

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



Шамардін Артем Володимирович

УДК: 539.23/.26/.232:537.311.322:544.032.65:621.383.51

Оптимізація властивостей плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, отриманих спреї-піролізом, для сонячних елементів третього покоління

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми - 2020

Дисертацією є рукопис.

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

Наукові керівники – кандидат фізико-математичних наук, с.н.с.,
Курбатов Денис Ігорович,
начальник НДЧ, провідний науковий співробітник
кафедри електроніки і комп'ютерної техніки
Сумського державного університету.

доктор-габілітат з фізичних наук, професор
Артурс Медвідс,
завідуючий кафедрою напівпровідників Інституту
технічної фізики Ризького технічного університету
(Латвійська Республіка).

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, с.н.с.,
Чегель Володимир Іванович,
старший науковий співробітник Інституту фізики
напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України;

доктор технічних наук, старший дослідник
Зайцев Роман Валентинович,
завідувач кафедри фізичного матеріалознавства для
електроніки та геліоенергетики Національного
технічного університету «Харківський політехнічний
інститут».

Захист відбудеться «18» грудня 2020 р. о 13-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус Ц, ауд. 219.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/111-55-051-02.html>

Автореферат розісланий «18» листопада 2020 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Чотирикомпонентна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) з кестеритною структурою в останнє десятиліття знаходиться у фокусі дослідницької діяльності завдяки можливості використання як поглинального шару у плівкових сонячних елементах (CE) третього покоління. Цьому сприяють оптимальні оптичні та електричні характеристики сполуки, серед яких пряма заборонена зона (33) ($E_g \approx 1,5$ eV), великий коефіцієнт оптичного поглинання ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) та p -тип провідності. Хоча згідно теоретичних розрахунків максимальна ефективність фотоперетворення (η) CE на основі CZTS може досягати значень у понад 30%, на цей час практична рекордна ефективність плівкових CE не перевищує 12,6 %. Низькі значення η викликані вузькою областю рівноважного стану CZTS на фазовій діаграмі, що веде до відхилення складу сполуки від стехіометричного та виникнення великої кількості структурних дефектів, які формуються під час росту плівок та виступають у ролі рекомбінаційних центрів. Це призводить до швидкої рекомбінації неосновних носіїв заряду, що виникають під час освітлення, і, як результат, до низької напруги холостого ходу (U_{oc}) приладів. У той же час у ряді досліджень було запропоновано новий підхід для підвищення ефективності CE на основі кестеритів, зокрема їх U_{oc} , шляхом часткової контрольованої заміни елемента Sn на Ge. Згідно існуючої гіпотези заміна атомів Sn на атоми Ge, які мають менший атомний радіус, призводить до посилення відштовхування s - s і s - p рівнів між атомами Ge і S, що веде до збільшення 33 матеріалу і, як наслідок, U_{oc} у приладах на їх основі збільшується. Ці припущення частково підтверджені результатами ряду теоретичних та експериментальних досліджень.

Для нанесення плівок CZTS приладового призначення перспективним є невакуумний метод спреї-піролізу, оскільки при високій керованості параметрів осадження він використовує дешеве обладнання та дозволяє отримувати плівки великої площі із заданими характеристиками. На сьогодні максимальна ККД CE на основі спреї-осаджених шарів CZTS становить 8,1%. Їх відносно низька ефективність пояснюється тим, що полікристалічні шари, отримані за допомогою цієї технології, містять високу концентрацію власних точкових дефектів та мають недосконалі структурні характеристики. Для їх заліковування та покращення кристалічної якості плівок, як альтернатива високотемпературному термічному відпалу, розглядається сканувальний лазерний відпал (СЛВ). На відміну від термічного відпалу, технологія СЛВ забезпечує швидкий відпал плівок напівпровідників з подальшою рекристалізацією та покращенням їх структурної якості. Крім того СЛВ дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу та збільшити температуру нагріву плівки, дозволяючи підкладці залишатись при набагато нижчій температурі. Це дозволяє використовувати СЛВ для обробки шарів на органічних та інших нестійких підкладках включаючи гнучкі.

Таким чином, проблеми, пов'язані з отриманням плівок CZTS і $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZT(Ge)S) приладового призначення методом спреї-піролізу та підвищення ефективності *CE* на їх основі, вимагають комплексного дослідження впливу фізико- та хіміко-технологічних умов осадження, а також режимів післяростової лазерної обробки на їх властивості, у тому числі дослідження механізму заміщення атомів Sn на Ge у плівках, впливу зміни концентрації сірки у вихідному прекурсорі, тощо. Окрім цього, необхідна розробка концептуально нових підходів до створення *CE* з використанням шарів CZT(Ge)S, нових конструкцій таких приладів та оптимізація їх параметрів. Необхідність розв'язання описаних проблем робить тему дисертації актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у науково-дослідній лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету (СумДУ). Результати дисертації були отримані під час виконання держбюджетних тем № 0117U003929 (2017-2020 рр.) «Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSe}_4$, отриманих безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління» (відповідальний виконавець) і №0118U003576 (2018-2020 рр.) «Отримання та оптимізація властивостей плівок напівпровідників (ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ і металів (Ag, Cu), надрукованих на 3D-принтері, для пристроїв електроніки» (виконавець); гранту Наукового товариства студентів (слухачів), аспірантів, докторантів і молодих вчених СумДУ (2017 р.) «Створення повнофункціональної експериментальної установки для отримання напівпровідникових плівок методом пульсуючого спреї-піролізу для сонячних перетворювачів третього покоління» (керівник); індивідуального гранту в рамках програми ERASMUS IANUS II для проходження наукового стажування у Ризькому технічному університеті (РТУ) (м. Рига, Латвія, 2015-2016 рр. – 11 місяців; №2013 – 2524/ 001 – 001 – ЕМА2); індивідуального гранту в рамках стипендіальної програми Латвійського уряду VІАА для проходження наукового стажування в РТУ (м. Рига, Латвія, 2018-2019 рр. – 5 місяців; №.1.-50.3/ 3845) та індивідуального гранту від національної стипендіальної програми Словацької республіки SAIA для проходження наукового стажування у Словацькому технічному університеті (м. Братислава, Словаччина, 2019 р. – 7 місяців).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні загальних закономірностей формування структурно-фазового стану та електрофізичних властивостей плівок CZT(Ge)S, отриманих методом спреї-піролізу, у залежності від різних фізико- та хіміко-технологічних умов осадження та післяростового лазерного відпалу для використання у сонячних елементах третього покоління. Визначенні впливу оптичних втрат, концентрації складових елементів у поглинальних шарах CZT(Ge)S, зміни матеріалів буферних і контактних шарів на основні фотоелектричні характеристики сонячних елементів створених з їх використанням.

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

- визначити умови синтезу однофазних плівок CZTS методом спреї-піролізу;
- розробити методику отримання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGeS) методом спреї-піролізу та провести дослідження механізмів часткового заміщення атомів Sn на Ge у кристалічній структурі сполуки при різних температурах підкладки;
- дослідити елементний склад, структурні, субструктурні, оптичні і електрофізичні характеристики плівок CZT(Ge)S, одержаних при різних температурах підкладки;
- вивчити вплив післяростового *СЛВ* на фізичні характеристики шарів CZTS;
- дослідити вплив концентрації сірки у вихідному прекурсорі на структурні та субструктурні характеристики плівок CZTS;
- визначити умови отримання плівок CZTS з оптимальними фізичними характеристиками, придатних для використання як поглинальних шарів у *CE*;
- створити модельні зразки *CE* на основі плівок CZTS та визначити їх основні робочі характеристики;
- на основі отриманих експериментальних результатів у спеціалізованому програмному середовищі розробити модель *CE* та дослідити вплив оптичних втрат у віконних шарах приладу, зміни концентрації атомів Ge і Sn у шарах CZTGeS, зміни матеріалу буферних шарів та енергії роботи виходу електрону тильного контактного шару на основні фотоелектричні характеристики приладів, серед них напруга холостого ходу, густина струму короткого замикання, фактор заповнення ВАХ, квантова ефективність та ефективність фотоперетворення;

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення, електрофізичні, оптичні властивості та елементний склад у напівпровідникових плівках CZT(Ge)S та їх вплив на робочі характеристики приладових структур.

Предмет досліджень – фазовий склад, структурні, субструктурні, оптичні, електричні властивості і елементний склад плівок CZT(Ge)S, одержаних методом спреї-піролізу; фоточутливість і робочі характеристики модельних зразків *CE* на основі CZT(Ge)S.

Відповідно до поставлених задач використовувалися наступні **методи отримання та дослідження** зразків: нанесення плівок CZT(Ge)S методом спреї-піролізу; растрова електронна мікроскопія (РЕМ); просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ); рентгеноструктурний аналіз (РСА); енергодисперсійна спектроскопія (ЕДС); вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС); атомно-силова мікроскопія (АСМ); раманівська та оптична спектроскопія; електричні вимірювання. Для післяростової обробки плівок CZTS використовувався метод скануючого лазерного відпалу. Для чисельного моделювання використовувалось спеціалізоване програмне середовище SCAPS-1D.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Уперше проведено комплексне дослідження фазового складу, структурних, субструктурних, оптичних, електричних характеристик і елементного складу плівок CZTS, одержаних методом спреї-піролізу у широкому

діапазоні температур підкладки T_S від (520 ± 3) К до (820 ± 3) К, та встановлено фізико-та хіміко-технологічні умови їх осадження у стабільній тетрагональній модифікації з фазою кестерит придатних для створення приладових структур. Встановлено, що температура підкладки ($T_S = 620\pm 3$ К) та розчин початкового прекурсору, перенасичений сіркою у 1,6 рази (0,08M), сприяють утворенню шарів CZTS з оптимальними характеристиками для створення сонячних елементів.

2. Уперше показано, що за рахунок наносекундного лазерного відпалу плівок CZTS (Nd:YAG лазер; $\lambda = 532$ нм; інтенсивність $I \leq 17,5$ МВт/см²), які нанесені методом спреї-піролізу при температурі підкладки $T_S = (520-620)\pm 3$ К, у відпалених шарах сполуки стабілізується стехіометричний склад, відбуваються процеси рекристалізації, агломерації і коалесценції матеріалу.

3. Уперше розроблено методику синтезу сполуки CZTGeS з використанням нетоксичного з'єднання GeO₂ у вигляді водного розчину та визначені механізми заміщення атомів Sn атомами Ge у кристалічній ґратці CZTGeS при нанесенні плівок методом спреї-піролізу. Визначені оптимальні температурні режими для отримання шарів CZTGeS придатних для використання у приладових структурах.

4. Уперше встановлено вплив матеріалу буферних шарів (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS₂) та енергії роботи виходу електрону тильного контактного шару на напругу холостого ходу, густину струму короткого замикання, фактор заповнення ВАХ, квантову ефективність та ефективність фотоперетворення у сонячних елементах на основі плівок CZTGeS із різною концентрацією атомів Sn і Ge, отриманих методом спреї-піролізу. Показано, що використання буферного (ZnS) і поглинального (Cu₂ZnSn_{0,4}Ge_{0,6}S₄) шарів та металів (Pd, Ir, Pt), як тильних контактів, підвищує ефективність фотоперетворення приладу у понад 20 разів у порівнянні з експериментальними значеннями неоптимізованих структур.

Практичне значення одержаних результатів. Створений та захищений патентом спосіб отримання тонких шарів в полікристалічних плівках CZTS, отриманих методом спреї-піролізу, з високим ступенем кристалічності, покращеною морфологією поверхні, збільшеним розміром кристалітів та оптимальним стехіометричним складом шляхом післяростового *СЛВ*, може бути використаний як один з етапів технологічного процесу створення *СЕ* з відносно високим ККД.

Розроблена методика та встановлені зв'язки між фізико- та хіміко-технологічними умовами нанесення плівок CZT(Ge)S та їх структурними, субструктурними, оптичними, електричними характеристиками і елементним складом можуть бути використані для створення *СЕ* з високою ефективністю фотоперетворення світла та низькою собівартістю.

Досліджений механізм заміщення атомів Sn на Ge в кристалічній ґратці під час росту плівок CZTGeS дозволяє оптимізувати технологічний процес осадження шарів приладового призначення.

Розроблена модель роботи *СЕ* на основі поглинальних шарів CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу, може бути використана для оптимізації

основних робочих характеристик реальних приладів, з метою досягнення ними максимально можливих теоретичних значень.

Особистий внесок дисертанта. Постановка мети і задач за темою дисертації, вибір методу осадження, післяростової обробки, експериментальних методів дослідження та інтерпретації отриманих результатів проводились разом із науковими керівниками Курбатовим Д. та Медвідсом А.. Автор особисто проводив пошук і аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи, створював початкові прекурсори та наносив полікристалічні шари CZTS і CZTGeS, проводив експеримент з лазерним опроміненням, вимірював раманівські спектри, оптичні спектри пропускання, відбиття та поглинання, АСМ знімки, РСА рентгенограми та ВАХ залежності, здійснював обробку та інтерпретацію отриманих результатів. Дисертант також особисто провів моделювання фізичних процесів у *CE* на основі плівок CZT(Ge)S та визначив їх робочі характеристики. Створення модельних зразків *CE* на основі плівок CZTS було виконано разом з к.ф.-м.н. Возний А.А. (СумДУ, м. Суми). Дослідження морфології поверхні методом РЕМ було виконано разом із доктором філософії Грасе Л. (РТУ, м. Рига, Латвія) та Єрьоменко Ю.С. (СумДУ, м. Суми). Дифрактограми з РСА отримано спільно з доктором філософії Я. Вецтаудза (РТУ, м. Рига, Латвія). Інтерпретацію результатів РСА проводили разом із професором Опанасюком А. (СумДУ, м. Суми). Спектри ВІМС були отримані спільно з Вінце А. (International Laser Centre, м. Братислава, Словаччина). Особисто автором підготовлені статті [1 – 2] і тези доповідей [6 – 10]. Статті [3-5] та патент на корисну модель [6] написаний у співавторстві. Усі наукові результати були представлені на конференціях та семінарах автором особисто. Усі наукові положення і висновки, які винесені на захист, належать авторові дисертації.

У роботі [1] спільно з науковими керівниками дисертантом визначена мета дослідження; синтез прекурору, одержання плівок та їх *СЛВ*, отримання раманівських спектрів, АСМ знімків, спектрів оптичного пропускання та відбиття, розрахунки структурних та субструктурних характеристик проводились автором особисто; інтерпретація отриманих результатів здійснювалась за участю співавторів; написання статті здійснювалося автором особисто.

У роботі [2] визначена мета дослідження спільно з науковими керівниками; синтез прекурору, одержання зразків, отримання раманівських спектрів, АСМ знімків, РСА дифрактограм, спектрів оптичного пропускання та відбиття, розрахунки структурних та субструктурних характеристик проводились автором особисто; інтерпретація отриманих результатів здійснювалась за участю співавторів; написання статті здійснювалося автором особисто.

У роботі [3] визначення мети проводили сумісно з науковим керівником; пошук і систематизацію літературних даних автор виконав особисто; написання статті здійснювали за участі співавторів

У роботі [4] визначення мети дослідження проводили сумісно з науковими керівниками; одержання зразків, післяростовий *СЛВ* та АСМ знімки автор

виконав особисто; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті здійснювали за участі співавторів

У роботі [5] визначення мети дослідження проводили сумісно з науковим керівником; одержання зразків, вимірювання раманівських спектрів, РЕМ знімків та ЕДС мікроаналіз автор виконав особисто; інтерпретацію одержаних результатів та написання статті здійснювали за участі співавторів.

Патент на корисну модель [6] підготовлено за результатами статті [1] за участі співавторів.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися і були представлені на низці міжнародних наукових конференціях, серед яких: «Nanomaterials: Applications and Properties» (Затока, 2017, 2018 pp.); The International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo) (Одеса, 2017, 2018 pp.); 8-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Кишинів, Молдова, 2016 p.); 13th FEMS Junior EUROMAT (Лозанна, Швейцарія, 2016 p.); The 7th international conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies (ADEPT) (Високі Татри, Словаччина, 2019 p.).

Публікації. Результати дисертації відображені у 5 працях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, з яких 2 статті у журналах, що входять у кватилі Q1 і Q2, 3 статті у матеріалах Міжнародних наукових конференцій, 1 патент на корисну модель та 4 тези доповідей.

Структура і зміст роботи. Робота складається із титульного аркушу, анотації, списку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, приміток, списку використаних джерел та додатку А. Дисертаційна робота викладена на 182 сторінках друкованого тексту, з яких 137 сторінки основного тексту; робота містить 52 рисунка і 13 таблиць. Список використаних джерел складається із 234 найменувань на 27 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, наведена її мета та основні завдання, визначено предмет та об'єкт, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, визначений особистий внесок дисертанта та наведені відомості про апробацію результатів дослідження і структуру дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Структурні, оптичні і електрофізичні характеристики плівок CZT(Ge)S та сонячні елементи на їх основі (літературний огляд)» наведено основні фізичні властивості напівпровідникового матеріалу та розглянуто області його приладового застосування.

Перший підрозділ містить узагальнені дані про основні фізичні властивості плівок CZT(Ge)S та області їх застосування. Показано, що чотирикомпонентна сполука CZTS розглядається як перспективна альтернатива матеріалам поглинальних шарів плівкових *CE*, оскільки не містить у своєму складі токсичного

металу кадмію та рідкісних металів – індію, галію і телуру. Сполука CZTS прямозонна, має високе значення коефіцієнту оптичного поглинання ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$) у видимому і ближньому інфрачервоному спектральних діапазонах та електропровідність p -типу. Зазначено, що сполука CZTS тетрагональної модифікації має дві структурні фази: станіт (просторова група $I42m$) та кестерит (просторова група $I4$). Для приладобудування переважно використовується матеріал зі структурою кестерит.

Серед невакуумних методів отримання плівок особливу увагу привертає метод спреї-піролізу. Його основними перевагами є висока керованість параметрів, широкий діапазон робочих температур $(370-820) \pm 3 \text{ K}$ та відсутність обмежень щодо матеріалу підкладки, або їх розмірів. Це, разом з низькими виробничими затратами, робить метод цікавим для застосування у плівкових CE . Отримані даним методом плівки характеризуються наявністю домішок вторинних фаз, невеликими розмірами кристалітів і високими значеннями шорсткості їх поверхні, тому вони, як правило, потребують післяростової обробки.

Різні температури підкладки під час процесу нанесення впливають на структурні характеристики та морфологію поверхні плівок CZTS. Як правило, суттєві зміни структурних характеристик в залежності від температури осадження пов'язані зі зміною концентрації компонентів у сполуці, в першу чергу, сірки.

На основі аналізу літературних даних показано, що дослідження та контроль оптичних та електричних характеристик плівок CZTS і CZTGeS є важливим етапом під час розробки CE . Оптичні властивості спреї-осаджених плівок CZTS залежать від використаних прекурсорів, загальної товщини зразків, морфології їх поверхні, структурних характеристик і елементного складу. Зазвичай, ширина 33 для CZTS з фазою кестерит складає ($E_g \approx 1,5 \text{ eV}$) при $T \approx 300 \text{ K}$. При частковому заміщенні атомів Sn на атоми Ge ширина 33 може змінюватись у діапазоні ($E_g \approx 1,50-2,25 \text{ eV}$), в залежності від концентрації Sn і Ge.

У другому підрозділі розглянута методика лазерного відпалу плівок CZTS, одержаних методом спреї-піролізу. Показано, що $СЛВ$ має суттєву відмінність від термічного відпалу, або швидкого термічного відпалу, через менший ефективний час процесів нагрівання, охолодження і глибину проникнення випромінювання. Таким чином, параметри відпалу, які можна реалізувати за допомогою $СЛВ$, не можна досягти використовуючи традиційний термічний відпал. Це дозволяє використовувати $СЛВ$, як альтернативу термічному відпалу з метою поліпшення кристалічної якості вирощених плівок напівпровідників.

У третьому підрозділі розглянуто особливості роботи CE на основі плівок CZTS і CZTGeS. Показано, що CE з рекордною ефективністю фотоперетворення $\eta = 12,6 \%$ на основі плівок CZTS мав конструкцію: скло/Мо (700 нм)/CZTSSe (2 мкм)/CdS (25 нм)/ZnO (10 нм)/ITO (50 нм). Площа приладу складала $0,42 \text{ см}^2$, а основі робочі характеристики були наступними: $U_{oc} = 513 \text{ мВ}$, $J_{sc} = 35,2 \text{ мА/см}^2$, $FF = 69,8\%$. Рекордний CE , створений на основі сполуки CZTGeS з $\eta = 6,3 \%$ мав конструкцію: скло/Мо (700 нм)/CZTGeS (1,1 мкм)/CdS (60 нм)/i-ZnO (70 нм)/ITO

(250 нм)/Ni-Al (100 нм). Пристрій мав такі основні робочі характеристики: $U_{oc} = 540$ мВ, $J_{sc} = 23,36$ мА/см², $FF = 50,0\%$.

Установлено, що низька ефективність *CE* на основі плівок CZT(Ge)S обумовлена, в основному, високими концентраціями структурних дефектів, оптичними втратами, частковим композиційним розладом ґратки та внеском від рекомбінації на межах інтерфейсів чи межах зерен. Одним із шляхів подолання цих проблем може бути часткова заміна елементів сполуки CZTS, зокрема атомів Sn на Ge. Такий підхід може допомогти уникнути високої концентрації структурних дефектів Zn_{Sn} у матеріалі. Часткове заміщення елементів у CZTS також мотивоване можливістю зміни ширини *ЗЗ* та зменшенням рекомбінаційних втрат носіїв заряду.

Показано, що числове моделювання є важливим інструментом для визначення вхідних даних для експериментальної оптимізації та подальшої оцінки експлуатаційних характеристик реальних *CE*.

У результаті аналізу літературних даних сформульовано мету і завдання дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** «Методика і техніка експериментальних досліджень» наводяться дані про методику нанесення плівок CZTS та CZTGeS, методику післяростового *СЛВ* та створення прототипів *CE* на основі шарів CZTS, методи дослідження хімічного і фазового складу, морфології поверхні, структурних, субструктурних, оптичних і електрофізичних характеристик плівок. Представлені методики розрахунку оптичних втрат та визначення основних робочих характеристик *CE* на основі конструкції «substrate». Продемонстрована методика моделювання фізичних процесів у *CE*, що використана для визначення основних робочих характеристик приладів та прогнозування їх потенціалу.

У *першому підрозділі* згідно мети дисертаційної роботи, методом спреї-піролізу при різних температурах підкладки та концентрації атомів Sn, Ge та S, були одержані серії плівок CZTS і CZTGeS. На основі вибраних оптимальних режимів при ($T_s = 620 \pm 3$ К) на скляних підкладках з тиском газу-носія прекурсору (2×10^5 Па) було сформовано шари CZTS для створення модельних зразків *CE*.

У *другому підрозділі* описана методика післяростового лазерного відпау плівок CZTS. *СЛВ* проводили за допомогою Nd:YAG лазера у атмосфері повітря. Була використана сканувальна система з постійною швидкістю пересування зразка $1,6 \times 10^{-4}$ м/с. Довжина імпульсу променя складала 4 нс. Для уникнення прямої абляції в отриманих плівках максимальна енергія імпульсу зберігалась нижче $W = 1,24$ мДж.

Третій підрозділ присвячений викладенню методики дослідження морфології поверхні та елементного складу плівок. Морфологію поверхні шарів CZTGeS вивчали за допомогою методів АСМ (NT-MDT) і РЕМ (FEI Nova NanoSEM 650 і Selmi PEMA 106-I). Елементний склад зразків був досліджений методами ЕДС (Apollo X) і ВІМС (TOF-SIMS IV).

Четвертий підрозділ присвячений методиці дослідження фазового складу, структурних на субструктурних характеристик шарів. Якість текстури плівок

оцінювалась за методом Харріса. Для плівок CZTS і CZTGeS, сталі тетрагональної кристалічної ґратки (a , c) матеріалу були знайдені з використанням апроксимації Нельсона – Рілі за наступними формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (1), \quad c = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання $\text{Cu } K\alpha$; θ – кут Бреггів; h, k, l – індекси Міллера.

Середній розмір ОКР, (L), та рівень мікронапружень, (ε), визначали за допомогою методу Вільямса-Холла за таким співвідношенням:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (3)$$

де K – коефіцієнт форми зерна 0,94; β – фізичне уширення відповідної лінії рентгенівського випромінювання.

У *н'ятому підрозділі* розглянута методика дослідження оптичних та електричних характеристик плівок. Раманівські спектри були отримані з використанням спектрометрів Renishaw InVia90V727 і ISA Dilor-Jobin YvonSpex Labram в геометрії зворотного розсіювання з використанням зеленого (Ar^+ , 514,5 нм), червоного (He-Ne, 632,8 нм) та інфрачервоного (785 нм) лазерів.

Оптичні властивості плівок досліджували за допомогою спектрофотометрів Solid Spec-3700 Shimadzu і Ocean 650 Fibre Optic. Для визначення ширини 33 матеріалу була використана методика Я. Тауца з наступним співвідношенням:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (4)$$

де, α – коефіцієнт поглинання; h – стала Планка; ν – частота світлової хвилі; A – константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі.

Електричні характеристики (об'ємна концентрація носіїв заряду (N_a), рухливість (μ) та питомий опір (ρ)) плівок визначали за допомогою чотирьох контактного методу ван дер Пау з використанням піко-амперметра Keithley M 6487 за допомогою наступних співвідношень:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} \cdot f, \quad (5), \quad N_a = \frac{1}{R_H e}, \quad (6), \quad \mu = \frac{R_H}{\rho}, \quad (7)$$

де, R_H – коефіцієнт Холла; e – елементарний заряд; f – функція корекції.

Шостий підрозділ присвячений методиці дослідження електричних характеристик прототипів *CE*. Вимірювання темнових та світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) прототипів *CE* та подальший розрахунок їх основних робочих характеристик провидили за допомогою автоматизованої установки на базі сонячного симулятора Newport 94023A з використанням ELH лампи (фільтр AM 1.5G) та пікоамперметрів. Робочі характеристики *CE* визначали за наступними співвідношеннями:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right), (8), FF = \frac{P_{max}}{P_t} = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} J_{sc}}, (9), \eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \cdot 100\%, (10)$$

де k – стала Больцмана, T – температура; q – заряд електрона; J_0 – струм насичення діода; P_{in} – потужність падаючого світлового потоку (100 мВт/см^2).

У *сьомому підрозділі* розглянута методика розрахунку оптичних втрат у фотоперетворювачах. Для розрахунку були використані наступні співвідношення:

$$A_{hv}(d) = \frac{\sum_i \frac{\varphi_i + \varphi_{i-1}}{2hv} \left[1 - e^{\left(-\frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{2} d\right)}\right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\varphi_i + \varphi_{i-1}}{2hv} \cdot \Delta\lambda_i}, (11)$$

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|}{|n_i^* + n_j^*|} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}, (12)$$

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-a_1 d_1})(e^{-a_2 d_2}), (13)$$

де φ_i – спектральна густина потужності випромінювання при довжині хвилі λ_i в умовах освітлення AM 1.5G; $\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми довжинами хвиль в таблиці ISO 9845-1:1992; α_i – коефіцієнт поглинання світла при довжині хвилі λ_i ; d – товщина поглинача; n_i^* , n_j^* – комплексні показники заломлення відповідного шару *CE*; k_i , k_j – коефіцієнти ослаблення матеріалів; R_{12} , R_{23} , R_{34} , R_{45} – коефіцієнти відбиття світла на границях шарів.

Ці результати були використані в процесі числового моделювання.

Восьмий підрозділ присвячений методиці моделювання роботи *CE* на основі плівок CZTS і CZTGeS за допомогою програмного забезпечення SCAPS-1D.

Третій розділ «Морфологія поверхні, хімічний склад та оптичні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу» присвячений вивченню морфологічних та оптичних характеристик плівок CZTS і CZTGeS, а також їх елементного складу.

У *першому підрозділі* розглянуто вплив післяростового *СЛВ* на морфологію поверхні та хімічний склад плівок CZTS. Встановлено, що низькі температури підкладки $T_s = (520-570) \pm 3 \text{ К}$ створюють умови для утворення плівок з тріщинами на поверхні. Підвищення температури підкладки до ($T_s = 620 \pm 3 \text{ К}$) сприяє утворенню плівок з рівномірною за площею поверхнею без видимих масштабних дефектів та точкових включень (Рисунок 1 (а)). Плівки після *СЛВ* мали пористу

структуру з зернами округлої форми на поверхні, які збільшували їх шорсткість, але, в той же час, покращували симетрію, роблячи її однорідною за всією площиною (Рисунок 2(б)). Дослідження морфології поверхні шарів методом АСМ підтвердило результати вимірювань методом РЕМ. Пориста структура плівок після *СЛВ* може бути наслідком випарування газу SO_2 , який виникає в процесі вигорання надлишкової кількості сірки в плівці.

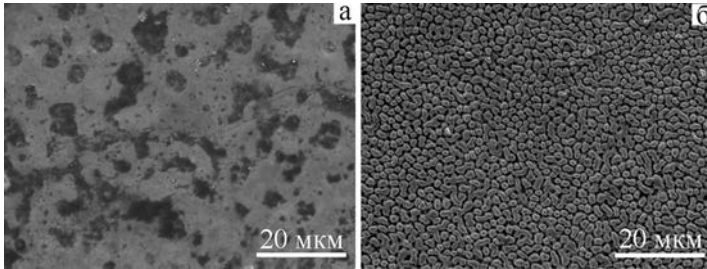


Рисунок 1 – Мікроснімки морфології поверхні плівки CZTS, нанесеної при $T_S = (620) \pm 3 \text{ K}$ до (а) та (б) після *СЛВ*

За допомогою ЕДС аналізу показано, що з підвищенням температури підкладки концентрація сірки у плівках CZTS зменшується. Це обумовлено низькою температурою кипіння сірки ($T_B = 717,75 \text{ K}$). Як результат, чим ближче T_S до T_B сірки, тим менший вплив цього компонента на процес формування шарів CZTS. У плівках, осаджених при температурах ($T_S = 620 \pm 3 \text{ K}$), надлишок сірки випаровувався під час *СЛВ*, що відчутно покращувало стехіометрію матеріалу.

У другому підрозділі наведені результати дослідження морфології поверхні та хімічного складу плівок CZTS і CZTGeS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах. За допомогою методу РЕМ встановлено, що плівки CZTS, нанесені при ($T_S = (720-820) \pm 3 \text{ K}$), мають зернисту структуру, при цьому їх розмір складає (10-20) мкм. Дослідження кристалічної структури методом ПЕМ показало, що при ($T_S = 720 \pm 3 \text{ K}$) у плівці відбувається процес утворення кристалітів з розміром до 20 нм. При поступовому підвищенні температури підкладки до ($T_S = 820 \pm 3 \text{ K}$) відбувалось зменшення розміру кристалітів, що пов'язано зі зменшенням концентрації сірки у сполуці.

За результатами дослідження сполуки CZTGeS було встановлено, що при температурах осадження ($T_S = 670 \pm 3 \text{ K}$) і ($T_S = 695 \pm 3 \text{ K}$) на поверхні плівки формувались глибокі кратери, що збільшило величини параметрів середньої та середньоквадратичної шорсткості до максимальних значень. Дослідження кристалічної структури плівок методом ПЕМ показало, що у температурній області ($T_S = (620-645) \pm 3 \text{ K}$) розмір кристалітів не перевищував (16-17) нм.

За допомогою ЕДС аналізу було встановлено, що плівки CZTGeS були збагаченими на Cu і Zn, але збідненими на S. Максимальне значення відношення $C_{Ge}/C_{(Ge+Sn)}$ спостерігали у плівці, осадженій при ($T_S = 620 \pm 3$ K).

У третьому підрозділі визначені структура та хімічний розподіл елементів у CE на основі шарів CZTS. За допомогою методу PEM встановлено, що модельні зразки CE мали структуру n-Al:ZnO/n-ZnO/n-CdS/p-CZTS/Mo/скло, яка відповідає заданій конструкції приладу (Рисунок 2). Товщина поглинального шару CZTS складала 800 нм. Результати дослідження методом ВІМС елементного складу модельних зразків CE показали, що атомні концентрації Cu, Zn, Sn і S в шарі CZTS були нерівномірно розподілені за глибиною у всіх прототипах CE. З профілів ВІМС встановлено, що у кожному приладі відбувається дифузія атомів тильного контактного шару Мо в шар CZTS з формуванням сполуки MoS_x на гетеромежі.

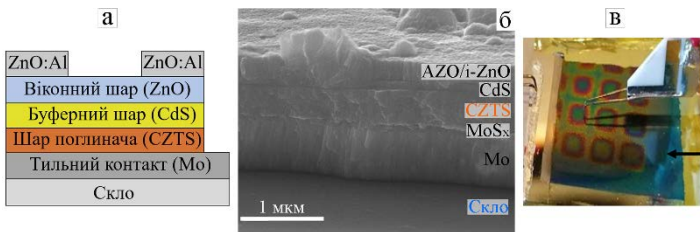


Рисунок 2 – Схематична структура (а), зображення поперечного перерізу модельного зразка CE на основі CZTS (б) та його вигляд (в)

У четвертому підрозділі наведені результати визначення оптичних властивостей плівок CZT(Ge)S. Оптична ширина 33 плівок CZTS, отриманих при ($T_S = (520-620) \pm 3$ K), змінювалась від 1,6 eV до 2,11 eV. Значення $E_g \geq 1,7$ eV пов'язані з малими розмірами ОКР у матеріалі, які близькі до радіусу Бора CZTS. Це призводить до ефекту квантового утримання, що збільшує ширину 33 матеріалу. Для плівок CZTS, отриманих при ($T_S = (720-820) \pm 3$ K) спостерігались нетипово високі значення ширини 33, які знаходились у діапазоні від 2,14 eV до 2,28 eV. В цьому випадку наявність ефекту квантового утримання не підтверджується отриманими даними з PCA та може бути пояснено наявністю в шарах домішкових вторинних фаз зі значно більшими значеннями ширини 33, ніж у CZTS. Аналіз спектрів пропускання показав, що плівки CZTGeS мають відносно низькі значення величини коефіцієнту пропускання, які не перевищують 50%. Діапазон значень ширини 33 для плівок CZTGeS складав від 1,84 до 1,89 eV при ($T_S = (595-695) \pm 3$ K).

Четвертий розділ «Фазовий склад та субструктурні характеристики плівок CZT(Ge)S, одержаних методом спреї-піролізу» присвячений встановленню

закономірностей структуро- і фазоутворення шарів CZTS і CZTGeS, одержаних при різних фізико-технологічних умовах нанесення та після їх *СЛВ*.

У першому підрозділі показаний вплив післяростового *СЛВ* на фазовий склад та субструктурні характеристики шарів CZTS, нанесених при ($T_s = (520-620) \pm 3$ K). Дослідження методом РСА показало, що усі плівки містили фазу CZTS кестерит як до, так і після *СЛВ*. Відпал лазером сприяв утворенню однорідної структури та поліпшував кристалічну якість плівок CZTS. За розрахунками субструктурних характеристик був виявлений ефект усадки ґратки за наступним механізмом: під дією *СЛВ* надлишок атомів сірки вивільняється з кристалічної ґратки матеріалу, а її положення займають атоми міді, які мають більшу атомну масу та діаметр (більше ніж удвічі відносно сірки).

Дослідження раманівських спектрів плівок CZTS, показало, що інтенсивність фононних мод CZTS після *СЛВ* збільшується, а значення півширини їх піків зменшуються (Рисунок 3). Однак після *СЛВ* також спостерігали зсув положення піку від головної фононної моди А CZTS. Це може свідчити про появу локальних неоднорідностей у кристалічній ґратці матеріалу, спричинених ефектом усадки. Ці ефекти призводять до статистичної невпорядкованості і зміни симетрії кристала з упорядкованого $\bar{I}4$ на неупорядкований кестерит $\bar{I}4_2m$.

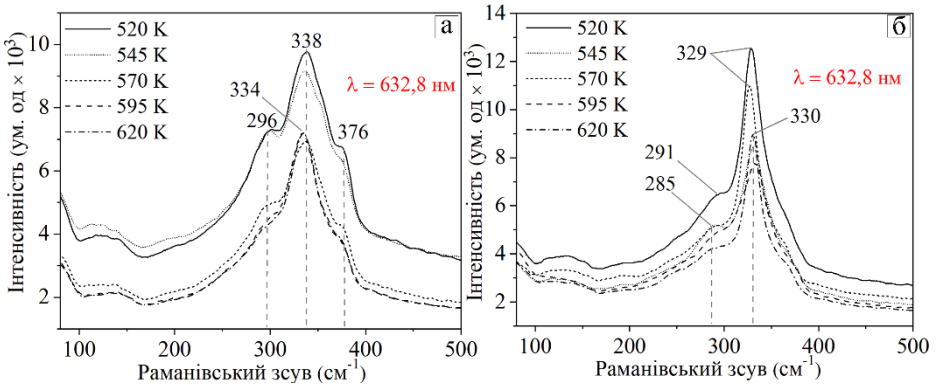


Рисунок 3 – Раманівські спектри від плівок CZTS, осаджених при $T_s = (520-620) \pm 3$ K, до (а) та після (б) *СЛВ*

У другому підрозділі наведені результати дослідження фазового складу та субструктурних характеристик плівок CZTS і CZTGeS, нанесених при ($T_s = (720-820) \pm 3$ K) і при ($T_s = (595-695) \pm 3$ K), відповідно. Дослідження шарів CZTS методом РСА виявило однофазну структуру кестерит у всіх зразках окрім плівки, нанесеної при ($T_s = 720 \pm 3$ K), де були зафіксовані піки від вторинних фаз (Рисунок 4 (а), піки позначені *). При збільшенні T_s на рентгенограмі

спостерігалось зростання інтенсивності відбиття від кристалографічної площини (112) на куті 2θ ($\approx 28,5^\circ$). При цьому значення параметра півширини для нього зменшувалось. Інтенсивність (112) від плівки, нанесеної при ($T_S = 820 \pm 3$ K), зростає більш ніж у 4 рази по відношенню до плівки, нанесеної при ($T_S = 720 \pm 3$ K). Встановлено, що з ростом T_S ОКР сполуки CZTS формуються переважно у напрямку орієнтації перпендикулярному кристалографічній площині (112) (Рисунок 4 (б)).

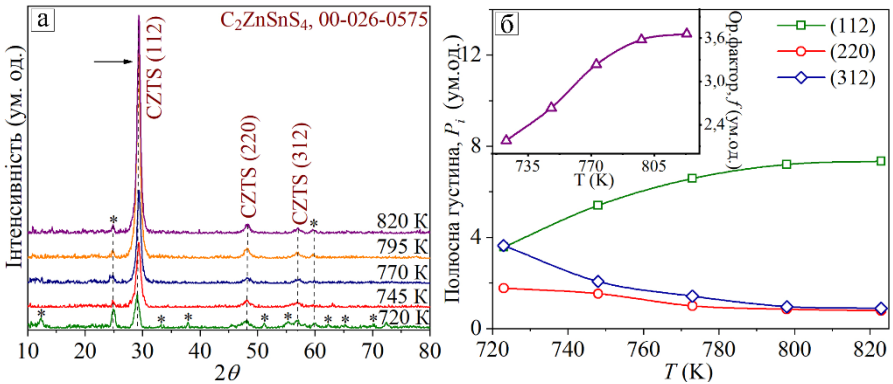


Рисунок 4 – Рентгенограми від плівок CZTS, нанесених при $T_S = (720-820) \pm 3$ K, (а) та залежність параметрів полюсної густини (P_i) (б) і орієнтаційного фактору (f) (вставка) від температури осадження

На раманівських спектрах від плівок CZTS були детектовані коливання від основної фононної моди A CZTS. Виявлений зсув положення цієї фононної моди у бік менших величин частот при збільшенні температури T_S , що пов'язано зі зміною стехіометрії матеріалу внаслідок зменшення концентрації сірки у плівках.

За допомогою методу PCA було встановлено, що плівки CZTGeS (Рисунок 5) мали тетрагональну кристалічну структуру з фазою кестерит. Об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки збільшувався з ростом температури підкладки до ($T_S = 645 \pm 3$ K), що пояснюється підвищенням концентрації атомів Sn у зразку. При більш високих температурах осадження ($T_S = 670 \pm 3$ K) і ($T_S = 695 \pm 3$ K) був виявлений ефект усадки ґратки, що викликано заміною атомів Sn на Ge у кристалічній ґратці сполуки.

Аналіз раманівських спектрів плівок CZTGeS дозволив виявити піки, що відповідають коливанням фононних мод від сполуки CZTGeS, таких як A_1 , A_2 та B, які знаходились у діапазоні частот $334-339$ cm^{-1} , $301-305$ cm^{-1} та $368-376$ cm^{-1} , відповідно (Рисунок 6). Спостерігається також волатильність інтенсивності їх коливання в залежності від морфології поверхні плівок.

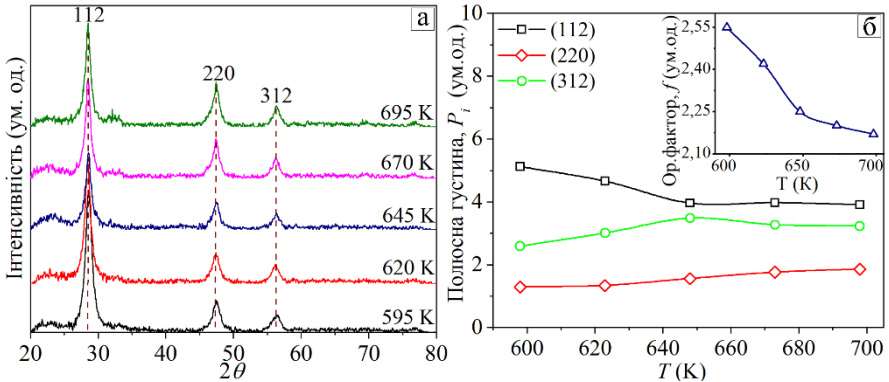


Рисунок 5 – Рентгенограми від плівок CZTGeS (а) та залежність параметрів P_i (б) і f (вставка) від температури осадження

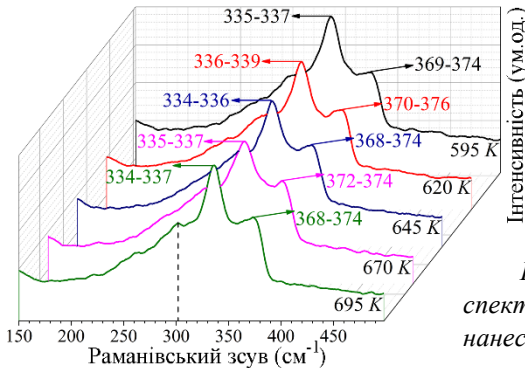


Рисунок 6 – Раманівські спектри від плівок CZTGeS, нанесених при $T_s = (595-695) \pm 3$ K

Третій підрозділ присвячений дослідженню фазового складу та субструктурних характеристик шарів CZTS нанесених з прекурсорів з різною концентрацією сірки для створення модельних зразків CE. За результатами розрахунків параметрів (a , c), (L) та (ϵ) для отриманих плівок CZTS (Таблиця 1), було встановлено, що зі збільшенням концентрації сірки відбувалось подовження основних осей елементарної комірки сполуки. Одночасно зі збільшенням концентрації сірки розраховані значення мікронапружень зменшувалися. Плівка з більшою концентрацією сірки у прекурсорі мала меншу концентрацію дислокацій, оскільки із збільшенням розмірів ОКР кількість меж зерна зменшувалися, що призводило до меншої кількості недосконалостей у шарах.

На Рисунок 7 представлені результати раманівської спектроскопії, які підтвердили результати PCA для даної серії плівок.

Таблиця 1 – Результати розрахунків структурних характеристик шарів CZTS з різною концентрацією сірки у прекурсорі для створення базових шарів CE

Зразок*	Структурні властивості					
	a (нм)	c (нм)	$c/2a$	V (нм ³)	L (нм)	$\epsilon \times 10^{-3}$
S 50	0,5424	1,0792	0,9948	0,3175	21,6	6,5
S 65	0,5426	1,0801	0,9954	0,3180	27,3	5,1
S 80	0,5429	1,0819	0,9964	0,3188	34,2	4,1
Літ. дані	$a = 0,5434$ нм, $c = 1,0850$ нм, $V = 0,3204$ нм ³ , (JCPDS № 00-026-0575)					

*Примітка. Зразки S50, S65 і S85 відповідають концентраціям сірки у вихідному прекурсорі 0,05М, 0065М і 0,08М, відповідно.

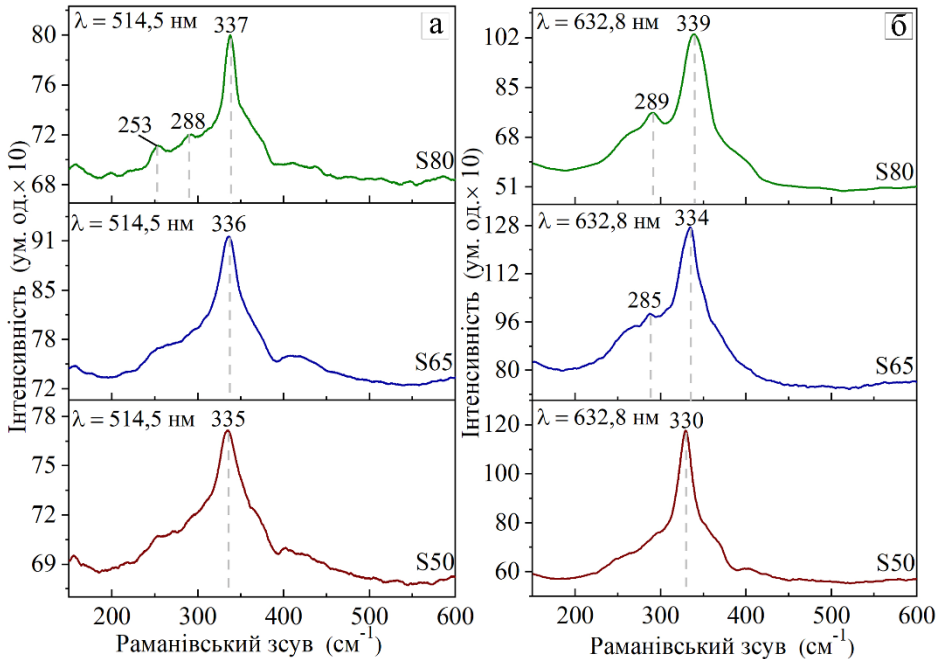


Рисунок 7 - Раманівські спектри від плівок CZTS з різною концентрацією сірки у прекурсорі, отримані за допомогою зеленого (а) та червоного (б) лазерів

П'ятий розділ «Електричні властивості плівок CZTS і CZTGeS, фоточутливих структур на їх основі та моделювання основних робочих характеристик відповідних плівкових сонячних елементів» присвячений дослідженню електричних властивостей плівок CZTS і CZTGeS, робочих характеристик прототипів CE на основі шарів CZTS, розрахунку оптичних втрат

у прототипах приладів та числовому моделюванню роботи *CE* на основі шарів CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge.

У *першому підрозділі* наведені результати дослідження електричних властивостей плівок CZTS і CZTGeS. Було показано, що додавання у сполуку CZTS атомів германію зменшує питомий опір плівок від $600 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $6,0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ та суттєво збільшує концентрацію носіїв заряду від $4,0 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $4,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, однак зменшує їх рухливість від $17 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ до $9 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$. Плівка $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ з $X=0,4$ (X0.4) осаджена при ($T_s = 695 \pm 3 \text{ K}$) продемонструвала найкращі електричні властивості у порівнянні з іншими плівками, отриманими у рамках даної роботи ($N_a = 4,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 9 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$, $\rho = 0,18 \text{ Ом}\cdot\text{см}$).

У *другому підрозділі* наведені результати дослідження електричних властивостей модельних зразків *CE* на основі плівок CZTS з різною концентрацією сірки у початковому прекурсорі (плівки S50, S65, S80) та конструкцією «substrate» ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS/Мо/скло. Світлова вольтамперна характеристика (ВАХ) та робочі характеристики прототипів показані на Рисунок 8. При освітленні джерелом з фільтром AM1,5G найкращий *CE* на основі CZTS S80 показав ефективність $\eta = 0,11 \%$ при $U_{oc} = 308 \text{ мВ}$, густині струму короткого замикання $J_{sc} = 1,08 \text{ мА}/\text{см}^2$ і коефіцієнту заповнення ВАХ $FF = 29,14$.

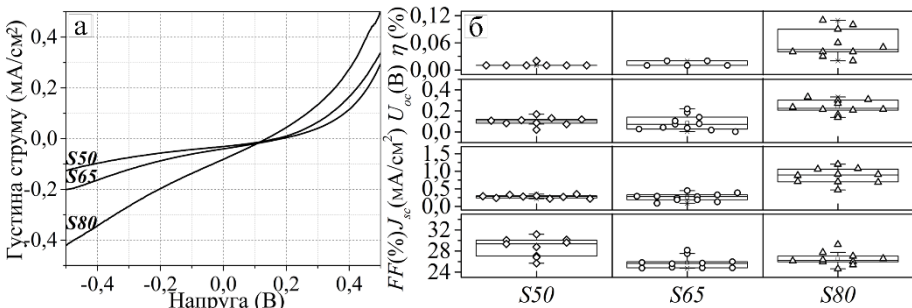


Рисунок 8 – Світлові ВАХ *CE* (а), реальний вигляд прототипу (вставка на (а)), та основі робочі характеристики *CE* на основі шарів CZTS (б)

У *третьому підрозділі* були визначені потенційні втрати ефективності фотоперетворення *CE* та проведено числове моделювання їх основних робочих характеристик. Для розрахунку оптичних втрат у *CE* на основі прототипу S80 було обрано аналогічні експерименту значення товщини шарів приладу.

Для створення робочої моделі приладу у SCAPS-1D за основу була взята ВАХ *CE* S80. З метою максимально наблизити розрахункову модель до реальної, структура та товщина шарів приладу була ідентичною до *CE* S80 і складала: ZnO:Al (300 нм), ZnO (50 нм), CdS (50 нм) і CZTS (800 нм). Частина початкових

даних для числового моделювання була отримана з літературних джерел, інша частина – це експериментальні дані та розраховані значення (оптичні втрати та спектри абсорбції взяті з експериментальних даних). У SCAPS-1D були відтворені результати експериментальної ВАХ від *CE* S80 враховуючи розраховані спектри абсорбції для CZTS, а також коефіцієнт оптичних втрат. Отримана ВАХ була використана для визначення якості підбору вказаних параметрів. За розрахунком скоригованого коефіцієнту детермінації $Adj.R^2$, відтворена модель співпадала з реальною на 81 %. Робочі параметри створеної моделі *CE* на основі CZTS мали наступні значення: $\eta = 0,1 \%$, $U_{oc} = 0,304$ мВ, $J_{sc} = 1,08$ мА/см², $FF = 30,21$.

У четвертому підрозділі проведено числове моделювання основних робочих характеристик приладів на основі поглинача CZTGeS з використанням створеної моделі у SCAPS-1D для *CE* CZTS. Розрахунок оптичних втрат для конструкцій *CE*, робота яких була змодельована у SCAPS-1D, проводили за аналогічною методикою, що і для моделі приладу на основі півки S80. Товщини віконних шарів ZnO:Al і ZnO складала 300 нм та 50 нм, відповідно, у той час як буферних шарів ZnS, ZnMgO і SnS₂ товщина була незмінною і складала 50 нм. Дані для буферного шару CdS (50 нм) були узяті з розрахунків для моделі *CE* S80. Розрахунок проводився для *CE* з конструкцією «substrate». Розраховані коефіцієнти втрат світла для відповідних конструкцій *CE* виявилися наступними:

- ZnO:Al/ZnO/CdS/Cu₂ZnSn_xGe_{1-x}S₄ $p = (10,8-11,3)\%$;
- ZnO:Al/ZnO/ZnS/Cu₂ZnSn_xGe_{1-x}S₄ $p = (10,8-11,4)\%$;
- ZnO:Al/ZnO/ZnMgO/Cu₂ZnSn_xGe_{1-x}S₄ $p = (12,3-13,1)\%$;
- ZnO:Al/ZnO/SnS₂/Cu₂ZnSn_xGe_{1-x}S₄ $p = (10,9-11,3)\%$.

За результатами проведеного числового моделювання роботи приладів *CE* на основі CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge та різних матеріалів буферних шарів було встановлено, що додавання атомів Ge у сполуку CZTS поліпшує U_{oc} та J_{sc} приладів. *CE* виготовлені з використанням буферних шарів CdS, ZnS, ZnMgO, SnS₂ на основі поглинального шару CZTGeS $X = 0,4$ продемонстрували найвищі значення з усіх конструкцій приладів за рахунок вищих у порівнянні з іншими півками у дослідженні значень об'ємної концентрації носіїв заряду. Робочі характеристики найпродуктивніших *CE* були наступними:

- на основі ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTGeS/Mo/скло: $\eta = 0,47\%$, $U_{oc} = 0,337$ В, $J_{sc} = 3,501$ мА/см² та $FF = 39,63\%$;
- на основі ZnO:Al/ZnO/ZnS/CZTGeS/Mo/скло: $\eta = 0,67\%$, $U_{oc} = 0,449$ В, $J_{sc} = 4,014$ мА/см² та $FF = 38,01\%$;
- на основі ZnO:Al/ZnO/ZnMgO/CZTGeS/Mo/скло: $\eta = 0,40\%$, $U_{oc} = 0,345$ В, $J_{sc} = 3,0114$ мА/см² та $FF = 38,78\%$;
- на основі ZnO:Al/ZnO/SnS₂/CZTGeS/Mo/скло: $\eta = 0,84\%$, $U_{oc} = 0,527$ В, $J_{sc} = 3,888$ мА/см² та $FF = 41,02\%$.

З метою дослідження впливу енергії роботи виходу електрона (W_f) з металу тильного контактного шару на основні робочі характеристики *CE*, під час числового моделювання значення W_f варіювали у діапазоні від 4,0 до 6,0 еВ

(Рисунок 9 (а-г)). Для моделювання були вибрані найбільш продуктивні *CE* з гетеропереходів CdS/X0.4, ZnS/X0.4, ZnMgO/X0.4 і SnS₂/X0.4. Показано, що при збільшенні W_f від 4,75 до 5,50 еВ відбувається зростання ККД для усіх вибраних конструкцій *CE*. Максимальні значення η показують прилади з $W_f = 5$ еВ. ККД для конструкцій приладів були наступними: CdS/X0.4 ($\eta = 1,99\%$), ZnS/X0.4 ($\eta = 2,27\%$), ZnMgO/X0.4 ($\eta = 1,71\%$) та SnS₂/X0.4 ($\eta = 2,14\%$). Зростання η зумовлено зростанням U_{oc} і J_{sc} перетворювачів. У випадку *CE* SnS₂/X0.4 ефективність зростала за рахунок збільшення U_{oc} , у той час як для *CE* ZnS/X0.4 ККД зростає за рахунок збільшення J_{sc} . Такий ефект викликаний зменшенням потенційного бар'єру для більшості носіїв заряду, що утворюється в приконтатному шарі напівпровідник/метал та фізичними процесами, які протікають у гетеропереходах під дією сонячного випромінювання.

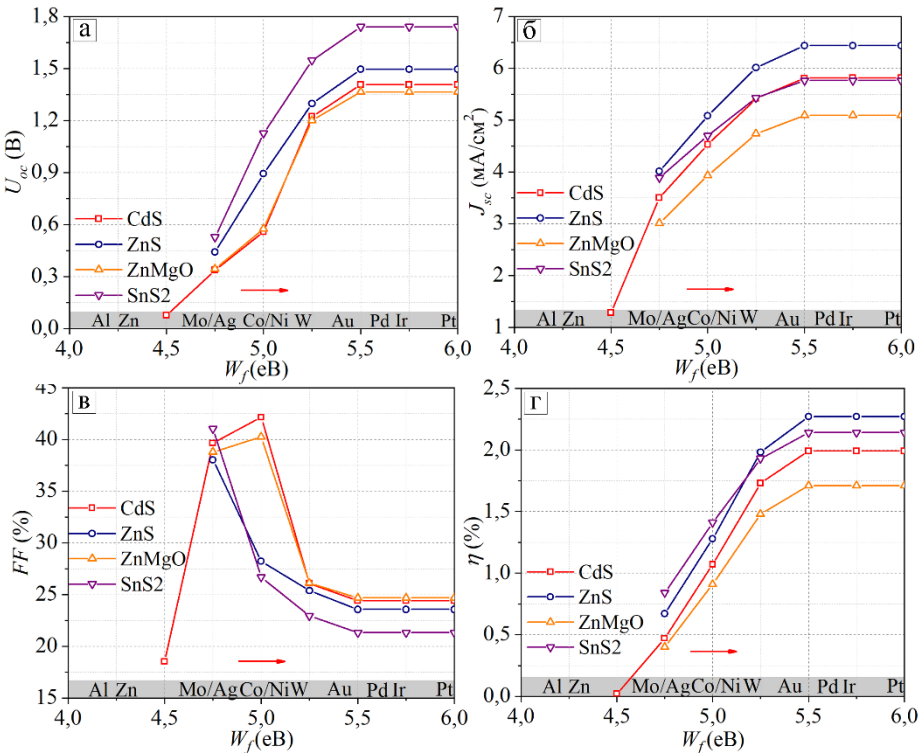


Рисунок 9 – Робочі характеристики приладів U_{oc} (а), J_{sc} (б), FF (в), η (г) як функції енергії роботи виходу електрону W_f

За результатами числового моделювання було встановлено, що при зменшенні оптичних втрат у конструкціях приладів, додаванні атомів Ge у

поглинальні шари CZTS та оптимізації його концентрації, а також підборі підходящих матеріалів буферних шарів і тильних контактних шарів можна збільшити ефективність фотоперетворення у *CE* більше ніж у 20 разів по відношенню до приладів, створених на основі CZTS без додавання германію. Як результат, ККД найкращого *CE* збільшився з 0,10 % до 2,27 % при $U_{oc} = 1,494$ В, $J_{SC} = 6,439$ мА/см² і $FF = 23,56$ %, при цьому товщина шарів і конструкція приладу була наступною: ZnO:Al(300 нм)/ZnO(50 нм)/ZnS(50 нм)/ Cu₂ZnSn_{0,4}Ge_{0,6}S₄(1 мкм) та контактними металами Pd, Ir, Pt.

ВИСНОВКИ

1. Комплексні дослідження морфології поверхні та елементного складу спреї-осаджених плівок CZTS показали, що:

- відпалювання Nd:YAG лазером плівок, нанесених при температурі підкладки $T_S = (520-620) \pm 3$ К, приводить до суттєвого зменшення їх дефектності та утворює на поверхні округлі зерна з розміром від 1 до 2 мкм, що пов'язано з агломерацією та коалесценцією матеріалу; стехіометричний склад, а саме співвідношення C_{Zn}/C_{Sn} і $C_{Cu+Zn+Sn}/S$, при лазерному відпалі змінювався від 0,78 до 0,85 і від 0,76 до 0,97, відповідно, та наблизився до оптимальних, згідно літературних даних, значень для створення плівкових сонячних елементів ($C_{Zn}/C_{Sn} = 0,80-0,92$ і $C_{(Cu+Zn+Sn)}/C_S = 1,0-1,25$);

- плівки CZTS, нанесені при $T_S = (720-820) \pm 3$ К, мали зернисту поверхню, діаметр яких складав до 10 мкм; за допомогою методу рентгенівського мікроаналізу виявлено зниження атомної концентрації сірки у плівках при збільшенні T_S , що пов'язано її низькою температурою кипіння ($T_{Boil.} = 717,75$ К);

2. Дослідження фазового складу, структурних та субструктурних характеристик спреї-осаджених плівок дозволило встановити, що:

- з прекурсору для сполуки CZTS при ($T_S = 620 \pm 3$ К) на підкладці після осадження плівки стабілізується фаза кестерит CZTS з розміром ОКР до 3 нм та параметрами тетрагональної кристалічної ґратки $a = 0,5414$ нм і $c = 1,0846$ нм, що є близьким до значень для масивного зразка CZTS ($a_o = 0,5434$ нм, $c_o = 1,0850$ нм); уперше показано, що лазерний відпал цих плівок покращує їх кристалічну якість, що підтверджується зростанням розміру ОКР більш ніж на 30 %;

- з прекурсору для сполуки CZTS при ($T_S = 720 \pm 3$ К) на підкладці формуються плівки з мультифазною структурою, яка включає у себе фазу кестерит CZTS та фази сполук Cu₂SnS₃, SnS₂ і Sn₂S₃; розміри ОКР CZTS для таких плівок не перевищували 7 нм, однак при збільшенні T_S до 820 ± 3 К вони зростали до 10 нм; параметри ґратки складали – $T_S = 720 \pm 3$ К ($a = 0,5365$ нм і $c = 1,0462$ нм) і $T_S = 820 \pm 3$ К ($a = 0,5336$ нм і $c = 1,0317$ нм), відповідно; за рахунок зменшення параметрів ґратки спостерігається її усадка, що пов'язано з випаровуванням сірки та утворенням за рахунок цього вакансій у кристалі;

3. Уперше встановлено, що для шарів CZTS, сформованих при ($T_S = 620 \pm 3$ К), збільшення концентрації сірки у початковому прекурсорі з 0,05 М до 0,08 М

оптимізує їх структурні параметри, зокрема дозволяє наблизити параметри ґратки до величин $a = 0,5429$ нм та $c = 1,0819$ нм, які є близькими до значень для масивного зразка CZTS; збільшення концентрації сірки призводять до збільшення розмірів ОКР у плівках майже у 11 разів – від 3 нм до 34 нм.

4. Дослідження оптичних спектрів пропускання, відбиття і залежностей $(\alpha h\nu)^2$ від енергії $h\nu$ шарів CZTS показали, що малі розміри ОКР у плівках призводять до збільшення ширини забороненої зони від 1,6 еВ до 2,01 еВ в області температур $T_S = (520-620)\pm 3$ К, однак у діапазоні $T_S = (720-820)\pm 3$ К збільшення ширини забороненої зони від 2,15 еВ до 2,28 еВ може бути викликане наявністю вторинних домішкових фаз.

5. Уперше розроблено методику синтезу сполуки CZTGeS з використанням нетоксичного з'єднання та визначено механізми заміщення атомів Sn атомами Ge у кристалічній ґратці при нанесенні плівок методом спреї-піролізу. Експериментально показано, що:

- при зростанні T_S від 595 ± 3 К до 695 ± 3 К під час формування плівки CZTGeS, значення параметрів середньої та середньоквадратичної шорсткості поверхні зменшились до 79 нм і 63 нм, відповідно; встановлено залежності зміни атомних концентрації Sn і Ge у плівках від T_S ; відношення $C_{Zn/(Sn+Ge)}$ знижуються до 0,89, а відношення $C_{(Cu+Zn+Sn+Ge)/S}$ зростають до 1,24 зі зростанням T_S .

- при ($T_S = 595\pm 3$ К) на підкладці утворюються однофазні плівки кестериту CZTGeS з розміром ОКР не більше 7 нм; параметри тетрагональної кристалічної ґратки для них були наступними: $a = 0,5406$ нм і $c = 1,0416$ нм при значеннях для масивного зразка CZGeS ($a_0 = 0,5270$ нм, $c_0 = 1,0540$ нм); збільшення T_S до 695 ± 3 К призводить до зростання розмірів ОКР до 9 нм та параметрів кристалічної ґратки до $a = 0,5405$ нм і $c = 1,0539$ нм; показано, що усадка ґратки пов'язана із заміщенням атомів Ge атомами Sn.

- ширина забороненої зони плівок CZTGeS змінюється від 1,89 еВ до 1,84 еВ при зростанні T_S від 595 ± 3 К до 695 ± 3 К.

6. За результатами проведених комплексних досліджень визначено оптимальні параметри осадження однофазних шарів CZTS методом спреї-піролізу, серед яких: розчин вихідного прекурсору – диметилсульфоксид; молярна концентрація сірки у розчині – 0,08 М; температура підкладки – $T_S = 620\pm 3$ К; тиск газу-носія прекурсору – 2×10^5 Па; об'єм прекурсору на 1 плівку – 10 мл; відстань від сопла розпилювача до підкладки – 0,15-0,20 м. На їх основі виготовлено приладові структури сонячних елементів із конструкцією – ZnO:Al(300 нм)/ZnO(50 нм)/CdS(50 нм)/CZTS(800 нм)/Mo(400 нм)/скло. Показано, що найкращий сонячний елемент має такі основні робочі характеристики: $U_{oc} = 0,308$ В, $J_{sc} = 1,08$ мА/см², $FF = 29,14$ % та $\eta = 0,11$ %.

7. З використанням реальних робочих параметрів отриманих модельних зразків сонячних елементів у спеціалізованому програмному середовищі SCAPS-1D створено імітаційну модель роботи приладу на основі поглинаючого шару $Cu_2ZnSn_xGe_{1-x}S_4$ з різними концентраціями атомів Sn і Ge. Розрахунок

скоригованого коефіцієнту детермінації $Adj.R^2$ для змодельованої ВАХ складав 81 %. Отримані зі SCAPS-1D робочі параметри створеної моделі сонячного елемента на основі CZTS мали наступні значення: $\eta = 0,10\%$, $U_{oc} = 0,3043$, $J_{sc} = 1,0831$ і $FF = 30,21$.

8. Уперше встановлено вплив різних матеріалів буферних шарів (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS₂) та роботи виходу електрона тильного контактного шару на напругу холостого ходу, густину струму короткого замикання, фактор заповнення ВАХ, квантову ефективність та ефективність фотоперетворення у сонячних елементах на основі плівок Cu₂ZnSn_xGe_{1-x}S₄ з різною концентрацією атомів Sn і Ge. Проведене числове моделювання роботи приладів продемонструвало, що додавання атомів Ge у сполуку CZTS збільшує їх U_{oc} та J_{sc} . Сонячні елементи на основі поглинального шару Cu₂ZnSn_{0,4}Ge_{0,6}S₄ показали максимальні значення ККД в усіх конструкціях за рахунок вищих значень об'ємної концентрації носіїв заряду у плівці, а саме $N_A = 4 \times 10^{18}$ см⁻³. Змодельовані приладові структури на основі конструкції «substrate» ZnO:Al(300 нм)/n-i-ZnO(50 нм)/n-ZnS(50 нм)/p-Cu₂ZnSn_{0,4}Ge_{0,6}S₄(1 мкм)/Mo(400 нм)/скло та металами Pd, Ir, Pt для тильного контактного шару, мали наступні робочі характеристики: $U_{oc} = 1,4944$ В, $J_{sc} = 6,43853$ мА/см², $FF = 23,56\%$, $\eta = 2,27\%$. Як наслідок показано, що використання такої конструкції підвищує ефективність фотоперетворення приладів у понад 20 разів у порівнянні з експериментальними значеннями неоптимізованих структур.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Shamardin A.** Quality improvement of CZTS thin films deposited by spray pyrolysis method using pulsed Nd: YAG laser irradiation / A. Shamardin, D. Kurbatov, L. Grase, J. Vecstaudža, J. Kaupužs, A. Medvids // Applied Surface Science. — 2019. — V. 488. — P. 827–835. Q1, IF – 4,93; SNIP – 1,326, Scopus і WoS.
2. **Shamardin A.** Effect of deposition temperature on the growth mechanism of chemically prepared CZTGeS thin films / A. Shamardin, D. Kurbatov, A. Medvids // Surface and Interface Analysis. — 2019. — V. 51, №7. — P. 733–742. Q2, IF – 1,44; SNIP – 0,640, Scopus і WoS.
3. **Shamardin A. V.** Cation germanium incorporation. New direction toward high-efficiency kesterite solar cells / A. V. Shamardin, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, M. E. Istratov // Proceedings of 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP). – 2017. – P. 03NE17-1-03NE17-4— ISBN 9781538628102. Scopus і WoS.
4. **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 International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo). — 2017. — 1–4 p. — ISBN 9781538610565. Scopus і WoS.
5. **Shamardin A.** Impact of substrate temperature on vibrational and chemical properties of Cu₂ZnSn_{0,6}Ge_{0,4}S thin films / A. Shamardin, D. Kurbatov, A. Voznyi,

A. Stepanenko // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018. — 2018. — P. 03TFNMC45. Scopus і WoS.

6. Пат. №141172 Україна, МПК B05D 5/12. Спосіб підвищення якості тонких шарів в полікристалічних плівках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих безвакуумним методом спреї-піролізу / **А.В. Шамардін**, Д.І. Курбатов, О. В. Д'яченко; заявник та власник «Сумський державний університет». – № u201909186; заявл. 08.08.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6.

7. **Шамардін А. В.** Опромінення за допомогою Nd: YAG лазеру тонкої спреї-піролізної плівки CZTS для заліковування структурних дефектів / А. В. Шамардін, М. Є. Істратов, Д. І. Курбатов, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2017) (Суми, 17-21 квітня 2017 р.). – Суми, 2017. – с. 157.

8. **Shamardin A.V.** Nd: YAG laser irradiation of CZTS thin film for improving crystal quality / A. V. Shamardin, I. Yu. Protsenko, A. Medvids // The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), (Chisinau, Moldova, 12-16 September 2016). – Chişinău, 2016 – P. 140.

9. **Shamardin A.** Improving crystal quality of CZTS thin film by Nd:YAG laser / A. Shamardin // Junior Euromat 2016 Abstracts e-book: 13th FEMS Junior EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 10-14 July 2016) – Lausanne, 2016 – P. 36.

10. **Shamardin A.** Effect of sulphur concentration on structural properties and conversion efficiency of chemically prepared $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-films solar cell / A. Shamardin, D. Kurbatov, M. Kolesnyk, P. Nemes, J. Kováč Jr. // The 7th international conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies (ADEPT), (High Tatras, Slovakia, – 24-27 June 2019) – High Tatras, 2019 – P. 95-98.

АНОТАЦІЯ

Шамардін А.В. Оптимізація властивостей плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, отриманих спреї-піролізом, для сонячних елементів третього покоління. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Сумський державний університет, Суми, 2020.

Дисертаційна робота присвячена визначенню умов синтезу плівок CZTS методом спреї-піролізу з оптимізованими властивостями, придатних для приладового використання; розробці технологічного підходу для легування плівок атомами Ge та дослідженню механізмів заміщення атомів Sn на Ge під час осадження шарів CZTGeS; комплексному дослідженню плівок CZTS і CZTGeS у залежності від різних фізико- та хіміко-технологічних умов осадження та післяростового лазерного відпалу з метою оптимізації їх характеристик для використання у SE третього покоління; дослідженню впливу концентрації сірки у прекурсорі на структурні характеристики плівок CZTS та її подальшому впливу

на робочі параметри CE ; визначенню впливу оптичних втрат, концентрації атомів Ge і Sn у поглинальному шарі CZTGeS, матеріалу різних буферних шарів (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS₂) та зміни енергії роботи виходу електрону тильного контактного шару на основні фотоелектричні характеристики CE ; визначенню параметрів необхідних для оптимізації конструкції таких CE з покращеними робочими характеристиками.

Розроблена методика та установлені зв'язки між фізико-хімічними умовами синтезу плівок CZT(Ge)S, їх післяростовими лазерними відпалами та структурними, субструктурними, оптоелектричними характеристиками і елементним складом можуть бути використані для створення CE з високою ефективністю фотоперетворення та низькою собівартістю.

Ключові слова: сонячний елемент, гетероперехід, плівки CZTS, CZTGeS, фазовий та хімічний склад, спрей-піроліз, морфологія поверхні, структурні особливості, оптичні властивості, електрофізичні властивості, основні робочі характеристики приладів, ВАХ, моделювання.

АННОТАЦІЯ

Шамардин А.В. Оптимизация свойств плёнок $Cu_2ZnSn(Ge)S_4$, полученных методом спрей-пирилиза, для солнечных элементов третьего поколения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 - физика приборов, элементов и систем. - Сумский государственный университет, Сумы, 2020.

Диссертация посвящена определению условий синтеза пленок CZTS методом спрей-пирилиза с оптимизированными свойствами, пригодных для приборного использования; разработке технологического подхода для легирования пленок атомами Ge и исследованию механизмов замещения атомов Sn на Ge при осаждения слоев CZTGeS; комплексному исследованию пленок CZTS и CZTGeS в зависимости от различных физико-и химико-технологических условий осаждения и послеростового лазерного отжига с целью оптимизации их характеристик для использования в солнечных элементах ($CЭ$) третьего поколения; исследованию влияния концентрации серы в прекурсорах на структурные характеристики пленок CZTS и ее дальнейшем влиянии на рабочие параметры $CЭ$; определению влияния оптических потерь, концентрации атомов Ge и Sn в поглощающем слое CZTGeS, материала различных буферных слоев (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS₂) и изменение энергии работы выхода электрона тильного контактного слоя на основные фотоэлектрические характеристики $CЭ$; определению параметров необходимых для оптимизации конструкции таких $CЭ$ с улучшенными рабочими характеристиками.

Разработанная методика и установленные связи между физико-химическими условиями синтеза пленок CZT(Ge)S, их послеростовых лазерных отжигов и структурными, субструктурными, опто-электрическими характеристиками и

элементным составом могут быть использованы для создания СЭ с высокой эффективностью фотопревращения и низкой себестоимостью.

Ключевые слова: солнечный элемент, гетеропереход, пленки CZTS, CZTGeS, фазовый и химический состав, спрей-пиролиз, морфология поверхности, структурные особенности, оптические свойства, электрофизические свойства, основные рабочие характеристики солнечных элементов, ВАХ, моделирование.

ABSTRACT

Shamardin A.V. Optimization of the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ films obtained by spray pyrolysis for third-generation solar cells. – Manuscript.

Ph.D. thesis submitted for the degree of a Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.01 – physics of devices, elements, and systems. – Sumy State University, Sumy, 2020.

The dissertation is devoted to the determination of the conditions for the synthesis of CZTS films by the spray pyrolysis method with optimized properties, suitable for instrument using; the development of a technological approach for alloying films with Ge atoms and the study of the mechanisms of the replacement of Sn atoms by Ge during the deposition of CZTGeS layers; the comprehensive analysis of CZTS and CZTGeS films depending on various physical and chemical technological conditions of deposition and post-growth laser annealing in order to optimize their properties for use in third generation solar cells (SC); the study of the effect of sulfur concentration in precursors on the structural characteristics of CZTS films and its further influence on SCs operational parameters; the determination of the impact of optical losses, the concentration of Ge and Sn atoms in the CZTGeS absorber layer, the material of various buffer layers (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS₂) and the change in the energy of work function of back contact layer on the basic photoelectric characteristics of SC; the determination of the parameters needed to optimize the design of such solar cells with improved working characteristics.

The developed technique and the established relationships between the physicochemical conditions of the synthesis of CZT(Ge)S films, their post-growth laser annealing, and structural, substructural, optoelectrical characteristics, together with elemental composition can be used to produce SCs with high photoconversion efficiency and low cost-price.

Keywords: solar cell, heterojunction, CZTS, CZTGeS, phase and chemical composition, spray-pyrolysis, surface morphology, structural properties, optical properties, electrophysical properties, basic working characteristics of solar cells, I–V, simulation.

Підписано до друку 17.11.2020.

Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. № 687.

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