модернізовано систему для нанесення плівок методом імпульсного спреї-піролізу, а також завершені роботи з розробки та виготовлення спеціальної металевої камери для витіснення атмосферного кисню шляхом створення в камері надлишкового тиску інертного газу азоту, при цьому розпилення розчину відбувається за допомогою інертного газу аргону.

Як відомо з попереднього аналізу літературних даних при осадженні в атмосфері повітря спостерігається відчутне «забруднення» плівок кестеритів атомами кисню, що призводить до утворення оксидних фаз в шарах матеріалу. Це може чинити негативний вплив на основні функціональні властивості фотоперетворювачів на їх основі, що в свою чергу знижує ефективність фотоперетворення. Вирішити цю проблему можна шляхом осадження плівок у «безкисневій атмосфері», чого можна досягти через витіснення повітря з робочої камери надлишковим тиском інертних газів. Це, разом з оптимізацією інших технологічних параметрів отримання та розпилення початкового прекурсору на нагріту до встановленої температури поверхню підкладки, дозволить отримувати однофазні, рівномірні та однорідні за площею плівки з низьким вмістом вторинних фаз, змінною стехіометрією та необхідними оптичними властивостями.

Поставлена задача була вирішена шляхом створення спеціальної герметичної камери (рис. 2) для нанесення плівок у безвакуумній атмосфері інертного газу азоту. До цієї камери приєднані газовий балон, блок керування та датчик газу з клапаном, що встановлений у вентиляційний отвір. В середині камери встановлена система нагріву підкладки, що виконана у вигляді гріючої поверхні з керамічною пластиною, до якої під'єднана термопара, та система розпилення з форсункою, що з'єднана з балоном через газовий редуктор.



Рисунок 2 – Модернізована установка для нанесення плівок методом спреї-піролізу з металевою камерою для створення надлишкового тиску інертного газу аргону

Після модернізації процес нанесення шарів відбувається наступним чином. Очищена підкладка фіксується на керамічній пластині нагрівача. Прекурсор вводять в резервуар, а камера для розпилення герметично зачиняється. Вихід повітря із об'єму камери розпилення забезпечує форвакуумний насос з під'єднаним датчиком тиску газу та клапаном. Перед напуском азоту насос попередньо створює у робочому об'ємі тиск 1×10^{-1} Па. Далі насос відключається і відкривається клапан напуску азоту після чого в камері створюється невеликий надлишковий тиск інертного газу азоту. Тиск газу регулюється контролером тиску та подається через трубку. Після цього, при досягненні заданої температури осадження, мікроконтролерний блок керування подає напругу на компресор, що подає газ-носії аргон до форсунки і починається розпилення прекурсору. Контролер тиску, який підключено до форсунки, забезпечує рівномірну подачу газу-носія з заданим тиском. На підкладку розпилюють прекурсор з резервуара через сопло форсунки. Дисперговані частинки через вплив температури, підлягають піролітичному розкладанню та покривають всю площу підкладки, утворюючи плівку на верхній поверхні підкладки. Для підвищення точності осадження шарів при

заданій температурі процес розпилення відбувається в імпульсному режимі, циклічно. Цикл включає в себе час розпилення та час паузи, що дозволяє більш точно підтримувати температуру підкладки на заданому рівні. Кількістю циклів регулюється товщина отримуваної плівки. Всі електричні з'єднання з мікроконтрольним блоком керування відбуваються через спеціальні втулки. Спостерігати весь процес осадження шару напівпровідника можна за допомогою спеціального вікна у передній частині металевої камери.

Така конструкція пристрою з герметизованою камерою забезпечує нанесення плівок в контрольованому газовому середовищі. Подача компресором газу-носія для перенесення диспергованих частинок прекурсору, дозволяє зменшити розмір частинок прекурсору під час розпилення і тим самим підвищити якість плівок та регулювати їх товщину. Використання для нагріву поверхні з керамічною пластиною дозволяє зменшити перепади температури, оскільки кераміка має високе значення теплоємності, тим самим підвищує якість отриманих плівок кестеритів.

2.2 Прекурсори для отримання плівок сполуки CZTGeSSe

В рамках другої частини 1-ого етапу проекту були вибрані прекурсори для отримання плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ з контрольованим складом. Для створення розчинів ми будемо використовувати дегідрат міді хлорид, дихлорид цинку, дегідрат олова хлорид та тіомочевину виробництва Sigma Aldrich, Merck та Acros Organics. Ці прекурсори мають помірну ціну відносно ацетатів та високий ступінь чистоти ($99\%>$), що підтверджується лабораторними дослідженнями від виробника і наявністю відповідного сертифіката якості. Такий підхід дозволить зменшити ризики створення домішкових фаз ще на стадії синтезу розчину для розпилення. Далі ці прекурсори будуть змішуватись у деіонізованій воді з водневим показником $\text{pH} = 3$ разом з метанолом у різних пропорціях. Вибрані прекурсори представлені на рис.3.



Рисунок 3 – Прекурсори для дослідів

Для легування Ge у тонкі плівки CZTS ми будемо використовувати два методи:

- додавання β -GeO₂ в якості хімічного реагенту для розчину;
- осадження шарів Ge на поверхню тонкої плівки CZTS (у вакуумі).

Для додавання Se у плівки буде використана термічна обробка після осадження у парах селену.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Методика експерименту

Плівки CZTS були отримані методом пульсуючого спреї-піролізу з використанням прекурсорів, що містив дигідрат хлориду міді (0,02 M), дихлорид цинку (0,01 M), дигідрат хлориду олова (0,015 M) та тіосечовину (0,08 M). Ці розчини змішували в деіонізованій воді з водневим показником $\text{pH} = 3$. В якості підкладки було використано скло розмірами $15 \times 25 \text{ мм}^2$ і товщиною 2 мм, попередньо очищене в ультразвуковій ванні з використанням ізопропілового спирту протягом 10 хв. Розпилення отриманого прекурсорів проводилось на підігріту до оптимальної згідно з літературними даними температури $T_s = 623 \pm 10 \text{ K}$ підкладки, яка знаходилась на відстані 20 см від сопла розпилювача. Для формування плівок без перенасичення прекурсорів біля нагрітої поверхні підкладки був використаний імпульсний режим розпилення прекурсорів. Швидкість нанесення плівок складала 5 мл/хв. Час розпилення розчину становив 1 с з паузою між циклами 10 с. Кількість циклів складала 100.

Морфологія поверхні зразків досліджувалась за допомогою растрового електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM 650 Schottky. Були використані наступні режими роботи приладу: прискорююча напруга 15 кВ, роздільна здатність детектора 125,4 еВ, робоча відстань 7 мм і розмір точки $5,5 \text{ мм}^2$.

3.2 Дослідження морфології поверхні

На рис. 4 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу на автоматизованій установці після модернізації. Як видно з рисунку 4 (а), плівка має гладку однорідну поверхню без видимих великомасштабних дефектів і точкових включень. Це підтверджується і знімком поверхні знятим при більшому збільшенні (вставка на рис. 4 (а)).

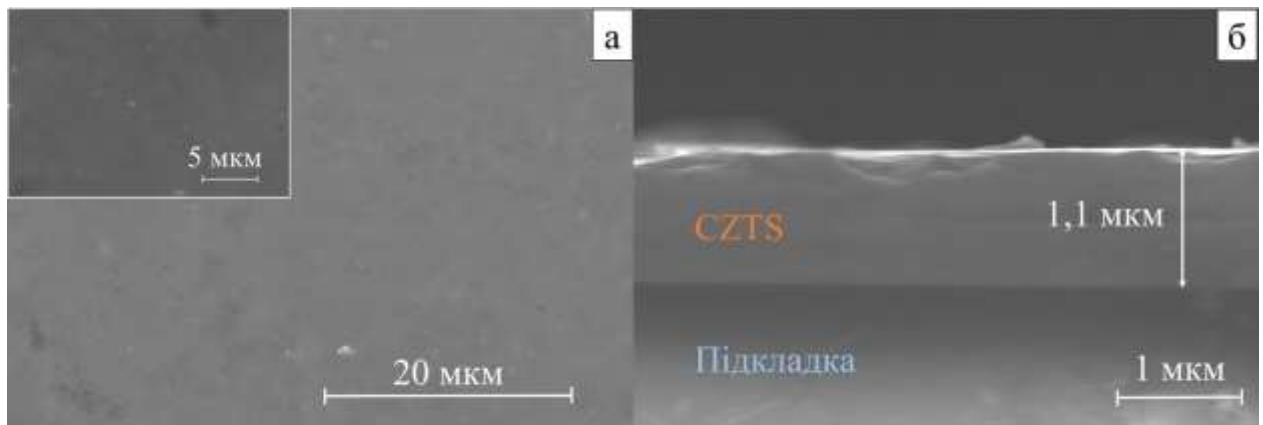


Рисунок 4 – Мікроснімки поверхні (а) і поперечного перерізу (б) плівки CZTS

З зображення поперечного перерізу зразка, представленого на рис. 4 (б), можна побачити, що на підкладці утворилась суцільна плівка з хорошою адгезією до підкладки, яка характеризується відсутністю тріщин та дірок, з однорідною структурою за об'ємом. Товщина плівки складає близько $d = 1,1$ мкм.

ВИСНОВКИ

1. В результаті досліджень вперше були розроблені та впроваджені нові підходи до отримання плівок кестеритів методом спреї-піролізу. Розроблене відповідне обладнання для нанесення плівок кестеритів методом спреї-піролізу та проведена його реконструкція з метою забезпечення нанесення плівок у безкисневій атмосфері.

2. Обрані необхідні прекурсори для отримання плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ з контрольованим складом, зокрема солі хлоридів металів Cu, Zn та Sn. Також проаналізовані методики легування плівок германієм (для отримання сполуки CZTGeSSe).

3. Отримані перші зразки CZTS безвакуумним методом та проведено аналіз морфології їх поверхні, який показав, що плівки мають достатню адгезією до підкладки, характеризується відсутністю тріщин та пор, з однорідною структурою за об'ємом. Товщина плівок складає близько $d = 1,1$ мкм.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Guo Q. Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals / Q. Guo, G.M. Ford, W.-C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse, R. Agrawal //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Т. 132. – №. 49. – С. 17384-17386.
2. Todorov T. K. Beyond 11% efficiency: characteristics of state- of- the- art Cu₂ZnSn (S, Se) ₄ solar cells / T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi //Advanced Energy Materials. – 2013. – Т. 3. – №. 1. – С. 34-38.
3. Yang J. H. Review on first-principles study of defect properties of CdTe as a solar cell absorber / J. Yang, W. Yin, J. Park, J. Ma, S. Wei //Semiconductor Science and Technology. – 2016. – Т. 31. – №. 8. – С. 083002.
4. Rui K. New world record Cu (In, Ga)(Se, S) ₂ thin film solar cell efficiency beyond 22% / K. Rui, Y. Takeshi, A. Shunsuke, H. Atsushi, F.T. Kong, K. Takuya, S. Hiroki //Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd. – IEEE, 2016. – С. 1287-1291.
5. Kodan N. A DFT study of the electronic and optical properties of a photovoltaic absorber material Cu ₂ ZnGeS ₄ using GGA and mBJ exchange correlation potentials / N. Kodan, S. Auluck, B.R. Mehta //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 675. – С. 236-243.
6. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p- n junction solar cells / W. Shockley, H.J. Queisser //Journal of applied physics. – 1961. – Т. 32. – №. 3. – С. 510-519.
7. Wang W. Device characteristics of CZTSSe thin- film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi //Advanced Energy Materials. – 2014. – Т. 4. – №. 7.
8. Tajima S. Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic cell with improved efficiency fabricated by high- temperature annealing after CdS buffer- layer deposition / S. Tajima, M. Umehara, M. Hasegawa, T. Mise, T. Itoh //Progress in Photovoltaics: Research

- and Applications. – 2017. – T. 25. – №. 1. – C. 14-22.
9. Lee Y. S. Cu₂ZnSnSe₄ thin- film solar cells by thermal co- evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length / Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha //Advanced Energy Materials. – 2015. – T. 5. – №. 7.
 10. Wei Z. Raman mapping analysis for removal of surface secondary phases of CZTS films using chemical etching / Z. Wei, M.J. Newman, W.C. Tsoi, T.M. Watson //Applied Physics Letters. – 2016. – T. 109. – №. 12. – C. 123902.
 11. Yan C. Boost Voc of pure sulfide kesterite solar cell via a double CZTS layer stacks / C. Yan, K. Sun, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, X. Hao //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – T. 160. – C. 7-11.
 12. Altamura G. Impact of minor phases on the performances of CZTSSe thin-film solar cells / G. Altamura, J. Vidal //Chemistry of Materials. – 2016. – T. 28. – №. 11. – C. 3540-3563.
 13. Chen S. Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth- abundant solar cell absorbers / S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, S.H. Wei //Advanced Materials. – 2013. – T. 25. – №. 11. – C. 1522-1539.
 14. Kattan N. Crystal structure and defects visualization of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles employing transmission electron microscopy and electron diffraction / N. Kattan, B. Hou, D.J. Fermín, D. Cherns //Applied Materials Today. – 2015. – T. 1. – №. 1. – C. 52-59.
 15. Kim Y. Defect characterization in co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cell / Y. Kim, I.H. Choi //Current Applied Physics. – 2016. – T. 16. – №. 9. – C. 944-948.
 16. Bosson C. J. Crystal structure and cation disorder in bulk Cu₂ZnSnS₄ using neutron diffraction and X-ray anomalous scattering / C.J. Bosson, M.T. Birch, D.P. Halliday, K.S. Knight, C.C. Tang, A.K. Kleppe, P.D. Hatton //Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd. – IEEE, 2016. – C. 0405-0410.

17. Fu J. Improving the performance of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic materials by Cd^{2+} substitution / J. Fu, Q. Tian, Z. Zhou, D. Kou, Y. Meng, W. Zhou, S. Wu // *Chemistry of Materials*. – 2016. – T. 28. – №. 16. – C. 5821-5828.
18. Ford G.M. Earth abundant element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% Efficient device fabrication / G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H.W. Hillhouse // *Chemistry of Materials*. – 2011. – T. 23. – №. 10. – C. 2626-2629.
19. Caballero R. Band-gap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals and influence of the surface properties / R. Caballero, I. Victorov, R. Serna, J.M. Cano-Torres, C. Maffiotte, E. Garcia-Llamas, J.M. Merino, M. Valakh, I. Bodnar, M. León // *Acta Materialia*. – 2014. – T. 79. – C. 181-187.
20. Shu Q. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{Se}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{Se}_4$ alloys as photovoltaic materials: Structural and electronic properties / Q. Shu, J.-H. Yang, S. Chen, B. Huang, H. Xiang, X.-G. Gong, S.-H. Wei // *Physical Review B*. – 2013. – T. 87. – №. 11. – C. 115208.
21. Kim S. Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells with efficiency greater than 10% / S. Kim, K.M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2016. – T. 144. – C. 488–492.
22. Khadka D.B. Band gap engineering of alloyed $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Q}_4$ (Q = S, Se) films for solar cell / D.B. Khadka, J. Kim, // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – T. 119. – C.1706–1713.
23. Umehara M. Wide bandgap $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ fabricated on transparent conductive oxide-coated substrates for top-cells of multi-junction solar cells / M. Umehara, S. Tajima, Y. Takeda, T. Motohiro // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 689. – C. 713-717.
24. Sanchez T. G. Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated $\text{CuS}/\text{SnS}/\text{ZnS}$ stack / T.G. Sanchez, X. Mathew, N.R. Mathews // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – T. 445. – C. 15-23.
25. Pogrebniak A.D. Effect of Cu negative ion implantation on physical properties

- of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ films / A.D. Pogrebnyak, A.P. Shypylenko, H. Amekura, Y. Takeda, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, I.A. Kolotova, O. V. Klymov, C. Kozak // *Acta Phys. Pol. A.* – 2013 – T. 123. – C.939–942.
26. Orletskyi I. G. Structural, optical and electrical properties of Cu_2ZnSnS_4 films prepared from a non-toxic DMSO-based sol-gel and synthesized in low vacuum / I.G. Orletskyi, M.M. Solovan, V. V. Brus, F. Pinna, G. Cicero, P.D. Maryanchuk, E. V. Maistruk, M.I. Ilashchuk, T.I. Boichuk, E. Tresso // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2017. – T. 100. – C. 154-160.
27. Berestok T. O. Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique / T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasyuk, A.D. Pogrebnyak, O.P. Manzhos, S.M. Danilchenko // *Journal of Nano-and Electronic Physics.* – 2013. – T. 5. – №. 1. – C. 1009-1.
28. Courel M. Optimization of physical properties of spray-deposited Cu_2ZnSnS_4 thin films for solar cell applications / M. Courel, J.A. Andrade-arvizu, A. Guillén-cervantes, M.M. Nicolás-marín // *Materials & Design.* – 2017. – T. 114. – C. 515-520.
29. Nguyen T. H. Impact of Precursor Compositions on the Structural and Photovoltaic Properties of Spray- Deposited Cu_2ZnSnS_4 Thin Films / T.H. Nguyen, S. Fujikawa, T. Harada, J. Chantana // *ChemSusChem.* – 2016. – T. 9. – №. 17. – C. 2414-2420.