

УДК 538.975 (043.5)

УКПП

№ 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. Черноус

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**

**ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ
НАНЕСЕННЯ ТА СКЛАДУ ПРЕКУРСОРІВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ГРУПИ $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$
(проміжний)**

Начальник НДЧ

канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

канд. фіз.-мат. наук

М.М. Іващенко

2018

Рукопис закінчено 20 грудня 2018 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 27 листопада 2018 р. № 5

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, канд. фіз.–мат. наук	(2018.20.12)	М.М. Іващенко (вступ, висновки, розділи 1, 3)
канд. фіз.–мат. наук, старш. наук. співроб.	(2018.20.12)	Д.І. Курбатов (висновки, розділи 1, 2, 4)
канд. фіз.–мат. наук, наук. співроб.	(2018.20.12)	О.А. Доброжан (висновки, розділи 2, 3)
наук. співроб.	(2018.20.12)	О.В. Д'яченко (розділи 1, 2, оформлення)
аспірант, наук. співроб.	(2018.20.12)	А.В. Шамардін (розділи 3, 4)
мол. наук. співроб.	(2018.20.12)	Я.В. Знаменщиков (розділи 2, 3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 59 с., 23 рис., 7 табл., 81 джерел.

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

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

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 2-ого етапу виконання проекту - визначення впливу фізико-технологічних умов нанесення та складу прекурсорів на характеристики плівок кестеритів групи $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$.

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 спреї-піролізу.....	8
2 МОДЕРНІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ.....	10
2.1 Автоматизована установка для нанесення плівок безвакуумним методом спреї-піролізу	10
2.2 Прекурсори для отримання плівок сполуки CZTGeS	12
3 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	13
3.1 Синтез та нанесення плівок CZTS та CZTGeS методом спреї-піролізу... ..	13
3.2 Лазерна обробка ТП CZTS	15
3.3 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу	16
3.4 Методика дослідження фазового складу ТП CZTS та CZTGeS.....	16
3.5 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей.....	18
4 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	20
4.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS та CZTGeS.....	20
4.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS та CZTGeS.....	29
4.3 Оптичні властивості.....	40
4.4 Електричні властивості.....	43
ВИСНОВКИ.....	48
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	51

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

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

CdTe – телурид кадмію

CIGS – селеніду індію галію міді

Se – селен

V_{oc} – напруга холостого ходу

FF – коефіцієнт заповнення

CE – сонячний елемент

ФМ – фотовольтаїчний модуль

ТП – тонкі плівки

ФМТП – фотовольтаїчні модулі на основі тонкої плівки

ККД – коефіцієнт корисної дії

ДМСО – диметилсульфоксид

ОКР – області когерентного розсіювання

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

РЕМ – растровий електронний мікроскоп

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

ЕДС – енергодисперсійний спектрометр

ВАХ – вольт-амперні характеристики

ВСТУП

Фотоперетворювачі на основі технології ТП на сьогоднішній день займають більше 10% глобального ринку і, як очікується, в наступні роки ця частка буде поступово зростати [1]. Однак, незважаючи на збільшення довіри, є певні недоліки використання цієї технології. В першу чергу вони стосуються використовуваних матеріалів [2]. Сьогодні майже всі комерційні ФМТТП виготовляються на основі сполук CdTe та CIGS [3]. Однак, як відомо, вони включають в себе токсичний (Cd) і рідкоземельні (Te, In, Ga) елементи. В останнє десятиліття ТП на основі напівпровідникових чотирикомпонентних сполук I₂-II-IV-VI₄ привертають значну увагу дослідників внаслідок їх значної перспективи для застосування в якості поглинаючих шарів у СЕ [4, 5]. Вони є гарною альтернативою для CIGS та CdTe. І, хоча останні вже досягли ККД у 22,9% та 21% [6, 7], відповідно, все ж проблеми з токсичністю та високою вартістю компонентів суттєво обмежують масштаби виробництва ФМ на основі CdTe та CIGS.

Актуальність теми. На даний час чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок кестеритів типу I₂-II-IV-VI₄, зокрема Cu₂ZnSn(Ge)S₄ на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості не існує. Це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки, виготовлених з використанням даних сполук, та пояснює порівняно низьку ефективність СЕ на їх основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки тонких шарів цих сполук надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду, та покращить електричні характеристики отриманих шарів. Провідні наукові групи світу продовжують активний пошук оптимальної конструкції сонячних перетворювачів та матеріалів, придатних для створення поглинаючих шарів СЕ та фотодетекторів. У відповідності із вищенаведеним, у даній роботі буде проведене комплексне дослідження нових плівкових матеріалів для геліоенергетики, зокрема кестеритних сполук, що містять германій.

1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та застосування плівок кестеритів

В контексті вищезазначеної проблеми, одним із перспективних кандидатів для виробництва високопродуктивних і дешевих ФМТТП є сполука CZTS з фазою кестерит. У порівнянні з іншими сполуками, CZTS має значну перевагу, оскільки вона не містить у своєму складі дорогі хімічні елементи. До того ж, всі складові компоненти не токсичні і широко розповсюджені у земній корі. Це, в поєднанні з відмінними оптичними властивостями (пряма ширина забороненої зони $E_g = 1.0-1.5$ eV, коефіцієнт абсорбції $\alpha > 10^4$ см⁻¹), дозволяє мати CZTS високий потенціал для використання в якості абсорбера в ФМТТП при товщині шару, близької до 1-2 мкм [8]. Зокрема, в лабораторних умовах, поточна рекордна ефективність для СЕ на основі чистої сполуки CZTS складає 10 % [9], а шляхом додавання Se складає 12,6 % [10]. Згідно з теоретичними розрахунками ККД СЕ на основі CZTS можуть досягати 28-32% [11]. Поточна відносно низька ефективність в першу чергу пояснюється швидкою рекомбінацією основних носіїв заряду в режимі суб-нано-секунди [12]. Цьому сприяє мала область рівноважного стану CZTS у фазовій діаграмі та структурні дефекти, які формуються під час росту тонкої плівки [13, 14]. Для заліковування цих дефектів і покращення якості сильно неупорядкованих полікристалічних плівок традиційно використовують високотемпературний термічний відпал з процесом сульфуризації/селенізації [15–17]. Однак це передбачає додавання токсичних парів газу (N₂ + H₂S), або порошку сірки/селену. До того ж завжди є обмеження по максимальній температурі відпалу в залежності від матеріалу підкладки. Тому, як альтернатива поліпшенню кристалічної якості вирощених ТП CZTS без перегріву підкладки, є скануюча лазерна обробка. На відміну від термічного відпалу, технологія лазерної обробки забезпечує швидкий відпал ТП з подальшою рекристалізацією та покращенням їх якості [18–21]. Крім того лазерний відпал дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу та збільшити

температуру нагріву ТП CZTS, дозволяючи підкладці залишатись на набагато нижчій температурі.

Як відомо, однією з основних причин обмеження продуктивності пристроїв на основі CZTS є низька напруга холостого ходу. Одним із перспективних методів підвищення V_{oc} фотоперетворювачів на основі CZTS, є катіонне заміщення Sn атомами Cd [22], однак, як було зазначено раніше, цей елемент є токсичним, що робить його використання недоцільним. У нещодавньому дослідженні [23] було запропоновано новий підхід до підвищення ефективності перетворення енергії СЕ на основі кестеритів, зокрема їх V_{oc} , а саме використання Ge, яким легують поглинаючий шар. Методика заміщення Sn на Ge у плівках CZTS передбачає часткову контрольовану заміну катіонів Sn на Ge у кристалічній ґратці матеріалу. Згідно з гіпотезою зв'язки Ge - S сильніші за зв'язки Sn - S, що може призвести до збільшення оптичної ширини забороненої зони. Заміна Sn на менші атоми Ge призводить до посилення відштовхування $s-s$ та $s-p$ рівнів між атомами Ge та S, що збільшує антизв'язуючий характер мінімуму діапазону провідності [24]. Ці припущення вже мають підтвердження у теоретичних [25] та експериментальних роботах [26, 27], однак вплив катіонів Ge, як і післяростової обробки плівок [28] (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

Одним із надійних варіантів зменшення основного компоненту витрат при виробництві тонкоплівкових СЕ є використання простих та недорогих процесів осадження. Більшість запропонованих дешевих методів є хімічними і були розроблені багато років тому. Проте досягнуті ефективності при їх використанні залишаються досить низькими, головним чином, через брак знань та розуміння формування шару та інтерфейсу. Сьогодні для отримання плівок кестеритів приладового призначення використовують різні методики, які включають в себе

як фізичні вакуумні [29, 30] та хімічні безвакуумні [31, 32] технології. Серед хімічних методів вирощування ТП метод спреї-піролізу привертає до себе значну увагу, оскільки за допомогою цієї технології можна легко масштабувати виробництво, вона проста у реалізації, має високу керованість параметрів та складається з дешевого технологічного обладнання [33–35]. В даний час максимальна ефективність СЕ на основі плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1% [36].

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

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.

З попереднього аналізу літературних даних відомо, що 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», що досягається через витіснення атмосферного повітря з робочої камери надлишковим тиском інертних газів. Це, разом з оптимізацією інших технологічних параметрів отримання та розпилення початкового прекурсорів 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. 1) 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, термопара, та система розпилення з форсункою, що з'єднана з балоном через газовий редуктор.

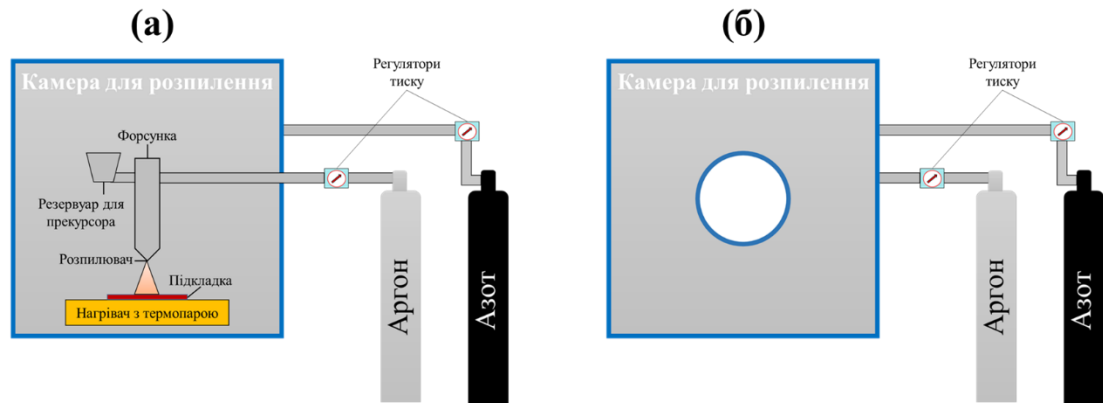


Рисунок 1 – Блок-схема модернізованої установка для нанесення плівок методом спреї-піролізу у відкритому (а) і закритому (б) вигляді.

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 поверхні. Для підвищення якості осадження шарів при заданій температурі процес розпилення відбувається в імпульсному режимі, циклічно. Цикл включає в себе час розпилення та час паузи між циклами розпилення, що дозволяє більш точно підтримувати температуру підкладки на заданому рівні. Загальною кількістю циклів регулюється товщина

отримуваної плівки. Всі електричні з'єднання з мікроконтрольним блоком керування знаходяться у спеціальних втулках. Спостерігати процес осадження шару напівпровідника можна за допомогою спеціального вікна у передній частині металевій камері.

Дана конструкція пристрою з герметичною камерою забезпечує нанесення плівок в контрольованому газовому середовищі. Подача компресором газу-носія для перенесення диспергованих частинок прекурсорів, дозволяє зменшити розмір частинок прекурсорів 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 CZTGeS

В рамках другої частини 1-ого етапу проекту були вибрані прекурсори для отримання плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ 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 ДМСО або у дистильованій воді з водневим показником $\text{pH}=3$. Для легування Ge у тонкі плівки CZTS ми будемо використовувати два методи:

- додавання $\beta\text{-GeO}_2$ в якості хімічного реагенту для розчину;
- осадження шарів Ge на поверхню тонкої плівки CZTS (у вакуумі) та подальша дифузія шляхом термічного відпалу та лазерного опромінення.

3 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

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

Початковий прекурсор для сполуки CZTS був створений на основі дистильованої води (pH=3), і включав у себе CuCl_2 (99%), ZnCl_2 (99%), $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (99%) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (99%) у молярному співвідношенні 2:1:1.5:8, відповідно. Розчин був перенасичений тіомочевиною для мінімізації дефіциту сірки та окислення в щойно розпиленій тонкій плівці. Усі реагенти та розчинник використовували в початковому вигляді без попередньої очистки.

Початковий прекурсор для сполуки CZTGeS включав в себе CuCl_2 (25 ммоль), ZnCl_2 (12,5 ммоль), $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (7,5 ммоль), GeO_2 (5 ммоль) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (50 ммоль) з молярним співвідношенням 2:1:0,6:0,4:8, відповідно. Синтез прекурсору проходив у два етапи. У ДМСО по чергово були розчинені CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Порошок GeO_2 був попередньо розчинений у дистильованій воді при температурі 80-90 °C, охолоджений до кімнатної температури та доданий у ДМСО в якості останнього компонента. Розчинник ДМСО та реагенти використовували в початковому вигляді без додаткової очистки.

ТП CZTS були отримані методом спреї-піролізу на скляних підкладках з температурою від 250 °C до 350 °C ($\Delta = 25$ °C). Відстань від розпилювача до сопла складала 20 см. Стиснене повітря під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Був використаний імпульсний метод розпилення з часом розпилення 1 с і паузою між циклами 10 с. Кількість циклів складала 100 од.

ТП CZTGeS були отримані аналогічним методом на скляних підкладках з фіксованими температурами 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C та 425 °C. Відстань від розпилювача сопла до підкладки складала 15 см. Аргон був використаний в якості газу-носія отриманого прекурсору. Тиск газу-носія складав 2 бар. Середній діаметр розпиленої краплі прекурсору складав 20 мкм. Був використаний

імпульсний метод розпилення прекурсору з часом розпилення 2 с і кількістю циклів 250 од.

В рамках виконання чергового етапу проекту були створені прототипи тонкоплівкових СЕ на основі сполуки CZTS легованої атомами Ge. Для цього були синтезовані 3 розчини прекурсору CZTS з використанням наступних сполук і їх концентрацій: CuCl_2 (25 ммоль), ZnCl_2 (12,5 ммоль), $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (12,5 ммоль) та змінними концентраціями $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (50, 80 та 60 ммоль для зразків CZTS 1, 2 та 3, відповідно). Слід зазначити, що початкові розчини були спеціально надмірно перенасичені тіомочевиною з метою мінімізації дефіциту сірки та процесів окиснення у осаджених ТП.

Для осадження плівок з отриманих прекурсорів CZTS 1, 2 та 3, скляні підкладки з контактним шаром молібдену (700 нм) підігрівались до температури 350 °С. Використовувались наступні параметри нанесення: загальна кількість циклів осадження – 500 од., відстань від сопла – 15 см, тиск аргону – 0,2 МПа, час розпилення – 5 сек., перерва між циклами – 2 сек.

Після процесу осадження зразки CZTS 1, 2, 3 охолоджували до кімнатної температури. Для дифузії атомів Ge у поверхневий шар CZTS, спочатку у вакуумній камері на поверхню отриманих зразків був напилений Ge з товщиною шару 35 нм. Далі зразки піддавались вакуумному термічному відпалу з додаванням порошку сірки (S, 70 гр.) при температурі 550 °С на протязі 30 хв. В результаті цього технологічного процесу, були створені шари CZTS/Ge 1, 2, 3. На їх основі розроблені 3 модельні зразки СЕ зі структурою «substrate», а саме: підкладка/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO. Буферний шар CdS з товщиною 50 нм осаджували методом хімічної ванни, а віконний шар i-ZnO ($d=100$ нм) та струмопровідний шар AZO ($d=50$ нм) осаджували методом магнетронного розпилення.

3.2 Лазерна обробка ТП CZTS

Лазерну обробку отриманих зразків проводили за допомогою Nd:YAG лазера виробництва Ekspla. Була використана скануюча система з постійною швидкістю пересування зразка $1,6 \times 10^{-4}$ м/с. Довжина імпульсу променя складала 4 нс. Як зазначалося, CZTS має пряму ширину забороненої зони $\sim 1,5$ еВ і, таким чином, максимально поглинає хвилі в інфрачервоному діапазоні випромінювання (800-900 нм). У випадку використання Nd:YAG лазера з другою гармонікою $\lambda = 532$ нм плівки CZTS поглинуть близько 60 % зеленого кольору [37]. Як показано в [38], застосування нано-секундних лазерів стоїть на межі процесів абляції та поверхневої модифікації тонкої плівки. Тому, щоб уникнути прямої абляції в отриманих плівках [39] максимальна енергія імпульсу зберігалась нижче $W = 1,24$ мДж (мінімальне значення для цього лазера при $\lambda = 532$ нм). Відповідно, розрахункова максимальна інтенсивність піку лазерного променя була меншою, ніж $I = 17,5$ МВт/см². Розмір прогрітої області плівки визначається глибиною проникнення випромінювання в матеріал. Ця величина зворотна до коефіцієнта поглинання, тобто $1/\alpha$. В нашому випадку вона склала 10^7 нм. За рахунок теплопровідності у матеріалі, глибина прогрівання плівки l_t зростає і визначається як:

$$l_t = \sqrt{2Dt}, \quad (1)$$

де D – це теплова дифузія,

t - тривалість імпульсу.

При $D = 0,2$ см²/с, l_t для плівок CZTS в початковий момент часу склала близько 400 нм. Оскільки обробка імпульсним Nd:YAG лазером створює нерівноважні умови з температурним градієнтом у глибину плівок CZTS, то можна оцінити, що в плівці на товщині $d \approx 400$ нм (область прогрівання) відбувається процес лазерного відпалу. Варто зазначити, що лазерна обробка проводилася в повітрі без включення сірки, а зразки після лазерної обробки охолоджували природньо до кімнатної температури. Загальний час опромінення одного зразка становив 5 хвилин.

3.3 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу

Морфологія поверхні зразків CZTS та їх хімічний склад досліджували за допомогою ACM NT-MDT та PEM FEI Nova NanoSEM 650 Schottky з інтегрованим ЕДС. Розподіл по висоті асиметрії (S_{SK}) та надмірного ексцесу (S_{KU}) поверхні до та після лазерної обробки обчислювали з 3-го і 4-го центральних моментів значень даних, відповідно. Значення S_{SK} та S_{KU} виражаються наступними формулами:

$$Ssk = \frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^3 / N}{s^3}, \quad (2)$$

$$Sku = \frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^4 / N}{s^4} - 3, \quad (3)$$

де \bar{z} позначає середні значення,

s - стандартне відхилення,

N - кількість точок даних.

Для дослідження морфології поверхні зразків CZTGeS було використано ACM NT-MDT в режимі контактної похибки та PEM Selmi PEMMA 106-I (SEM) з інтегрованим ЕДС. Прискорююча напруга мікроскопу складала 20 кВ.

3.4 Методика дослідження фазового складу ТП CZTS та CZTGeS

Структурний аналіз для зразків CZTS проводився з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima+ в геометрії Бреґга-Брентано у $K\alpha$ випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 1,5406$ нм). Параметри a і c тетрагональної кристалічної ґратки CZTS та CZTGeS визначалися за формулами:

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

$$c = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2+k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (5)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут Вульфа-Бреґга;

h, k, l – індекси Міллера.

Середній розмір ОКР, L , та мікро напруження, ε , визначали за допомогою аналізу Вільямса-Холла [40] з використанням наступного співвідношення:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (6)$$

де β - фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

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

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (7)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону; N – кількість ліній присутніх на рентгенограмі.

Орієнтаційний фактор визначали за виразом:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (8)$$

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (9)$$

де h, k, l – індекси Міллера,

d_{hkl} - міжплощинна відстань з розрахунків електроннограм.

Дослідження раманівських спектрів для плівок CZTS та CZTGeS проводилося при кімнатній температурі з використанням спектрометра Renishaw InVia90V727 в геометрії зворотного розсіювання. Для збудження фононів був використаний зелений (Ar^+ , $\lambda = 514,5$ нм; решітка – 1200 ліній/мм) та червоний

(He-Ne, $\lambda = 632,8$ нм; решітка – 1200 ліній/мм) лазери. Для точності вимірювань проводилось калібрування за допомогою вимірювання лінії 520 см^{-1} на кремнієвій пластині. Потужність лазеру та час експозиції в одній точці було встановлено таким чином, щоб отримати високий рівень сигналу на спектрі від тонкої плівки без локального нагрівання від лазеру.

3.5 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей

Оптичні властивості плівок CZTS вивчалися за допомогою спектрофотометра Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR Shimadzu в діапазоні довжин хвиль $\lambda = (300-1500)$ нм при кімнатній температурі.

Оптичні властивості плівок CZTGeS вивчалися за допомогою спектрофотометра Lasany Visible Spectrophotometer LI-722 в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 340-1000$ нм при кімнатній температурі. Оптична ширина забороненої зони, E_g , матеріалів знаходилась за спектрами пропускання з використанням наступного співвідношення:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (10)$$

де α – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$ – енергія фотона;

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

Коефіцієнт поглинання α розраховувався за формулою:

$$\alpha = \frac{\ln(100-T)}{t}, \quad (11)$$

де T – спектри пропускання на різних довжинах хвилі (у %),

t – товщина тонкої плівки.

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

Вимірювання темнових/світлових ВАХ 3-х модельних зразків СЕ зі структурою підкладка/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO та подальший розрахунок параметрів V_{oc} , FF та ефективності (η %) провидили за допомогою автоматизованої установки на базі сонячного симулятора та пікоамперметрів.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

4.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS та CZTGeS

Для дослідження впливу лазерного відпалу на мікроструктуру плівок CZTS був використаний АСМ. Зображення АСМ від зразків представлені на рис. 2.

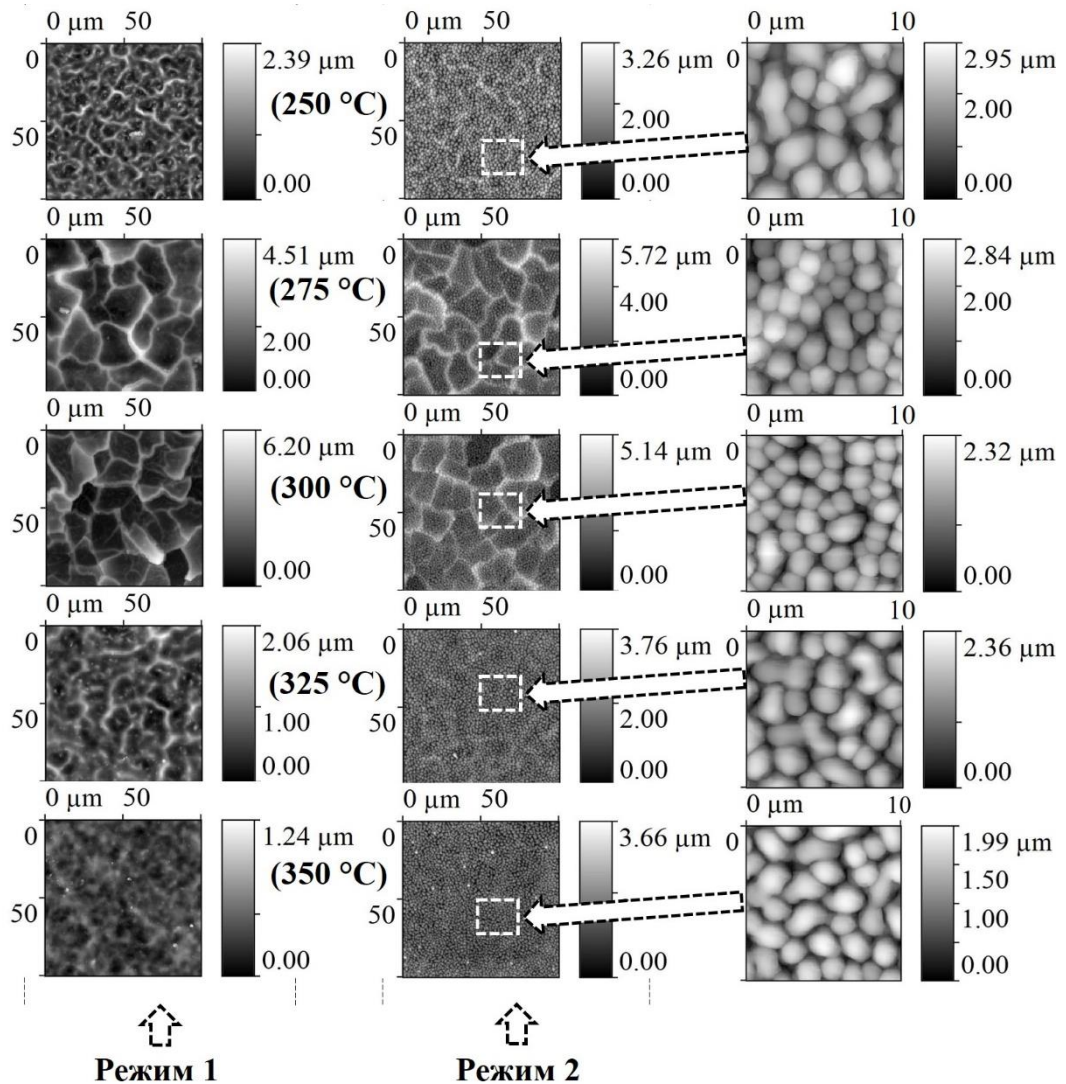


Рисунок 2 – Двовимірні (2D) зображення АСМ з плівки CZTS до (Режим 1) та (Режим 2) після лазерної обробки

З (Режим 1) видно, що при нижчих температурах осадження поверхня плівки має структуру, яка включає в себе невеликі кластери з тріщинами. При поступовому підвищенні температури поверхня стає більш однорідною без видимих великомасштабних дефектів і точкових включень. Після лазерної

обробки (рис. 2 (Режим 2)) на поверхні всіх плівок спостерігалась агломерація та коалесценція з подальшим утворенням зерен округлої форми, які мали середній діаметр ~ 2 мкм. Також слід зазначити, що перепад висоти вимірювання на відпалених лазером плівках збільшується, що свідчить про витягування зерен в паралельному напрямі по відношенню до лазерного променя. Витягування зерен під дією лазерного відпалу може бути пов'язано з процесом надшвидкого випаровування надлишків сірки у плівках.

Розрахунки параметрів шорсткості, асиметрії та надмірного ексцесу для плівок CZTS до та після лазерної обробки наведені в таблиці 1. Зміна температури осадження впливає на параметри середньоквадратичної шорсткості (R_q) та середньої шорсткості (R_a) поверхні, де мінімальні значення демонструють плівки, отримані при $T = 325$ °C та $T = 350$ °C. З отриманих результатів добре видно, що параметри R_q та R_a в Режим 2 суттєво зростають. Це демонструє значну модифікацію поверхні після лазерної обробки. Шорсткість зростає через витягування зерен на поверхні плівок.

Як відомо, для Гаусівського розподілу висоти статистична теорія показує, що відношення $R_a/R_q = (2/\pi)^{1/2} \approx 0,8$ [41]. Як показано в таблиці 1, значення R_a/R_q для обох станів, близькі передбачених теорією 0,8. Для оцінки симетрії варіацій між вершинами і впадинами плівки відносно вимірюваної площини був розрахований параметр S_{SK} . Для нормального розподілу значення S_{SK} дорівнює нулю, і будь-які симетричні поверхні мають мати асиметрію біля нуля. Як видно з таблиці 1, значення S_{SK} після лазерної обробки стають набагато ближчими до нуля, що вказує на покращення симетрії, тобто поверхня плівки CZTS стає більш однорідною. Негативні або позитивні значення S_{SK} вказують на переважні спотворення шорсткості поверхні з лівої або правої сторони вимірюваної площини, відповідно. Нормальний розподіл значень S_{KU} також дорівнює нулю. Параметр S_{KU} використовується для вимірювання розподілу піків вище і нижче середньої площини. У випадку плівок, відпалених лазером, значення S_{KU} переважно стають ближчими до 0, окрім зразка, отриманого при $T = 350$ °C. Для гострих поверхонь $S_{KU} > 0$; для притуплених поверхонь $S_{KU} < 0$.

Таблиця 1 – Обчислення параметрів шорсткості, асиметрії та надмірного ексцесу ТП CZTS до та після лазерної обробки

Режим	$T, ^\circ C$	Зразок	$R_q, нм$	$R_a, нм$	R_a/R_q	S_{SK}	S_{KU}
1	250	1	340	287	0,84	0,8289	0,6650
2			518	431	0,83	0,01587	-0,6534
1	275	2	770	609	0,79	1,005	0,7040
2			837	661	0,79	0,5887	0,2309
1	300	3	930	740	0,80	1,024	1,089
2			700	543	0,78	0,4207	0,3946
1	325	4	287	226	0,79	0,8021	0,7906
2			459	382	0,83	-0,1646	-0,5339
1	350	5	130	105	0,81	0,3987	0,1436
2			462	384	0,83	-0,1389	-0,3808

Для підтвердження результатів АСМ були зроблені мікро-знімки поверхонь за допомогою РЕМ для зразків з найбільш характерною різницею поверхонь, а саме для $T = 275 ^\circ C$ та $T = 350 ^\circ C$ (зразки 2 та 5). Результати представлені на рис. 3.

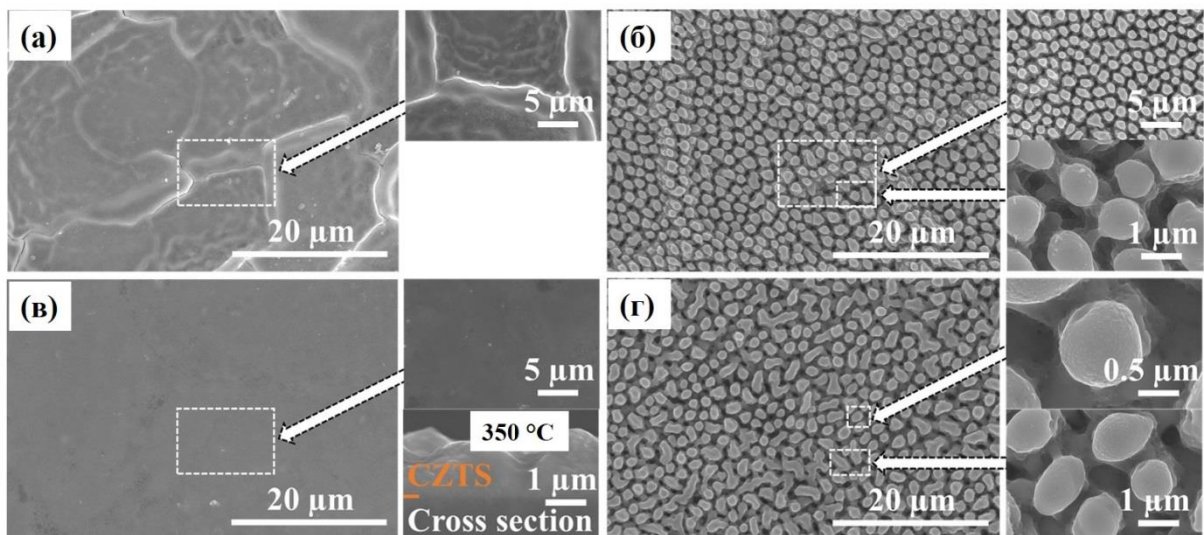


Рисунок 3 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTS, отриманих при $T = 275 ^\circ C$ (а, б) та $T = 350 ^\circ C$ (в, г) та відпалених лазером

Отримані мікро-знімки добре корелюють з зображеннями АСМ для відповідних плівок. У той же час на рис. 3 добре видно, що оброблені лазером плівки мають пористу структуру. Оскільки лазерна обробка проводилась у атмосфері повітря, то причиною виникнення пор можуть бути пари газу діоксиду сірки SO_2 , які виникають в процесі спалення надлишків сірки у плівці. Швидке вивільнення газів SO_2 з плівки робить її структуру пористою і сприяє збільшенню висоти новоутворених зерен. Подібна структура має високий потенціал для використання сполуки CZTS для фото каталітичних процесів [42], в газових сенсорах [43], та в якості абсорбуючого шару у двох-перехідних СЕ [44].

Розподіл за розміром та концентрація новоутворених мікрочастинок для зразків 2 та 5, показано на рис. 4. Як видно з рис. 4, розподіл розмірів в обох випадках має Гаусівський вигляд. Найбільша кількість мікрочастинок має середній діаметр в діапазоні 1-2 мкм. Ці результати показують, що лазерна обробка покращила поверхню тонких плівок CZTS і зробила її більш однорідною з нормальним розподілом новоутворених частинок по всій площині.

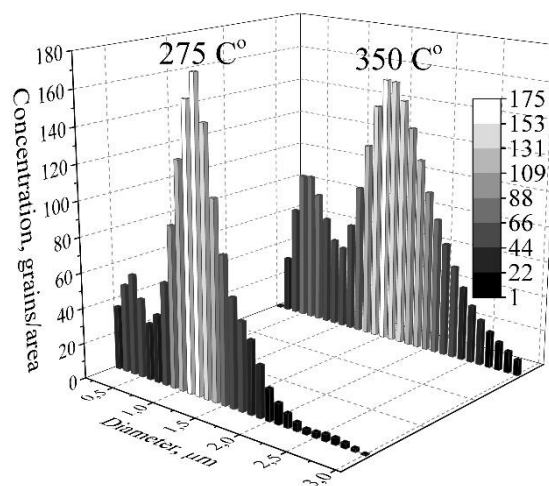


Рисунок 4 – 3D розподіл розмірів новостворених мікрочастинок

Раніше нами було встановлено [35], що тонкі плівки CZTS, отримані методом спреї-піролізу, мають близький до стехіометричного склад, а обробка лазером впливає на хімічні концентрації елементів. Результати досліджень

хімічного складу плівок, осаджених при $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, наведені в таблиці 2. Отримані результати показують тенденцію до зміни концентрації компонентів сполуки зі зміною температури осадження. При нижчих температурах осадження ($T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$), плівка перенасичена сіркою, але збіднена міддю. Результати розрахунків відношень атомних концентрацій для цього зразка вказують на порушення стехіометричного складу під час процесу осадження. Після лазерної обробки у плівці спостерігається суттєве зменшення концентрації сірки та збільшення концентрації міді. Окрім того, співвідношення Zn/Sn та $Cu+Zn+Sn/S$ стають максимально близькими до ідеальних значень стехіометрії для CZTS [45]. У випадку плівки, осадженої при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, спостерігається наступна ситуація. Концентрації всіх компонентів після осадження близькі до стехіометричного складу, з незначними відхиленнями у випадку цинку та олова. Після лазерного відпалу зменшується концентрація сірки та збільшується концентрація цинку. Крім того, лазерний відпал збільшує значення співвідношень Zn/Sn та $Cu+Zn+Sn/S$, як це показано в таблиці 2.

Таблиця 2 – Хімічні концентрації тонких плівок CZTS

Зразок	Режим	$T, ^{\circ}\text{C}$	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Sn (at.%)	S (at.%)	$Cu/(Zn+Sn)$	Zn/Sn	M/S
CZTS	1	275	16,4	11,2	15,6	56,8	0,61	0,72	0,76
	2		23,3	13,8	13,7	49,2	0,85	1	1,03
	1	350	23,9	12,1	15,9	48,1	0,85	0,76	1,08
	2		23,4	14,9	15,3	46,4	0,78	0,97	1,16

З результату ЕДС аналізу можна зробити наступні висновки. Концентрація сірки в плівках зменшується зі збільшенням температури осадження. Це пов'язано з низькою температурою кипіння сірки ($T = 444,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Чим ближче температура осадження плівки до температури кипіння сірки, тим менший вплив цього компоненту на процес формування сполуки CZTS. Під час лазерної обробки надлишки сірки в плівках випаровуються, що покращує стехіометричний склад.

На рис. 5 представлені зображення відхилень (DFL) (1), 3D-зображення (2) і мікроструктури (3) топографічних поверхонь тонких плівок CZTGeS, нанесених при різних температурах.

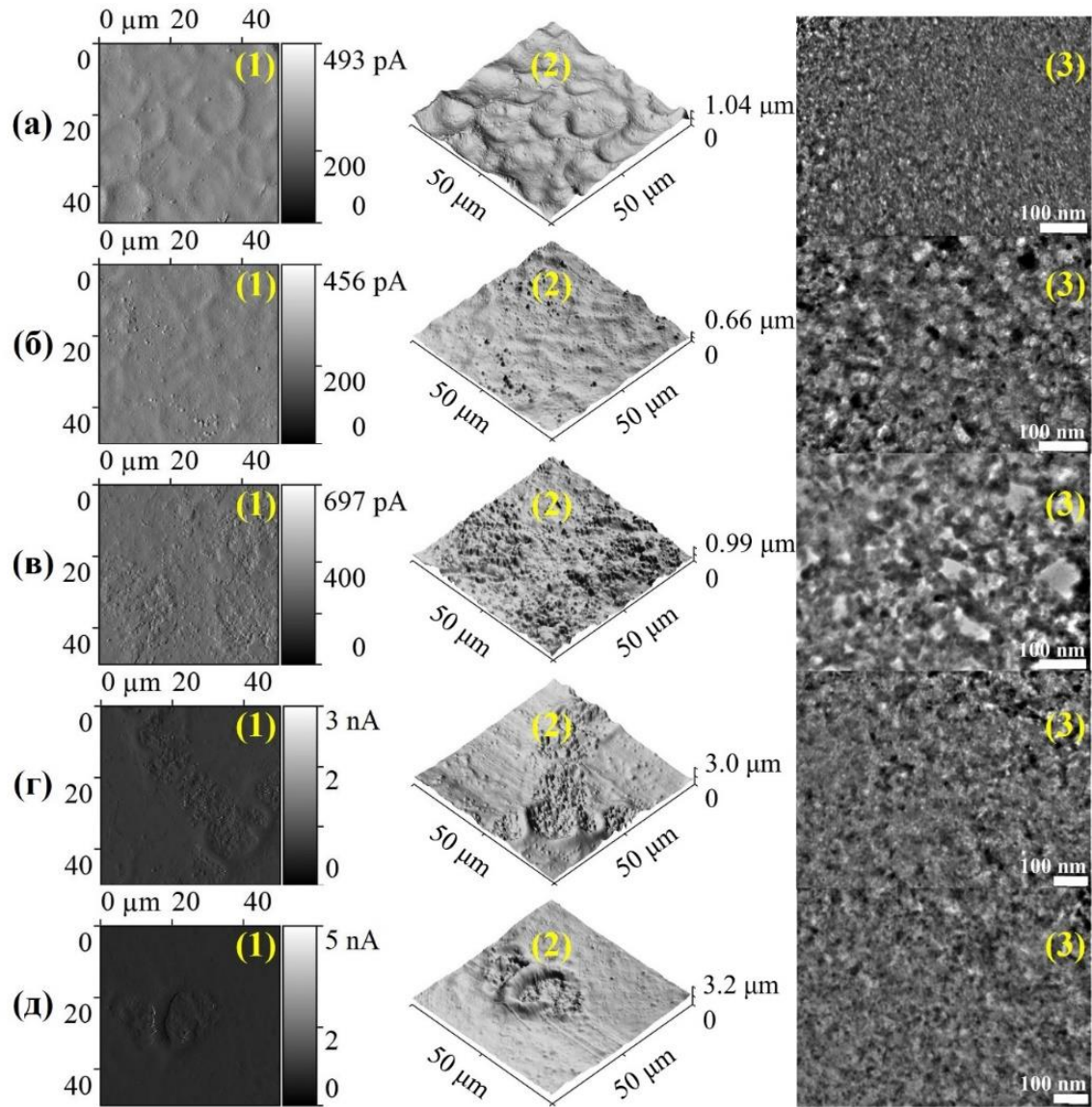


Рисунок 5 – Зображення відхилень DFL (1), 3D поверхнева топографія (2) та мікроструктура (3) тонких плівок CZTGeS, осаджених при різних температурах (а-325 °C, б-350 °C, в-375 °C, г-400 °C, д-425 °C).

Площа сканування для всіх мікрофотографій АСМ становила 250 мкм². Добре продемонстровано (рис.5 а - (2)), що поверхня плівки, нанесеної при $T = 325$ °C, складається з невеликих кратерів із середнім діаметром 15 мкм. Ці кратери утворюються з крапель під час розпилення попередника. Коли

температура осадження збільшилася до $T = 350$ °C, поверхня плівки стала досить гладкою і рівномірною по всій площині.

При цьому, для даного зразка (рис.5 (б) - (2)) коефіцієнти R_q та R_a показують мінімальні значення 78,9 нм та 62,6 нм відповідно. Збільшення температури осадження до $T = 375$ °C (рис.5 (с) - (2)) призвело до утворення значної кількості на поверхні включень мікронних розмірів. Причиною цього може бути коалесценція та реорганізація матеріалу. При високих температурах осадження ($T = 400-425$ °C) ми спостерігали агломерацію цих неоднорідностей з утворенням глибоких кратерів. Слід зазначити, що значення R_q та R_a плівок збільшуються зі збільшенням температури осадження, за винятком зразка, отриманого при $T = 350$ °C. Одночасно в цьому дослідженні тонкі плівки не містять тріщин або порожнеч.

З рисунків ПЕМ добре видно (рис.5 (а-д) - (3)), що процес кристалізації відбувається в області температур $T = 350-375$ °C, що також спостерігалось в подібних роботах, але тільки для CZTS тонкі плівки [35, 46, 47]. Для цих зразків середній діаметр кристалітів лежить в області 16-17 нм. У випадку осадження з найнижчою температурою (рис.5 (а)), плівка є неоднорідною і лише частково включає кристаліти. Вищі температури осадження призвели до зменшення розмірів кристаліту (рис.5 (г, д)). Немонотонна зміна розмірів нанокристалітів залежно від температури осадження пояснюється наступним припущенням: при низьких температурах є достатня кількість теплової енергії для зростання великих кристалів, але при більш високих температурах (більше 375 °C), кристаліти зменшуються за розмірами під впливом швидких переміщень атомів.

Мікрофотографії РЕМ з плівок CZTGeS показані на рис. 6 (а-д), відповідно. Плівка, отримана при температурі 325 °C (рис. 6 а) має переважно гладку поверхню, яка складається з невеликих кратерів з середнім діаметром 15 мкм, що утворились від крапель при розпилюванні прекурсору. При збільшенні температури підкладки до 350 °C (рис. 5 б) кратери поступово згладжуються, однак на поверхні плівки починають утворюватися мікро-частинки. ЕДС аналіз цих частинок показав, що вони мають аналогічний до всієї поверхні зразка

хімічний склад. Це може відбуватись із-за того, що розчинник ДМСО при вищих температурах нагрівається до температури кипіння швидше ($T = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$) і крапля прекурсору, яка формує шар плівки, потрапляючи на поверхню розкладається дуже швидко. Занадто швидка реакція піролізу може утворювати подібні включення. При температурах $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5 в-г) тенденція до створення мікро-частинок посилюється, а сама поверхня стає грубою і неоднорідною. Збільшення температури підкладки до $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5 д) призвело до утворення глибоких кратерів, в яких сформувались мікро-частинки з більшими розмірами. Такий результат може підтверджувати наші припущення стосовно реакції піролізу, яка при цій температурі відбувається дуже швидко. Слід зазначити, що ТП у цьому дослідженні не містять тріщин або порожнин. Мікрофотографії РЕМ для ТП CZTGeS добре корелюють з результатами, отриманими за допомогою АСМ.

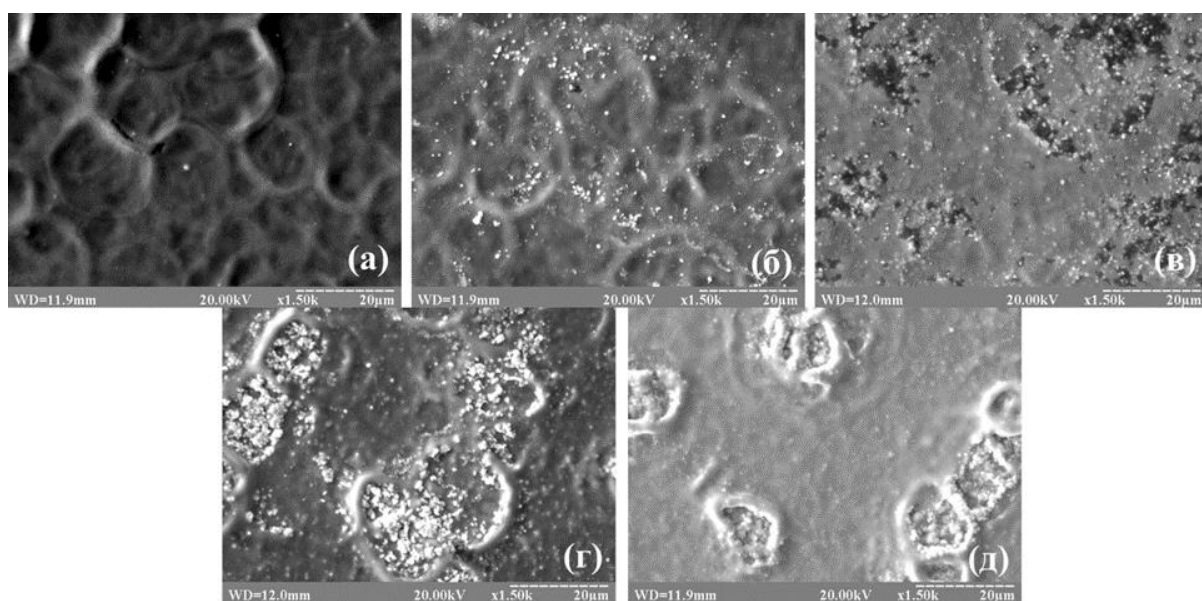


Рисунок 6 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTGeS, отриманих при температурах в діапазоні $T = 325 - 425\text{ }^{\circ}\text{C}$

В таблиці 3 представлено хімічний склад тонких плівок CZTGeS, отриманих при різних температурах підкладки. З отриманих результатів видно, що усі зразки багаті Cu та Zn, однак збіднені S. Мала концентрація S у зразках може бути пов'язана з її низькою температурою кипіння ($T = 444.6\text{ }^{\circ}\text{C}$), що

призводить до зменшення впливу сірки на процес формування тонкої плівки при поступовому збільшенні температури підкладки. Дане припущення підтверджується зменшенням концентрації S зі збільшенням температури. Це призводить до того, що хімічні концентрації усіх компонентів плівки відрізняються від стехіометричного значення початкового прекурсору.

Концентрації Sn при збільшенні температури осадження зростають, окрім зразка, отриманого при $T = 400$ °C, що може бути пов'язано з незначною похибкою під час вимірювань [48]. Концентрації Ge збільшувались до $T = 350$ °C, а при $T = 375 - 425$ °C поступово зменшувались. Співвідношення Ge/VI та S/M залишалися майже постійними у всіх плівках CZTGeS. Концентрація Ge має максимальне значення при $T = 350$ °C, однак вона поступово зменшується в області $T = 375 - 425$ °C. Відношення $Ge/Sn+Ge$ і $S/Cu+Zn+Sn+Ge$ зменшувались із збільшенням температури осадження.

Таблиця 3 – Хімічний склад ТП CZTGeS

Зразок	T, °C	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Sn (at.%)	Ge (at.%)	S (at.%)	Cu/(Zn+VI)	S/M	Ge/VI
CZTGeS	325	28,22	13,33	8,42	4,21	45,83	1,09	0,85	0,33
	350	26,84	13,44	8,91	4,96	45,86	0,98	0,85	0,36
	375	26,08	13,96	9,79	4,58	45,59	0,92	0,84	0,32
	400	26,44	13,39	9,59	4,22	46,37	0,97	0,87	0,31
	425	26,59	13,55	10,97	4,31	44,59	0,92	0,81	0,28

Примітка: VI = Sn + Ge; M = Cu + Zn + VI

З результатів аналізу ЕДС (таблиця 3) можна зробити висновок про те, що осаджені ТП мають нестехіометричний склад, але концентрації компонентів знаходяться в межах прийнятного діапазону для утворення сполуки CZTGeS [49].

4.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS та CZTGeS

Було проведено дослідження фазового складу отриманих ТП. На рис. 7 (а) показані дифрактограми від необроблених лазером зразків CZTS, отриманих при різних температурах. Як видно, для всіх зразків на дифракційній картині спостерігаються основні (112), (220) та (312) піки від CZTS з фазою кестерит (JCPDS № 026-0575). При нижчих температурах осадження (250°C-300°C) на дифрактограмах від плівок також спостерігається пік (200), що відповідає кестеритній структурі CZTS і вказує на більшу ступінь кристалізації [17]. До того ж пік (112) є більш інтенсивним і гострим для зразків, отриманих при $T = 250\text{-}275^\circ\text{C}$, що також свідчить про кращу кристалізацію при цих температурах осадження.

Після лазерної обробки (рис. 7 (б)) спостерігалось зменшення напівширини піків та збільшення їх інтенсивності від всіх ТП, з кращим результатом для зразків 250°C і 275°C.

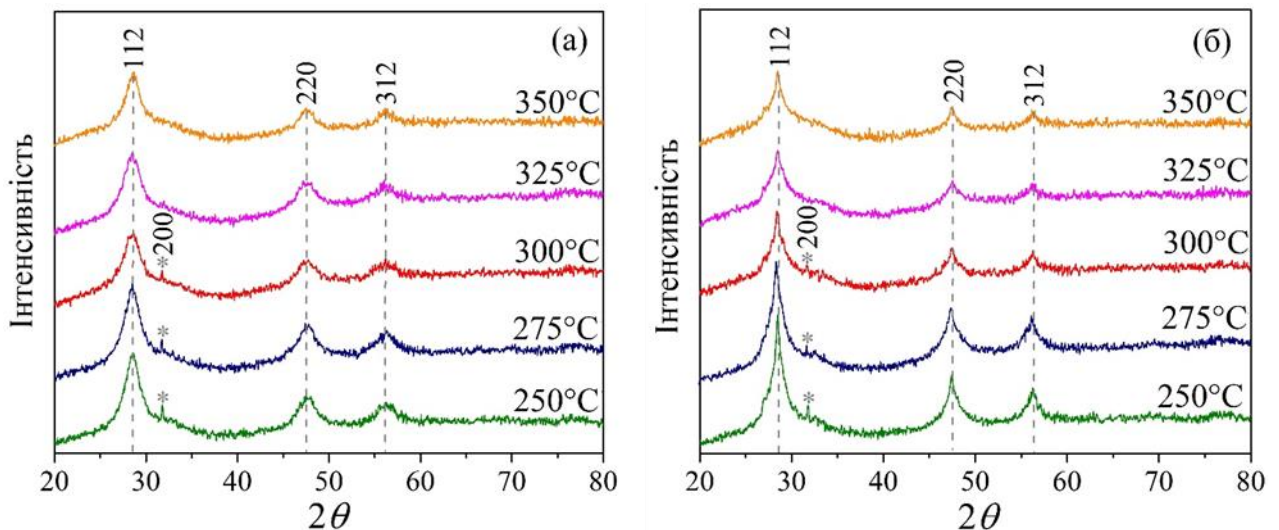


Рисунок 7 – Дифрактограми від плівок CZTS до (а) та після (б) лазерної обробки

Це вказує на те, що кристалічна якість тонких плівок була поліпшена шляхом лазерної обробки. Слід зазначити, що відбувається незначне зміщення положення піків (112) та (321) у бік менших кутів 2θ на $0,1^\circ$ для всіх зразків, що

може бути пов'язано з заліковуванням структурних дефектів (дислокації та кривизни) у напрямку цих кристалографічних площин.

Для оцінки впливу лазерного відпалу на кристалічну ґратку CZTS, були проведені розрахунки параметрів a , c , L та ε . Результати приведені в таблиці 4. Як видно, параметри решітки a і c для невідпалених зразків близькі до довідникових значень CZTS з фазою кестерит (JCPDS № 026-0575), однак є незначні відхилення для зразків, отриманих при $T = 275-350$ °С. Після лазерної обробки параметри a і c суттєво змінюються і стають максимально близькими до довідникових значень. Ці зміни проілюстровано на рис. 8. Аналогічна ситуація спостерігається для ОКР зразків, де під дією лазерного відпалу розміри кристалітів зростають. Слід зазначити, що розмір ОКР для зразків, отриманих при $T = 300-350$ °С, близький до екситонного радіусу Бора CZTS. Таким чином, у цих плівках можливий прояв ефекту квантового утримання [50, 51].

Таблиця 4 – Розрахунки структурних властивостей плівок CZTS

Режим	$T, ^\circ\text{C}$	Зразок	Параметри решітки, нм				$L_{(W-H)}, \text{нм}$	$\varepsilon_{(W-H)}$
			a	c	$c/2a$	V		
1	250	1	0,5428	1,1079	1,0205	0,3264	4,5	0,0049
2			0,5422	1,0738	0,9902	0,3157	5,7	-
1	275	2	0,5408	1,0521	0,9727	0,3077	4	0,0027
2			0,5427	1,0849	0,9995	0,3195	5,3	-
1	300	3	0,5435	1,1328	1,0421	0,3346	3	-
2			0,5415	1,0525	0,9718	0,3086	4,1	-
1	325	4	0,5441	1,1328	1,0410	0,3354	2,7	-
2			0,5424	1,0848	1	0,3192	3,3	-
1	350	5	0,5414	1,0846	1,0017	0,3179	2,9	-
2			0,5428	1,0963	1,0099	0,3230	3,8	-
Довідник	$a = 0,5427 \text{ нм}, c = 1,0848 \text{ нм}, c/2a = 0,9994, V = 0,3195 \text{ нм}^3$ (Картка JCPDS № 00-026-0575)							

Примітка: режим 1 – не відпалений; режим 2 – відпалений

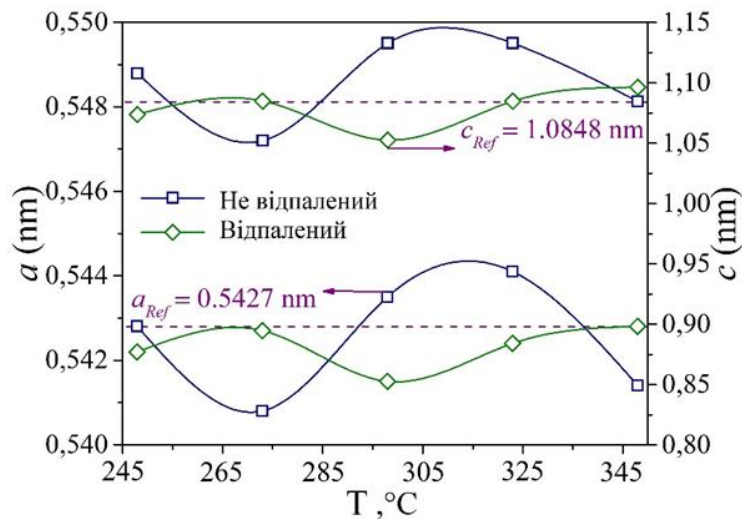


Рисунок 8 – Залежність параметрів решітки a та c від температури осадження та лазерного відпалу

Розрахунки параметру мікро напруження для осаджених плівок CZTS мають від’ємні значення, окрім зразків, отриманих при $T = 250$ °C та $T = 275$ °C. Після лазерного відпалу параметри мікро напружень для усіх плівок мають від’ємні значення. Це свідчить про виникнення так званого ефекту усадки решітки [52, 53]. Тим не менш, відповідно до даних з таблиці 2, можна зробити висновок, що поява ефекту усадки решітки має різний механізм і залежить від температури осадження плівок. Як наслідок, лазерна обробка також має різний механізм впливу на кристалічну решітку CZTS.

Відповідно до даних ЕДС аналізу, зразок 2 перенасичений сіркою і збіднений міддю. Однак після лазерної обробки хімічні концентрації цих компонентів суттєво змінюються. Тому можна зробити припущення, що у випадку низької температури осадження (в області близької до $T = 275$ °C) процедура лазерної обробки продукує наступний механізм змін у кристалічній ґратці CZTS. Під дією процесу лазерного опромінення надлишки атомів сірки виходять із кристалічної ґратки, а їх місце займають атоми міді, які, як відомо, мають більшу атомну масу. Цей процес надшвидкий і відбувається за час, який близький до тривалості імпульсу лазерного променя (4 нс) в точці обробки. Тому, у випадку зразка 2, цей процес швидко збільшує значення параметру решітки, що і створює умови для появи ефекту усадки.

У плівках, осаджених при температурі близької до $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, ефект усадки решітки спостерігається до обробки лазером. У цьому випадку поява ефекту усадки може бути викликана підвищенням температури підкладки, яка має вплив на стехіометрію плівки, особливо на хімічну концентрацію сірки. Як видно з даних таблиці 2, після лазерної обробки концентрація сірки зменшується ще більше і у сполуці CZTS виникає дефіцит цього компоненту. Це, разом з надшвидкою процедурою відпалу, і призводить до скорочення розміру ґратки.

Дифрактограми від ТП CZTGeS, осаджених при різних температурах, наведені на рис. 9. На кожній рентгенограмі (рис.9) спостерігаються піки, що відповідають відображенню від кристалографічних площин (112), (220) та (312) сполуки CZTS з фазою кестерит [54–56]. Оскільки температура осадження збільшувалась, положення піків фактично не змінювалося, однак, інтенсивність основного піку (112) зменшувалась, а інтенсивність піків (220) та (312) збільшувалася.

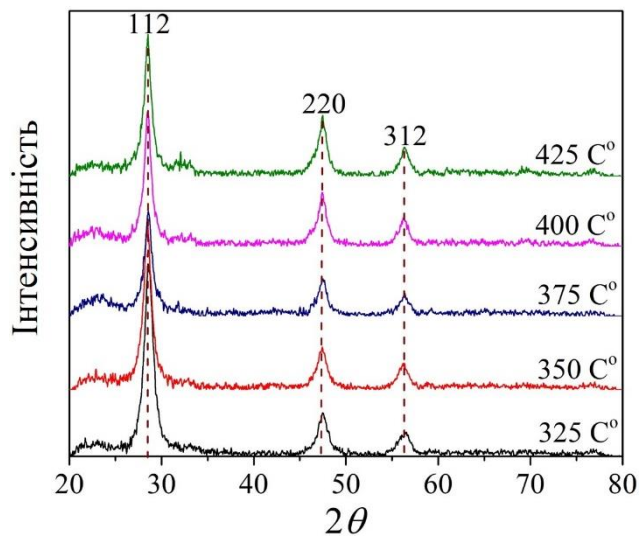


Рисунок 9 – Дифрактограми від плівок CZTGeS

Добре відомо, що параметр решітки матеріалу є властивістю, яка є надзвичайно чутливою до змін стехіометричного складу плівок [45], наявності в ній домішок [57] і т.д. Точний розрахунок цього значення дає можливість вивчати відповідні процеси, що відбуваються у структурі матеріалу. Використовуючи 10 математичних ітерацій, описаних в методиці роботи, були розраховані параметри решітки a і c для тетрагональної кристалічної ґратки CZTGeS. Отримані значення

наведені в таблиці 5. Залежності параметрів ґратки (a , c) від температури осадження, виходячи з даних, наведених у таблиці 5, показані на рис. 10.

Таблиця 5 – Розрахунки структурних властивостей плівок CZTGeS

$T, ^\circ\text{C}$	Параметри решітки, нм		$L_{(W-H)}$, нм	$\varepsilon_{(W-H)} \times 10^{-3}$	Полюсна густина, P_i			Орієнтаційний фактор, f
	a	c			(112)	(220)	(312)	
325	0,5406	1,0416	7,1	1,54	5,12	1,29	2,59	2,55
350	0,5409	1,0521	8,6	2,30	4,66	1,34	3,01	2,42
375	0,5411	1,0776	8,5	0,65	3,96	1,56	3,48	2,25
400	0,5416	1,0715	-	-	3,97	1,76	3,27	2,20
425	0,5405	1,0539	9,0	0,69	3,91	1,86	3,23	2,17

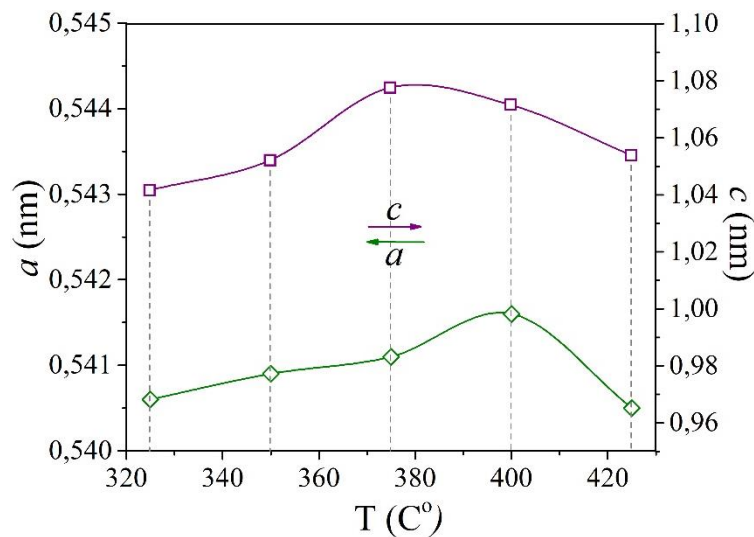


Рисунок 10 – Залежність параметрів решітки a та c сполуки CZTGeS від температури осадження

Як показано на рис. 10, значення параметрів поступово збільшуються з збільшенням T до $375\text{ }^\circ\text{C}$ і, відповідно, збільшується і об'єм кристалічної решітки. Це може бути пов'язано з підвищенням хімічної концентрації атомів Sn, які мають найбільшу атомну масу серед усіх компонентів в CZTGeS. Це припущення підтверджується даними аналізу ЕДС в таблиці 3. У діапазоні температур $T = 400\text{--}425\text{ }^\circ\text{C}$ параметр ґратки c зменшується, але параметр ґратки a

зменшується лише при $T = 425$ °С. Це вказує на те, що в кристалічній решітці плівки, нанесеної при $T = 400$ °С, з'являються дефекти, а саме, відбувається ефект усадки решітки. Цей ефект призводить до утворення розтягуючого напруження, оскільки менші атоми Ge швидко замінюють більші атоми Sn в кристалічній ґратці [58]. У випадку $T = 425$ °С, спостерігається наступна ситуація. Добре відомо, що в кристалічній решітці CZTS атом Sn завжди знаходиться в позиції Вікоффа $2b$ $(1/2, 1/2, 0)$ [59]. Тому мікро-деформації в кристалічній ґратці зменшуються при $T = 425$ °С, оскільки атоми Ge починають займати положення атомів Sn, що зменшує об'єм кристалічної решітки.

Розрахунки полюсної густини P_i , представлені на рис. 11, дозволили визначити ріст осьової структури переважно в напрямку (112) для всіх шарів CZTGeS, досліджених в цьому експерименті. Однак слід зазначити, що при збільшенні температури підкладки до $T = 375$ °С, ріст осьової текстури в напрямку (112) поступово зменшувався, а в напрямку кристалографічних площин (220) і (312) збільшувався. При вищих температурах ріст текстури приймає лінійну форму. У вкладенні на рис. 11 наведено залежність коефіцієнта орієнтації плівок f від температури підкладки.

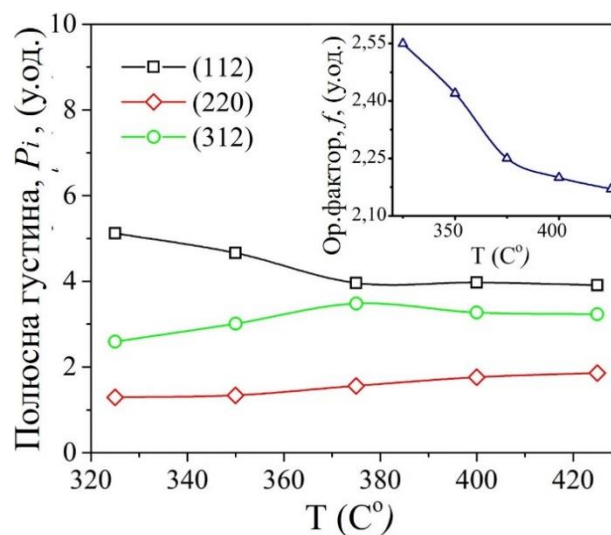


Рисунок 11 – Залежність параметрів P_i і f (вставка) від температури осадження

З рисунку добре видно, що збільшення температури зменшує орієнтаційний фактор, що вказує на погіршення якості текстури у зразках, отриманих при вищих температурах.

Розраховане значення ОКР показує тенденцію до збільшення при більш високих температурах осадження. При $T = 400$ °С ОКР та параметр мікронапруження мають негативні значення, що є додатковим підтвердженням появи ефекту усадки решітки в цій тонкій плівці. Як відомо, збільшення ОКР пов'язано зі збільшенням розміру кристалічного домену [60]. Таким чином, плівки CZTGeS, осаджені при $T = 375$ °С і $T = 425$ °С, мають нижчу концентрацію дислокацій у порівнянні з іншими плівками в цьому дослідженні. Проте плівка, нанесена на $T = 350$ °С, має оптимальні параметри, такі як ОКР, P_i та f .

З метою підтвердження результатів рентгеноструктурного аналізу, зразки CZTGeS вимірювали за допомогою ПЕМ. Відповідні дифракційні кільця представлені на рис. 12. На електронограмах було знайдено дифракційні кільця, які відповідають відображенням від тетрагональної кристалографічної площини з фазою типу кестерит CZTS (Картка № 00-026-0575) та CZGeS (Картка № 01-078-0781), а саме (112), (204)/(220), (312), (400)/(008) і (208), що добре корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу та літературними даними [61].

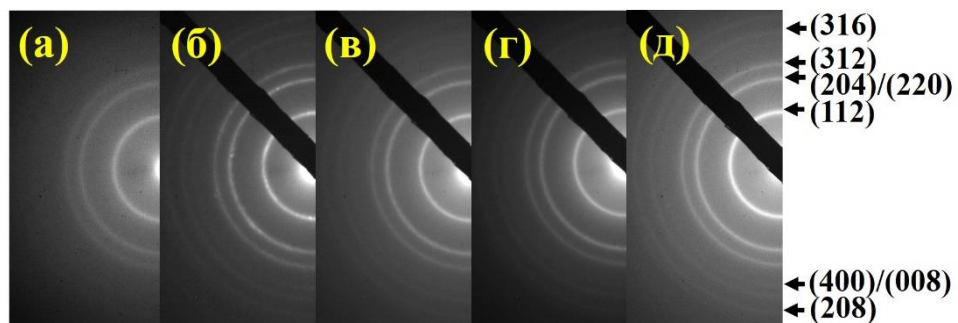


Рисунок 12 – Електронограми від ТП CZTGeS, осаджених при різних температурах (а-325 °С, б-350 °С, в-375 °С, г-400 °С, д-425 °С).

В таблиці 6 представлені результати вивчення структурних характеристик плівок CZTGeS. Розрахунки параметрів ґратки (a , c) показали, що отримані значення для всієї серії зразків знаходяться в діапазоні довідникових

даних для CZTS та CZGeS, однак дещо відрізняються від розрахованих значень рентгеноструктурного аналізу, що пов'язано з інструментальною похибкою при вимірюванні методом ПЕМ.

Таблиця 6 – Результати розрахунків структурних властивостей плівок CZTGeS

Температура підкладки, (°C)	Параметри решітки, нм		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/2a</i>
325	0,534	1,040	0,972
350	0,525	1,049	0,999
375	0,528	1,059	1,002
400	0,525	1,043	0,993
425	0,529	1,052	0,9951
CZTS: $a = 0,54270$ нм, $c = 1,08480$ нм, $c/2a = 0,9994$, [JCPDS № 00-026-0575] CZGeS: $a = 0,52700$ нм, $c = 1,05400$ нм, $c/2a = 1$, [JCPDS № 01-078-0781]			

На рис. 13 (а, б) представлені раманівські спектри від ТП CZTS при збудженні зеленим лазером ($\lambda = 514,5$ нм). Як видно з рис. 13 (а), всі спектри від плівок, отриманих при різних температурах, характеризуються наявністю двох основних піків, які є типовими для фононної моди А від CZTS з кестеритною структурою [62, 63]. Однак можна чітко бачити, що для всіх зразків, окрім отриманого при $T = 275$ °C, домінантна мода А знаходиться в діапазоні $333-336$ cm^{-1} , що може свідчити про незначне порушення стехіометрії під час росту плівок [64]. Спектри відпалених тонких плівок, зображених на рис. 13 (б), суттєво відрізняються. Після лазерної обробки пік домінуючої фононної моди А всіх зразків зміщується і займає положення на 328 cm^{-1} , а їх інтенсивність зростає більш ніж в 2 рази, а напівширина піків зменшується. З однієї сторони такий результат свідчить про поліпшення якості відпаленого шару CZTS [65]. Однак з іншої сторони це може вказувати на появу локальних неоднорідностей у кристалічній ґратці, які призводять до статистичної неупорядкованості і зміни симетрії кристала з упорядкованого $I\bar{4}$ на неупорядкований кестерит $I\bar{4}2m$ [59, 66, 67].

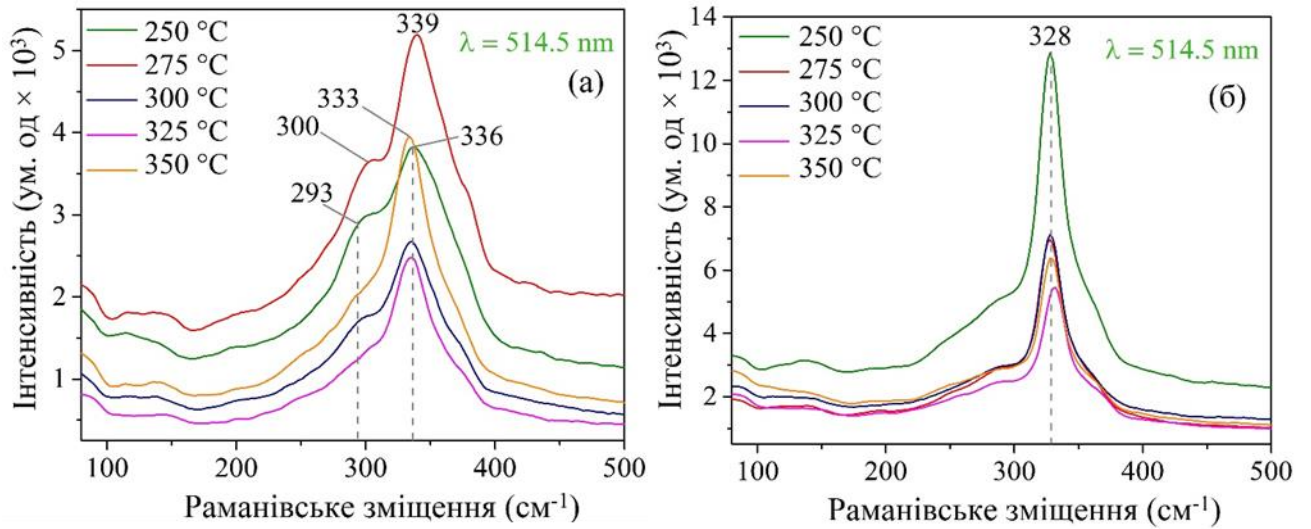


Рисунок 13 – Мікро-Раман аналіз зразків, отриманих при різних температурах (а) та відпалених лазером (б). Збудження зеленим лазером ($\lambda = 514,5$ нм).

Для досягнення близьких до резонансу умов [62] і збільшення чутливості виявлення вторинних фаз [68], при вимірюванні Раманівських спектрів був використаний червоний лазер ($\lambda = 632,8$ нм). Отримані спектри представлені на рис. 14 (а, б).

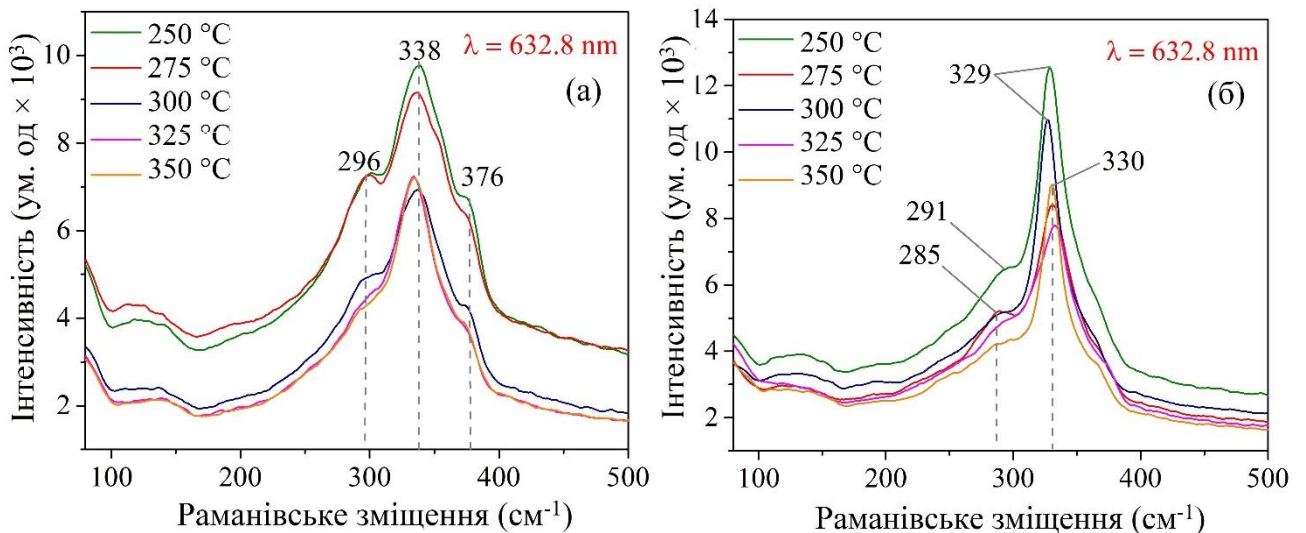


Рисунок 14 – Мікро-Раман аналіз зразків, отриманих при різних температурах (а) та відпалених лазером (б). Збудження червоним лазером ($\lambda = 632,8$ нм)

Як і у випадку використання зеленого лазера, на спектрах від зразків, осаджених з різними температурами, були виявлені піки головної фононної моди А на частотах 338 см^{-1} та 296 см^{-1} . Однак разом з ними на спектрі з'явився пік на частоті 376 см^{-1} , що відповідає моді Е/В [69]. Також слід зазначити, що інтенсивність піків від плівок, отриманих при $T = 250\text{-}275\text{ }^\circ\text{C}$ була найвищою. Відмінності у спектрах при використанні зеленого і червоного лазера вказують на певну неоднорідність формування CZTS в об'ємі плівки. Як видно з рис. 14 (б), спектри після лазерного відпалу стають більш однорідними і схожі на спектри, отримані при $\lambda = 514,5\text{ нм}$. Оскільки глибина проникнення червоного лазера в плівку CZTS дещо вища за зелений лазер, можна зробити висновок, що лазерний відпал сприяє утворенню однорідної структури в області зони термічного впливу. Необхідно також відмітити, що в усіх спектрах після лазерного відпалу найвища інтенсивність спостерігалась для зразка, отриманого при $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, що добре корелює з рентгеноструктурними даними для цих плівок. Отримані результати з використанням Раманівського методу показують, що кожен зразок до і після лазерної обробки має однофазну структуру CZTS типу кестерит.

Типові Раманівські спектри для кожної температури осадження з діапазоном розташування їх основних піків після процесу картування для плівок CZTGeS представлені на рис. 15 (а). З метою досягнення близьких, до резонансних умов, Раманівський аналіз проводили з використанням ближнього інфрачервоного лазера. Відповідно до співвідношення, $1/a$, глибина проникнення у плівку $\lambda=785\text{ нм}$ лазера для сполуки CZTS складає $\approx 287\text{ нм}$, а для сполуки CZGeS $\approx 769\text{ нм}$. Виходячи з цього, глибина сканування плівок CZTGeS знаходилась в межах від 287 нм до 769 нм . Як видно з рис. 15 (а), спектри на всіх зразках мають однофазну структуру типу кестерит без включення вторинних фаз. Були виявлені піки, що відповідають основним фононним модам сполуки CZTGeS A_1 , A_2 і В, які знаходились в діапазонах ($334\text{-}339\text{ см}^{-1}$), ($301\text{-}305\text{ см}^{-1}$) та ($368\text{-}376\text{ см}^{-1}$), відповідно. Найбільш інтенсивні піки, що відповідають фононним коливанням A_1 та В займають положення, які близькі до експериментальних

результатів для плівок з подібним співвідношенням Ge/VI [70, 71]. Положення піку в діапазоні (301-305 см⁻¹), що відповідає фононній моді A₂, зумовлено рухом атомів S під час формування CZTGeS в одному із трьох режимів, детально описаних у роботі [72]. Раніше авторами у роботі [73] були запропоновані лінійні формули для оцінки впливу співвідношення Ge/(Ge+Sn) на зсув піків у спектрах. Відповідно до наступних співвідношень:

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 287.0 + 9.1 \left(\frac{Ge}{Ge+Sn} \right), \quad (12)$$

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 338.0 + 19.4 \left(\frac{Ge}{Ge+Sn} \right), \quad (13)$$

при Ge/(Ge+Sn)≈0.3 моди A₁ і A₂ повинні знаходитись на 289 см⁻¹ та 343 см⁻¹ відповідно. В нашому випадку, при різних температурах осадження на спектрах спостерігається незначний зсув положення фононних мод у бік менших значень, що пов'язано зі зміною стехіометричного складу плівок та деформацією. Це було підтверджено попередніми рентгеноструктурним аналізом та ЕДС.

На рис. 15 (б,в,г,д,е) показаний результат Раманівського аналізу для ТП CZTGeS, отриманих при різних температурах осадження, методом картування.

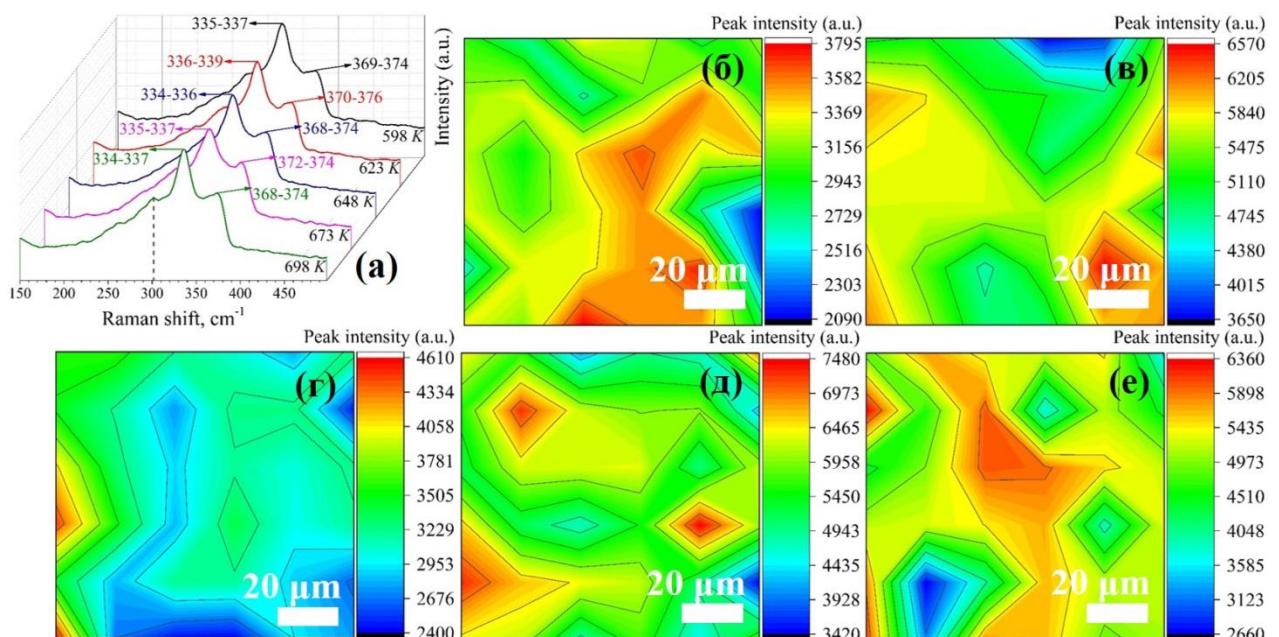


Рисунок 15 – Типові Раманівські спектри від ТП CZTGeS для кожної температури осадження (а) та розподіл інтенсивності основної фононної на поверхності: (б-325 °С, в-350 °С, г-375 °С, д-400 °С, е-425 °С)

Оскільки величина співвідношення найбільш інтенсивних мод A_2 та B фактично не змінювалась у різних точках вимірювання, для чіткої демонстрації змін в плівках в залежності від температури, була вибрана фононна мода A_2 . Для цього 36 точок з кроком 20 мкм були проскановані в координатах X та Y відповідно до поверхні плівки. Як видно з рисунків, зміна температури осадження впливає на інтенсивність піку. Для ТП, отриманої при $T=325$ °С (рис. 15 б), максимальна інтенсивність фононної моди A_2 не перевищує 4000 ум.од, але для наступного температурного режиму $T=350$ °С (рис.15 в), ця інтенсивність відповідає мінімальним значенням на зображенні. Збільшення температури до $T=375$ °С (рис. 15 г) сприяє більш рівномірному розподілу інтенсивності моди A_2 , однак значення інтенсивності дещо нижчі за попередній температурний режим. На двох останніх зображеннях (рис. 15 д, е) чітко видно розподіл інтенсивності у відповідності до морфології поверхні. Найнижча інтенсивність на зображеннях відповідає глибоким кратерам, які були досліджені методом АСМ. Тим не менш, інтенсивність моди A на гладких ділянках плівок, отриманих при $T=400$ °С та $T=425$ °С, мають найвищі значення.

Раманівські спектри, отримані при збудженні лазером з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм, показали, що при всіх температурах осадження плівки мають однофазний склад, однак зміна температури підкладки впливає на інтенсивність колювання основної фононної моди A_2 . Також спостерігається зміна інтенсивності в залежності від морфології поверхні плівки.

4.3 Оптичні властивості

Для надійного визначення оптичної ширини забороненої зони за спектрами пропускання і відбивання розраховувалися спектри поглинання матеріалу і будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рисунок 16).

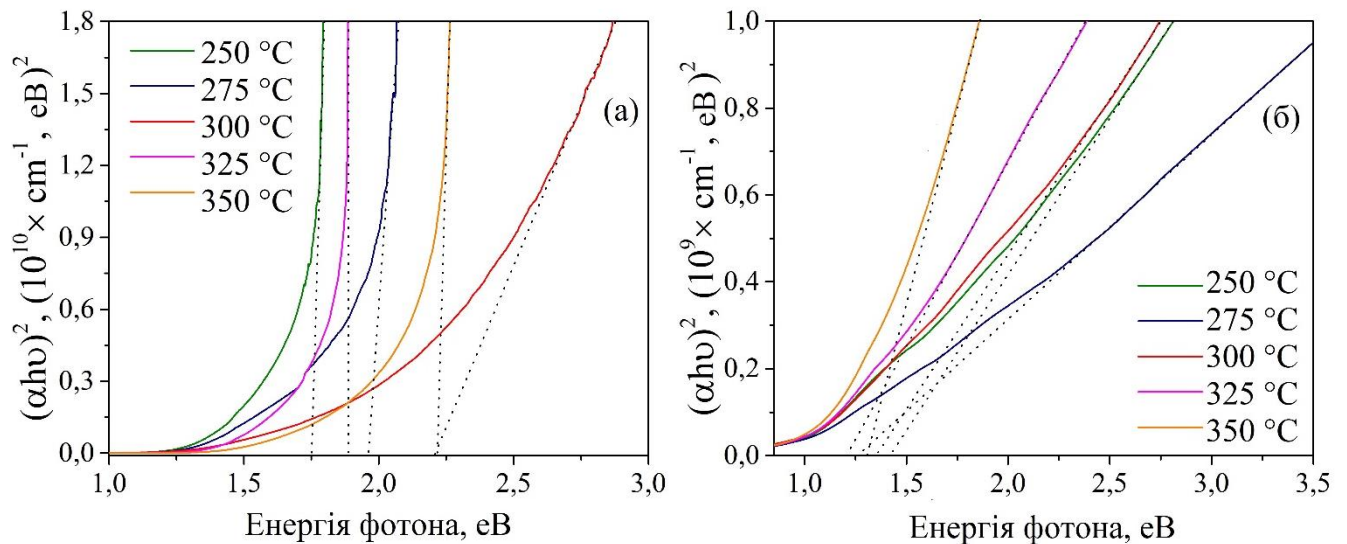


Рисунок 16 – Оптична ширина забороненої зони зразків CZTS до (а) і після (б) лазерної обробки

Значення ширини забороненої зони опромінених зразків добре корелюють з літературними даними [74][56] для плівок, отриманих хімічними методами осадження. Проте ці величини значно вищі довідникових даних для неопромінених зразків ($T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$), що пов'язано з малим розміром зерен зразка, близьким до радіусу Бора [19]. Для визначення коефіцієнту поглинання α були досліджені спектри пропускання осаджених плівок CZTGeS при різних температурах підкладки у діапазоні довжин хвиль 340-1000 нм. Результати представлені на рис. 17.

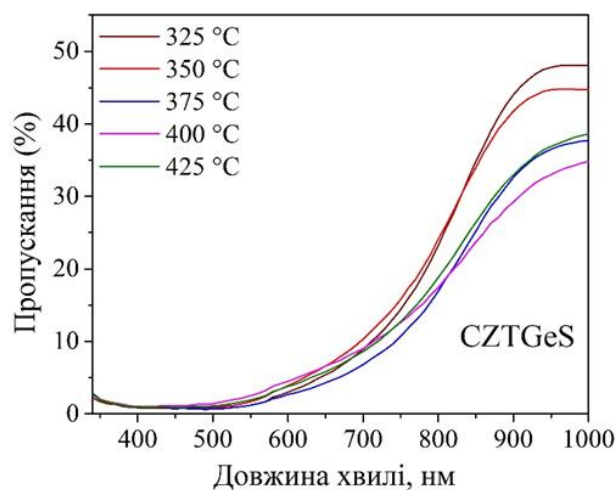


Рисунок 17 – Спектри пропускання плівок CZTGeS

Аналіз спектрів пропускання показав, що плівки CZTGeS мають порівняно слабку пропускаячу здатність, яка не перевищує 50%. Це бажана властивість для використання такої ТП в СЕ в якості поглинаючого шару. У той же час підвищення температури осадження зменшило пропускання плівок на 10%.

Залежність $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ була побудована для надійного визначення оптичної ширини забороненої зони. Відповідні криві наведені на рис.18.

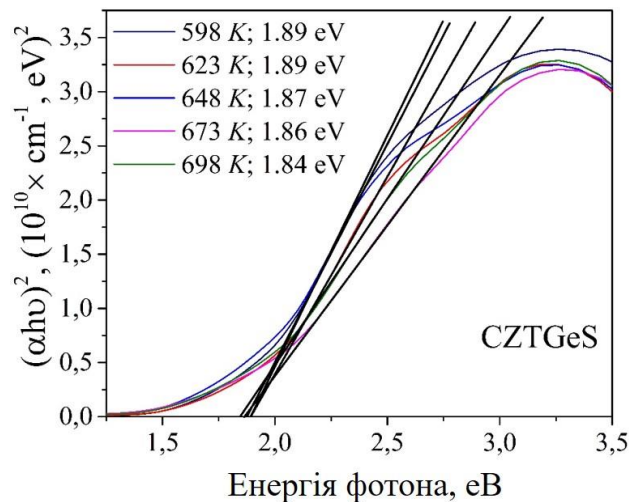


Рисунок 18 – Графік $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для визначення оптичної ширини забороненої зони ТП CZTGeS

Було встановлено, що оптична ширина забороненої зони зменшується з 1,89 eV до 1,84 eV з підвищенням температури осадження. У нашому випадку, ефект усадки решітки не збільшує ширину забороненої зони для плівок, нанесених при $T=400\text{ }^\circ\text{C}$ та $T=425\text{ }^\circ\text{C}$, всупереч висновкам, описаними іншими авторами [52]. Це пов'язано з невеликою зміною значень параметрів решітки (тільки на третьому знаку після коми), що підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями (таблиця 5). Оцінений діапазон 1,84-1,89 eV добре корелює з літературними даними для сполуки CZTGeS [75].

4.4 Електричні властивості

Для дослідження потенціалу використання плівки CZTS до і після лазерної обробки в якості поглинаючого шару фотовольтаїчних перетворювачів, ми вивчали світлові і темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) зразка, отриманого при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 19 (а, б)) при інтегральному освітленні та монохроматичному освітленні. Щоб уникнути утворення бар'єру Шотткі у зразку і, як результат, неправильної інтерпретації ВАХ, необхідно створити омичні контакти до сполуки. З літературних даних відомо [76, 77], що робота виходу електрона (ϕ_m) для CZTS становить 4,5 еВ, тому Ag з $\phi_m = 4,3\text{ еВ}$ може бути чудовим варіантом для створення омичного контакту до матеріалу. Зокрема, такі омичні контакти до CZTS були отримані в роботах [78, 79]. Однак при використанні срібної пасти може спостерігатися погана адгезія контакту до плівки та збільшення відповідного контактного опору [80]. Для зменшення приповерхневих контактних бар'єрів звичайно проводять дифузію атомів Ag [81], що зменшує ширину збудненої області біля контактів і допомагає тунелюванню носіїв заряду через цю область. З цією метою після нанесення Ag пасти ми відпалювали зразки в вакуумній камері при температурі $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 19 (в) показані світлові і темнові ВАХ неопроміненого та опроміненого зразка 5 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), отримані при інтегральному освітленні.

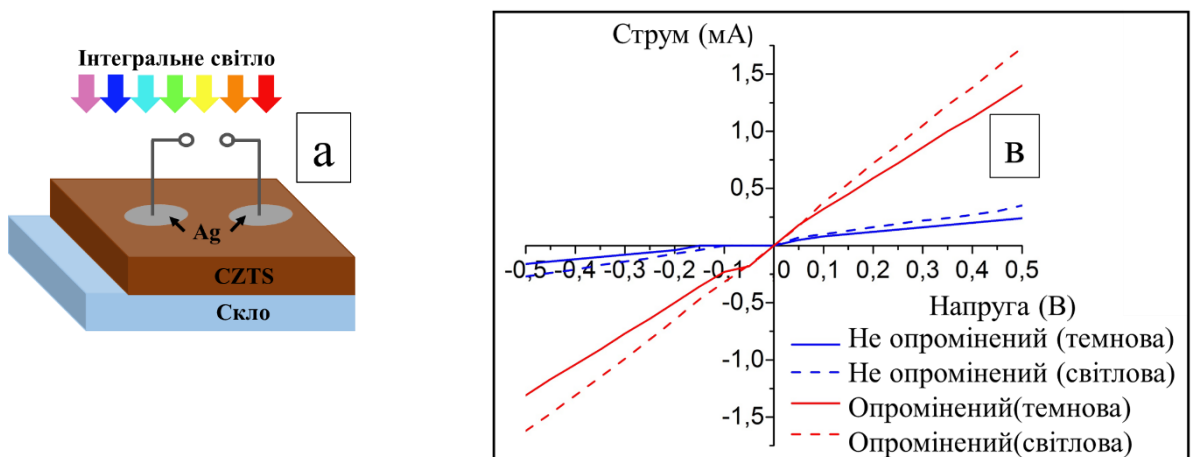


Рисунок 19 – Схема геометрії зразків для вимірювання (а, б) та їх ВАХ до і після опромінення (в).

Як можна бачити з рисунку, ВАХ структури є лінійною (омічною) в обох випадках, що вказує на відсутність електричних бар'єрів між CZTS і Ag. З цих залежностей було розраховано питомий опір (ρ) і питому провідність (σ) матеріалу. Отримані значення наведені у таблиці 7.

Після лазерної обробки при інтегральному освітленні спостерігалось зменшення опору зразка у майже 6 разів, при цьому відносна світлочутливість, яка розраховується за відношенням $I_{\text{темнова}}/I_{\text{світлова}}$, збільшилась з 1,25 до 1,30. Ці розрахунки добре узгоджуються з даними структурного аналізу і свідчать про те, що лазерна обробка дійсно приводить до заліковування дефектів у ТП CZTS.

При монохроматичному освітленні ($\lambda=532$ нм, $0,5$ мВт/см²) більша зміна опору при світлових і темнових вимірах спостерігалась для неопроміненого зразка. Відносна світлочутливість при цьому складає 1,50 для неопроміненої і 1,14 для опроміненої плівки, відповідно.

Таблиця 7. Електричні параметри плівок CZTS до і після лазерної обробки

Інтегральне освітлення					
Зразок 5	ВАХ	R, Ом×10 ⁶	Відносна світлочутливість	ρ , (Ом×см ⁻¹)×10 ²	σ , (Ом ⁻¹ ×см ⁻¹)×10 ⁻²
Не опромінений	Темнова	2,5	1,25	50	0,02
	Світлова	2		40	0,025
Опромінений	Темнова	0,39	1,3	7,8	0,13
	Світлова	0,3		6	0,17
Монохроматичне освітлення ($\lambda=532$ нм)					
Зразок 5	ВАХ	R, Ом×10 ⁶	Відносна світлочутливість		
Не опромінений	Темнова	2,5	1,50	50	0,02
	Світлова	1,67		33,4	0,03
Опромінений	Темнова	0,357	1,14	7,14	0,14
	Світлова	0,313		6,26	0,16

На основі розроблених 3-х модельних зразків сонячних перетворювачів зі структурою «substrate» і змінною концентрацією сірки, а саме підкладка/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO, були проведені вимірювання параметрів V_{oc} , FF та ефективності фотоперетворення (η %). Схематична структура та загальний вигляд отриманих СЕ на основі осаджених ТП CZTGeS зі змінною концентрацією сірки (50, 80 та 60 ммоль, для зразка 1, 2 та 3, відповідно) представлені на рис. 20.

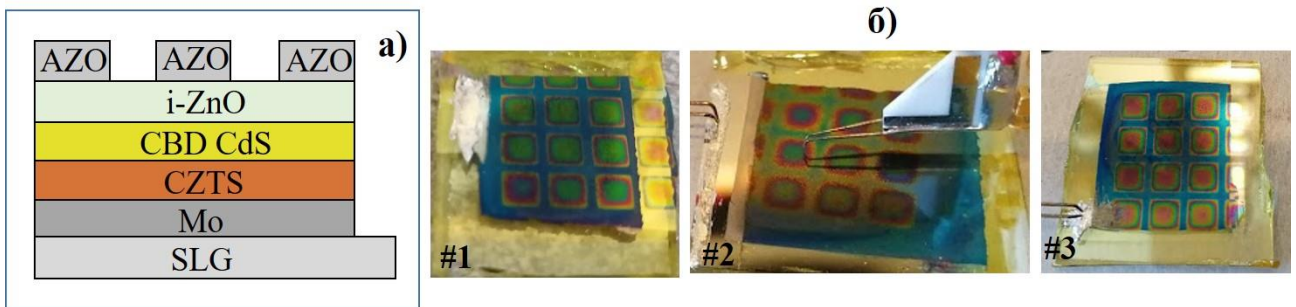


Рисунок 20 – Схематична структура а) та реальний зовнішній вигляд пристрою на основі сполуки CZTGeS зі змінною концентрацією

На рис. 21 представлені результати вимірювання напруги холостого ходу модельних СЕ. Як видно з рис. 21, значення параметра V_{oc} показують сонячні чарунки зразка №2 сполуки CZTS/Ge (концентрація сірки 80 ммоль). Такий результат може бути пов'язаний з тим, що у зразку під час процесу осадження не виникає дифіциту сірки, що у свою чергу не створює додаткових умов для формування дефектів.

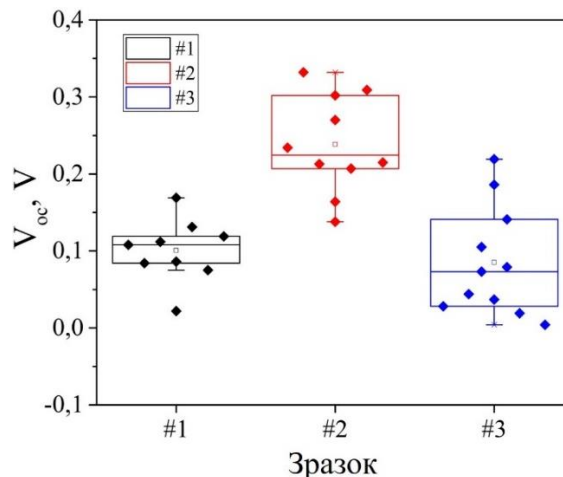


Рисунок 21 – Напруга холостого ходу модельних СЕ на основі CZTS/Ge

На основі отриманих даних напруги холостого ходу та темнових/світлових ВАХ були побудовані криві для параметра FF та загальної ефективності фотоперетворення модельних СЕ для всіх 3-х зразків. Отримані графіки представлені на рис. 22 та рис. 23. Незважаючи на те, що коефіцієнт заповнення FF має найвищі значення 26-32 % у зразку 1 (рис.22), максимальну ефективність фотоперетворення показав зразок 2, де сонячна чарунка площею 0,09 мм² досягла значень 0,11 % (рис.23). Відносно низька величина фотоперетворення пояснюється, в першу чергу, наявністю структурних дефектів, які виникають під час процесу росту ТП.

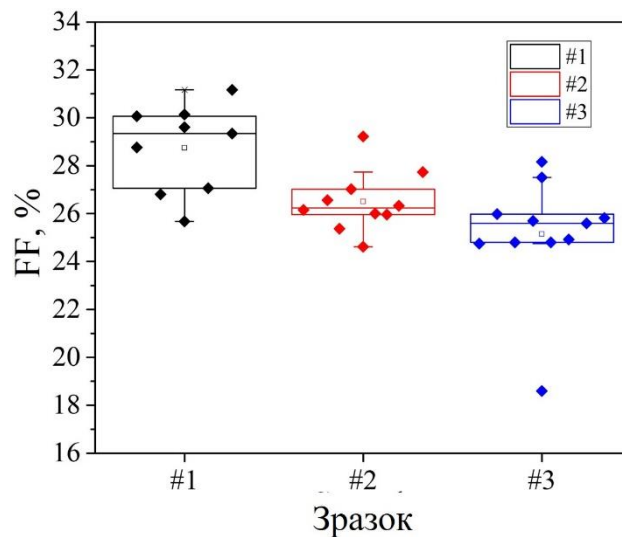


Рисунок 22 – Коефіцієнт заповнення СЕ

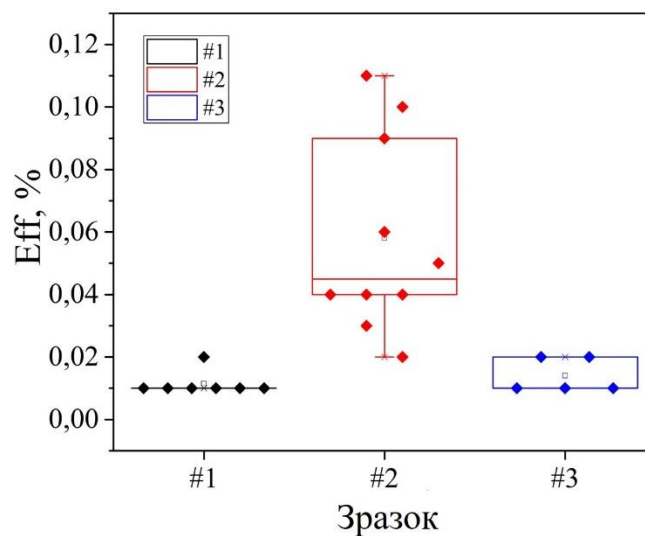


Рисунок 23 – ККД фотоперетворення модельних СЕ на основі CZTS/Ge

З отриманих результатів можна зробити висновок про те, що сполука CZTS з частковим заміщення атомів Sn на атоми Ge має гарний потенціал для використання в якості шару поглинача в СЕ. Однак ТП потребують післяростової обробки для заліковування структурних дефектів.

ВИСНОВКИ

За результатами виконання першого етапу проекту було розроблено та впроваджено новий підхід для отримання плівок кестеритів методом спреї-піролізу. Для цього було розроблене та модернізоване обладнання для нанесення шарів у безкисневій атмосфері азоту, розпилення розчину за допомогою аргону та наступного післяростового відпалу отриманих зразків у атмосфері парів селену.

Для отримання однофазних плівок CZTSSe були вибрані солі хлоридів металів Cu, Zn та Sn. Також представлені відповідні до змісту методики легування плівок германієм (для отримання сполуки CZTGeSSe).

За результатами виконання другого етапу проекту було отримано наступні результати. Наносекундний Nd:YAG лазер був використаний в якості альтернативи термічному відпалу для поліпшення якості ТП, отриманих методом спреї-піролізу. Виявлено, що низькі температури осадження ($T = 250-300\text{ }^{\circ}\text{C}$) створюють умови для утворення на поверхні плівок кластерів з тріщинами. З поступовим підвищенням температури до $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ поверхня стає ТП рівною без видимих великомасштабних дефектів і точкових домішок. Лазерна обробка зробила значну модифікацію поверхні та покращила хімічний склад плівок. Опромінені лазером зразки мають пористу структуру з круглими зернами на поверхні. Новоутворені зерна збільшують значення шорсткості, але в той же час покращують симетрію, що робить поверхню більш однорідною по всій площині. Після лазерної обробки тріщини на поверхні тонких плівок заліковувались. Результати фазового аналізу підтверджують, що кожен зразок до і після лазерної обробки мав однофазну структуру CZTS типу кестерит. Плівки, нанесені при низьких температурах ($T = 250-300\text{ }^{\circ}\text{C}$), мають вищий ступінь кристалізації, ніж плівки, що осаджуються при $T = 325-350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Лазерна обробка сприяла утворенню більш однорідної структури в зоні прогріву матеріалу. Крім того, спостерігається поліпшення кристалічності ТП CZTS. Під час дослідження був виявлений ефект усадки решітки, який мав два механізми утворення.

При дослідженні ТП CZTGeS були отримані наступні результати. Встановлено, що зміна температури осадження впливає на морфологію поверхні ТП. При осадженні за температур $T = 400$ °C та $T = 425$ °C спостерігається утворення глибоких кратерів, що призводить до збільшення параметрів R_q та R_a до максимальних значень. У температурній області $T = 350$ - 375 °C спостерігається кристалізація матеріалу з середнім діаметром кристалітів близько 16-17 нм. Осаджені ТП були перенасичені Cu і Zn, але S збідненими. Максимальне значення співвідношення Ge/Sn + Ge спостерігалось в плівці, нанесеній при $T = 350$ °C. Було виявлено, що кожен зразок має тетрагональну кристалічну структуру CZTGeS з фазою типу кестерит. Об'єм кристалічної ґратки збільшується зі збільшенням температури до 375 °C, що пояснюється збільшенням концентрації атомів Sn у зразку. Проте ефект усадки решітки був виявлений при більш високих температурах осадження ($T = 400$ °C і $T = 425$ °C), що пов'язано зі швидкою заміною атомів Sn на атоми Ge в кристалічній ґратці.

Було встановлено, що зростання осьової текстури відбувається переважно в напрямку (112). Збільшення температури осадження призводить до збільшення зростання осьової текстури в напрямках кристалографічних площин (220) і (312). Зразок, осаджений при $T = 350$ °C, має рівноважну орієнтацію кристалітів у кристалографічних площинах (112), (220) та (312). Зсув положення кожного фононного режиму до меншого значення спостерігався на Раманівських спектрах від усіх плівок CZTGeS, що обумовлено змінами стехіометричного складу та наявністю мікро-напружень. Аналіз Раманівських спектрів показав, що температура осадження впливає на інтенсивність коливань основної фононної моди A_2 . Картування за допомогою Раманівського аналізу показали розподіл інтенсивностей фононної моди A_2 сполуки CZTGeS відповідно до морфології поверхні. Спектри пропускання показали, що підвищення температури осадження призводить до монотонного зменшення ширини забороненої зони від 1,89 eV до 1,84 eV.

Отримані результати показали, що лазерна обробка значно покращує морфологію поверхні, стехіометричний склад, структуру та кристалічну якість

плівок CZTS. Цей процес надшвидкий і може бути використаний як альтернатива традиційній технології термічного відпалу або як процес поверхневої модифікації ТП CZTGeS для використання в якості поглинаючого шару в СЕ.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Jäger-Waldau A. PV status report 2017 / A. Jäger-Waldau. — EUR 28817 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, JRC108105 : 2017. — ISBN 978-92-79-74071-8.
2. Feltrin A. Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics / A. Feltrin, A. Freundlich // Renewable Energy. — 2008. — Том 33, №2. — С. 180–185.
3. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 52) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2018. — Том 26, №7. — С. 427–436.
4. Guo Q. 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. — Том 132. — С. 17384–17386.
5. Todorov T. K. 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.] // Advanced Energy Materials. — 2013. — Том 3, №1. — С. 34–38.
6. Yang J. Review on first-principles study of defect properties of cdte as a solar cell absorber / J. Yang, W. Yin, J. Park[et al.] // Semiconductor Science and Technology. — 2016. — Том 083002, №8. — С. 1–22.
7. Rui K. New world record $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ thin film solar cell efficiency beyond 22% / K. Rui, Y. Takeshi, A. Shunsuke[et al.] // 2016 IEEE 43th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2016 Portland(OR) USA, June 2016. — 2016. — С. 3–7.
8. Mitzi D. B. Solar energy materials & solar cells the path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov[et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2011. — Том 95, №6. — С. 1421–1436.
9. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 51) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2018. — Том 26, №1. — С. 3–12.

10. Wang W. Device characteristics of cztsse thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan[et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2014. — Tom 4, №7. — C. 1–5.
11. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // *Journal of Applied Physics*. — 1961. — Tom 32, №3. — C. 510–519.
12. Márquez J. Chemistry and dynamics of ge in kesterite: toward band-gap-graded absorbers / J. Márquez, H. Stange, C. J. Hages[et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2017. — Tom 29, №21. — C. 9399–9406.
13. Altamura G. Impact of minor phases on the performances of cztsse thin-film solar cells / G. Altamura, J. Vidal // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Tom 28, №11. — C. 3540–3563.
14. Kumar M. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite czts-se solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari[et al.] // *Energy and Environmental Science*. — 2015. — Tom 8, №11. — C. 3134–3159.
15. Sousa M. G. Effect of rapid thermal processing conditions on the properties of cu₂znsns₄ thin films and solar cell performance / M. G. Sousa, A. F. Da Cunha, P. A. Fernandes[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2014. — Tom 126. — C. 101–106.
16. Olgar M. A. Cu₂ZnSnS₄-based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing / M. A. Olgar, J. Klaer, R. Mainz[et al.] // *Thin Solid Films*. — 2017. — Tom 628. — C. 1–6.
17. Chen R. Efficiency enhancement of cu₂znsns₄ solar cells via surface treatment engineering / R. Chen, J. Fan, H. Li[et al.] // *Royal Society Open Science*. — 2018. — Tom 5, №1. — C. 171163.
18. Meadows H. J. Single second laser annealed cu₂zns₂ semiconductors from electrodeposited precursors as absorber layers for solar cells / H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand[et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Tom 118, №3. — C. 1451–1460.
19. Voznyi A. Laser-induced sns₂-sns phase transition and surface modification in sns₂ thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs[et al.] //

Journal of Alloys and Compounds. — 2016.

20. Zhang M. Y. Direct pulsed laser crystallization of nanocrystals for absorbent layers in photovoltaics: multiphysics simulation and experiment / M. Y. Zhang, Q. Nian, Y. Shin, G. J. Cheng // Journal of Applied Physics. — 2013. — Tom 113, №19.

21. Simonds B. J. Pulsed uv laser annealing of polycrystalline cdte / B. J. Simonds, V. Palekis, M. I. Khan[et al.] // Laser Material Processing for Solar Energy Devices II. — 2013. — Tom Proc. SPIE, №September 2013. — C. 882607--.

22. Fu J. Improving the performance of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic materials by Cd^{2+} substitution / J. Fu, Q. Tian, Z. Zhou[et al.] // Chemistry of Materials. — 2016. — Tom 28 (16), №July 2016. — C. 5821–5828.

23. Ford G. M. Earth abundant element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication / G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H. W. Hillhouse // Chemistry of Materials. — 2011. — Tom 23, №10. — C. 2626–2629.

24. Caballero R. Band-gap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals and influence of the surface properties / R. Caballero, I. Victorov, R. Serna[et al.] // Acta Materialia. — 2014. — Tom 79. — C. 181–187.

25. 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[et al.] // Physical Review B. — 2013. — Tom 87, №11. — C. 115208.

26. Kim S. Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells with efficiency greater than 10% / S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo[et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2016. — Tom 144. — C. 488–492.

27. Khadka D. B. Band gap engineering of alloyed $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Q}_4$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) films for solar cell / D. B. Khadka, J. Kim // Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Tom 119, №4. — C. 1706–1713.

28. Umehara M. Wide bandgap $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ fabricated on transparent conductive oxide-coated substrates for top-cells of multi-junction solar cells / M.

Umehara, S. Tajima, Y. Takeda, T. Motohiro // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Tom 689. — C. 713–717.

29. Sanchez T. G. Obtaining phase-pure czts thin films by annealing vacuum evaporated cus/sns/zns stack / T. G. Sanchez, X. Mathew, N. R. Mathews // *Journal of Crystal Growth*. — 2016. — Tom 445. — C. 15–23.

30. Pogrebnyak 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[et al.] // *Acta Physica Polonica A*. — 2013. — Tom 123, №5. — C. 939–942.

31. Orletskyi I. G. Structural, optical and electrical properties of cu₂znsns₄ films prepared from a non-toxic dmsso-based sol-gel and synthesized in low vacuum / I. G. Orletskyi, M. M. Solovan, V. V. Brus[et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2017. — Tom 100. — C. 154–160.

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

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

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

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

36. Nguyen T. H. Impact of precursor compositions on the structural and photovoltaic properties of spray-deposited cu₂znsns₄ thin films / T. H. Nguyen, S. Fujikawa, T. Harada, J. Chantana // 2016. — C. 1–8.

37. Nelson A. J. Scanning photoelectron microscopy study of the laser-induced transformations of polycrystalline cdte films / A. J. Nelson, M. Danailov, L.

Gregoratti[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2000. — Tom 87, №7. — C. 3520–3525.

38. Simonds B. J. Laser processing for thin film chalcogenide photovoltaics: a review and prospectus / B. J. Simonds, H. J. Meadows, S. Misra[et al.] // Journal of Photonics for Energy. — 2015. — Tom 5, №1. — C. 050999.

39. Vanalakar S. A. A review on pulsed laser deposited czts thin films for solar cell applications / S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, S. W. Shin[et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Tom 619. — C. 109–121.

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

41. Thomas T. R. Rough surfaces / T. R. Thomas. — Imperial College Press, 1998. — ISBN 978-1-86094-100-1.

42. Apostolopoulou A. Novel development of nanocrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film with high photocatalytic activity under visible light illumination / A. Apostolopoulou, S. Mahajan, R. Sharma, E. Stathatos // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2018. — Tom 112, №3. — C. 37–42.

43. Gurav K. V. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (czts)-based room temperature liquefied petroleum gas (lpg) sensor / K. V. Gurav, S. W. Shin, U. M. Patil[et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. — 2014. — Tom 190. — C. 408–413.

44. Dai P. Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells / P. Dai, G. Zhang, Y. Chen[et al.] // Chemical Communications. — 2012. — Tom 48, №24. — C. 3006–3008.

45. Chen S. 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 / S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong, S. H. Wei // Advanced Materials. — 2013. — Tom 25, №11. — C. 1522–1539.

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

47. Fadavieslam M. R. Effects of growth temperatures on the physical

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

48. Tobergte D. R. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis / D. R. Tobergte, S. Curtis. — 2013. — ISBN 9788578110796.

49. Caballero R. Towards the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ thin films by a single-stage process: effect of substrate temperature and composition / R. Caballero, J. M. Cano-Torres, E. Garcia-Llamas[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2015. — Tom 139. — C. 1–9.

50. Wang J.-J. A facile phosphine-free colloidal synthesis of Cu_2SnS_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanorods with a controllable aspect ratio / J.-J. Wang, P. Liu, K. M. Ryan // *Chem. Commun.* — 2015. — Tom 51, №72. — C. 13810–13813.

51. Tchognia J. H. N. Effect of sulfurization time on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by sol–gel deposited precursors / J. H. N. Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti[et al.] // *Optical and Quantum Electronics*. — 2016. — Tom 48, №2. — C. 1–7.

52. He J. Single-step preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin films deposited by pulsed laser deposition method / J. He, L. Sun, N. Ding[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Tom 529. — C. 34–37.

53. Li J. Influence of sulfurization pressure on structural and electrical property of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and solar cell / J. Li, H. Shen, Y. Li[et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2016. — Tom 27, №8. — C. 8688–8692.

54. Kattan N. Crystal structure and defects visualization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles employing transmission electron microscopy and electron diffraction / N. Kattan, B. Hou, D. J. Fermín, D. Cherns // *Applied Materials Today*. — 2015. — Tom 1, №1. — C. 52–59.

55. Zhou B. Phase-selective synthesis and formation mechanism of CuZnTeS nanocrystals / B. Zhou, D. Xia, Y. Wang // *RSC Advances*. — 2015. — Tom 5. — C. 70117–70126.

56. Camara S. M. Easy hydrothermal preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles for solar cell application / S. M. Camara, L. Wang, X. Zhang // *Tom* 495401.
57. Waseda Y. X-ray diffraction crystallography / Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. — ISBN 978-3-642-16634-1.
58. Li J. Growth mechanism of Ge-doped CZTSSe thin film by sputtering method and solar cells / J. Li, H. Shen, J. Chen[et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2016. — *Tom* 18, №41. — C. 28829–28834.
59. Schorr S. In-situ investigation of the structural phase transition in kesterite / S. Schorr, G. Gonzalez-Aviles // *physica status solidi (a)*. — 2009. — *Tom* 206, №5. — C. 1054–1058.
60. Mariappan R. Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A. Chandra Bose[et al.] // *Superlattices and Microstructures*. — 2014. — *Tom* 65. — C. 184–194.
61. Kim I. Bandgap-graded $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ thin-film solar cells derived from metal chalcogenide complex ligand capped nanocrystals / I. Kim, K. Kim, Y. Oh[et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2014. — *Tom* 26. — C. 3957–3965.
62. Guc M. Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals / M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar[et al.] // *Scientific Reports*. — 2016. — *Tom* 5, №December 2015. — C. 19414/1-7.
63. Fernandes P. A. Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering / P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. Da Cunha // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2011. — *Tom* 509, №28. — C. 7600–7606.
64. Caballero R. Non-stoichiometry effect and disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by flash evaporation: Raman scattering investigation / R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino[et al.] // *Acta Materialia*. — 2014. — *Tom* 65. — C. 412–417.
65. Scragg J. J. S. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond[et al.] // *Applied Physics Letters*.

— 2014. — Tom 104, №4. — C. 041911.

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

67. Valakh M. Y. Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / M. Y. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov[et al.] // 2013. — Tom 4. — C. 1–4.

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

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

70. Cano-Torres J. M. Raman characterization and modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals grown using chemical vapor transport / J. M. Cano-Torres, R. Caballero, I. Victorov[et al.] // Optical Materials. — 2017. — Tom 66. — C. 671–677.

71. Valakh M. Y. Optical properties of quaternary kesterite-type $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ crystalline alloys: raman scattering, photoluminescence and first-principle calculations / M. Y. Valakh, A. P. Litvinchuk, V. M. Dzhagan[et al.] // RSC Adv. — 2016. — Tom 6, №72. — C. 67756–67763.

72. Guc M. Optical phonons in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ semiconductor: polarized raman spectroscopy and first-principle calculations / M. Guc, A. P. Litvinchuk, S. Levchenko[et al.] // RSC Adv. — 2016. — Tom 6, №16. — C. 13278–13285.

73. Garcia-Llamas E. Multiwavelength excitation raman scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S,Se})_4$ single crystals for earth abundant photovoltaic applications / E. Garcia-Llamas, M. Guc, I. V. Bodnar[et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Tom 692. — C. 249–256.

74. Daranf W. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis / W. Daranf, M. S. Aida, N. Attaf[et al.] // Journal of Alloys and

Compounds. — 2012. — Tom 542. — C. 22–27.

75. Peng X. Solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ and $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ nanoparticles with tunable band gap energies / X. Peng, S. Zhang, Y. Xiang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Tom 640. — C. 75–81.

76. Patel M. Enhancement of output performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells — a numerical simulation approach and comparison to experiments / M. Patel, A. Ray // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. — 2012. — Tom 407, №21. — C. 4391–4397.

77. Zhang H. Effect of $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ buffer layer on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell performance from numerical simulation / H. Zhang, S. Cheng, J. Yu[et al.] // 2017. — Tom 20, №1. — C. 39–46.

78. Tombak A. Materials science in semiconductor processing electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by a thermal co-evaporation method and its diode application / A. Tombak, Y. Selim, M. Fatih // 2014.

79. Ananthoju B. Cation / anion substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for improved photovoltaic performance / B. Ananthoju, J. Mohapatra, M. K. Jangid, D. Bahadur // *Nature Publishing Group*. — 2016. — №September. — C. 1–11.

80. Jang H. W. Formation of high-quality Ag -based ohmic contacts to p -type GaIn / H. W. Jang, J. H. Son, J. Lee // 2008. — C. 563–568.

81. Sharma B. L. Ohmic contacts to III-V compound semiconductors / B. L. Sharma // 1981. — Tom I.