

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки,  
прикладної та загальної фізики

Кваліфікаційна робота магістра  
**ТОНКОПЛІВКОВІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ  
ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ ZnO/CZTS**

Магістрант гр. ЕП.м-82

Р. М. Коритний

Науковий керівник

канд фіз.-мат. наук, доцент

Н. М. Опанасюк

Завідувач кафедри ЕЗПФ

д-р фіз.-мат. наук, професор

І. Ю. Проценко

Суми – 2019

## РЕФЕРАТ

**Мета роботи** полягає у проведенні аналізу літератури стосовно фізичних явищ, що відбуваються у сонячних елементах, дослідженні впливу фізико-хімічних умов нанесення на характеристики плівок ZnO, CZTS та практичне одержання прототипів сонячних елементів на основі гетеропереходу ZnO/CZTS.

Проведено огляд літератури та показано, що розвиток сонячної енергетики відбувався у три етапи: використання масивних сонячних фотоелектричних перетворювачів на основі кремнію, одержаного за традиційними технологіями електроніки; використання плівкових сонячних елементів на основі гетеропереходів, що містять поглинальні шари сполук  $A_2B_6$  та  $A_3B_5$  (CdTe, GaAs, InP...); створення сонячних елементів на основі плівок сполук (CZTS), що не містять екологічно небезпечних та дорогих елементів дешевими та енергетично ощадними методами.

Під час виконання роботи для отримання напівпровідникових плівок ZnO та CZTS використовувався метод спреї-піролізу.

З використанням метода спреї-піролізу одержані прототипи тонкоплівкових сонячних елементів на основі багатошарових структур Mo-CZTS-CdS-ZnO. Проведений рентгенофазний аналіз свідчить, що нанесені плівки дійсно є шарами сполук ZnO та CZTS і є однофазними.

Робота викладена на 34 сторінках, зокрема містить 14 рисунків, 0 таблиць, список цитованої літератури із 27 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ГЕТЕРОПЕРЕХІД, РОЗПИЛЕННЯ, СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, СПРЕЙ-ПРОЛІЗ, ПЛІВКА.

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1. РОЗВИТОК СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ</b> .....	6
1.1. Розподіл сонячної енергії на поверхні землі.....	6
1.2. Фізичні явища в сонячних елементах при їх освітленні.....	10
1.3. Етапи розвитку сонячних перетворювачів.....	16
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO/CZTS</b> .....	20
2.1. Загальна характеристика структури CZTS .....	20
2.2. Одержання тонких плівок CZTS методом спреї-піролізу.....	22
<b>РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ</b> .....	25
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	31
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	32

## ВСТУП

На цей час найпоширенішими сонячними елементами (СЕ) є елементи, що базуються на технології пов'язаній з використанням кремнію. Але, висока вартість виробництва монокристалічного кремнію та його широке використання в багатьох галузях електроніки зумовлює пошук нових матеріалів для створення дешевих та ефективних перетворювачів сонячної енергії нового покоління. На даний час використання сонячної енергії розглядається як один із найперспективніших методів, які зможуть допомогти з розв'язанням найбільш масштабної проблеми нашого часу, а саме допомогти з розв'язанням глобальної енергетичної кризи. З усіх відомих людству методів перетворення сонячної енергії в електричну енергію увагу вчених найбільше привертає саме фотоелектричне перетворення. Якщо ще в 2009 році фотоелектричні елементи і панелі виробили 12,3 ГВт сонячної енергії, то в нашій час це значення уже збільшилось до 20 ГВт [1]. За даними спеціалістів Сполучених штатів Америки, сонячна енергії з 2014-2015 р. стала економічно вигідною для більш широкого використання в промисловості і приватному секторі, оскільки її вартість становить менше ніж 33 центи за 1 ватт [2].

Актуальність роботи полягає в тому, що в ній досліджуються СЕ на основі гетеропереходу  $ZnO/CZTS$ , що відносяться до перетворювачів третього покоління. Такі прилади, на відміну від тих, що використовуються у наш час, створені на основі сполук, які не містять рідкісних і екологічно небезпечних компонентів, навпаки, всі елементи, що входять до їх складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку відносно невисока.

Метою магістерської роботи є дослідження властивостей та практичне одержання СЕ на основі гетеропереходу  $ZnO/CZTS$  методом спреї-піролізу.

## РОЗДІЛ 1. РОЗВИТОК СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

### 1.1. Розподіл сонячної енергії на поверхні Землі

Останнім часом все більше вчених з усіх куточків світу дедалі більше звертають свою увагу на екологічний стан нашої планети, і на кількість сонячної енергії, що попадає на поверхню Землі. І щоб хоч якось екологічно їй допомогти, вони почали працювати над тим щоб створити більш чисті з точки зору екології джерела для виготовлення, а якщо бути трішечки точнішим перетворення одного джерела енергії в інше. Головними задачами при створенні такого джерела повинні бути екологічна чистота, простота в промисловому виробництві та мала вартість як кінцевого виробу, так і власна вартість елементів для виготовлення цих джерел. Саме тому вчені й замислилися над створенням сонячних панелей, по перше за задумкою вони використовуються для перетворення одного грубо кажучи безкоштовного виду енергії в інший (в даному випадку сонячної в електричну енергію) [2].

Але не слід забувати що в нашому світі все не так просто як здається на перший погляд. Тому вченим при створенні таких джерел потрібно було враховувати кількість сонячної енергії яка потрапляє на поверхню землі. Вона може змінюватися в залежності від часу доби та пори року. Наприклад в полудень на поверхню потрапляє найбільша кількість сонячних променів й енергії чим потрапляє її рано вранці або пізно ввечері. Також коли сонце знаходиться в зеніті то як правило менша кількість сонячних променів заломлюється та відбивається від поверхні що добре відображається на кількості сонячної енергії [3].

Але це лише маленька частина айсбергу, тому що крім вище зазначених факторів які впливають на те скільки сонячної енергії потрапить на поверхню. Тому що більш вагому роль відіграє ширина, місцевий клімат та пора року. Наприклад для довідки якщо порівняти середнє значення кількості сонячної

енергії яка грубо кажучи потрапляє на земну поверхню то можна зробити наступні висновки. Що наприклад на Північ Європи в зимову пору року в цілому потрапляє трішки менше ніж  $0,8 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$  енергії в день, а в літню пору року трішки більше ніж  $4 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$  в день. Різниця лише зменшується при приближенні до екватора [3]. Також слід зазначити що кількість енергії котра потрапляє на поверхню, значною мірою залежить від географічного розташування конкретного об'єкту, тобто чим він ближче знаходиться до екватора тим більша кількість енергії попадає на нього. Якщо знову звернутися до статистики середньорічного сумарного значення потрапляння її на поверхню землі, то можна побачити що в регіонах Центральної Європи, Середині Азії та Центрального регіону Росії, то це значення буде близьке до  $1000 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$ , в регіонах Середземномор'я близько  $1500 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$ , а в пустельних регіонах Африки, Близького Сходу та Австралії кількість енергії досягає близько  $2200 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$  [4]. Виходячи з статистики приведеної вище, можна зробити головний висновок. Що кількість енергії істотно змінюється не тільки від пори року, але й від географічного місцезнаходження. Саме ці фактори і відігравав величезну роль при створенні різних джерел, а якщо бути точнішим панелей або як їх ще називають елементів для перетворення сонячної енергії в електричну. Не слід забувати про те що в Україні кількість сонячної енергії яка потрапляє на поверхню значно вища, чим в ряді інших європейських країн. І те що вона має порівняно велику площу, і не у всі регіони завжди є можливість підвести електрику, то у наших вчених, дослідників, і навіть аспірантів зростає інтерес до автономних екологічно чистих джерел енергії, або до альтернативних електростанцій. Це ще обумовлено тим що в останні роки інтерес до цього всього зростає і кількість обладнання яке зроблено для перетворення стало більш розповсюдженим а вартість значною мірою зменшилась.

Якщо говорити чисто про Україну, то на рисунку 1.1 схематично зображений розподіл сонячної енергії. На ньому можна побачити що найбільше сонячної енергії попадає на Автономну республіку Крим, та Одеську область

приблизно  $1350 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$ . Трішки менше її попадає на Луганську, Донецьку, Запорізьку, Херсонську та іншу області приблизно  $1250 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$ , потім ще менше на Закарпатську, Львівську, Івано-Франківську приблизно  $1150 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$ . І порівняно найменше її попадає на Сумську, Чернігівську, Полтавську, Київську та інші області приблизно  $1000 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^2$ . Чого на перший погляд може показатися мало, але існують інші країни в яких показник ще менший чим у нам. Тому можна грубо кажучи сказати що Україна знаходиться відносно на вигідному місці для побудови сонячних електростанцій для різних цілей.



Рисунок 1.1 – Розподіл сонячної енергії на території України. Адаптовано із роботи [1]

Взагалі слід зазначити що розвинені країни протягом багатьох останніх років щорічно вкладають в розвиток альтернативних джерел енергії мільярди доларів. Існують навіть державні програми підтримки розвитку поновлюваних джерел енергії. Однак в даний час поновлювані (або як їх ще називають альтернативні) джерела енергії поки не можуть конкурувати з традиційними. Сумарна їх частка в загальному обсязі споживаної енергії становить від 8 до 10 відсотків, але до 2020 року вона істотно зросте, як показано на рисунку 1.2.

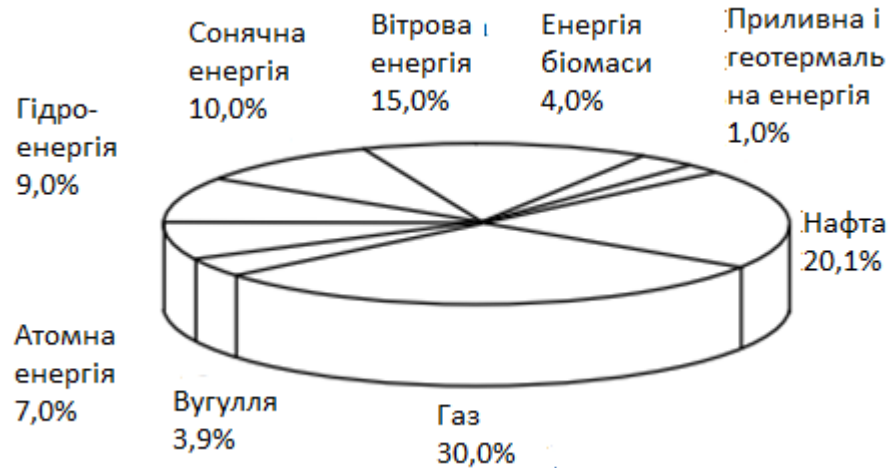


Рисунок 1.2 – Структура світового енергоспоживання в 2020 р.

Адаптовано із роботи [2]

Головною причиною не конкурентоспроможності сонячної енергії є порівняно висока вартість виробленої енергії [1]. Але з часом вартість зменшується і сонячна енергія стає дедалі доступною для споживача. Крім того, всі поновлювані джерела енергії мають обмеження, пов'язані, наприклад, з розташуванням об'єкта, наявністю певних кліматичних умов, характеризуються або обмеженим потенціалом, або значними труднощами широкого використання [6].

Одним з найбільш привабливих і перспективних поновлюваних джерел енергії завжди вважалася фотовольтаїка, іншими словами це пряме перетворення сонячної енергії в електричну. Це на самперед зумовлено по-перше тим що сонце може забезпечити зростаючі потреби в енергії протягом багатьох сотень років. По-друге тим що загальна кількість сонячної енергії, що надходить на поверхню Землі протягом однієї години, як було переглянуто раніше перевищує кількість споживаної людством енергії протягом всього року. І по-третє тим що не можна говорити що сонячна енергія належить тій чи іншій країні, тому що вона розповсюджується по поверхні землі більш менш рівномірно.



## 1.2. Фізичні явища в сонячних елементах при їх освітлені

Найбільш поширеною структурою сонячного елемента засновані на основі напівпровідникового  $p-n$  переходу. Найпростіший сонячний елемент складається з просвітлюючого покриття яке слугує для того щоб через нього проходили сонячні промені і попадали на світлочутливий елемент, світлочутливого елемента який реагує на світло і грубо кажучи перетворює світлову енергію в електричну. Взагалі схематично найпростіший сонячний елемент зображений на рис. 1.3 [12].

Темновий струм  $p-n$  переходу при прямому зміщенні зазвичай визначається трьома основними механізмами перенесення, а саме інжекційним (або як його ще називають дифузний) струм, він обумовлений інжекцією (або дифузією) основних носіїв заряду через  $p-n$  перехід. Схематично це зображено на рисунку 1.4.

Рекомбінаційний струм, викликаний рекомбінацією електронів і дірок на рівнях глибоких пасток в області просторового заряду. А тунелювання за глибокими пастками в області просторового заряду.

У кремнієвих сонячних елементах на основі  $p-n$ -переходу інжекційні (або як його ще називають дифузний) струм, як правило, є переважаючим. Рекомбінаційний механізм перенесення носіїв стає переважаючим в тому разі, якщо сонячна батарея (СБ) виготовлена з матеріалу порівняно невисокої якості, наприклад, полікристалічного або аморфного напівпровідника. Тунелювання стає помітним при використанні матеріалу гіршої якості в сонячних батареях на основі  $a-Si:H$  і на основі його сплавів гетероструктур  $Cu_2S/CdS$ , структур метал-діелектрик-напівпровідник.

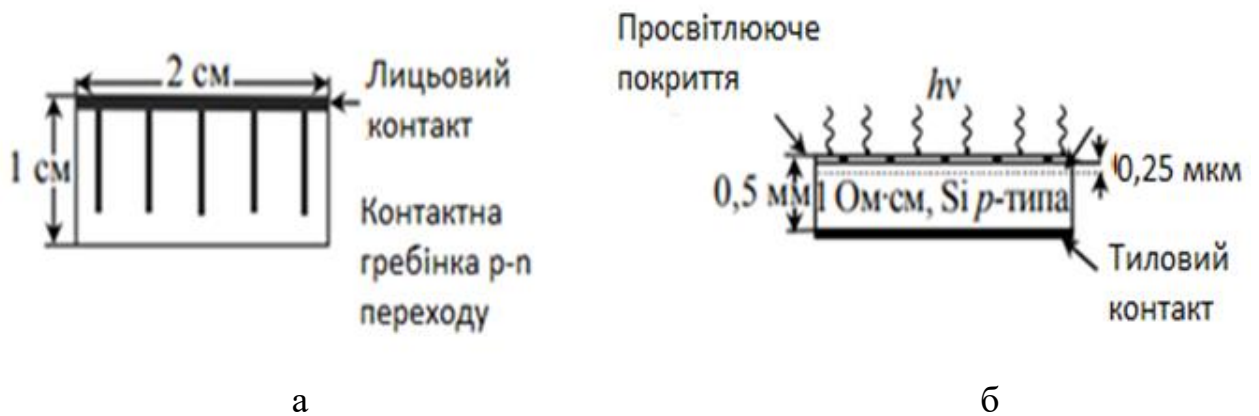


Рисунок 1.3 – схематичне зображення кремнієвого сонячного елемента з  $p$ - $n$  переходом: а - вид зверху; б - вид збоку. Адаптовано із роботи [5]

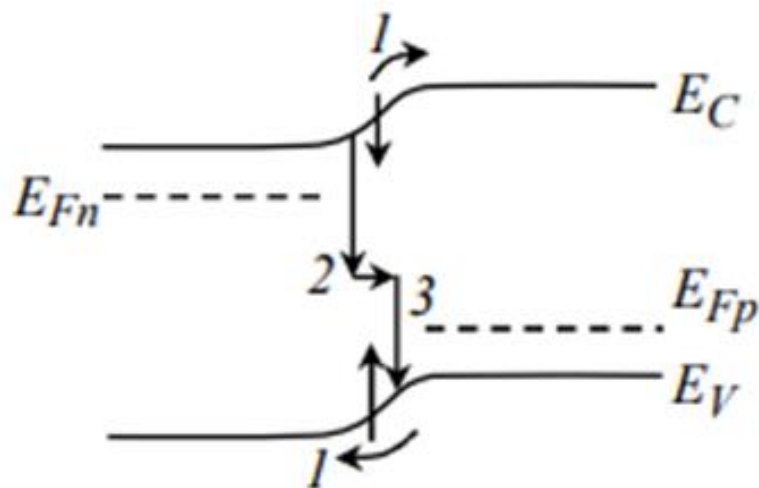


Рисунок 1.4 – Енергетична діаграма  $p$ - $n$  переходу, що ілюструє різні механізми перенесення носіїв заряду: 1 – інжекційні (або дифузійний) механізм; 2 – рекомбінаційний механізм; 3 – тунелювання за пастками. Із роботи [4]

Темновий струм, який проходить через  $p-n$  перехід сонячної батареї дорівнює сумі струмів, обумовлених інжекцією (або дифузії), рекомбінацією та тунелюванням. Можна виразити через формулу 1.1:

$$I_D = I_d + I_r + I_t \quad (1.1)$$

де  $I_D$  – темновий струм;

$I_d$  – інжекційний (або дифузійний) струм;

$I_r$  – рекомбінаційний струм;

$I_t$  – струм тунелювання.

Дифузійний або інжекційний струм обумовлений інжекцією дірок з  $p$ -області в  $n$ -область і електронів з  $n$ -області в  $p$ -область дифузійний струм може бути знайдений за допомогою відомої формули Шоклі, що характеризує вольт-амперну характеристику ідеального діода.

При обчисленні вольт-амперної характеристики використовуються такі припущення [13]:

1) контактна різниця потенціалів і прикладена напруга врівноважені подвійним зарядженим шаром з різкими межами, поза якими напівпровідник вважається нейтральним;

2) в збідненої області справедливий розподіл Больцмана;

3) щільність інжекттованих неосновних носіїв мала в порівнянні з концентрацією основних носіїв;

4) в збідненому шарі відсутні струми генерації (через нього протікають постійні електронний і дірковий струми)

Рекомбінаційний струм який проходить через  $p-n$  перехід сонячної батареї обумовлений рекомбінацією електронів і дірок через глибокі рівні в області об'ємного просторового заряду. Електрони з  $n$ -області не проникають в  $p$ -область, а захоплюються глибокими рівнями в області об'ємного заряду  $p-n$

переходу. На ці ж рівні потрапляють і дірки з  $p$ -області. В результаті рекомбінації носіїв глибокі рівні звільняються, і процес може повторитися.

На  $p$ - $n$  переходах існує контактна різниця потенціалів [5 - 7]. Цей потенційний бар'єр обумовлений електричним полем, яке з'являється в результаті дифузії основних носіїв заряду через  $p$ - $n$  перехід. При термодинамічній рівновазі положення рівня Фермі у всій системі постійно і енергетична схема  $p$ - $n$  переходу відображена на рисунку 1.5. В цьому випадку струми обумовлені вільними носіями заряду, що генеруються за рахунок теплового збудження, і в рівновазі сумарний струм дорівнює 0.

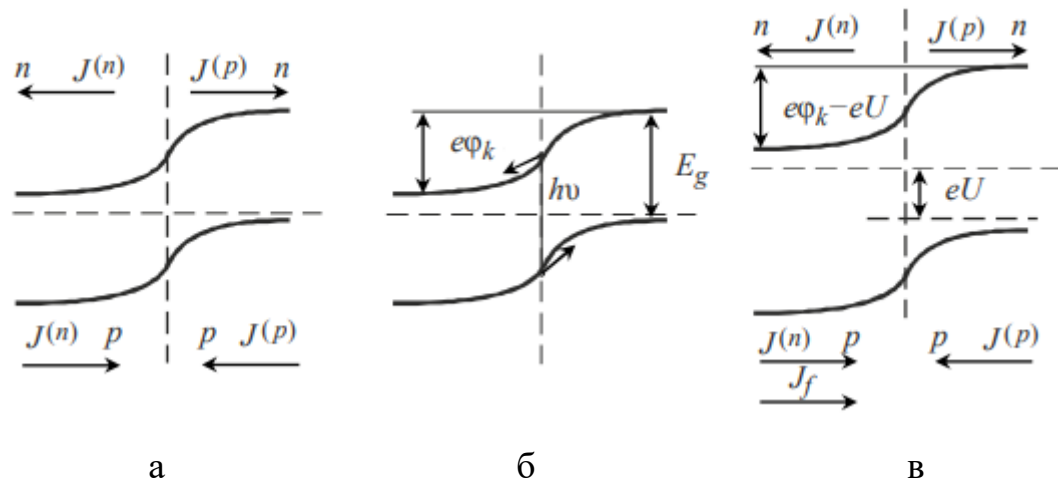


Рисунок 1.5 – Енергетична схема  $p$ - $n$  переходу і струми носіїв заряду при термодинамічній рівновазі (а) і висвітленні (б), (в). Із роботи [5]

Припустимо тепер, що на  $p$ - $n$  перехід падають фотони з енергією, більшої, ніж ширина забороненої зони. В результаті поглинання фотона виникає електронно-діркова пара. Під дією внутрішнього поля в  $p$ - $n$  переході створені світлом носії заряду рухаються в протилежних напрямках: дірки - в  $p$ -область, а електрони - в  $n$ -область.

Ці перейшли через  $p$ - $n$  перехід носії заряду створять додатковий струм. Так як перейшли в  $p$ -область надлишкові дірки зменшують негативний об'ємний

заряд, то енергетичні рівні в  $p$ -області знижуються, в результаті чого відбувається зниження потенційного бар'єру.

Отже, поділ фото генерованих носіїв електричним полем в приконтактній області  $p$ - $n$  переходу приводить до виникнення різниці потенціалів, яка додається до  $p$ - $n$  переходу в прямому напрямку, званої фото ЕДС. Це еквівалентно додатком напруги в прямому напрямку до неосвітленого  $p$ - $n$  переходу [8].

Електрони з  $n$ -області і дірки з  $p$ -області, долаючи знижений потенційний бар'єр, будуть інжектвані в іншу область, де вони стануть неосновними носіями заряду і рекомбінують. При цьому струми, зумовлені інжектвані носіями заряду, направлені з  $p$  в  $n$ -область. Стаціонарний стан встановиться тоді, коли число створюваних світлом електронно-діркових пар зрівняється з числом носіїв заряду, що йдуть через знижений потенційний бар'єр  $p$ - $n$  переходу.

Отже із цього всього можна зробити висновок що освітлений  $p$ - $n$  перехід діє як фотоелемент.

Процес перетворення сонячної енергії в електричну можна умовно розбити на чотири стадії: 1) поглинання світла; 2) генерація електронно-діркових пар; 3) поділ носіїв заряду  $p$ - $n$ -переходом; 4) збір носіїв заряду на електродах [9].

Ці чотири стадії перетворення сонячної енергії можна виділити в роботі практично всіх існуючих сонячних елементів. Непродуктивна робота будь-якої з цих стадій напряму призводить до зниження ефективності перетворення енергії сонячного елемента в цілому. Ідеальна схема сонячного елемента на основі  $p$ - $n$ -переходу схематично представлена на рисунку 1.6.

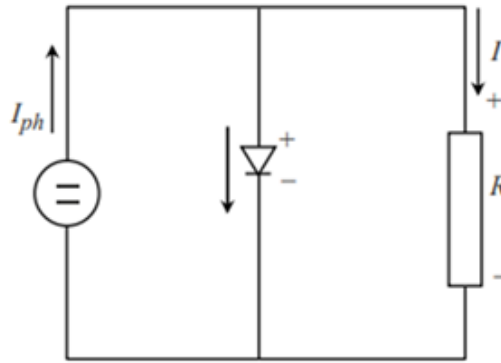


Рисунок 1.6 – Схема ідеального сонячного елемента на основі  $p$ - $n$ -переходу. Адаптовано із роботи [8]

$P$ - $n$  перехід зазвичай шунтується навантаженням (опір  $R$ ), в яке відбирається струм  $I$ . Паралельно  $p$ - $n$  переходу розташований генератор струму з силою струму  $I_{ph}$ , що описує збудження нерівноважних носіїв сонячним випромінюванням.

До речі графік вольт-амперної характеристики (ВАХ) освітленого  $p$ - $n$  переходу може бути отриманий шляхом переміщення всієї темної ВАХ уздовж осі струмів, що схематично зображено на рисунку 1.7.

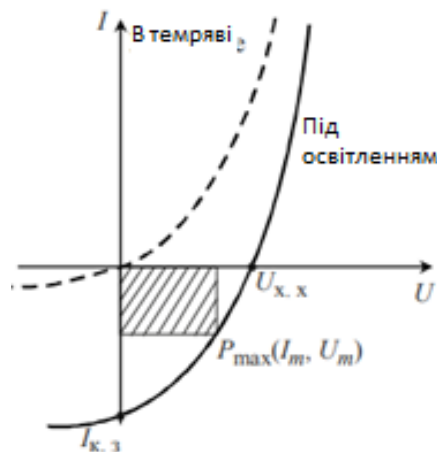


Рисунок 1.7 – Вольт-амперна характеристика фотоелемента на основі  $p$ - $n$  переходу. Із роботи [8]

### 1.3. Етапи розвитку сонячних перетворювачів

Розвиток сонячної енергетики йде по шляху збільшення коефіцієнта корисної дії (ККД) СЕ, паралельно на своєму шляху вирішуючи такі завдання, як зниження їх вартості, збільшення терміну служби і стабільності роботи при різних зовнішніх умовах (наприклад вологості, хмарності, перепадам температур). Історично першими фотоелектричними СЕ (надалі просто СЕ) є СЕ з ефективністю, багато більшою ніж 1% (а саме, якщо бути точним то 6%), стали елементи на основі кристалічного кремнію (с-Si) [16]. Ці елементи (нарівні з СЕ на основі германію) прийнято вважати елементами першого покоління, які на даний момент складають 90% всього ринку виробництва комерційних СЕ і мають в середньому ККД приблизно 20% [5]. Такі елементи мають ряд недоліків, а саме: високу вартість виробництва, токсичність процесу виготовлення, велику кількість токсичних відходів та інше. [3-5].

Спроби позбутися всіх цих недоліків привели до створення більш досконалих альтернативних СЕ, в тому числі тонкоплівкових [15, 17], які ми сьогодні називаємо елементами другого покоління. Такі СЕ виготовляються з аморфного (a-Si), мікрокристалічного ( $\mu$ c-Si) або полікристалічного (multi-cSi) кремнію, багатокомпонентних напівпровідників групи  $A_3B_5$  (GaP, InP, GaAs) і  $A_2B_6$  (CdTe), а також багатокомпонентних напівпровідників типу CIS (CuInS<sub>2</sub>) [18], CIGS (Cu, (In, Ga) (Se, S)<sub>2</sub>) [19] і CTZS (Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>) [20]. СЕ другого покоління усунули ряд недоліків, властивих СЕ першого покоління. Для їх виготовлення потрібно менше сировини, їх виробництво простіше, ніж у випадку СЕ на основі кристалічного кремнію, і споживається менше енергії. Багато сонячних батарей на основі таких СЕ представляють із себе гнучкі або пластичні тонкі плівки і можуть розміщуватися на неплоских поверхнях. Ці переваги привели до бурхливого розвитку СЕ другого покоління як на основі кремнію, так і на основі багатокомпонентних напівпровідників. Середня ринкова ціна 1 кВт

електрики, яка перетворена за допомогою батарей СЕ другого покоління, становить 0,6-0,9 дол. США [10].

Це вже більш менш розумна ціна, що представляє інтерес для всесвітнього ринку. Однак перехід до СЕ другого покоління виявився не зовсім вдалим. Комерційні СЕ другого покоління із середнім ККД в 15 % починаючи з 1980-х років зайняли всього 10% ринку, і серйозного зростання в даний час не відбувається. Причин цієї відносної невдачі багато: тут і висока токсичність виробництва багатокomпонентних напівпровідників і ряду вихідних матеріалів, і залежність роботи від умов навколишнього середовища (необхідність очищення наприклад від снігу і забруднень, зниження вихідної потужності при освітленні розсіяним світлом), і нестабільність СЕ на основі аморфного кремнію, і, нарешті, відсутність ясності в питанні про те, на які саме матеріали треба орієнтуватися великим інвесторам. Для високоефективних і досить дорогих СЕ на основі багатокomпонентних напівпровідників цей вибір неочевидний через залежності ціни та обсягів виробництва від рівня видобутку сировини. Рівень видобутку вихідних матеріалів в світі непередбачуваний - виробництво СЕ другого покоління поки не є достатньо широкомасштабним, щоб стимулювати саму цю здобич. В результаті СЕ другого покоління поки не зробили перевороту в сонячній енергетиці. Однак, як буде показано далі, індустріальні перспективи у СЕ другого покоління є [11]. Наступним етапом удосконалення сонячної фотовольтаїки стало створення органічних СЕ елементів третього покоління. При створенні таких елементів намагаються вирішити вже відомі проблеми: а саме знизити токсичність виробництва і відходів, зменшити собівартість, матеріальні та енергетичні витрати, збільшити швидкість виготовлення і спростити цей процес, а також досягти максимальної стабільності роботи сонячної батареї в різних погодних умовах. СЕ третього покоління - це досить широкий клас елементів на основі провідних полімерів, в тому числі органічних, СЕ на основі пігментів (органічних барвників) і орґано-неорґанічних напівпровідників, а також квантових точок, СЕ на гарячих електронах і, нарешті,



СЕ з поділом сонячного спектра. До останніх відносяться так звані каскадні, або багатоперехідних СЕ, в яких фотоелектричний матеріал утворений за допомогою багат шарової структури із загальною товщиною 1-5 мкм, що містить кілька (на практиці від 2 до 4) напівпровідникових переходів. Така структура є не що інше, як послідовне з'єднання оптично тонких СЕ, кожен з яких оптимізований для свого порівняно вузького спектрального під діапазону сонячного випромінювання. Саме для таких СЕ отримані рекордні значення ККД 45-46% [21]. Ці елементи створюються з найбільш високоякісних матеріалів. Вартість їх виготовлення дуже висока, тому вони застосовуються в основному для електроживлення космічних апаратів і не можуть конкурувати з іншими СЕ при використанні в цивільних, і тим більше в побутових, цілях. СЕ з так званим паралельним поділом сонячного спектра складаються з декількох вузько смугових СЕ, що не інтегрованих в загальну багат шарову структуру, а рознесених в площині, але з загальними для всіх комірок через контакт з якого знімається струм. Такі СЕ коштують істотно дешевше, ніж шаруваті багато перехідні СЕ, однак наближаються до них по ефективності (рекордне значення ККД для них становить близько 43% [22]). Проте для необхідної якості поділу сонячного світла на спектральні під діапазони такі СЕ вимагають застосування спеціальної оптики - фазових голограм. Дешеві оптичні прилади з дисперсією - призми або звичайні періодичні фазові дифракційні ґрати - володіють недостатньо високою дисперсією і істотними втратами на відображення і розсіювання. Тому без фазових голограм, особливо дорогих через необхідної великої площі, обійтися поки не вдається. В результаті вартість такої сонячної батареї разом з оптикою оцінюється ненабагато нижче, ніж батареї багато перехідних СЕ без оптики [23].

Що стосується СЕ на основі квантових точок, полімери які проводять струм, барвників, органічних-неорганічних напівпровідників і СЕ на гарячих електронах, то такі елементи третього покоління поки не можуть потіснити на ринку своїх попередників через недостатню ефективність і термін служби і/або

недостатню стабільність роботи в реальних умовах навколишнього середовища. Однак розвиток СЕ третього покоління триває з неослабною інтенсивністю, знаходяться нові технічні рішення, з'являються нові матеріали, поки ще не освоєні промисловістю, але надзвичайно перспективні. Таким чином, потенціал СЕ третього покоління далеко не вичерпаний [12]. Всі СЕ, за винятком хіба що обговорено СЕ з поділом спектра, мають фундаментальне обмеження для ККД, яке для земних умов становить величину порядку 30% електричному матеріалі, і ця надлишкова енергія перетворюється в кінетичну енергію носіїв. Так як матеріал володіє кінцевою провідністю, ця енергія переходить в тепло. Подолання бар'єру в 30 % для ККД СЕ можливе, як зрозуміло з вищесказаного, за рахунок розбиття сонячного спектра на під діапазони (послідовного або паралельного). Іншим шляхом подолання цієї межі є використання нелінійних процесів, які могли б запобігти дисипації кінетичної енергії носіїв заряду, індукованих високочастотними фотонами. Найбільш перспективною з відомих ідей в цій галузі я вважаю пропозицію використовувати діелектрики з сильною кореляцією, тобто середовища, в яких носії заряду є ферміонами і можуть рухатися, залишаючись пов'язаними. Серед таких діелектриків відомі так звані середовища Мотта [14]. При поглинанні таким середовищем одного фотона з частотою, істотно більшою ширини забороненої зони, генерується не одна електронно-діркова пара, а дві або більше, тому що перша пара рухаючи заряди індукує іншу. При цьому перша пара рухомих зарядів позбавляється від зайвої кінетичної енергії (достатньої для збудження фононів), і дисперсія виявляється набагато нижче, ніж в напівпровіднику. Накладення мікрометрового шару середовища Мотта (наприклад, діоксиду ванадію) в якості поглинача фотонів на кристалічний кремній дозволить, відповідно до теорії, розробленої в такому одноперехідному СЕ перевищити межу Шоклі-Квайса-Сірка приблизно вдвічі. У літературі можна знайти і інші ідеї, як це зробити. Таким чином, у розвитку сонячної фотовольтаїки можна очікувати нового витка - появи СЕ 4-го покоління без поділу спектра, але з більшою ефективністю [14].

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO/CZTS

### 2.1. Загальна характеристика структури CZTS

Сполука CZTS вперше була створена у 1966 році. Пізніше в 1988 році було продемонстрований фотоелектричний ефект з використанням цього напівпровідника. А ще пізніше в 1997 році вперше був зареєстрований сонячний елемент на основі CZTS з продуктивністю до 2,3% що було дуже непоганим результатом на той час. Ще пізніше а саме в 2005 році дослідникам вдалося збільшити ефективність сонячних елементів до 5,7% шляхом оптимізації процесу осадження. Останнім часом, а саме починаючи з 2014 року, почали досліджувати плівки на основі CZTS які можуть «давати» струм в обидва боки від світла, в яких спочатку була ефективність 3,4% і які використовують матеріали поглинача в заміщеному CZTS (CZTIS) та прозорий провідний зворотний контакт, і пізніше в 2016 році ефективність такого пристрою на основі так званої двох факторної конфігурації була збільшена до 5,8%. Саме цьому з 1988 року сонячні елементи на основі структури CZTS як заміна CIGS. Перевагою є відсутність дуже рідкого і дорогого елемента – Індію. На даний час в масовому виробництві структури CZTS розробляються лише кількома компаніями.

До речі в серпні 2012 році компанія IBM оголосила про розробку сонячних елементів побудованих на основі структур CZTS, які по словам самої компанії матимуть ефективність перетворення сонячної енергії в електроенергію аж 11,1%. А уже в листопаді 2013 року велика японська компанія Solar Frontier оголосила про те що вона разом з компаніями IBM та Tokyo Ohka Kogyo (або скорочено ТОК) змогла розробити сонячний елемент на основі CZTS<sub>Se</sub> із рекордною ефективністю в 12,6%.

В тому ж році дослідникам вдалося за допомогою методу під назвою спрій-піроліз вдалося створити сонячні панель CZTS, яка мала ефективність 1,85%, що дуже непогано як для нового методу на ті роки.

У електроніці сполука  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) використовується як альтернативне рішення для виготовлення традиційних тонкоплівкових сполук, які складаються з дорогих або токсичних елементах.

Мідний сульфід цинку (або як його ще називають CZTS) представляє із себе четвертинне напівпровідникове з'єднання, яке починаючи з кінця 2000-х років викликає все більшого і більшого інтересу для застосування їх в сонячних елементів. Цей інтерес викликаний незвичайними властивостями цієї структури. CZTS пропонує сприятливі оптичні та електронні властивості дуже схожі на властивості структури CIGS (селенід меді-індію-галію), що в свою чергу дає можливість використовувати його в якості тонкоплівкового шару поглинача сонячних елементів. Але якщо порівнювати CZTS з тими самими CIGS (або будь якими іншими тонкими плівками, такими як CdTe), перші в своєму складі має лише нетоксичні елементи, що дуже гарно для їх виробництва та навколишнього середовища. Також вони мають ряд переваг, наприклад такі як більшу концентрацію носіїв та більший коефіцієнт поглинання. А до недоліків можна віднести тривалість носія і відповідно дифузії (Тому що вона значно нижча), і низька якість носіїв заряду. Низька якість носіїв заряду може бути пов'язана з порівняно високою щільністю активних дефектів або рекомбінацією на межі зерен.

При більш детальних дослідженнях було встановлено що на основі CZTS можуть виготовлятися різноманітними методами (тобто вакуумним та не вакуумним методом) точно так як і плівки на основі CIGS. Взагалі методи їх виготовлення дуже схожі з методом CIGS, хоча деякі умови все же можуть відрізнятися [10].

## 2.2. Одержання тонких плівок CZTS методом спреї-піролізу

Останнім часом для одержання плівок все частіше і частіше використовуються безвакуумні методи. Один із таких методів є метод спреї-піролізу.

Піроліз аерозолів або як його ще називають спреї-піроліз - це метод отримання високодисперсних порошків та плівок шляхом розпаду розчину аерозолу при певній, як правило високій, температурі, що містить в собі позитивно заряджені іони синтезованого матеріалу [12]. Взагалі вперше метод спреї-піролізу використали Чемберлен і Скарман [14] в 1966 році. За допомогою цього методу вони вирощували плівки CdS щоб потім використати їх в СЕ. З того часу цей метод був більш детально досліджений для нанесення різних матеріалів, а саме таких як  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  [15] та ін.

Цей метод вважається одним з найбільш перспективних методів, як для масштабного виробництва так і для лабораторного. Це викликано тим що в майбутньому за допомогою цього методу можна буде грубо кажучи одержувати тонкі плівки в домашніх умовах. Цей метод дозволяє отримувати чисті плівки з різним складом та різною товщиною при порівняно низьких температурах навколишнього середовища. Також він дуже простий в реалізації та не потребує дорогого обладнання, що суттєво знижує собівартість плівок.

Наночастинки для цього методу спочатку створюються за допомогою ультразвукової установки, яка грубо кажучи розбиває потрібний нам матеріал на дуже маленькі частинки, які потім фільтруються через спеціальні фільтри, що пропускають через себе не потрібні нам частинки, залишаючи на своїй поверхні потрібні, після чого вони змішуються з будь якою рідиною (наприклад спиртом або дистильованої води).

Синтезовані за допомогою ультразвукового розпилення наночастинки, органічні та неорганічні солі можуть бути використані в якості вихідних продуктів для отримання металевих, оксидних і композиційних нанопорошків.

Суспензія наночастинок розпоршується ультразвуком на краплі малого розміру, туман йде в піч, де відбувається термічний розклад матеріалу.

Взагалі метод спрей-піролізу має наступні переваги:

- на сам перед він економічно незатратний, і може бути легко реалізованим;

- можна покривати плівками підкладки різної геометричної форми;

- отримані плівки відносно однорідні і мають відносно високу якість;

- не потребують високих температур ( $500^{\circ}\text{C}$ ) при нанесенні тонких шарів;

- метод легко може бути адаптований для масштабного виробництва.

У ході роботи були одержані плівки ZnO, CZTS методом спрей-піролізу.

Вони були нанесені на молібденову підкладку за допомогою установки, схематично зображеної на рисунку 2.1.

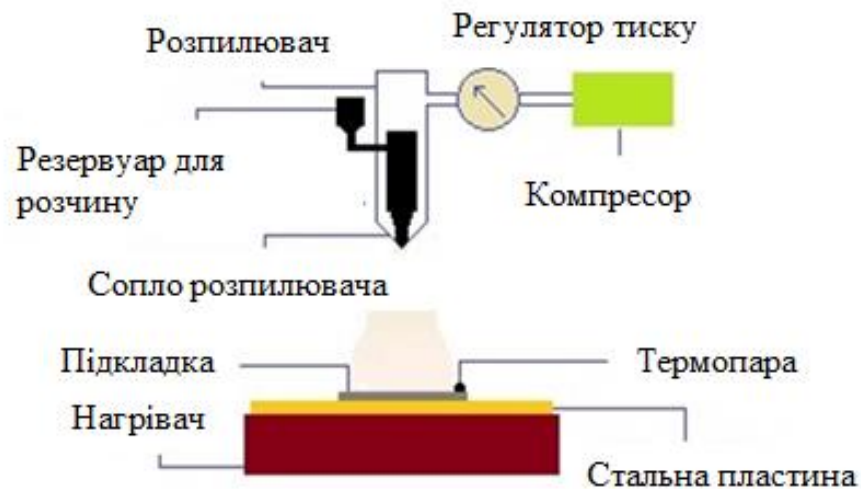


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення установка для створення тонких плівок методом спрей-піролізу. Із роботи [5]

Установка, яка зображена на рисунку 2.1, в своєму складі має наступні елементи: нагрівач, який слугує для нагрівання металевої пластини на яку в нашому випадку закріплена молібденова підкладка, діапазон нагрівання від  $100^{\circ}\text{C}$  до  $500^{\circ}\text{C}$ ; термопара для вимірювання температури пластини; розпилювач що складається з резервуара для розчину та сопла для розприскування розчину.

До розпилювача під'єднаний компресор, який слугує для створення повітряного потоку для розпилення рідини.

Взагалі весь технічний процес отримання плівок CZTS складався з наступних етапів:

- очищення молібденової підкладки ізопропиловим спиртом;
- закріплення підкладки на нагрівачи;
- нагрівання підкладки до температури 150 °С;
- нанесення розчину з певною сполукою розпиленням на підкладку, шляхом заданої кількості повторів і пауз між циклами нанесення;
- заміна розчину на інший розчин та повторення процесу із заданою кількістю повторів.

У процесі розпилення розчину, суспензія з частинками потрібного нам матеріалу розпилювалася над нагрітою пластиною. Розчин при наближенні до нагрітої поверхні випаровувався, а наночастинки конденсувалися на підкладку, в результаті чого утворювалась плівка CZTS або ZnO.

Плівки CZTS, ZnO наносилися з використанням певної кількості циклів розпилювань розчину, з паузою між ними приблизно в 10 секунд.

За допомогою ультразвукового або іншого розпилення розчинів можуть бути отримані багатошарові покриття, які представляють особливий інтерес для отримання функціональних шарів різноманітних напівпровідникових приладів, включаючи сонячні елементи. Змінюючи склад розчину можна легко і точно модифікувати склад і функціональні можливості тонкого плівкового шару.

### РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Плівки сульфід міді, цинку та олова (CZTS) та оксиду цинку (ZnO) були нанесені на скло з підшаром молібдену методом спреї-піролізу з використанням лабораторної установки, яка була схематично зображена в другому розділі. Спочатку молібденова поверхня була очищена в розчині спирту щоб позбутися непотрібних нам забруднень та слідів жиру, після чого вона була промита в дистильованій воді. Використовували декілька суспензій для нанесення плівок, а саме на основі наночастинок Ag, ZnO, CdS. Суспензії, які використовували для нанесення були синтезовані в лабораторії раніше.

Спочатку виконується синтез нанокристалів з заданими фізико-хімічними характеристиками та прецизійним розміром  $d = (12-20)$  нм (в залежності від потреби) поліольно-колоїдним методом при відносно низьких температурах росту. Для цього суміш 8,8 г цинку ацетату дигідрату, 40 мл етиленгліколю, 1,76 г полівінілпіролідону нагрівається до 160 °C (швидкість нагріву – 16 °C/хв) та витримуються протягом 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв. для контрольованого росту наночастинок (їх розмір визначається часом синтезу).

Ці наночастинок були синтезовані в установці зображеній на рисунку 3.1. Процес проводився в 50 мл трьох носовій колбі (рисунок 3.1, б), підключеній до лінії Шленка через холодильник Лібіха який слугує для охолодження розчину який через нього проходить. Утворений розчин був нагрітий в атмосфері аргону і витриманий 45 хвилин. Витримувати потрібно для того щоб напевно позбутися різних летучих домішок, які в майбутньому можуть відбитися на кінцевому результаті і на властивостях плівки. Така процедура була проведена для отримання всіх потрібних розчинів (рисунок 3.2).

Для одержання плівок створюються суспензії шляхом диспергування нанокристалів із заданими розмірами у 6 мл суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон (ПВП) (5 г нанокристалів + 4 г етиленгліколю + 6 г ізопропилового спирту + 2 г суміші (40% за масою ПВП у воді)).



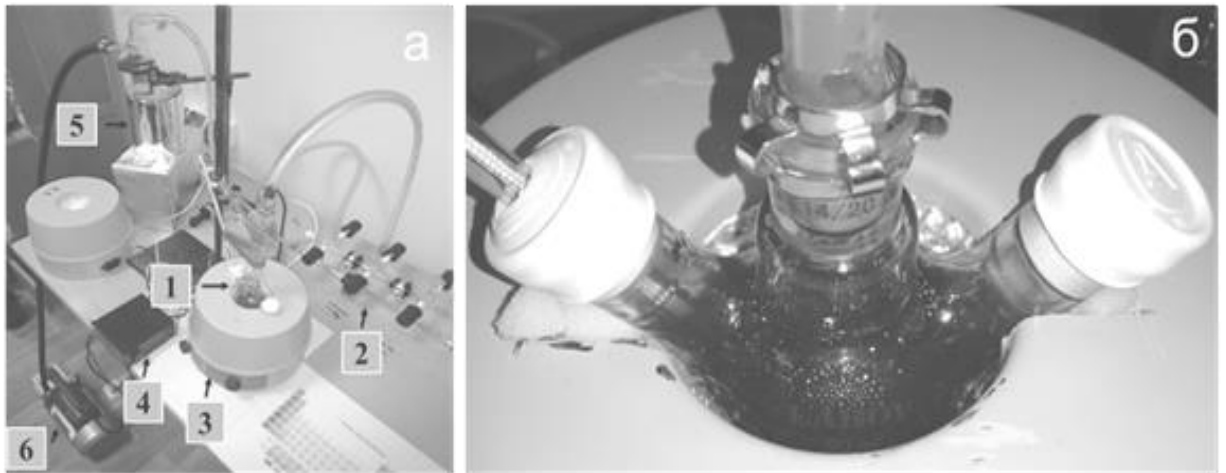


Рисунок 3.1 – Лабораторна установка для проведення колоїдного синтезу наночастинок (а), яка складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), колбонагрівача з магнітним перемішувачем (3), температурним мікроконтролерним блоком (4), вакуумної пастки в посудині Дьюара (5), форвакуумного насоса (6) та система із свіжосинтезованими НЧ CZTSe (б). Із роботи [26]



Рисунок 3.2 – Синтезовані суспензії на основі сполук Ag (а), ZnO (б), CZTS (в) для нанесення плівок методом спреї-піролізу

Плівки ZnO, CZTS наносяться спреї-методом на скляну підкладку з підшаром молібдену для узгодження коефіцієнтів лінійного розширення контактуючих матеріалів. Для цього підкладка яка була попередньо очищена нагрівалася до визначеної температури. При нанесенні напівпровідникових шарів відстань між соплом розпилювача та підкладкою становила 15 см; виконувалось 20 циклів нанесення; час циклу розпилення складав 3 с; пауза між циклами - 5 с. Товщина плівок визначається кількістю циклів нанесення і може контролюватися з високою точністю.

Роль нагрівача відігравав прилад діапазон нагрівання якого міг змінюватися від 100 °C до 500 °C. Після чого температура столика була виставлена на 350 °C, і коли підкладка нагрілася до потрібної нам температури, починався процес нанесення плівок. Спочатку був нанесений розчин Ag з заданою кількістю повторів та паузами між повторами. Після закінчення нанесення розчин був вилитий в основну ємність, резервуар установки промитий і налитий розчин з ZnO. Після чого таким же самим методом були нанесені розчині ZnO та CZTS. Після закінчення нанесення одношарових плівок та багатошарових структур проводився їх відпал. Використовувалося два часи відпалу (10 хв, 60 хв) та три температури: 250 °C (мінімальна температура при якій вилітає органіка), 450 °C (температура рекристалізації в оксиді цинку, CZTS), 550 °C (взято з літературних джерел).

Оптичні та електронно-мікроскопічні знімки наночастинок CZTS, поверхні одержаних одношарових та багатошарових зразків наведені на рисунках 3.3 та 3.4.

Щоб пересвідчитися в тому що були отримані саме плівки CZTS і ZnO, проводився рентгенівський аналіз їх складу на дифрактометрі ДРОН-4 у Cu-K $\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 0,15406$  нм) при 40 кВ та 20 мА у діапазоні  $2\theta = 10-80^\circ$ .

Відповідні дифрактограми наведені на рисунках 3.5 та 3.6.

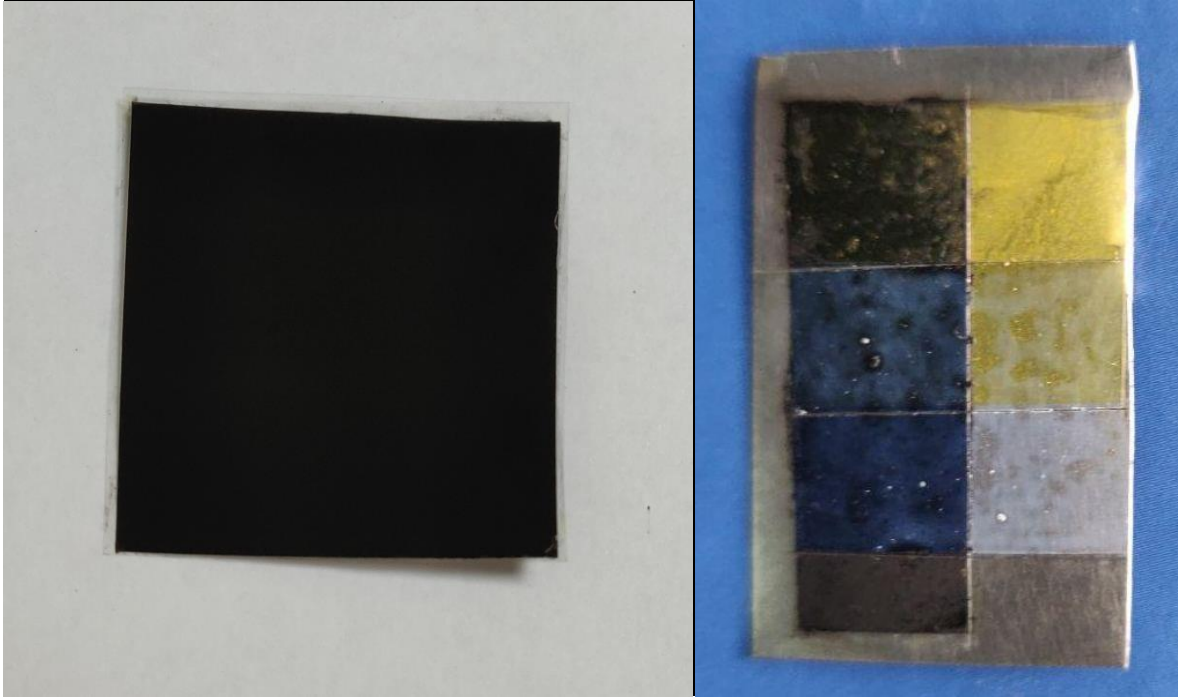


Рисунок 3.3 – Оптичний знімок плівки CZTS та багатошарової структури на склі з підшаром молібдену

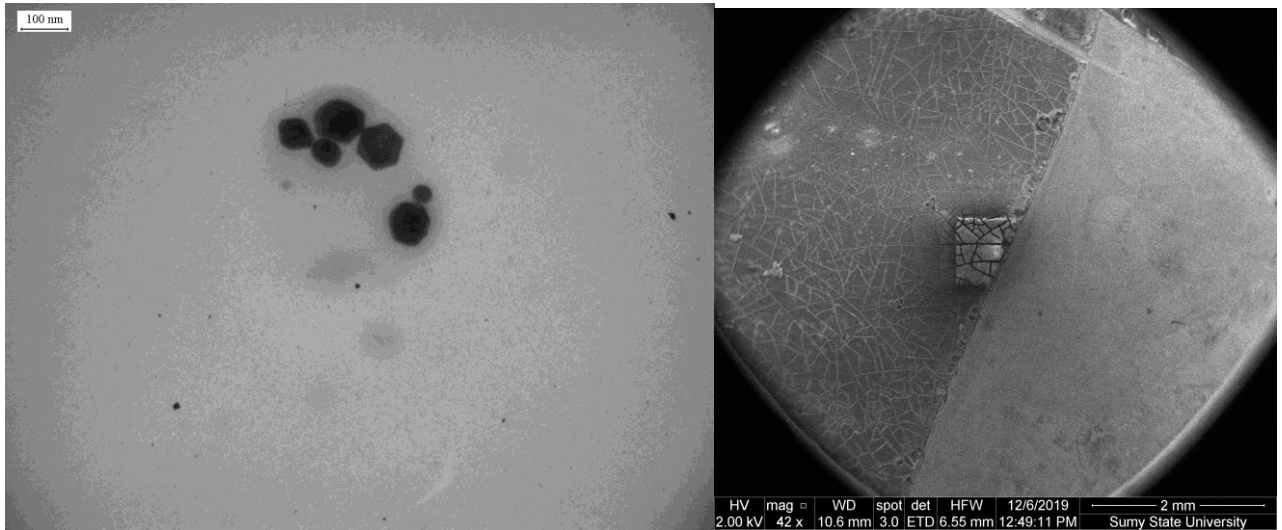


Рисунок 3.4 – Електронно-мікроскопічний знімок наночастинок CZTS та поверхні плівки стику плівок CZTS та ZnO

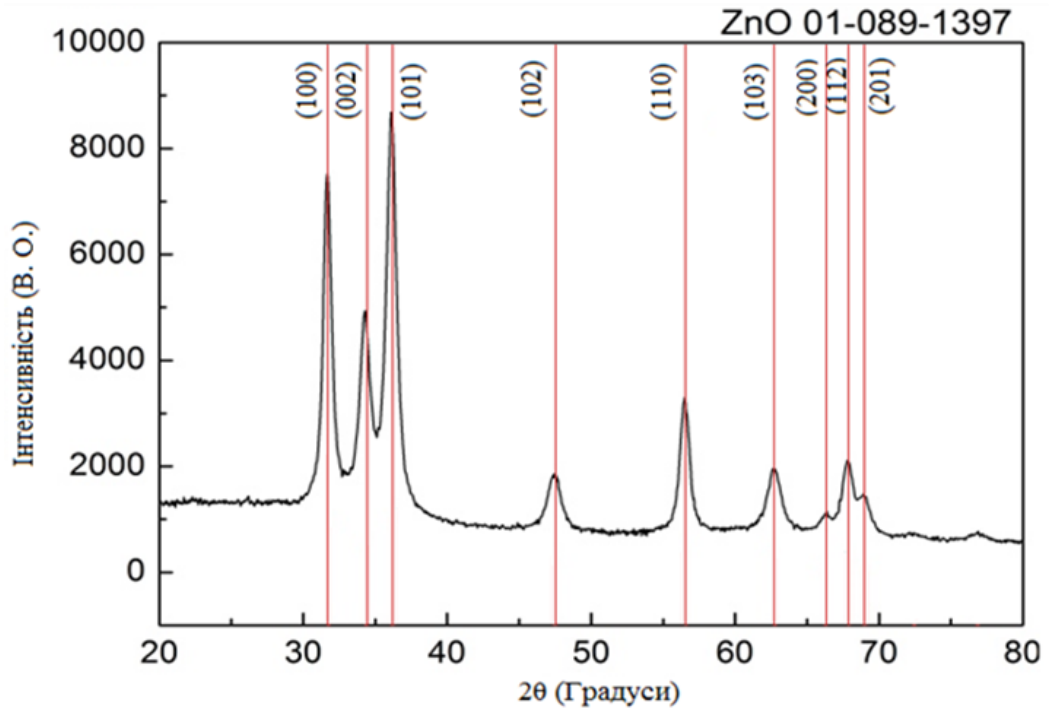


Рисунок 3.5 – Діфрактограма від плівки ZnO

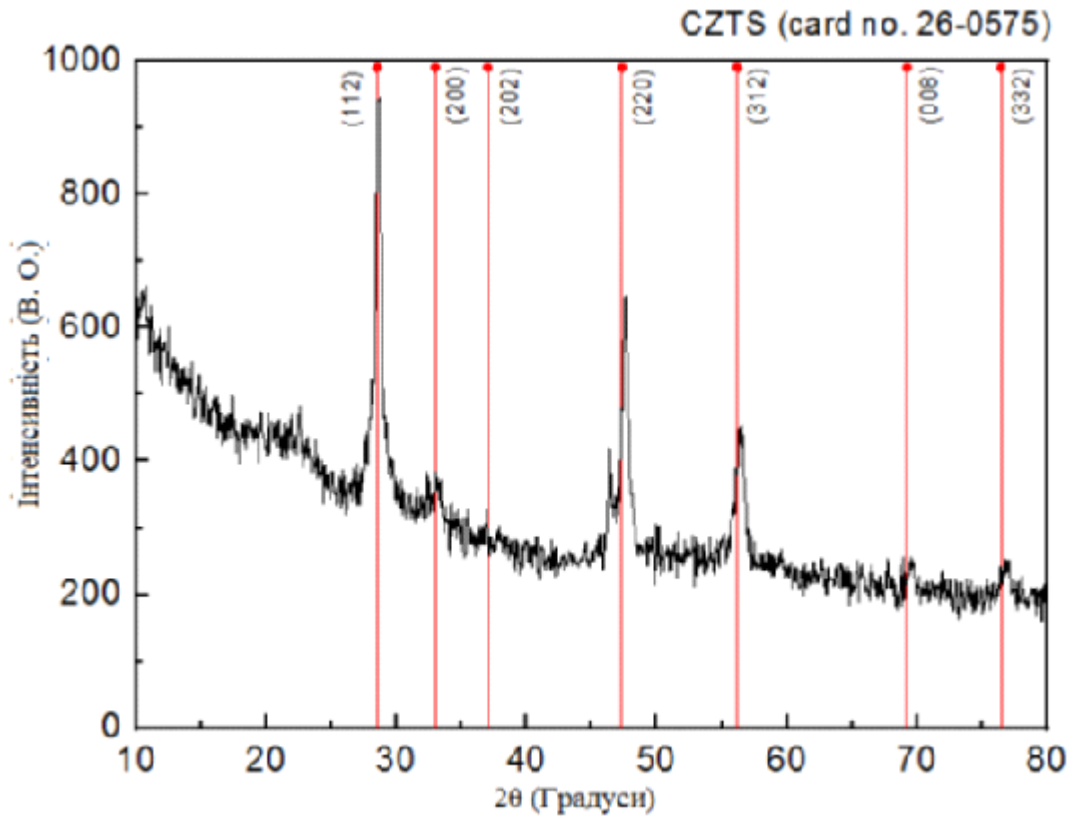


Рисунок 3.6 – Діфрактограма від плівки CZTS

Вертикальні червоні лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної фази (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних джерел [27]. На дифрактограмах від плівок ZnO (рис. 3.5) реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що синтезовані наночастинки та утворені плівки мають однофазну кристалічну структуру оксиду цинку гексагональної модифікації. Вторинних фаз в отриманому матеріалі з точністю метода виявлено не було.

На дифрактограмах від плівок CZTS (рис. 3.6) фіксувалися відбиття на кутах  $24.60^\circ$ ,  $28.52^\circ$ ,  $32.90^\circ$ ,  $47.50^\circ$ ,  $56.30^\circ$ ,  $69.25^\circ$ ,  $76.80^\circ$  від кристалографічних площин (112), (200), (202), (220), (312), (008), (332) кістеритної фази сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Таким чином, проведені дослідження підтвердили, що методом спреї-піролізу дійсно були одержані однофазні плівки ZnO та CZTS.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено огляд літератури та показано, що розвиток сонячної енергетики відбувався у три етапи: використання масивних сонячних фотоелектричних перетворювачів на основі кремнію, одержаного за традиційними технологіями електроніки; використання плівкових сонячних елементів на основі гетеропереходів, що містять поглинальні шари сполук  $A_2B_6$  та  $A_3B_5$  (CdTe, GaAs, InP...); створення сонячних елементів на основі плівок сполук (CZTS), що не містять екологічно небезпечних та дорогих елементів дешевими та енергетично ощадними методами.

2. Розглянуті фізичні явища в сонячних елементах, що відбуваються при їх освітлені. Показано, що основним фактором який впливає на використання напівпровідникового матеріалу в геліоенергетиці є його ширина забороненої зони. Встановлено що плівки сполук ZnO, CZTS знайшли широке застосування у приладах мікро-, оптоелектроніки, сенсорики та геліоенергетики, зокрема шари оксиду використовуються як віконні, а CZTS як поглинальні шари фотоперетворювачів.

3. З'ясовано, що всі методи нанесення плівок сполук ZnO, CZTS можна поділити на фізичні і хімічні. Серед хімічних методів одержання плівок вищезгаданих сполук особливу увагу привертає метод спреї-піролізу, який є досить простим, ефективним, відносно дешевим, безвакуумним способом нанесення тонких шарів великої площі із контрольованими властивостями, що легко масштабується. Встановлено, що найбільший вплив на структурні, оптичні властивості та елементний склад таких плівок чинять температура підкладки ( $T_s$ ) та об'єм розпиленого розчину ( $V_s$ ).

4. З використанням метода спреї-піролізу одержані прототипи тонкоплівкових сонячних елементів на основі багат шарових структур Mo-CZTS-CdS-ZnO. Проведений рентгенофазний аналіз свідчить, що нанесені плівки дійсно є шарами сполук ZnO та CZTS і є однофазними.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hirshman W. P.. Surprise, surprise (cell production 2009: survey) // International Journal of Photoenergy. – Phys. Rev B. – 2015. – P. 176-199.
2. Kimbis T.P. Solar energy technology program // US Department of Energy. – 2011. – P. 45-48
3. Розвиток сонячної енергетики на основі тонкоплівкових елементів. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032118304441>. Дата доступу 15.11.2019 17:00.
4. Поновлювані джерела енергії, дата доступу. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.minenergo.gov.ru>. Дата доступу 20.11.2019 19:00.
5. Розвиток кремнієвої мікроелектронної технології. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://ukrefs.com.ua/page,2,156631-Razvitie-kremnievoiy-mikroelektronnoiy-tehnologii.html>. Дата доступу 16.11.2019 p 17:00.
6. Ganchev, L. Каурмеес, J., Пийна J., Т. Varema O. Formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films by selenization of electrodeposited stacked binary alloy layers, Energy Procedia 2 // V-th International Conference «Modern Problems of Condensed Matter». – New York : Springer Science and Bussiness Media , 2010. – P. 176–199.
7. Zhou Z., Wang Y., Xu D. et al. Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> screen printed layers for solar cells, Sol. Energy Mater // V-th International Conference. – 2016. – P.2042-2045
8. Sulfur-containing Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> monograin powders for solar cells. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024810004332>. Дата доступу 16.11.2019 p 14:00.
9. Mitzi D.Z., Solution processing of chalcogenide semiconductors via dimensional reduction, // Adv. Mater. 21. – 2015. – P. 25-48

10. Pysch D. , Mette A., Glunz S.W. A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells, *Sol. Energy Mater. // Sol. Cells* 91. – 2017. – P. 1698–1706.
11. Nadenau V., Rau U., Jasenek A., Schock H. W. Electronic properties of CuGaSe<sub>2</sub> based heterojunction solar cells. // *Transport analysis – 2017. – Part I*, P. 180-200
12. Panayotatos P., Card H.C. Use of VOC/JSC measurements for determination of barrier height under illumination and for fill-factor calculations in Schottkybarrier solar cells // *IEE Proc. I. - Solid-State Electron Devices.* – 2010. – P. 308–311.
13. Моделювання основних характеристик сонячних елементів на основі гетеропереходів n-ZnS/p-CdTe і n-CdS/p-CdTe. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/33899>. Дата доступу 12.11.2019 р 12:35.
14. Тонкі плівки. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4516.html>. Дата доступу: 13.11.2019 р 16:00.
15. Моделювання основних характеристик сонячних елементів на основі гетеропереходів n-ZnS/p-CdTe і n-CdS/p-CdTe. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/33899>. Дата доступу: 20.11.2019 р. 16:00.
16. Кузнецов Ф.А., Резниченко М.Ф. Кремний для солнечной энергетики // *Материалы электронной техники.* – 2008. – №4. – С.4-9.
17. Roushdy N. Influence of cadmium content on the microstructure characteristics of dip coated nanocrystalline and their heterojunction applications // *Superlattices Microstruct.* – 2013. – P. 97–109.
18. Benefits of Renewable Energy Use. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://www.ucsusa.org/resources/benefits-renewable-energy-use>. Дата доступу: 20.11.2019 р. 16:00.



19. Wang K., Gunawan O., Todorov T., Shin B., S. J. Chey, N.A. Solar Energy CZTS // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 242-245. – P. 14-48.
20. Budaguan B. G., Sherchenkov A. A., Berdnikov A. E. The properties of a-SiC:H and a-SiGe:H films deposited by 55 kHz PECVD // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* - 2009.- V. 557.- P. 43–48.
21. Nakayama Y., Akita S., Wakita T., Kawamura T. Synthesis of highly photosensitive a-SiC:H films at high deposition rate by plasma decomposition of SiH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> // *MRS Symp Proc.* – 2018. - V. 118. - P. 73–78.
22. Budaguan B.G., Sherchenkov A. A., Chernomordic V.D. a-Si: H/c-Si heterostructures prepared by 55 khz glow discharge highrate deposition technique // *J. of Non-Cryst. Solids.*- 2008. - V. 227–230. - P. 1123–1126.
23. Tsuda S., Sakai S., Nakano S. Recent progress in a-Si solar cells // *Appl. Surf. Sci.* - 2017. - V. 113-114. - P. 734–740.
24. Gudovskikh A. S., Kleider J. P., Afanasjev V. P. Investigation of nc-Si inclusions in multilayer a-Si:H films obtained using the layer by layer technique // *Journal of Non-Crystalline Solids.* - 2004. V. 338–340. - P. 135–138.
25. Shah A., Torres P., Tscharnner R. Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells // *Science.* - 2010. - V. 285. - P. 692–698.
26. Davis E. A., Mott N. F., Conducting in non-crystalline systems, V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors // *Phil. Mag.* - 2009. - V. 22. - P. 903–922.
27. Thiemann K.H. Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds SiC—2H and ZnO // *Solid State Communications* – 2010. – P. 1-2.