

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

Шамардін Артем Володимирович


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

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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  
Фізико-математичні науки

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

  
\_\_\_\_\_ А.В. Шамардін

Наукові керівники:

Курбатов Денис Ігорович, к.ф.-м.н,  
с.н.с. (СумДУ, Україна)

Артурс Медвідс, доктор-габілітат з ф.н.,  
професор (РТУ, Латвія)

Суми – 2020

## 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. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.01 «Фізика приладів, елементів і систем». – Сумський державний університет, Суми, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню полікристалічних плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), отриманих методом спреї-піролізу, придатних для створення приладових структур, а саме тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ); розробці методики отримання плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  (CZTGeS) методом спреї-піролізу та дослідженні механізмів заміщення атомів олова (Sn) на германій (Ge) у кристалічній структурі сполуки при різних температурах підкладки; комплексному дослідженні структурних, субструктурних, електричних, оптичних характеристик та елементного складу плівок CZTS і CZTGeS у залежності від різних фізико- та хіміко-технологічних умов осадження; вивченні впливу післяростового сканувального лазерного відпалу (СЛВ) на фізичні характеристики шарів CZTS; дослідженні впливу концентрації сірки (S) у вихідному прекурсорі на структурні та субструктурні характеристики плівок CZTS; визначенні умов отримання плівок CZTS з оптимальними фізичними характеристиками, придатних для використання як поглинальних шарів у СЕ та створенні модельних зразків таких приладів; дослідженню за допомогою моделювання фізичних процесів у СЕ впливу 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; визначенню оптимальних параметрів для оптимізації конструкції таких СЕ з покращеними робочими характеристиками.

Для досягнення поставленої мети спершу методом спреї-піролізу при різних температурах підкладки та концентрації атомів Sn, Ge і S, були одержані серії плівок CZTS і CZTGeS. На основі вибраних оптимальних режимів було сформовано шари CZTS для створення модельних зразків СЕ.

Було встановлено, що з прекурсору для сполуки CZTS при ( $T_S = 620 \pm 3$  К) на підкладці після осадження плівки стабілізується фаза кестерит CZTS з 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). Виявлено, що 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  $Cu_2SnS_3$ ,  $SnS_2$  і  $Sn_2S_3$ . Визначені 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 результатами досліджень показано, що за рахунок зменшення параметрів ґратки спостерігається її усадка. Це пов'язано з випаровуванням сірки та утворенням за рахунок цього вакансій у кристалі.

Для вивчення впливу післяростової лазерної обробки плівок CZTS було виконано процедуру СЛВ. Встановлено, 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 змінилися від 0,78 до 0,85 і від 0,76 до 0,97, відповідно, та наблизились до оптимальних, згідно літературних даних, значень для створення плівкових сонячних елементів ( $C_{Zn}/C_{Sn} = 0,80-0,92$  і  $C_{(Cu+Zn+Sn)}/C_S = 1,0-1,25$ ). Показано, що лазерний відпал цих плівок покращує їх кристалічну якість, що підтверджується зростанням розміру ОКР більш ніж на 30 %.

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 приводить до збільшення розмірів ОКР у плівках майже у 11 разів – від 3 нм до 34 нм.

З'ясовано, що малі розміри ОКР у плівках CZTS призводять до збільшення ширини забороненої зони (33) від 1,60 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.

Уперше розроблено методику синтезу сполуки CZTGeS при  $T_S = (595-695) \pm 3$  К 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 ( $T_S = 595 \pm 3$  К) на підкладці утворюються однофазні плівки кестериту CZTGeS з наступними параметрами тетрагональної кристалічної ґратки:  $a = 0,5406$  нм і  $c = 1,0416$  нм при значеннях для масивного зразка CZGeS ( $a_o = 0,5270$  нм,  $c_o = 1,0540$  нм). Збільшення  $T_S$  до  $695 \pm 3$  К призводить до зростання 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. 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  $T_S$ . Ширина 33 плівок CZTGeS змінюється від 1,89 еВ до 1,84 еВ при зростанні  $T_S$  від  $595 \pm 3$  К до  $695 \pm 3$  К.

За результатами проведених комплексних досліджень визначено оптимальні параметри осадження однофазних шарів CZTS методом спреї-піролізу, серед яких: розчин вихідного прекурсорю – диметилсульфоксид; молярна концентрація сірки у розчині – 0,08 М; температура підкладки –  $T_S = 620 \pm 3$  К; тиск газу-носія прекурсорю –  $2 \times 10^5$  Па; об'єм прекурсорю 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 атомні концентрації Cu, Zn, Sn і S в шарі CZTS були нерівномірно розподілені за глибиною у всіх прототипах СЕ. У кожному приладі відбувається дифузія атомів тильного контактного шару Мо в шар CZTS з формуванням сполуки  $\text{MoS}_x$  на гетеромежі. Найкращий сонячний елемент продемонстрував такі основні робочі характеристики: напруга холостого ходу  $U_{oc} = 0,308$  В, густина струму короткого замикання  $J_{sc} = 1,08$  мА/см<sup>2</sup>, фактор заповнення ВАХ  $FF = 29,14$  % та ефективність фотоперетворення  $\eta = 0,11$  %.

З використанням реальних робочих параметрів отриманих модельних зразків сонячних елементів у спеціалізованому програмному середовищі SCAPS-1D створено імітаційну модель роботи приладу на основі поглинального шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  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:  $\eta = 0,10\%$ ,  $U_{oc} = 0,304$ ,  $J_{sc} = 1,083$  і  $FF = 30,21$  %.

Уперше встановлено вплив різних матеріалів буферних шарів (CdS, ZnS, ZnMgO, SnS<sub>2</sub>) та роботи виходу електрона тильного контактного шару на основі робочі характеристики, а саме  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ , квантову ефективність ( $Q_E$ ) та  $\eta$  у сонячних елементах на основі плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$  з різною концентрацією атомів Sn і Ge. Проведене числове моделювання роботи приладів продемонструвало, що додавання атомів Ge у сполуку CZTS збільшує їх  $U_{oc}$  і  $J_{sc}$ . Сонячні елементи на основі поглинального шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{S}_4$  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<sup>-3</sup>. Змодельовані приладові структури на основі конструкції «substrate» ZnO:Al(300 нм)/ ZnO(50 нм)/ ZnS(50 нм)/  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{S}_4$ (1 мкм)/ Mo(400 нм)/скло та металами Pd, Ir, Pt для тильного контактного шару, мали наступні робочі характеристики:  $U_{oc} = 1,494$  В,  $J_{sc} = 6,439$  мА/см<sup>2</sup>,

$FF = 23,56\%$ ,  $\eta = 2,27\%$ . Показано, що використання такої конструкції підвищує ефективність фотоперетворення приладів на основі сполуки CZTGeS у понад 20 разів у порівнянні з експериментальними значеннями неоптимізованих структур.

Таким чином, встановлені взаємозв'язки між фізико- і хіміко-технологічними умовами нанесення плівок CZTS і CZTGeS, післяростовими лазерними відпалами, зміною концентрацій атомів S, Ge і Sn у сполуках, та структурними, субструктурними, оптичними, електрофізичними характеристиками і елементним складом можуть бути використані для підвищення ефективності фотоперетворення існуючих СЕ та створення нових підходів до їх виготовлення при менших затратах.

### **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..

### **Список публікацій здобувача 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 i 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 i WoS.

5. **Shamardin A.** Impact of substrate temperature on vibrational and chemical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}$  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 i WoS.

6. Пат. №141172 Україна, МПК В05D 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 лазера 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. Nemeč, 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.



## 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 ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnMgO}$ ,  $\text{SnS}_2$ ) 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.

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

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 i 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 i 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 i 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 i WoS.

5. **Shamardin A.** Impact of substrate temperature on vibrational and chemical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}$  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 i WoS.

6. The method of improving quality of thin layers in polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films obtained by non-vacuum spray pyrolysis technique: pat. 141172 Ukraine, MPK B05D 5/12 / **A. V. Shamardin**, D. I. Kurbatov, O. V. Diachenko; Sumy State University. – № u201909186 ; stated. 08.08.2019; published. 25.03.2020, Bul. № 6. – 7 p (in Ukrainian).

7. **Shamardin A. V.** Irradiation with Nd: YAG laser of spray-pyrolysis thin film of CZTS for healing of structural defects / A. V. Shamardin, M. E. Istratov, D. I. Kurbatov, A. S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2017) (Sumy, 17-21 april 2017). – Sumy, 2017. – P. 157 (in Ukrainian).

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. Nemeč, 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.

## ЗМІСТ

<b>СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>15</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>17</b>
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZT(Ge)S ТА СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) .....</b>	<b>26</b>
1.1. Основні властивості плівок CZTS, CZTGeS та їх застосування .....	26
1.2. Методи отримання плівок CZTS і CZTGeS.....	30
1.3. Структурні властивості, морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу.....	32
1.4. Оптичні і електрофізичні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу .....	35
1.5. Лазерний відпал плівок CZTS, одержаних методом спреї-піролізу.....	37
1.6. Особливості роботи СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS.....	38
1.6.1. Фактори, що обмежують продуктивність СЕ на основі шарів CZTS і CZTGeS .....	41
1.6.2. Вплив заміщення атомів Sn на Ge в CZTS на роботу СЕ .....	44
1.7. Моделювання роботи СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS.....	45
Висновки до розділу 1 .....	47
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ..</b>	<b>48</b>
2.1. Експериментальне обладнання та методика нанесення плівок CZTS, CZTGeS та ГП на основі CZTS.....	49
2.2. Методика післяростового лазерного відпалу плівок CZTS.....	54
2.3. Дослідження морфології поверхні та елементного складу.....	55
2.4. Методика дослідження фазового складу, структурних та субструктурних характеристик .....	56
2.5. Методика дослідження оптичних та електричних властивостей.....	59

2.6. Методика дослідження електричних характеристик прототипів СЕ на основі структури n-ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> /Mo.....	61
2.7. Методика розрахунку оптичних втрат у фотоперетворювачах на основі структури n-ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> /Mo.....	62
2.8. Методика моделювання структур СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS за допомогою програмного забезпечення SCAPS-1D .....	64
Висновки до розділу 2 .....	66

### **РОЗДІЛ 3**

#### **МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZTS І CZTGeS, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ.....**

3.1. Вплив післяростового лазерного відпалу на морфологію поверхні та елементний склад плівок CZTS .....	67
3.2. Морфологія поверхні та елементний склад плівок CZTS і CZTGeS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах .....	75
3.3. Структура та розподіл елементів у СЕ на основі CZTS.....	83
3.4. Оптичні властивості плівок CZTS і CZTGeS .....	85
Висновки до розділу 3 .....	88

### **РОЗДІЛ 4**

#### **ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZT(Ge)S, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ.....**

4.1. Вплив післяростового лазерного відпалу на фазовий склад та субструктурні характеристики плівок CZTS.....	89
4.2. Фазовий склад та субструктурні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах .....	96
4.3. Фазовий склад та субструктурні характеристики базового поглинального шару CZTS в модельних зразках СЕ.....	105
Висновки до розділу 4 .....	109

### **РОЗДІЛ 5**

<b>ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZTS І CZTGeS, ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ОСНОВНИХ РОБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВІДПОВІДНИХ ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....</b>	<b>110</b>
5.1. Електричні характеристики плівок CZTS і CZTGeS.....	110
5.2. Електричні характеристики модельних СЕ на основі плівок CZTS та основні фактори впливу на них .....	113
5.3. Числове моделювання робочих характеристик СЕ на основі модельних зразків та визначення потенційних втрат їх ефективності .....	118
5.3.1. Розрахунок оптичних втрат у фотоперетворювачах на основі структури n-ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> /Мо .....	118
5.3.2. Розробка моделі СЕ на основі структури ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> /Мо.....	121
5.4. Числове моделювання робочих характеристик СЕ на основі CZTGeS	124
5.4.1. Зсув зони провідності у гетеропереходах на основі ГП p-CZTGeS і n-CdS, n-ZnS, n-ZnMgO і n-SnS <sub>2</sub> .....	124
5.4.2. Визначення необхідних для числового моделювання оптичних і електричних характеристик плівок CZTGeS.....	127
5.4.3. Розрахунок оптичних втрат у фотоперетворювачах на основі поглинача CZTGeS та буферних шарів CdS, ZnS, ZnMgO і SnS <sub>2</sub> .....	130
5.4.4. Моделювання основних робочих характеристик СЕ на основі поглинального шару Cu <sub>2</sub> ZnSn <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> .....	134
5.4.5. Вплив роботи виходу електрона тильного контакту на ефективність фотоперетворення СЕ та оптимізація їх конструкцій .....	141
Висновки до розділу 5 .....	145
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>146</b>
<b>ПРИМІТКИ .....</b>	<b>150</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>151</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>179</b>

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;	CZTGeS – $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ;
ВАХ – вольт-амперна характеристика;	CZT(Ge)S – CZTS і CZTGeS;
ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія;	CZGeS – $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ;
ДМСО – диметилсульфоксид;	CIGS – $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$ ;
ЕДС – енергодисперсійний спектрометр;	$\alpha$ – коефіцієнт поглинання;
ЗЗ – заборонена зона;	$\varepsilon$ – рівень мікрдеформацій;
ККД – коефіцієнт корисної дії;	$\theta$ – кут Вульфа-Брегга;
СЛВ – сканувальний лазерний відпал;	$\lambda$ – довжина хвилі;
ОКР – область когерентного розсіювання;	випромінювання;
ПЕМ – просвічувальний електронний мікроскоп;	$\mu$ – рухливість носіїв заряду;
РЕМ – растровий електронний мікроскоп;	$\eta$ – ефективність фотоперетворення;
РСА – рентгеноструктурний аналіз;	$\rho$ – густина дислокацій;
РТУ – Ризький технічний університет;	$\sigma$ – рівень мікронапружень;
СЕ – сонячний елемент;	$\tau$ – час життя носіїв заряду;
СП – спреї-піроліз;	$h\nu$ – енергія фотона;
СумДУ – Сумський державний університет;	$\varphi$ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах;
AZO – Al:ZnO;	$\varphi_{hkl}$ – кут між кристалографічними площинами;
CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ;	$\chi$ – спорідненість до електрона;
	$a, c$ – параметри кристалічної ґратки;
	$\beta_i$ – вимірне уширення рентгенівських ліній;

$b_i$ – інструментальне уширення;	$I_i, I_{0i}$ – інтегральні інтенсивності $i$ -го дифракційного піку;
$d$ – товщина шару;	$J_{sc}$ – густина струму короткого замикання;
$d_0$ – міжплощинна відстань;	$J_n$ – густина струму, обумовлена електронами;
$A_{hv}$ – поглинальна здатність потоку фотонів;	$J_p$ – густина струму, обумовлена дірками;
$D$ – розмір зерен;	$k$ – показник ослаблення (екстинкції);
$E$ – модуль Юнга;	$k_B$ – стала Больцмана;
$E_g$ – ширина забороненої зони;	$L$ – середній розмір ОКР;
$\Delta E_c$ – розрив зони провідності;	$N_a$ – концентрація носіїв заряду;
$\Delta E_v$ – розрив зони валентності;	$n$ – показник заломлення світла;
$FF$ – фактор заповнення ВАХ;	$P_{in}$ – вхідна потужність;
$FWHM$ – повна ширина на рівні половинної амплітуди;	$EQ_E$ – зовнішня квантова ефективність;
$Q_E$ – квантова ефективність;	$R$ – коефіцієнт відбиття світла;
$R_a$ – середня шорсткість поверхні;	$T$ – коефіцієнт пропускання світла;
$R_q$ – середньоквадратична шорсткість поверхні;	$T_S$ – температура підкладки;
$S$ – сірка;	$T_f$ – температура фазового переходу;
$S_{SK}$ – розподіл по висоті асиметрії;	$T_{Boil}$ – температура кипіння;
$S_{KU}$ – параметр надмірного ексцесу;	$U_{OC}$ – напруга холостого ходу;
$\Phi_i$ – спектральна густина потужності випромінювання;	$W_f$ – робота виходу електрона.
$f$ – орієнтаційний фактор;	
$hkl$ – індекси Міллера;	



## ВСТУП

**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 (СЕ) третього покоління. Цьому сприяють оптимальні оптичні та електричні характеристики сполуки, серед яких пряма заборонена зона (ЗЗ) ( $E_g \approx 1,5$  eВ), великий коефіцієнт оптичного поглинання ( $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>) та *p*-тип провідності [1]. Хоча згідно теоретичних розрахунків максимальна ефективність фотоперетворення ( $\eta$ ) СЕ на основі CZTS може досягати значень у понад 30% [2], на цей час практична рекордна ефективність плівкових СЕ не перевищує 12,6 % [3]. Низькі значення  $\eta$  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 [4, 5]. Це призводить до швидкої рекомбінації неосновних носіїв заряду, що виникають під час освітлення [6] і, як результат, до низької напруги холостого ходу ( $U_{oc}$ ) приладів. У той же час у ряді досліджень [7] було запропоновано новий підхід для підвищення ефективності СЕ на основі кестеритів, зокрема їх  $U_{oc}$ , шляхом часткової контрольованої заміни елементу 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 ЗЗ матеріалу і, як наслідок,  $U_{oc}$  у приладах на їх основі збільшується [8]. Ці припущення частково підтверджені низкою теоретичних [9] та експериментальних досліджень [10]. Окрім цього, у попередні роки було проведено дослідження впливу концентрацій міді, цинку, олова та сірки [11–14] на фізичні та електричні характеристики спреї-осаджених плівок CZTS. Незважаючи на наявність цих відомостей, досі немає чіткого розуміння механізмів заміщення атомів Sn на Ge та впливу концентрацій S на фізичні

властивості спреї-осаджених плівок CZTS та їх вплив на  $\eta$  SE з їх використанням.

Для нанесення плівок CZTS приладового призначення перспективним є невакуумний метод спреї-піролізу (СП), оскільки при високій керованості параметрів осадження він використовує дешеве обладнання та дозволяє отримувати плівки великої площі із заданими характеристиками [15]. На сьогодні максимальна ККД SE на основі спреї-осаджених шарів CZTS становить 8,1% [16]. 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 [17]. 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 [18–20]. 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 SE 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 SE 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 ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  і металів ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ), 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  $\text{CZT}(\text{Ge})\text{S}$ , 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 СЕ;
- створити модельні зразки СЕ на основі плівок CZTS та визначити їх основні робочі характеристики;

- на основі отриманих експериментальних результатів у спеціалізованому програмному середовищі розробити модель СЕ 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 СЕ 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-спектроскопія (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  $(520\pm 3)$  К до  $(820\pm 3)$  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 прекурсор, 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/см<sup>2</sup>), 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 GeO<sub>2</sub> 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, SnS<sub>2</sub>) 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 (Cu<sub>2</sub>ZnSn<sub>0,4</sub>Ge<sub>0,6</sub>S<sub>4</sub>) 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 СЕ на основі плівок CZT(Ge)S та визначив їх робочі характеристики. Створення модельних зразків СЕ 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 Єрмоєнко 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.

Внесок дисертанта в опубліковані праці, в яких відображено основні результати даної дисертаційної роботи (нумерація представлена згідно до списку наукових праць, який наведений в анотації та додатку А):

У роботі [1] спільно з науковими керівниками дисертантом визначена мета дослідження; синтез прекурсору, 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 прекурсору, 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.); 8th 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 180 сторінках друкованого тексту, з яких 137 сторінок основного тексту; робота містить 46 рисунків і 13 таблиць. Список використаних джерел складається із 234 найменувань на 27 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZT(Ge)S ТА СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

#### 1.1. Основні властивості плівок CZTS, CZTGeS та їх застосування

Чотирикомпонентна сполука CZTS останнім часом розглядається як перспективна альтернатива відомим матеріалам поглинальних шарів плівкових СЕ, таких як  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{Se}_2$  (CIGS) та CdTe, оскільки останні містять, або токсичний метал кадмій, або рідкісний метал індій, галій та телур, що є головною перешкодою для їх широкого використання. На відміну від CIGS та CdTe, складові компоненти CZTS нетоксичні та широко розповсюджені в земній корі, сполука прямозонна, має високий коефіцієнт оптичного поглинання ( $> 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) у видимому та ближньому інфрачервоному спектральних діапазонах [21]. CZTS – напівпровідник, у якому природним чином виникає електропровідність *p*-типу, тобто в умовах рівноваги він має більшу концентрацію дірок, ніж електронів. Це відбувається через велику ймовірність утворення акцепторних дефектів. З теорії [22, 23] та експерименту [24] було встановлено, що валентна зона CZTS складається, насамперед, з антизв’язаного стану гібридизованих орбіталей  $3d$  Cu і  $3p$  S, тоді як зона провідності складається з антизв’язаного стану гібридизованих орбіталей  $5s$  Sn і  $3p$  S. При нормальній температурі та тиску більшість напівпровідників типу  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  кристалізуються в тетрагональній або орторомбічній модифікаціях (симетрії). Сполука CZTS тетрагональної симетрії має дві структурні форми (Рисунок 1.1): станіт (просторова група  $I42m$ ) та кестерит (просторова група  $I4$ ) [25]. Кестеритна фаза відрізняється від станітної розташуванням у кристалічній ґратці катіонів Cu та Zn. Фаза кестерит має меншу енергію, однак різниця енергій основного стану між цими структурами незначна (2–3 меВ/атом), що дозволяє припустити, що у кристалах можуть

існувати обидві форми [26]. У 2007 році Schorr та ін. [27] за допомогою нейтронної дифракції та методів РСА встановили, що монокристал CZTS зазвичай має структуру кестерит. На основі обчислень з перших принципів було встановлено, що фаза кестерит є більш термодинамічно стійкою, ніж фаза станіт [28]. Крім того, у роботах [29, 30] за допомогою вимірювання нейтронного розсіювання та методу ядерно-магнітного резонансу автори виявили розлад між Cu та Zn в площинах Cu/Zn, розташованих у позиціях Вайкофа  $z = 1/4$  та  $3/4$ , що призводить до утворення в CZTS антивузлових дефектів  $Zn_{Cu}$  та  $Cu_{Zn}$ . Було показано, що природний мінерал CZTS утворює структуру кестерит, в якій у кристалографічних площинах точки  $z = 1/4$  та  $3/4$  упорядковані в положеннях Вайкофа  $2c$  та  $2d$  та містять Cu та Zn, відповідно [31]. Тим не менш, ідеального упорядкування Cu/Zn у площинах для синтезованих плівок CZTS не було отримано.

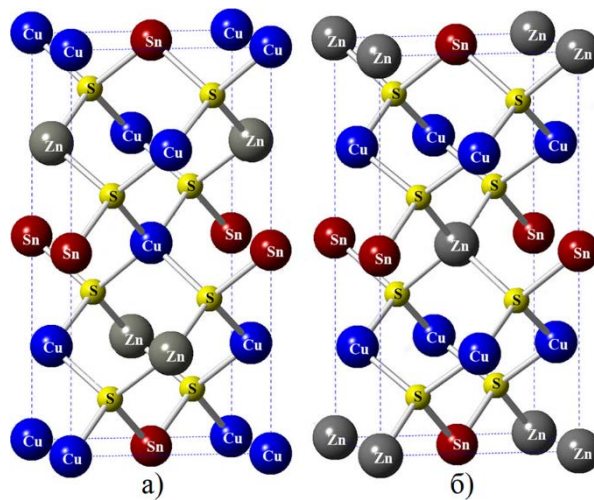


Рисунок 1.1 – Елементарні комірки фаз кестерит (а) (просторова група  $I4$ ) та станіт (б) (просторова група  $I42m$ ) сполуки CZTS [25]

У роботі [32] автори досліджували вплив температури на сталу ґратки CZTS з кестеритною фазою. При температурі  $T_f \approx 1150$  К було виявлено індукований температурою фазовий перехід від структури тетрагонального типу кестерит (просторова група  $I4$ ) до кубічної структури сфалеритного типу (просторова група  $F43m$ ). У інтервалі температур ( $T_\phi = (1140-1155)$  К) існує область, в якій співіснують тетрагональна і кубічна фаза сполуки одночасно.

Ширина ЗЗ для CZTS з фазою кестерит складає ( $E_g \approx 1,5$  еВ) при  $T \approx 300$  К [33], а для фази станіт вона на (0,1-0,2) еВ менша. При частковому заміщенні атомів Sn атомами Ge (при синтезі сполуки CZTGeS) ширина ЗЗ матеріалу суттєво збільшується і може знаходитися в інтервалі ( $E_g \approx (1,5-2,25)$  еВ) [34, 35] в залежності від концентрації елементів Sn і Ge. Виходячи з термодинамічних міркувань у [2], було встановлено, що максимально можлива ККД СЕ (межа Шоклі-Квайзера) у випадку освітлення в умовах спектру АМ 1.5 для будь-якого напівпровідника з шириною ЗЗ в діапазоні  $E_g = (1,1-1,5)$  еВ, складає (32-34) %. Ці розрахунки показали, що сполука CZTS є оптимальним матеріалом для перетворення сонячного випромінювання не тільки для одноперехідних СЕ, але і як верхній поглинач у двоперехідних (тандемних) СЕ [36, 37].

Однією з причин, яка заважає широкому застосуванню CZTS та сполук на її основі, є наявність проблем з фазовою чистотою матеріалу. Як правило, зразки містять включення сполук з різною шириною ЗЗ і фізичними властивостями, такі як  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ,  $\text{Zn}_x\text{S}_y$  та ін., які негативно впливають на роботу СЕ. Міжфазні границі можуть створювати маневрові шляхи для струмів, або виступати рекомбінаційними центрами для згенерованих світлом електронно-діркових пар. Фазова діаграма CZTS зображена на Рисунку 1.2 [38]. Фізичні властивості сполук CZTS та CZTGeS наведені у таблиці 1.1.

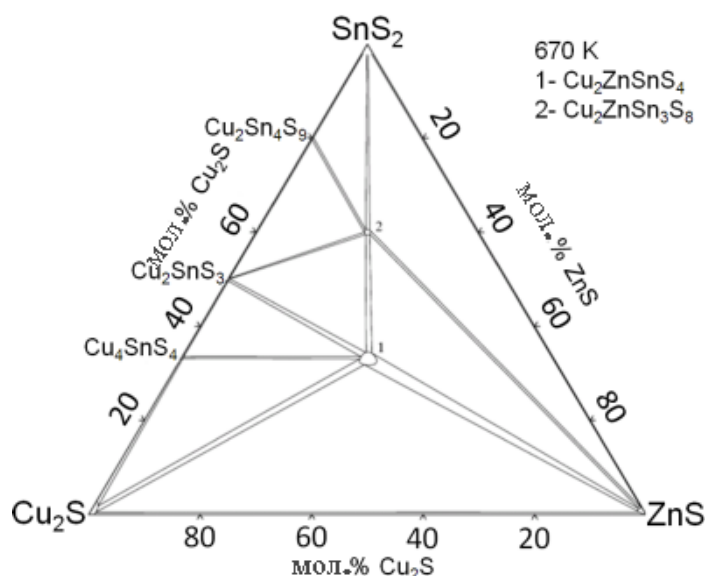


Рисунок 1.2 – Фазова діаграма CZTS, яка описує присутність вторинних фаз у сполуці при 675 К [38]

## Основні фізичні властивості плівок CZTS та CZTGeS [39–47]

Характеристика	Сполука	
	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$
Структурні властивості		
Тип кристалічної ґратки	Кестерит	Кестерит
Просторова група	<i>I4</i>	<i>I4</i>
Стала ґратки, нм	$a = 0,5430-0,5427$ $c = 1,0845-1,0871$	$a = 0,5447-0,5334$ $c = 1,0814-1,0613$
Густина, $\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>	4564	-
Оптичні та електричні властивості		
Ширина ЗЗ, $E_g$ , еВ	1,45-1,60 (прямозонний)	1,50-2,25 (прямозонний)
Раманівські частоти, см <sup>-1</sup>	В/Е (В2/Е) = 166; В/Е (В2/Е) = 254; А (А1) = 287; А (А1) = 338; В/Е (В2/Е) = 349; В/Е (В2/Е) = 368.	В/Е (В2/Е) = 270; А1 = 296; LO1 = 317; А1(Т) = 349; А1(Г) = 358; LO2 = 401.
Спорідненість до електрону, $\chi$ , еВ	4,3	-
Рухливість неосновних електронів $\mu_e$ , см <sup>2</sup> /В×с	2,71	2,82
Питомий опір, $\rho$ , $\Omega \times \text{см}$	0,09-6	1
Енергія активації, $E_a$ , еВ	0,14	0,15-0,78
Концентрація акцепторів, $N_a$ , $10^{18} \times \text{см}^{-3}$	19-26	7,8-14,6
Густина станів, $g(\mu)$ , $10^{16} \times \text{меВ}^{-1} \times \text{см}^{-3}$	28,1-152,0	1,6-3,7
Термодинамічні та інші властивості твердого стану		
Температура плавлення, $T_p$ , К	1259±15	1377±15
Теплопровідність, $k_T$ , Вт/см·К	0,47	0,38
Молярна маса, г/моль	439,456	439,456-393,336
Температура фазового переходу, $T_f$ , К	1148	-

## 1.2. Методи отримання плівок CZTS і CZTGeS

Плівки CZT(Ge)S можуть бути синтезовані за допомогою різних вакуумних та невакуумних методів: термічного випарування [48, 49], магнетронного розпилення [50, 51], спін-осадження [52, 53], колоїдного синтезу [54, 55], спреї-піролізу [12, 17] та ін. У невакуумних методів осадження на основі розчинів прекурсорів є багато переваг під час виготовлення SE завдяки можливості зниження енергетичних витрат у поєднанні з можливістю швидкого масштабування виробництва. Серед цих методів особливу увагу привертає метод спреї-піролізу (СП). На відміну від інших невакуумних методів, СП може бути легко реалізований та використовує дешеве технологічне обладнання. Методи СП розрізняють за системами атомізації початкового прекурсорю, а саме: ультразвуковий спреї-піроліз [56], електростатичний спреї-піроліз [57], коронарний спреї-піроліз [58] та пневматичний спреї-піроліз [59]. Основна перевага методу СП полягає у високій керованості параметрів осадження, що забезпечує гнучкість управління процесом. Використовуючи метод СП можна легко контролювати швидкість нанесення плівок в широкому діапазоні температур (373-823 K), він практично не має обмежень щодо матеріалу підкладки, або його розмірів. Це, в поєднанні з низькими виробничими затратами, робить метод цікавим для застосування у виробництві тонкоплівкових SE. Тим не менш, він має і певні недоліки, серед яких наявність в отриманих плівках домішок вторинних фаз, відносно невеликі розміри кристалітів у шарах і високі значення шорсткості їх поверхні [56, 59]. Перші плівки CZTS, осажені за допомогою методу СП, отримали і дослідили Nakayama та Ito у 1996 році [60]. За останні роки було опубліковано безліч робіт з осаження шарів CZTS з використанням цього методу. Тим не менш, про використання методу СП для осаження плівок CZTGeS повідомлялось лише у окремих роботах [41, 61, 62], де як джерело Ge використовували сполуки  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$  та  $\text{GeI}_4$ . Узагальнені результати деяких робіт з нанесення шарів CZTS і CZTGeS наведені в Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

**Використані прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок CZTS і CZTGeS методом СП**

№ п/п	Початковий прекурсор/ концентрація (М)	Розчинник	Тип підкладки/ температура осадження	Посилання
<b>Спрей-піроліз плівок CZTS</b>				
1	(CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)/0,1; Zn(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> /0,1; SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O/0,1; SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /0,1.	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (Метокси-етан)	Кальцій-натрієве скло/ (553 – 633) К	[63]
2	CuCl <sub>2</sub> /0,02; ZnCl <sub>2</sub> /0,01; SnCl <sub>2</sub> /0,0125; SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /0,15.	H <sub>2</sub> O	Кальцій-натрієве скло/ 623 К	[64]
3	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,019; Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,009; Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,0125; SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /0,06.	H <sub>2</sub> O	Кальцій-натрієве скло/ 653 К	[65]
4	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,013-0,023; Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,0115; Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /0,0115; SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /0,05.	H <sub>2</sub> O	Кальцій-натрієве скло/ 653 К	[16]
<b>Спрей-піроліз плівок CZTGeS</b>				
5	CuCl/-; ZnCl <sub>2</sub> /-; SnCl <sub>4</sub> /-; GeCl <sub>4</sub> /-; SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /-.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO (Диметил-формамід)	Кальцій-натрієве скло/ 573 К + процес селенізації	[62]
6	Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /0,0185; ZnCl <sub>2</sub> /0,012; SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O/0,03; GeI <sub>4</sub> /0,07; SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /0,1.	¾ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS (ДМСО) + ¼ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (Етанол)	Кальцій-натрієве скло/ 723 К + процес селенізації	[61]

### 1.3. Структурні властивості, морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу

Аналіз літературних даних [56, 66–69] показав, що на дифрактограмах від плівок CZTS, осаджених при температурах  $T_S = 473\text{--}773\text{ K}$ , зазвичай присутні піки від кристалографічних площин (112), (220) та (312), що відносяться до фази кестерит з тетрагональною ґраткою (просторова група  $I4$ ). Як було зазначено раніше, ця фаза є більш стійкою, ніж фаза станіт. Ці піки реєструються на наступних кутах  $2\theta$ :  $33,255^\circ$ ;  $55,567^\circ$  та  $66,291^\circ$  для площин (112), (220) та (312), відповідно (картка JCPDS № 26-0575). Автори [70] зазначають, що кристаліти в плівках CZTS переважно орієнтовані в напрямі (112), а інтенсивність піків та їх півширина зменшується з ростом температури підкладки. Також автори спостерігали збільшення розмірів ( $L$ ), зменшення рівня мікродеформацій ( $\epsilon$ ) та густини дислокацій ( $\rho$ ) при збільшенні температури осадження шарів.

Добре відомо, що при використанні методу СП значення температури підкладки під час процесу осадження може суттєво впливати на структурні характеристики отриманих плівок [71]. Тим не менш, якість текстури та орієнтаційний фактор таких шарів у наш час не досліджувалися.

Переважає більшість авторів [56, 64, 69, 72, 73] вказує на те, що плівки CZTS, придатні для створення СЕ, зазвичай, формуються при  $T_S \geq 573\text{ K}$ . При цьому зміна температури осадження суттєво впливає на сталі ґратки матеріалу  $a$  і  $c$ . Так, автори у роботі [66] показали, що з підвищенням температури осадження від  $473\text{ K}$  до  $553\text{ K}$  значення сталої ґратки  $a$  сполуки збільшилось від  $0,536\text{ nm}$  (для  $T_S = 473\text{ K}$ ) до  $0,541$  (для  $T_S = 553\text{ K}$ ), а значення сталої ґратки  $c$  зменшилось від  $1,100\text{ nm}$  (для  $T_S = 473\text{ K}$ ) до  $1,08\text{ nm}$  (для  $T_S = 553\text{ K}$ ). Аналогічна тенденція також спостерігалась авторами роботи [69] де використано інший температурний режим ( $T_S = (523\text{--}773)\text{ K}$ ). Авторами [41] детально досліджувались структурні характеристики плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) осаджених при сталій температурі  $T_S = 723\text{ K}$ . Встановлено, що на



дифрактограмах від шарів були присутні різкі та інтенсивні дифракційні піки, обумовлені відбиванням від кристалографічної площини (112) та інші невеликі піки (002), (004), (220), (204), (312), (116). Для легованих плівок CZGTS зі складом ( $0 < x < 1$ ) піки знаходяться між положеннями піків, одержаних від плівок CZTS і  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  (CZGeS). При цьому зазначається, що кут Брегга збільшується в міру збільшення вмісту в матеріалі Ge [41]. Зсув піку зі збільшенням вмісту германію пояснюється зменшенням об'єму елементарної комірки сполуки (від  $a = 0,5447$  і  $c = 1,0814$  до  $a = 0,5334$  і  $c = 1,0613$ ), оскільки розмір атома Ge менший, ніж розмір Sn. Як було зазначено раніше, при осадженні плівок методом СП, сполука CZT(Ge)S може містити включення вторинних фаз. У роботі [56] автори спостерігали у шарах включення станату цинку ( $\text{ZnSnO}_3$ ), а у [67] у плівках при більш високій температурі осадження ( $T_s = 623$  К) разом з CZTS починали формуватися вторинні фази  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  та  $\text{SnS}_2$ . Автори [66] повідомляли про наявність на рентгенограмах піків від вторинних фаз  $\text{Cu}_2\text{S}$  (халькоцитова фаза) та  $\text{ZnS}$  (кубічна фаза) при дослідженні плівок CZTS, отриманих при  $T_s = (473-553)$  К.

Як показано у [15], суттєві зміни структурних характеристик плівок в залежності від температури осадження пов'язані зі зміною концентрації компонентів у сполуці, в першу чергу, елементу сірки. Це пов'язано з її низькою температурою кипіння ( $T_{Boil} = 717$  К), що є дуже близькою до діапазону типових температур підкладки, що використовуються у реакції піролізу ( $T_s = (573-673)$  К). Так, ряд дослідників [15, 17, 74] фіксували зменшення концентрації сірки зі збільшенням температури осадження шарів, що впливало на загальну картину вмісту елементів у сполуці. Крім цього, в попередні роки було проведено багато досліджень впливу зміни концентрації міді [14, 75, 76], цинку [13, 77] і олова [78] у прекурсорах на фізичні та електричні властивості спреї-осаджених плівок CZTS. Разом з тим, вплив концентрацій сірки у початковому прекурсорі на основі диметилсульфоксиду (ДМСО) на структурні властивості плівок та подальшу роботу СЕ на їх основі, не був досліджений.

Як відомо [79], відношення компонентів у сполуці CZTS з ідеальним стехіометричним складом має вигляд 2:1:1:4, або у відсотках (25%) Cu, (12,5%) Zn, (12,5%) Sn, (50%) S. Сполука CZTGeS має аналогічне відношення елементів, окрім можливої зміни концентрації Sn при заміщенні атомами Ge. Однак, як показали дослідження [80], оптимальним відношенням концентрацій елементів у плівках приладового призначення є  $C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)} = 0,78-0,82$  та  $C_{Zn}/C_{Sn} = 1-1,25$ . У СЕ з ККД 8,1%, створених на основі спреї-осадженої плівки CZTS ці відношення приймають наступні значення:  $C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)} = 0,77$  та  $C_{Zn}/C_{Sn} = 1,05$  [16], а у СЕ з ККД 4,72 %, виготовлених на основі спреї-осадженої плівки CZTGeS, відношення були наступними:  $C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)} = 0,85$ ;  $C_{Zn}/C_{Sn} = 1,2$ ;  $C_S/C_{(Cu+Zn+Sn)} = 0,85$  та  $C_{Ge}/C_{(Sn+Ge)} = 0,28$  [61].

Аналіз літературних даних [81–84] показав, що температура підкладки здійснює суттєвий вплив на морфологію поверхні спреї-осаджених плівок CZT(Ge)S приладового призначення. При  $T_S \geq (523-573)$  К на поверхні плівок часто спостерігають формування кластерів з зернами, або дрібними частинками сферичної форми, середній діаметр яких, зазвичай, знаходиться в діапазоні від 200 до 300 нм. При збільшенні температури  $T_S$  вони можуть зменшуватись у розмірах [69]. Автори робіт [81, 82] повідомляють про збільшення параметру середньої шорсткості поверхні ( $R_a$ ) плівок з ростом температури підкладки. Однак у роботі [85] спостерігали зворотній ефект, коли параметр  $R_a$  зменшувався від 115 нм до 41 нм під час росту температури підкладки  $T_S$  від 473 К до 723 К. Це може бути обумовлено іншими фізико-хімічними умовами осадження шарів. Загалом авторами [81–84] відзначається певна неоднорідність плівки за поверхнею. Деякі автори [56] повідомляють про наявність тріщин і порожнин у плівках CZTS, осаджених при  $T_S \leq 573$  К. На морфологію поверхні також може впливати кількість розпиленого початкового прекурсору. Так, у роботі [86] автори розпилювали різний об'єм прекурсору (40–120 мл) на підкладку зі сталюю  $T_S = 623$  К. Було встановлено, що збільшення розпиленого об'єму прекурсору, паралельно зі збільшенням товщини плівки, сприяє утворенню скупчень крупних зерен у шарах.

#### 1.4. Оптичні і електрофізичні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, одержаних методом спреї-піролізу

Дослідження та контроль оптичних та електричних характеристик плівок CZTS та CZTGeS є важливим етапом під час розробки СЕ. Добре відомо, що оптичні властивості спреї-осаджених плівок CZTS залежать від використаних прекурсорів [87], загальної товщини зразків [86], їх морфології поверхні [81], структурних характеристик [88] та елементного складу [89]. Показано, що для монокристалів CZTS експериментальне значення енергії  $\zeta\zeta$  звичайно є меншим 1,5 еВ [90], в той час як теоретична ширина  $\zeta\zeta$  матеріалу складає 1,5 еВ [91]. Для монокристалів CZTGeS з різною концентрацією Ge ширина  $\zeta\zeta$  може змінюватись від 1,52 еВ до 2,25 еВ [8, 92]. Для плівок CZTS і CZTGeS спостерігається аналогічна ситуація [41, 93, 94]. Тим не менше, у шарах, отриманих методом спреї-піролізу, можливі незначні зміни ширини  $\zeta\zeta$  внаслідок присутності включень вторинних фаз з більшою, або меншою енергією та неоднорідності плівок. У роботі [85] автори встановили, що плівки CZTS, отримані при  $T_S = 623$  К, мають найвищий коефіцієнт поглинання. Одночасно зі збільшенням температури осадження від 473 К до 723 К відбувалось збільшення ширини  $\zeta\zeta$  від 1,37 еВ до 1,84 еВ. Однак в роботі [95] спостерігався інший ефект, де при збільшенні температури осадження від 473 К до 773 К, ширина  $\zeta\zeta$  сполуки зменшувалась від 1,87 до 1,47 еВ, що пояснюється збільшенням розмірів кристалітів.

Детектування вторинних фаз з різною шириною  $\zeta\zeta$  у плівках CZTS і CZTGeS з використанням традиційних методів, таких як РСА, є складним через перекриття піків вторинних фаз з піками основної сполуки, тому, зазвичай, додатково використовують метод раманівської спектроскопії з лазерами, що мають різну довжину хвиль [96]. Встановлено, що для CZTS [79] з фазою кестерит фононні коливання містять наступні моди:  $\Gamma=3A+6B+6E_1+6E_2$ , де моди  $15A$ ,  $B$ ,  $E_1$  і  $E_2$  лежать в області видимого спектру (є раман активними), а  $12B$ ,  $E$  і  $E$  є активними в інфрачервоній області

спектру. Для фази станіт характерні наступні фононні коливання:  $\Gamma=2A_1+A_2+2B_1+4B_2+6E$ , з яких моди  $14A_1$ ,  $B_1$  і  $E$  активні в видимій частині спектру, а моди  $10B_2$  і  $E$  в інфрачервоній області. Огляд літературних даних показав, що головний пік від фононної моди А на раманівських спектрах для сполуки CZTS знаходиться в діапазоні частот (330-339)  $\text{cm}^{-1}$  [97, 98], в залежності від якості плівки. Натомість, для сполуки CZTGeS, пік від головної моди CZTS А, в залежності від концентрацій Sn та Ge та якості плівки, зміщується у бік більших значень частот і, зазвичай, займає позицію (338-351)  $\text{cm}^{-1}$  [43, 99, 100].

Аналіз літературних даних показав, що спреї-осаджені плівки CZTS, мають  $p$ -тип провідності [101–104], який обумовлений присутністю антивузлових дефектів  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Зміна питомого опору плівки ( $\rho$ ), концентрація основних носіїв заряду ( $N_v$ ) та рухливість носіїв ( $\mu$ ) в залежності від температури осадження, виміряні за методом Холла, були детально досліджені авторами у роботах [74, 85, 90]. Авторами [85] була виявлена тенденція до зменшення  $\rho$ ,  $N_v$  та  $\mu$  зі збільшенням температури осадження від 473 К до 723 К. При цьому зразок, отриманий при  $T_S = 623$  К мав найкращі значення цих величин, а саме  $\rho = 0,19 \Omega \times \text{cm}$ ,  $N_v = 1,50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  та  $\mu = 21,93 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ , що пов'язано з поліпшенням кристалічності плівки, збільшенням розміру ОКР та покращенням стехіометрії матеріалу. У роботі [100] автори дослідили наночастинки CZTGeS, отримані методом колоїдного синтезу. Було встановлено, що параметри  $\mu$ ,  $N_v$  та електропровідність ( $\sigma$ ) плівки CZTGeS з концентрацією  $C_{\text{Ge}}/C_{(\text{Ge}+\text{Sn})} = 0,3$ , складає  $2,9 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ ,  $6,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  та  $25,1 \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ , відповідно. Авторами [82] повідомляють про зворотній ефект для параметрів  $\rho$ ,  $N_v$  та  $\mu$ , які з підвищенням температури осадження плівок навпаки зростали. У роботі [105] автори детально дослідили висоту бар'єру ( $E_b$ ), довжину Дебая ( $\lambda_d$ ), густину станів пасток ( $N_t$ ) та концентрацію основних носіїв заряду у плівках CZTS, нанесених методом СП при різних умовах росту. Було встановлено, що зміна висоти бар'єру для зразка, осадженого при  $T_S = 723$  К, є меншою, вона характеризується більш високими значеннями

густини станів пасток і більшою концентрацією носіїв порівняно зі зразком, осадженим при  $T_S = 663$  К. Для зразка, осадженого при 663 К, спостерігалось значне збільшення концентрації носіїв при збільшенні інтенсивності світла, яким він освітлювався, що передбачає повне заповнення пасток і, отже, зменшення висоти бар'єру на межах зерен. Слід зазначити, що аналогічних досліджень плівок CZTGeS, отриманих методом СП, не проводилось.

### **1.5. Лазерний відпал плівок CZTS, одержаних методом спреї-піролізу**

Процедура сканувального лазерного відпалу (СЛВ) сильно відрізняється від термічного відпалу, або швидкого термічного відпалу (ШТВ) тим, що ефективний час нагрівання під час СЛВ становить приблизно від 10 до 100 нс на відміну від відпалу у пічці ( $\tau > 1000$  с) і ШТВ ( $\tau \approx (1-100)$  с) [106]. Дуже високі температури (включаючи можливе досягнення температури плавлення) і швидкості охолодження (109 К/с) можуть бути отримані в процесі СЛВ. Таким чином, параметри відпалу, які можна реалізувати за допомогою СЛВ, ніколи не можна досягти, використовуючи відпал у пічці або ШТВ. Це дозволяє використовувати процедуру СЛВ, як альтернативу термічному відпалу з метою рекристалізації та поліпшенню кристалічної якості вирощених плівок напівпровідників без перегріву підкладки [18–20, 107].

В наш час відомі теоретичні [108] та експериментальні [109, 110] дослідження впливу СЛВ з використанням діодного лазера з довжиною хвилі  $\lambda = 808$  нм на плівки CZTS. У роботі [109] після ультрашвидкого мілісекундного діодного ЛВ епітаксially вирощених плівок CZTS з питомою потужністю лазера 44,1 Вт спостерігалось поліпшення кристалічності та зменшення структурного розладу Cu/Zn. Аналогічний результат також був продемонстрований авторами роботи [110], що в результаті дозволило підвищити ККД СЕ на основі плівки CZTS, відпаленої з використанням діодного лазера з дозою 34,30 Дж/см<sup>2</sup>, з 6,72% до 7,33%. В той же час, дослідження впливу СЛВ за допомогою імпульсного нано-секундного

Nd:YAG лазеру з довжиною хвилі  $\lambda = 532$  нм на процес відпалу плівки CZTS, нанесених методом СП, не проводились.

Деякі автори повідомляли про лазерно-індукований структурний фазовий перехід у монокристалах CZTS, вирощених методом Бріджмана [97, 111]. Відмінності в раманівських спектрах від об'ємної кристалічної області сполуки з різним вмістом катіонів Cu/Zn, були проаналізовані з точки зору збільшення статистичного розладу в катіонній підрешітці для зразків, збіднених на Cu. Цей розлад ініціював зміну кристалічної симетрії матеріалу з кестеритної фази  $I4$  на неупорядковану симетрію кестерит ( $I42m$ ). Структурний фазовий перехід у цих дослідженнях був досліджений за допомогою вимірювання основного піку раманівського зміщення для фази кестерит та неупорядкованого кестериту при частотах 337 та 331  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, при різній інтенсивності збудження випромінювання постійним аргано-криптоновим лазером ( $\lambda = 514,5$  нм).

Аналогічно, індукований лазером структурний фазовий перехід досліджували у плівках, нанесених з використанням наночорнил  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1.3}\text{SnS}_4$  для складів з  $x = 0; 0,3$  та  $0,5$  методом раманівської спектроскопії з використанням для збудження постійного гелій-неонового лазера ( $\lambda = 632,8$  нм) [112]. Було помічено, що як зміна концентрації Cu, так і інтенсивності лазерного випромінювання індукує розлад у системі та перехід від фази кестерит до фази станіт та/або неупорядкованого кестериту.

## 1.6. Особливості роботи СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS

Перетворення сонячної енергії в електричну у СЕ на основі гетеропереходу (ГП) передбачає наступні етапи: генерацію, розділення та збір носіїв заряду. У цьому процесі фотони з енергією, більшою за ширину ЗЗ напівпровідника, створюють електрон-діркові пари, які розділяються в області просторового заряду (ОПЗ), утвореного електричним полем. Розділені носії заряду збираються контактами на зовнішніх сторонах напівпровідників  $p$ - і  $n$ -типу провідності. Завдяки цьому у СЕ з'являється електрорушійна сила, яка

при підключенні до зовнішнього навантаження виробляє струм [113]. Фундаментальні процеси, що відбуваються у СЕ на основі ГП, схематично представлені на Рисунку 1.3.

СЕ з рекордною ефективністю фотоперетворення  $\eta = 12,6 \%$  на основі плівок CZTS був отриманий D. Mitzi та ін. [3] у 2012 році. Даний пристрій мав наступну конструкцію: Mo (700 нм)/CZTSSe (2 мкм)/CdS (25 нм)/ZnO (10 нм)/ITO (50 нм). На робочий СЕ були нанесені верхній металевий контакт Ni/Al (2 мкм) та шар  $MgF_2$  (110 нм), як антиблікове покриття. Площа рекордного приладу складала  $0,42 \text{ см}^2$ . СЕ мав наступні характеристики: напруга холостого ходу ( $U_{oc}$ ) = 513 мВ, густина струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) =  $35,2 \text{ mA/cm}^2$ , коефіцієнт заповнення ВАХ ( $FF$ ) = 69,8% (Рисунок 1.4). Слід зазначити, що в цій роботі плівки CZTSSe були виготовлені невакуумним методом з використанням токсичного гідразину і післяростового відпалу у парах селену.

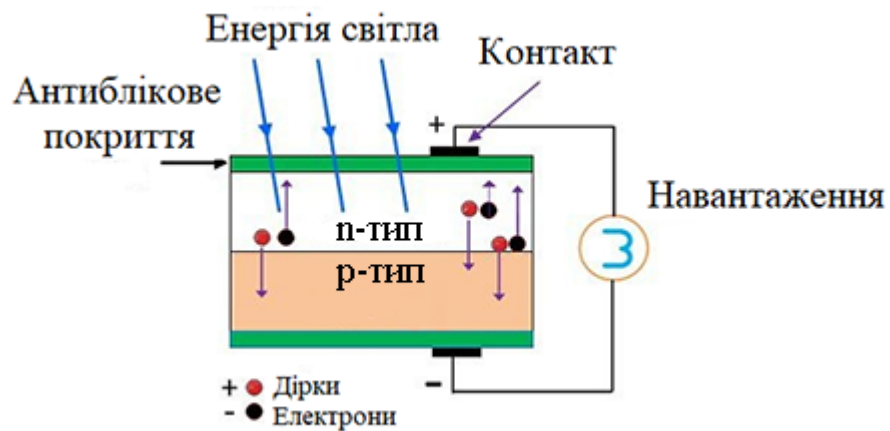


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення фізичних процесів, що відбуваються у СЕ на основі ГП

СЕ, створений на основі плівки CZTGeS з ККД 6,3 % був представлений у 2014 році в роботі [114]. Для синтезу наночастинок колоїдним методом були використані прекурсори  $Cu(acac)_2$ ,  $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ ,  $GeCl_4$ , S та 70% олеїламін, як розчинник. Отримані наночастинки додавали до таких токсичних розчинників, як гексан, формамід та диметилформамід для їх стабілізації.

Наночастинки CZTGeS використовувались для нанесення плівок методом спінін-покриття, при цьому конструкція СЕ була наступною: Mo(700 нм)/CZTGeS (1,1 мкм)/CdS (60 нм)/i-ZnO (70 нм)/ITO (250 нм)/Ni-Al (100 нм). Рекордний пристрій на основі поглинальних шарів CZTGeS показав такі характеристики:  $U_{oc} = 540$  мВ,  $J_{sc} = 23,36$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 50,0\%$ .

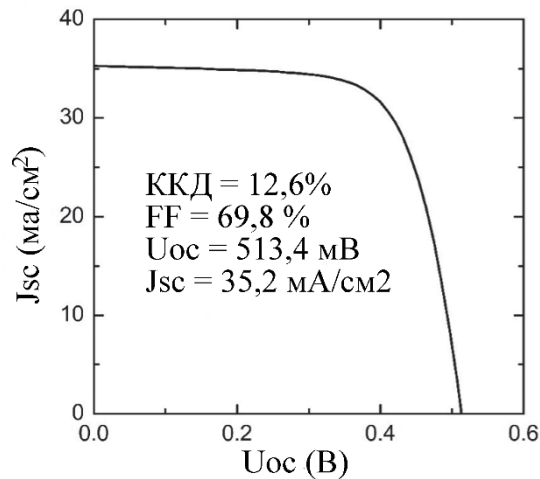


Рисунок 1.4 – Світлова ВАХ та робочі характеристики рекордного СЕ на основі плівки CZTS [3]

СЕ, створені за допомогою методу СП на основі плівок CZTS [16] та CZTGeSSe [62] показали ефективність фотоперетворення світла  $\eta = 8,1\%$  та  $\eta = 11,0\%$ , відповідно. В даних роботах СЕ зі структурою Al/ITO/ZnO/CdS/CZTS/Mo і площею робочого пристрою  $0,030$  см<sup>2</sup> мав такі характеристики:  $U_{oc} = 670$  мВ,  $J_{sc} = 20$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 61,0\%$ , а СЕ на основі структури Mo/CZTGeSSe/CdS/i-ZnO/ITO/Ni-Al при площі пристрою  $0,11$  см<sup>2</sup> показав такі характеристики:  $U_{oc} = 583$  мВ,  $J_{sc} = 33,6$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 55,9\%$ .

Як видно з літературного огляду, вищеописані СЕ мають досить високу густину струму короткого замикання, однак нижчу, ніж очікувалося, напругу холостого ходу і коефіцієнт заповнення ВАХ. Наприклад, близький до рекордного СЕ з  $\eta = 21,7\%$  на основі шарів CIGS [115] має такі параметри:  $U_{oc} = 746$  мВ,  $J_{sc} = 36,6$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 79,3\%$ . Вони значно ближчі до теоретичних розрахунків [2], ніж одержаних для СЕ на основі сполуки CZTS.



### 1.6.1. Фактори, що обмежують продуктивність СЕ на основі шарів CZTS і CZTGeS

Суттєва різниця між теоретичними розрахунками та експериментальними значеннями ККД одноперехідних плівкових СЕ на основі CZTS і CZTGeS може виникати через низку факторів, таких як наявність високої концентрації структурних дефектів, оптичні втрати, частковий композиційний розлад та внесок від рекомбінації на межах інтерфейсів чи межах зерен [116, 117].

Відповідно до вивчення ансамблю власних точкових дефектів, CZTS має більш високу швидкість рекомбінації носіїв заряду, ніж CIGS [118]. Легке формування домінуючого структурного дефекту  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  (Рисунок 1.5.) [91] призводить до слабкого поділу утворених під дією падаючих фотонів зарядів, що можливо подолати завдяки вирівнюванню енергетичних зон матеріалів на інтерфейсі CZTS/CdS [119, 120]. Тим не менше вважається, що найбільш активними центрами рекомбінації є структурні дефекти  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$ , а відсутність комплексу дефектів призводить до збільшення їх концентрації [121].

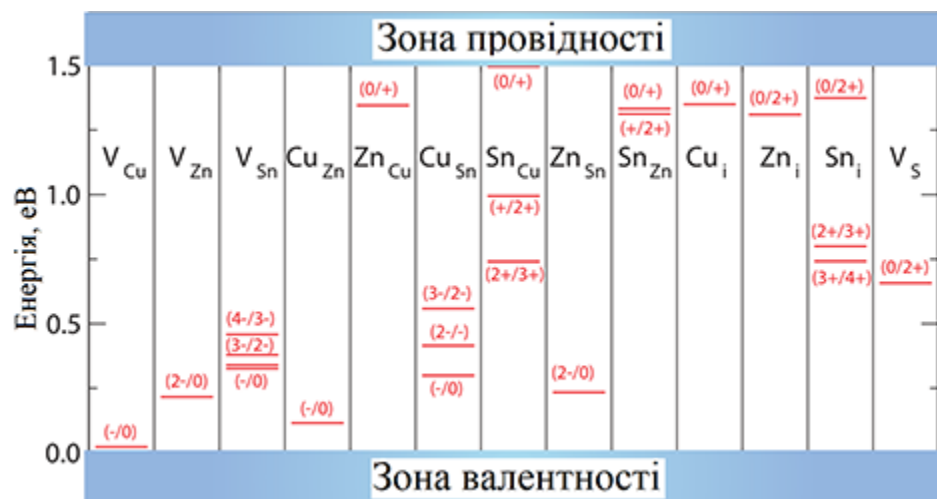


Рисунок 1.5 – Глибина залягання рівнів енергії власних точкових дефектів у 33 CZTS [91]

Наукова група IBM протягом 5 років детально досліджувала проблеми низької ефективності пристроїв на основі шарів CZTS [122–124] і дійшла висновку, що ефективність створених ними СЕ була обмежена рекомбінацією

носіїв на інтерфейсі поглинач/буфер, низьким часом життя неосновних носіїв заряду та наявністю бар'єру Шоттки на тильному контакті, який викликаний утворенням шару  $\text{MoS}_x$  на межі CZTS/підкладка з Мо [125].

У роботі [126] досліджувався вплив присутності вторинної фази ZnS, яка була виявлена на тильному контакті CE, створеного на основі CZTS. Було встановлено, що збільшення вмісту ZnS сильно погіршує ефективність пристрою [127]. Про наявність ZnS на межі інтерфейсу CZTGeS/Мо також повідомлялось у роботах [40, 128]. Присутність вторинної фази  $\text{GeO}_2$  у CZTGeS [8] може змінювати значення енергій ЗЗ, тому перед використанням у CE автори наголошують на необхідності післяростової обробки плівок. Сформована фаза  $\text{Cu}_2\text{S}$ , яка виникає під час термічного відпалу шарів CZTS, можуть призводити до появи інтерфейсу  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{MoS}_2$ , який суттєво збільшує опір тильного контакту приладу. Авторами роботи [129] було встановлено, що присутність невеликої кількості вторинних фаз, що містять Sn, на межі інтерфейсу згубно впливає на продуктивність CE через малу ширину ЗЗ таких сполук. Однак у роботі [130] було показано, що при збільшенні товщини легуючого шару Ge у CZTS кількість вторинної фази  $\text{SnS}_2$  на поверхні плівки поступово зменшується, а ефективність збирання носіїв заряду покращується.

Краще узгодження сталих ґратки поглинача та буферного шару може зменшити рекомбінацію на інтерфейсі, а використання для цього матеріалів із меншими періодами ґраток, може підвищити ефективність роботи приладів [131, 132]. Відомо кілька варіантів матеріалу буферного шару для використання у CE на основі CZTS. Аналіз літературних даних показав, що сполука ZnS не є підходящим буферним шаром у таких приладах оскільки спостерігається великий зсув енергетичних зон матеріалів [133], в той же час хороші результати продемонстрували CE з буферними шарами  $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$  та  $\text{In}_2\text{S}_3$  [134, 135].

У роботі [135] встановлено, що сполука ZnO у якості буферного шару створює від'ємне зміщення зони відносно зони CZTS, що зменшує  $U_{oc}$  приладу, тому цей шар можна використовувати лише як віконний шар у CE.

Зміщення краю зони провідності між CZTS і CdS складає (0,34-0,5) eВ (Рисунок 1.6) [133, 136], що дещо перевищує оптимальний діапазон (0-0,4) eВ. Для інтерфейсу CZTGeS/CdS таке зміщення зон ще більше і залежить від ширини 33 сполуки з різною концентрацією Ge [137]. Такий ефект може сприяти погіршенню таких параметрів СЕ, як  $J_{SC}$  і  $FF$  [138]. Тим не менше, до цих пір найбільш ефективні СЕ на основі поглинальних шарів CZT(Ge)S були отримані саме з буферним шаром CdS.

У роботі [139] шляхом теоретичних розрахунків встановлено, що ККД СЕ на основі CZTS можна підвищити до 16% при використанні як віконного шару  $TiO_2$ , однак як теоретичні так і експериментальні дані підтверджують, що оптимальним віконним шаром є сполука ZnO [140, 141].

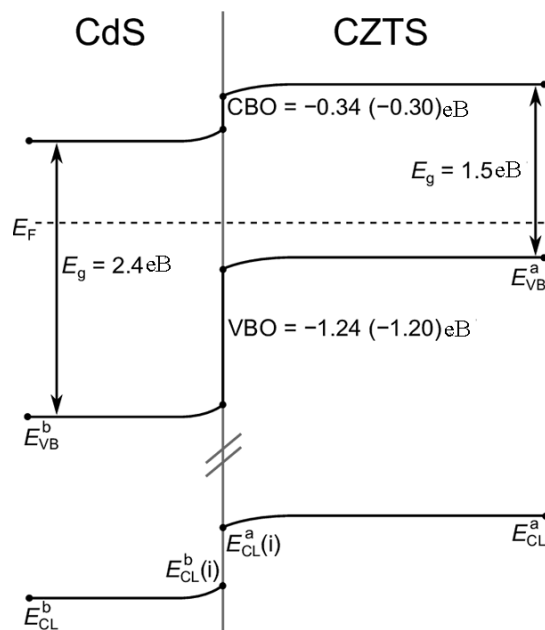


Рисунок 1.6 – Зонна діаграма інтерфейсу СЕ з ГП CdS/CZTS [136]

Як і у CIGS та CdTe, у CZTS межі зерна збирають неосновні носії заряду та забезпечують шлях для досягнення ними буферного шару CdS та віконного ZnO [142]. Тим не менше, збагачені на Cu межі зерна можуть збільшити коефіцієнти рекомбінації на них і, таким чином, зменшити  $U_{oc}$  приладу [143]. Так у роботі [144] було виявлено, що СЕ на плівках CZTS, збагачених на Cu,

мають нижчі значення  $U_{oc}$ , ніж на основі збіднених на Cu плівок, що може бути пов'язано з утворенням фази  $Cu_2S$  на межі інтерфейсу.

Значну роль при визначенні ефективності СЕ грає тильний контакт. Незважаючи на проблеми, пов'язані з формуванням шару  $MoS_x$  на інтерфейсі CZT(Ge)S/Mo, значна частина дослідників [145, 146] сходиться на думці, що Mo більш підходящий контакт порівняно з іншими матеріалами внаслідок близької енергії роботи виходу електрону з Mo та спорідненості електронів  $\chi$  CZTS. Згідно з теоретичними розрахунками, метали з більш високими роботами виходу, ніж у Mo, такі як Au, Ni, Co, Pd, Pt, Re і W, можуть покращити  $U_{oc}$ , [147], однак експериментальні [148] дослідження показали, що Mo все ж є найкращим контактом з точки зору ефективності перетворення енергії в СЕ.

З метою зменшення оптичних втрат, фотоактивну частину приладу покривають тонким шаром сполуки  $MgF_2$ , яка виступає в ролі антиблікового покриття [3, 52, 149]. Також значну роль у продуктивності пристроїв відіграє товщина поглинального шару. У роботах [141, 150] було встановлено, що оптимальна товщина плівки CZTS приладового призначення повинна складати (1-2) мкм. Таким чином, для зменшення рекомбінаційних втрат та отримання високих значень ефективності СЕ важливо зосередитись як на якості поглинального шару, так і на покращенні інтерфейсів між буферним шаром, поглиначем та тильним контактом.

### **1.6.2. Вплив заміщення атомів Sn на Ge в CZTS на роботу СЕ**

Як було зазначено вище, найбільшою проблемою підвищення ефективності СЕ на основі CZTS є їх низька напруга холостого ходу. Одним із шляхів подолання цього обмеження може бути легування або часткова заміна елементів сполуки CZTS, зокрема атомів Sn на Ge. Відповідно до опублікованих раніше робіт, такий підхід може допомогти уникнути утворення ряду згубних для ККД СЕ дефектів, наприклад високої концентрації структурних дефектів  $Zn_{Sn}$  [151]. Часткова заміна елементів у

CZTS також мотивована можливістю зміни ширини  $\text{ЗЗ}$  та зменшенням втрат енергії на рекомбінацію.

Показано, що заміщення атомів Sn на Ge забезпечує близьке до лінійного збільшення ширини  $\text{ЗЗ}$  [41, 43]. Після першої роботи Ford та ін. [7] у 2011 році, вже кілька наукових груп вивчали покращену продуктивність пристроїв де проведена часткова заміна Sn на Ge. Так, Giraldo та ін. [152–154] повідомляли про поліпшення структури кристалітів та покращення роботи СЕ за рахунок додавання тонкого шару Ge (до 10 нм) в металеві прекурсори до початку процесу селенізації. Додавання Ge поліпшило квантову ефективність ( $Q_E$ ) і  $U_{oc}$  в довгохвильовій області без суттєвої зміни ширини  $\text{ЗЗ}$  матеріалу. В роботі [155] було встановлено, що додавання Ge у структуру CZTS мінімізує концентрацію дефектів структури, а також поліпшує  $U_{oc}$  та зовнішню квантову ефективність ( $EQE$ ) приладу з 46% до 67%. Автори робіт [156, 157] також спостерігали зростання параметра  $EQE$  для приладів на основі аналогічних сполук. Отримані результати показують, що СЕ на основі шарів CZTS з домішками Ge, мають хорошу реакцію на світло з енергією більшою ніж енергія  $\text{ЗЗ}$  поглинача. Збільшення розмірів зерен кристалітів при додаванні Ge спостерігалось в роботах [100, 158]. Це відбувалось одночасно зі збільшенням ефективності перетворення сонячної енергії. При цьому в роботі [159] спостерігалось збільшення  $U_{oc}$  з 0,431 В (без Ge) до 0,472 В для СЕ з 10-15 нм шаром Ge. Однак заміщення Sn на Ge на рівні 50% призводило до зменшення  $U_{oc}$  до 0,400 В. У СЕ з частковим заміщенням Sn на Ge Kim та ін. [160] на додаток до високого значення  $U_{oc}$  також зафіксували високе значення  $FF$  на рівні 72,7%. Тим не менш, не зважаючи на значну кількість робіт, механізм заміщення Sn на Ge в плівках CZTGeS, отриманих при різних температурах підкладки методом СП, належним чином не вивчений.

### **1.7. Моделювання роботи СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS**

Чисельне моделювання є важливим інструментом для визначення вхідних даних для експериментальної оптимізації та подальшої оцінки

експлуатаційних характеристик СЕ. Імітаційна програма SCAPS-1D була розроблена для моделювання та реалістичного прогнозування робочих характеристик СЕ на базі шарів CdTe та CIGS [161], однак за останні роки вона покращила свої функції і стала активно використовуватися для моделювання роботи СЕ на основі сполуки CZTS.

Відповідно до чисельних даних стосовно обмеження ефективності СЕ, які детально описані у попередньому розділі, багато дослідницьких груп зробили акцент на моделюванні робочих характеристик приладів з їх урахуванням. Так, у роботах [162, 163] авторами була змодельована робота СЕ з використанням буферного шару  $\text{In}_2\text{S}_3$  між поглиначем CZTS і віконним шаром ZnO. Авторами [162] було встановлено, що для досягнення ККД 19,28 % у СЕ на основі CZTS буферний шар  $\text{In}_2\text{S}_3$  повинен мати товщину не більшу (20-30) нм, оскільки в цьому діапазоні концентрація носіїв заряду в матеріалі найвища. Тим не менше, кращі результати моделювання показали СЕ, де як буферний шар використана сполука CdS [164–166]. У роботах [165, 166] найвищу ефективність фотоперетворення в процесі моделювання показали пристрої, де товщина буферного шару CdS складала 50 нм. Як видно з літературних даних, отримані результати добре корелюють з експериментальними для СЕ з типовою структурою CZTS/CdS/*i*-ZnO (*p*-матеріал/буфер/*n*-матеріал). Суттєва різниця в ефективності фотоперетворення при моделюванні та реальними приладами пояснюється відсутністю ідеальної структури у реальних СЕ та наявністю різного роду дефектів.

Числове моделювання СЕ на основі CZTGeS фактично не проводилось, окрім роботи [167], де автори розглядали характеристики двоперехідних (тандемних) СЕ на основі плівок CZTS/CZTGeS. Було встановлено, що СЕ з конструкцією Mo (500 нм)/CZT<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>S (500 нм)/CdS (50 нм)/*i*-ZnO(100 нм) мали ефективність 9,39%. Однак тандемний СЕ, де CZTS (3 мкм) був нижнім поглиначем, а CZTGeS (650 нм) використовувався як верхній поглинач, мав ККД 17,51 %.

## Висновки до розділу 1

1. Проведений літературний аналіз показав, що завдяки своїм унікальним властивостям сполуки CZTS і CZTGeS мають значний потенціал для їх використання в геліоенергетиці як поглинальних шарів у плівкових СЕ.

2. Серед значної кількості методів осадження плівок CZTS і CZTGeS особливу увагу привертає невакуумний метод спреї-піролізу, оскільки він простий в реалізації та використовує дешеве технологічне обладнання. Встановлено, що найбільший вплив на структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні характеристики та елементний склад плівок CZTS і CZTGeS має температура підкладки. На структурні та субструктурні характеристики CZTS сильний вплив має також концентрація сірки у початковому прекурсорі.

3. Головною проблемою СЕ на основі CZTS є низьке значення  $U_{oc}$ , що пов'язано з рекомбінацією носіїв заряду на інтерфейсі поглинач/буфер та малим часом життя неосновних носіїв заряду. Одним із шляхів подолання цієї проблеми може бути легування або часткова заміна елементу Sn на Ge в CZTS. Тим не менш, механізм такої заміни в плівках CZTGeS, отриманих при різних температурах підкладки методом спреї-піролізу, ще не вивчений.

4. Теоретично та експериментально встановлено, що для виготовлення СЕ на основі шарів CZTS з високими значеннями ККД як тильний контакт необхідно використовувати шар Mo, буферний шар CdS і віконний шар ZnO. Робота приладів на основі CZTS (реальних та змодельованих) вивчена детально, однак моделювання робочих характеристик СЕ на основі CZTGeS фактично не проводилось. Підвищення ККД приладів можливе за рахунок підвищення структурної якості поглинача. Цього можна досягти шляхом післяростового лазерного відпалу, або часткового заміщення елементів Sn на Ge. На сьогоднішній день дослідження цих підходів проведено лише частково, або зовсім не проведено. Також важливо зосередитись на оптимізації конструкції СЕ, що допоможе зменшити рекомбінаційні втрати на інтерфейсі між буферним шаром та поглиначем.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В результаті проведеного аналізу літературних джерел та проблематики, для її вирішення були сформульовані наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Дослідити вплив фізико- та хіміко-технологічних умов отримання плівок CZTS і CZTGeS методом спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні, електричні характеристики та елементний склад. Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- розробити методику осадження однофазних плівок CZTS з відтворюваними характеристиками методом спреї-піролізу;
- розробити методику отримання плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  (CZTGeS) методом спреї-піролізу;
- провести дослідження механізмів часткового заміщення атомів Sn на Ge у кристалічній структурі сполуки CZTGeS при різних температурах підкладки;
- дослідити елементний склад, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, одержаних при різних температурах підкладки;
- дослідити вплив концентрацій сірки на структурні характеристики плівок CZTS.

2. Дослідити вплив післяростового СЛВ спреї-осаджених плівок CZTS на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості;

3. Створити модельні зразки СЕ на основі плівок CZTS та дослідити їх основні робочі характеристики:

- визначити умови отримання плівок CZTS з оптимальними фізичними характеристиками, придатних для використання як поглинальних шарів у СЕ;



- дослідити темнові та світлові ВАХ приладів на основі ГП одержаних з їх використанням;
- розрахувати оптичні втрати у СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS;
- у спеціалізованому програмному середовищі розробити модель СЕ 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.

Для вирішення поставлених завдань були використані теоретичні та експериментальні методи, які будуть детально розглянуті у даному розділі.

### **2.1. Експериментальне обладнання та методика нанесення плівок CZTS, CZTGeS та ГП на основі CZTS**

Плівки CZTS, необхідні для вивчення впливу СЛВ на їх характеристики одержувалися методом спреї-піролізу. Початковий прекурсор був синтезований з використанням дистильованої води як розчинника і включав у себе:  $\text{CuCl}_2$  (99%),  $\text{ZnCl}_2$  (99%),  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  (99%) та  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (99%) у молярному співвідношенні 2:1:1,5:8, для Cu, Zn, Sn та S, відповідно. Плівки CZTS були отримані на скляних підкладках в діапазоні температур  $T_S = (520-620)\pm 3$  К ( $\Delta = 25$  К). Відстань від розпилювача до скляної підкладки складала 20 см. Стиснене повітря під тиском  $2 \times 10^5$  Па було використано як газ-носії. В імпульсному методі середній час розпилення складав 1 с з паузою між циклами 10 с. Загальна кількість циклів на один зразок складала 100 од.

З метою дослідження впливу високих температур на процес росту плівок CZTS також була отримана серія зразків за допомогою методу спреї-піролізу на скляних підкладках в діапазоні температур  $T_S = (720-820)\pm 3$  К ( $\Delta = 25$  К). Прекурсор був синтезований на основі розчинника диметилсульфоксид

(ДМСО) і включав у себе:  $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{ZnCl}_2$  (99%),  $\text{SnCl}_2$  (99%) та  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (99%) у молярному співвідношенні 2:1:1:8 для Cu, Zn, Sn та S, відповідно. При нанесенні плівок відстань від розпилювача до підкладки складала 20 см. Азот під тиском  $2 \times 10^5$  Па було використано в якості газу-носія. Час нанесення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, що було еквівалентно розпиленню 10 мл початкового прекурсор.

Для одержання плівок CZTGeS було використано декілька методик. За першою початковий прекурсор для нанесення плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}_4$  включав:  $\text{CuCl}_2$  (25 ммоль),  $\text{ZnCl}_2$  (12,5 ммоль),  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (7,5 ммоль),  $\text{GeO}_2$  (99,999 %, 5 ммоль) і  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (50 ммоль) з молярним співвідношенням 2:1:0,6:0,4:8, відповідно. Синтез прекурсор проходив у два етапи. У ДМСО по чергово були розчинені  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ . Порошок  $\text{GeO}_2$  був попередньо розчинений у дистильованій воді при температурі (353-363) К, охолоджений до кімнатної температури та доданий у ДМСО як останній компонент. Плівки CZTGeS були нанесені методом спреї-піролізу на скляних підкладках при  $T_S = (595-670) \pm 3$  К ( $\Delta = 25$  К). Відстань від розпилювача до підкладки складала 15 см. Аргон був використаний як газ-носіє. Тиск газу-носія складав  $2 \times 10^5$  Па, час розпилення 2 с, загальна кількість циклів 250 од.

За другою методикою для синтезу сполуки  $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$  з різною концентрацією елементів Sn і Ge був використаний початковий прекурсор, який включав наступні хімічні реагенти:  $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  (25 ммоль),  $\text{ZnCl}_2$  (12,5 ммоль),  $\text{SnCl}_2$  (99%, 0-12,5 ммоль),  $\text{GeCl}_2+\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (99%, 12,5-0 ммоль) і  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (80 ммоль). Плівки CZTGeS були отримані методом спреї-піролізу на скляних підкладках з фіксованою температурою  $695 \pm 3$  К при різних концентраціях елементів Sn і Ge, а саме  $X = 0,8; 0,6; 0,4$  та  $0,2$ . Відстань від розпилювача до підкладки при цьому складала 18 см. Азот під тиском  $2 \times 10^5$  Па було використано як газ-носіє. Час розпилення в неперервному циклі складав 25 хв, що відповідає 10 мл початкового прекурсор. В усіх вищезазначених методиках початковий прекурсор був спеціально перенасичений тіомочевиною ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) для мінімізації дефіциту сірки та

впливу процесів окислення у сполуці CZT(Ge)S, а усі реагенти та розчинник використовували в початковому вигляді без попередньої очистки.

На базі поглинального шару CZTS з різною концентрацією S були створені прототипи SE. Плівки CZTS були сформовані шляхом розпилення прекурсору на підігріті підкладки з натрієвого скла покриті шаром Mo. Температура підкладки складала  $620 \pm 3$  K. Розчин прекурсору готували розчиненням  $\text{CuCl}_2$  (99%),  $\text{ZnCl}_2$  (99%),  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (99%) і  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (99%) у ДМСО. Молярні концентрації  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  і  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  підтримували постійними 0,025 M, 0,0125 M і 0,0125 M відповідно, тоді як концентрація  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  змінювалася від 0,05 M до 0,08 M з кроком 0,015M, надалі зразки S50, S65 і S80. Тиск газу-носія аргону і відстань від сопла до підкладки зберігалися фіксованими,  $2 \times 10^5$  Па і 15 см, відповідно. Загальна кількість циклів у пульсуючому режимі складала 500 од., перерва між циклами була 2 с. Для запобігання процесу оксидації шару Mo між циклами розпилення підкладка обдувалась азотом. Для отримання функціональних SE зразки шляхом хімічного осадження у ванні були покриті шаром CdS (50 нм) та за допомогою методу магнетронного розпилення шарами ZnO (150 нм) і ZnO:Al (50 нм). Зразки прототипів SE площею  $0,09 \text{ cm}^2$  були ізольовані один від одного шляхом механічного скрайбування.

Схематична конструкція та реальний вигляд отриманих SE представлені на Рисунку 2.1. Схема системи для нанесення плівок CZT(Ge)S методом спреї-піролізу та реальне зображення експериментальної установки представлені на Рисунку 2.2. У резервуарі (1), який під'єднаний до форсунки (2), знаходиться розчин прекурсору (3). При заданому тиску газу-носія (4) шляхом розпилення прекурсору з сопла форсунки (6) на скляній підкладці (7) відбувається нанесення плівок CZT(Ge)S (5). Нагрівальний елемент (8) з'єднаний з рухомих столиком (9), які разом контролюють температуру і положення підкладки відносно форсунки. Режими осадження плівок CZTS і CZTGeS та SE на основі CZTS наведені у Таблиці 2.1. Позначення містять в собі інформацію про серію (велика літера) та температурний режим  $T_S$  (три цифри).

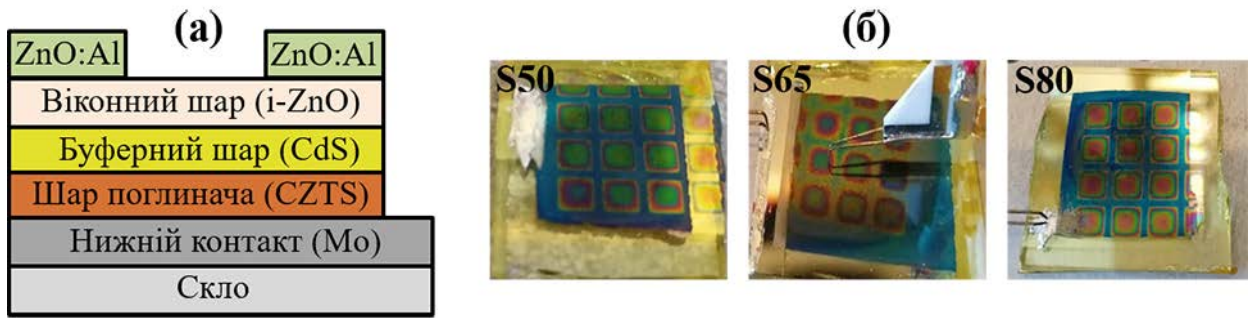


Рисунок 2.1 – Конструкція (а) та реальний вигляд прототипів СЕ (б)

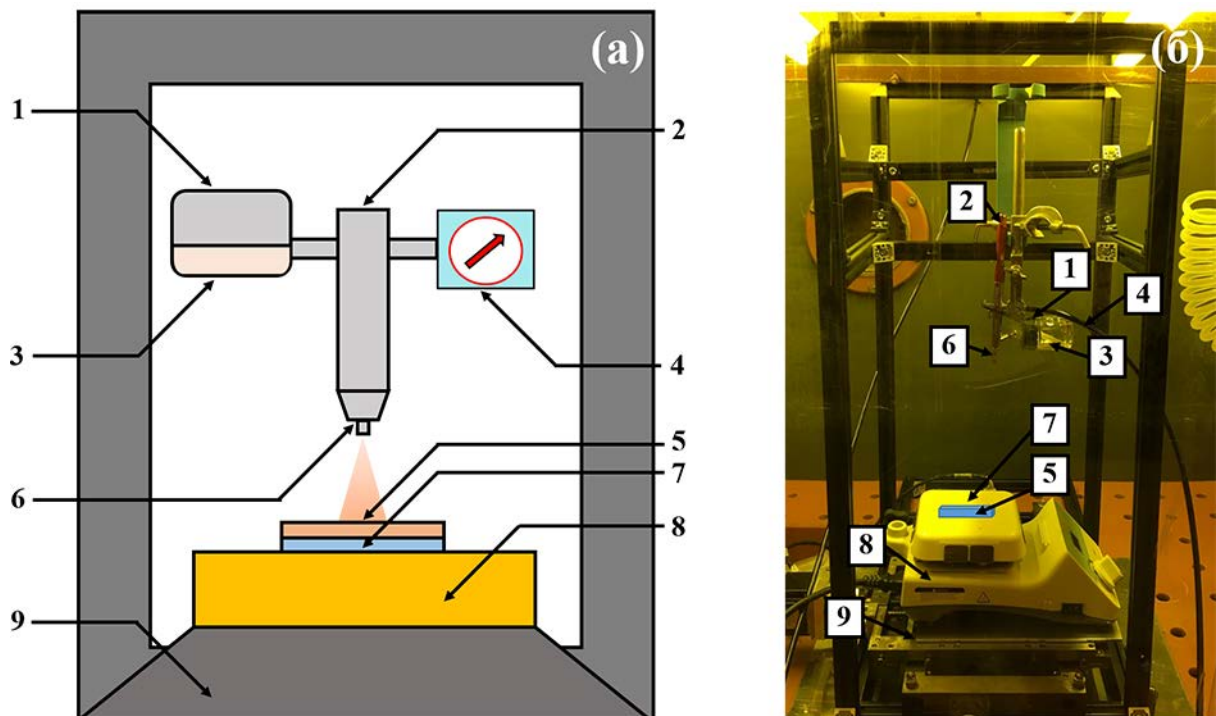


Рисунок 2.2 – Схема системи для нанесення плівок CZT(Ge)S методом спреї-піролізу (а) та реальне зображення експериментальної установки (б): 1 – резервуар для розчину прекурсору; 2 – форсунка; 3 – розчин початкового прекурсору; 4 – контролер тиску газу-носія аргону/азоту; 5 – осаджена плівка CZT(Ge)S; 6 – сопло форсунки; 7 – скляна підкладка для нанесення плівки; 8 – нагрівальний елемент з термоконтролером; 9 – двовимірний рухомий столик.

Таблиця 2.1

**Технологічні режими осадження плівок CZTS та CZTGeS, отриманих методом спреї-піролізу, та їх умовні позначення**

$T_S$ , К	Позначення зразка
Серія А (зразки для дослідження впливу СЛВ на плівки CZTS)	
520±3	A523
545±3	A548
570±3	A573
595±3	A598
620±3	A623
Серія В (зразки для дослідження впливу високих $T_S$ на процес росту CZTS)	
720±3	B723
745±3	B748
770±3	B773
795±3	B798
820±3	B823
Серія С (зразки сполуки $Cu_2ZnSn_{0.6}Ge_{0.4}S_4$ , отримані для дослідження механізму заміщення Sn на Ge при різних температурах підкладки)	
595±3	C598
620±3	C623
645±3	C648
670±3	C673
695±3	C698
Серія Х (зразки сполуки $Cu_2ZnSn_xGe_{1-x}S_4$ , отримані з різним співвідношенням концентрацій атомів Sn на Ge при фіксованій $T_S$ )	
695±3	X0.8; X0.6; X0.4; X0.2
Серія S (зразки сполуки CZTS з різною концентрацією S для прототипів CE)	
620±3	S50; S65; S80

## 2.2. Методика післяростового лазерного відпалу плівок CZTS

Лазерний відпал осаджених плівок проводили за допомогою Nd:YAG лазера виробництва Ekspla у атмосфері повітря. Була використана сканувальна система з постійною швидкістю пересування зразка  $1,6 \times 10^{-4}$  м/с. Час здійснення імпульсу лазера складала 4 нс. Як зазначалося, сполука CZTS має пряму ширину  $33 \sim 1,5$  еВ і, таким чином, максимально поглинає хвилі в інфрачервоному діапазоні випромінювання (800-900) нм. У випадку використання Nd:YAG лазера з другою гармонікою  $\lambda = 532$  нм плівки CZTS поглинуть близько 60 % зеленого кольору [168]. Як показано в [106], застосування нано-секундних лазерів стоїть на межі процесів абляції та поверхневої модифікації плівки. Тому, щоб уникнути прямої абляції в отриманих шарах CZTS [169] максимальна енергія імпульсу зберігалась нижче  $W = 1,24$  мДж (мінімальне значення для цього лазера при  $\lambda = 532$  нм). Інтенсивність лазерного випромінювання розраховувалась за формулою:

$$I = \frac{W}{\tau_t \cdot S}, \quad (2.1)$$

де  $W$  – потужність лазерного випромінювання;

$\tau_t$  – тривалість імпульсу лазерного випромінювання;

$S$  – площа плями від лазерного променя.

Відповідно, розрахункова максимальна інтенсивність імпульсу лазерного променя була меншою, ніж  $I = 17,5$  МВт/см<sup>2</sup>. Розмір прогрітої області плівки визначається глибиною проникнення випромінювання в матеріал. Ця величина обернена до коефіцієнта поглинання, тобто дорівнює  $1/\alpha$ . В нашому випадку вона склала 107 нм. За рахунок теплопровідності у матеріалі, глибина прогрівання плівки  $l_t$  зростає і визначається як:

$$l_t = \sqrt{2Dt}, \quad (2.2)$$

де  $D$  – це коефіцієнт теплової дифузії;

$t$  – тривалість імпульсу.

При  $D = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $l_t$  для плівок CZTS в початковий момент часу склала близько 400 нм. Оскільки обробка імпульсним Nd:YAG лазером створює нерівноважні умови з температурним градієнтом у глибину плівок CZTS, то можна оцінити, що в плівці на товщині  $d \approx 400 \text{ нм}$  (область прогрівання) відбувається процес СЛВ. Весь процес проводили в атмосфері повітря без додавання сірки. Зразки після СЛВ охолоджували до кімнатної температури. Загальний час відпалу одного зразка становив 5 хвилин.

### 2.3. Дослідження морфології поверхні та елементного складу

Морфологія поверхні зразків CZTS серії А523-А623 та їх хімічний склад досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) NT-MDT та растрового електронного мікроскопу (РЕМ) FEI Nova NanoSEM 650 Schottky з інтегрованим енергодисперсійним спектрометром (ЕДС). Розподіл за висотою асиметрії ( $S_{SK}$ ) та надмірного ексцесу ( $S_{KU}$ ) поверхні зразків до та після процедури СЛВ обчислювали з 3-го і 4-го центральних моментів значень даних, відповідно. Значення  $S_{SK}$  та  $S_{KU}$  виражаються наступними формулами:

$$S_{sk} = \frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^3 / N}{s^3}, \quad (2.3)$$

$$S_{ku} = \frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^4 / N}{s^4} - 3, \quad (2.4)$$

де  $\bar{z}$  позначає середні значення;

$s$  – стандартне відхилення;

$N$  – кількість точок даних.

Шорсткість поверхні ( $R_a$ ) розраховувалась за формулою:

$$R_a = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}, \quad (2.5)$$

де  $n$  – рівновіддалені точки вздовж лінії профілю;

$y_i$  – вертикальна відстань від серединної лінії до  $i$ -ї точки профілю.

Зображення поперечного перерізу прототипів CE серії S50-S80 та морфологію поверхні зразків CZTS серії B723-B823 та CZTGeS серії X1-X0 вивчали методом PEM (прилади SEO-SEM Inspect S50-B та FESEM, JEOL 7500F). Для дослідження морфології поверхні зразків CZTGeS серії C598-C698 було використано АСМ NT-MDT в режимі похибки в контактному режимі та PEM Selmi PEMMA 106-I з інтегрованим ЕДС. Прискорювальна напруга мікроскопу складала 20 кВ. Середній розмір зерен ( $D$ ) у зразках розраховувався з використанням програмного пакету Nikon NIS-Elements та методу Джефріса [170] за формулою:

$$D = k_0 \sqrt{S/M^{-2}n_z}, \quad (2.6)$$

де  $k_0$  – коефіцієнт форми зерна;

$S$  – площа ділянки на мікрознімку;

$M$  – збільшення;

$n_z$  – число зерен на вибраній ділянці.

Елементний склад та розподіл елементів за товщиною плівок серії S50-S85 досліджували за допомогою методу вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) з використанням приладу TOF-SIMS IV. Для травлення використовували вторинні  $O_2^+$  і  $Cs^+$  іони, що працюють при напрузі 2 кеВ і розмірі ділянки сканування  $300 \times 300$  мкм<sup>2</sup>. Площу зразка  $90 \times 90$  мкм<sup>2</sup> аналізували за допомогою іонної гармати, що працює при напрузі 25 кеВ.

#### **2.4. Методика дослідження фазового складу, структурних та субструктурних характеристик**

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) для зразків CZTS серії A523-A623 проводився з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima+ (РТУ, Латвія) в геометрії Брегга-Брентано у  $K_\alpha$  випромінюванні мідного аноду ( $\lambda = 0,15406$  нм). РСА для зразків CE серії S50-S80, CZTS серії B723-B823, CZTGeS серії X1-X0 та CZTGeS серії C598-C698 були отримані при скануванні кута  $2\theta$  за допомогою приладів Bruker Diffractometer D8 (СТУ,



Словаччина) та ДРОН-3М (СумДУ, Україна), оснащених джерелом  $\text{Cu } K\alpha$   $\lambda = 0,15406$  нм. Параметри  $a$  і  $c$  тетрагональної кристалічної ґратки зразків CZT(Ge)S визначалися з використанням методу Нельсона-Рілі [171] за наступними формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (2.7)$$

$$c = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.8)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$\theta$  – кут Вульфа-Брегга;

$h, k, l$  – індекси Міллера.

Середній розмір ОКР ( $L$ ), рівнів мікро напруження ( $\varepsilon$ ), і повної густини дислокацій ( $\rho$ ) (враховуючи дислокації на межах та всередині блоків ОКР) визначали за допомогою методу Вільямса-Холла [172], формули Дебая-Шеррера [173] і співвідношення для густини дислокацій [171]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (2.9)$$

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (2.10)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (2.11)$$

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}, \quad (2.12)$$

де  $\lambda$  довжина хвилі випромінювання  $\text{Cu } K\alpha$ ;

$K$  – коефіцієнт форми (0,94);

$\theta$  – значення кута Вольфа-Брегга;  $d_0$  – міжплощинна відстань;

$\beta$  – фізичне уширення відповідної лінії рентгенівського випромінювання.

Оцінку виду та якості текстури проводили за методикою Харріса з використанням наступної формули [174]:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.13)$$

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

Орієнтаційний фактор визначали за формулою:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.14)$$

Дослідження фазового складу зразків CZTGeS серії C598-C698 проводились за допомогою просвічувального електронного мікроскопу (ПЕМ) Selmі PEM-125K при роботі в світлопольному і мікродифракційному режимах з прискорюючою напругою 90 кеВ. Для розрахунку параметрів решітки  $a$  і  $c$  тетрагональної кристалічної ґратки було використано наступне співвідношення:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.15)$$

де,  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань з розрахунків електроннограм.

Дослідження Раманівських спектрів плівок CZTS серії A523-A623 та CZTGeS серії C598-C698 проводилося при кімнатній температурі з використанням спектрометра Renishaw InVia90V727 (РТУ, Латвія) в геометрії зворотного розсіювання. Для збудження фононів був використаний зелений (Ar+,  $\lambda = 514,5$  нм; решітка – 1200 ліній/мм) та червоний (He-Ne,  $\lambda = 632,8$  нм; решітка – 1200 ліній/мм) лазери. Раманівські спектри від плівок SE серії S50-S80, CZTS серії B723-B823 та CZTGeS серії X1-X0 вивчали за допомогою системи Spectroscopy&Imaging GmbH (СТУ, Словаччина) з використання

зеленого лазеру (Ar, 514 нм) та системи ISA Dilor-Jobin YvonSpex Labram (СТУ, Словаччина) з використанням червоного лазеру (He-Ne, 632,8 нм). Для підвищення точності вимірювань проводилось калібрування приладу за допомогою вимірювання лінії  $520 \text{ см}^{-1}$  на кремнієвій пластині. Потужність лазеру та час експозиції в одній точці було встановлено таким чином, щоб отримати високий рівень сигналу на спектрі від плівки без локального нагрівання від лазеру.

## 2.5. Методика дослідження оптичних та електричних властивостей

Оптичні властивості плівок CZTS серії серії A523-A623 досліджували за допомогою спектрофотометра Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR Shimadzu (ПТУ, Латвія) в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (300-1500)$  нм при кімнатній температурі. Оптичні властивості плівок CZTGeS серії C598-C698 вивчалися за допомогою спектрофотометра Lasany Visible Spectrophotometer LI-722 (СумДУ, Україна) в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (340-1000)$  нм при кімнатній температурі. Оптичні властивості плівок CZTS серії B723-B823 і CZTGeS серії X1-X0 вивчали за допомогою спектрофотометра Ocean Optics Red Tide USB 650 Fibre Optic (СТУ, Словаччина) в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = (200-1100)$  нм при кімнатній температурі. Оптична ширина забороненої зони,  $E_g$ , матеріалів визначалась шляхом побудови залежностей  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  від енергії фотону ( $h\nu$ ). Потім проводилась екстраполяція лінійної ділянки графіка на вісь  $h\nu$ , що дозволяло визначити параметр  $E_g$  матеріалу. Для побудови залежностей були використана методика Я. Тауца [175] та наступні співвідношення:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (2.16)$$

де,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$  – енергія фотона;

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

Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  розраховувався за формулою:

$$\alpha = \frac{\ln(100 - T)}{t}, \quad (2.17)$$

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

$t$  – товщина плівки.

Щоб уникнути впливу матеріалу підкладки на вигляд оптичних спектрів зразків використовувалося його калібрування за матеріалом підкладки. Для контролю загальної товщини зразків використовувався інтерферометричний метод на базі інтерферометру Лінника МІІ-4.

За допомогою чотирьох контактного методу ван дер Пау [176] були визначені електричні властивості плівок CZTS серії В723-В823 і CZTGeS серії Х0.2-Х0.8, такі як об'ємна концентрація носіїв заряду ( $N_a$ ), рухливість ( $\mu$ ) та опір ( $\rho$ ). Для вимірювань  $\rho$  напруга подавалась на струм потоку  $I_{12}$  уздовж одного боку квадратного зразка, а напруга вимірювалась вздовж протилежної сторони,  $V_{34}$ . Для вимірювань ефекту Холла напруга прикладається між контактами, розташованими в діагонально протилежних кутах зразка, і вимірюється струм  $I$ , що проходить між ними. Крім того, магнітне поле ( $B$ ) прикладається в напрямі товщини зразка, і вимірюється зміна напруги  $V_H$  між точковими контактами, розташованими в діагонально протилежних кутах. Значення параметрів  $\rho$ ,  $N_a$  та  $\mu$  розраховуються за відомими значеннями прикладених магнітних полів і товщини плівки  $d$  з використанням наступних формул [177]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} \cdot f, \quad (2.18)$$

$$\text{де, } R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \text{ та } R_{23,41} = \frac{U_{41}}{I_{23}}$$

$$N_a = \frac{1}{R_{He}}, \quad (2.19)$$

$$\mu = \frac{R_H}{\rho}, \quad (2.20)$$

де,  $R_H$  – коефіцієнт Холла, який розраховується, як:  $R_H = \frac{V_H d}{IB}$ ;

$e$  – елементарний заряд електрона;

$f$  – функція корекції.

## 2.6. Методика дослідження електричних характеристик прототипів СЕ на основі структури n-ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo

Вимірювання темнових та світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) прототипів СЕ з конструкцією скло/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/Al:ZnO та подальший розрахунок їх робочих характеристик проводили за допомогою автоматизованої установки на базі сонячного симулятора з використанням ELN лампи (фільтр АМ 1.5G) та пікоамперметрів.

Напруга холостого ходу  $U_{oc}$  пов'язана з густиною струму короткого замикання  $J_{sc}$  співвідношенням, отриманим зі стандартного діодного рівняння [164]:

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right), \quad (2.21)$$

де  $k$  – стала Больцмана;

$T$  – температура;

$J_0$  – струм насичення діода.

Математичний розрахунок значень фактора заповнення ВАХ  $FF$  та ККД СЕ  $\eta$  проводився з використанням наступних формул:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_t} = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} J_{sc}}, \quad (2.22)$$

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \cdot 100\%, \quad (2.23)$$

де  $P_{in}$  – потужність падаючого світлового потоку (100 мВт/см<sup>2</sup>).

## 2.7. Методика розрахунку оптичних втрат у фотоперетворювачах на основі структури $n\text{-ZnO:Al}/n\text{-i-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$

Розрахунки оптичних втрат у СЕ проводили з використанням конструкції  $n\text{-ZnO:Al}/n\text{-i-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$  з наступними товщинами шарів: ZnO:Al (300 нм), i-ZnO (50 нм), CdS (50 нм) та CZTS (800 нм). Значення товщин були взяті з аналогічного реального СЕ S80. Надалі розраховані параметри були використані при чисельному моделюванні у програмному пакеті SCAPS-1D при зміні концентрацій Sn та Ge у сполучі CZTGeS.

Як зазначали у роботі [178], важливими параметрами, необхідними для розрахунку оптичних втрат та основних робочих характеристик СЕ, є поглинальна здатність потоку фотонів ( $A_{hv}$ ). Враховуючи закон Бугера-Ламберта, при нормальному падінні променя на шар абсорбера поглинальна здатність потужності сонячного випромінювання визначається наступним співвідношенням [178]:

$$A_{hv}(d) = \frac{\sum_i \frac{\varphi_i + \varphi_{i-1}}{2hv} \left[ 1 - e^{\left( \frac{-\alpha_i - \alpha_{i-1}}{2} \cdot d \right)} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\varphi_i + \varphi_{i-1}}{2hv} \cdot \Delta\lambda_i}, \quad (2.24)$$

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

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

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

$d$  – товщина поглинача.

На шляху до поглинального матеріалу CZTS, де під дією сонячного світла відбувається генерація електронно-діркових пар, потік сонячного випромінювання проходить через допоміжні шари СЕ: Al:ZnO, ZnO та CdS. У свою чергу на границях матеріалів повітря-Al:ZnO, Al:ZnO-ZnO, ZnO-CdS та CdS-CZTS відбуваються оптичні втрати енергії внаслідок відбиття світла, а також поглинання у допоміжних шарах Al:ZnO, ZnO та CdS. Розрахунок

показника відбиття світла від границь контактуючих матеріалів визначався за допомогою наступного співвідношення [179]:

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|}{|n_i^* + n_j^*|} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}, \quad (2.25)$$

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

$k_i$ ,  $k_j$  – коефіцієнти ослаблення матеріалів.

Коефіцієнт відбиття розраховували з використанням довідникових значень для сполук ZnO:Al, i-ZnO, CdS та CZTS [39].

У випадку нехтування процесами поглинання коефіцієнт пропускання визначається за формулою  $T = 1 - R$ . Таким чином, коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари SE може бути розрахований за формулою:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (2.26)$$

де,  $R_{12}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{34}$ ,  $R_{45}$  – коефіцієнти відбиття світла на границях: (повітря-i-ZnO)/(i-ZnO-ZnO)/(ZnO-CdS)/(CdS-CZTS).

Слід зазначити, що дане співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах Al:ZnO, ZnO та CdS, що цілком прийнятно при малих значеннях коефіцієнту відбиття на границях розділу шарів матеріалів. Малі значення коефіцієнтів відбиття дають можливість також ігнорувати і інтерференційні ефекти, які можуть виникати всередині структури SE.

Однак, окрім відбиття потрібно також враховувати втрати світла на поглиннанні у віконних шарах SE, тому коефіцієнт пропускання багатошарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання може бути розрахований з використанням наступного виразу [179]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-a_1 d_1})(e^{-a_2 d_2}), \quad (2.27)$$

де  $a_1$ ,  $a_2$  і  $d_1$ ,  $d_2$  – коефіцієнти поглинання та товщини шарів SE.

Коефіцієнт поглинання сонячного світла  $\alpha$ , враховуючи показник ослаблення  $k$ , як функцію довжини хвилі, розраховується за допомогою наступної формули:

$$a(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k, \quad (2.28)$$

Для визначення коефіцієнту оптичних втрат  $p$  була використана формула:

$$p = \frac{T_{max}(\lambda) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda)}{T_{max}(\lambda)}, \quad (2.29)$$

Оскільки  $T_{max} = 1$ , вираз (2.28) спрощується до наступного вигляду:

$$p = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda), \quad (2.30)$$

## **2.8. Методика моделювання структур СЕ на основі плівок CZTS і CZTGeS за допомогою програмного забезпечення SCAPS-1D**

Імітаційна програма SCAPS-1D була використана для моделювання робочих характеристик запропонованих прототипів пристроїв на основі шару CZTGeS. SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator, пер. з англ. «Симулятор ємності СЕ») – це одновимірна програма моделювання СЕ, розроблена групою вчених на Кафедрі електроніки та інформаційних систем (ELIS) Університету Гента (Бельгія) [180]. Вона дозволяє проаналізувати темнові та світлові ВАХ, характеристики змінного струму, знайти квантову ефективність пристрою, ефективність фотоперетворення, коефіцієнт заповнення ВАХ, густину струму короткого замикання, напругу холостого ходу, енергетичні зони матеріалів, що використовуються в СЕ, і концентрацію електронів і дірок різних матеріалів, що використовуються при розв'язку основних рівнянь електроніки, тобто рівняння безперервності дірок і електронів та рівняння Пуассона [66, 181]. Окрім цього, програма SCAPS-1D може враховувати при розрахунках робочих характеристик СЕ спектри абсорбції матеріалів, а також



оптичні втрати. Рівняння Пуассона, яке використовується для моделювання роботи напівпровідникових пристроїв мало наступний вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q \left( p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_{def}}{q} \right), \quad (2.31)$$

де,  $\varepsilon_0$  і  $\varepsilon_r$  – діелектрична проникність вакууму і напівпровідника;

$\psi$  – електростатичний потенціал;

$p$  та  $n$  – концентрація електронів та дірок;

$N_D^+$  та  $N_A^-$  – густина іонізованих акцепторів та донорів;

$\rho$  – заряд, що локалізований на глибоких станах.

Рівняння нерозривності для дірок і електронів описується наступними рівняннями:

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t}; \quad -\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (2.32)$$

де  $U_n$  та  $U_p$  – швидкість рекомбінації відповідних носіїв;

$J_n$  та  $J_p$  – густина струму обумовлена електронами та дірками;

$G$  – швидкість генерації носіїв заряду.

Рівняння дрейфу-дифузії для дірок і електронів описують перенос носіїв заряду і виражаються у вигляді:

$$J_n = -\frac{\mu_n n}{q} \cdot \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x}; \quad J_p = -\frac{\mu_p p}{q} \cdot \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x}, \quad (2.33)$$

Рівняння безперервності і рівняння Пуассона з відповідними граничними умовами на контактах і інтерфейсах приводять до системи пов'язаних диференціальних рівнянь виду  $(\psi, E_{Fn}, E_{Fp})$ , або  $(\psi, n, p)$ .

## Висновки до розділу 2

1. У відповідності до поставленої мети дисертаційної роботи, для осадження плівок CZTS і CZTGeS та отримання прототипів CE на базі поглинального шару CZTS при різних фізико-технологічних умовах, було використано метод спреї-піролізу. При низьких затратах цей метод демонструє високу керованість параметрів, швидкість осадження та працює в широкому діапазоні температур.

2. Для проведення післяростового лазерного відпалу плівок CZTS запропоновано використовувати другу гармоніку Nd:YAG лазера ( $\lambda = 532$  нм) з інтенсивністю  $I = 17,5$  МВт/см<sup>2</sup>.

3. З метою дослідження морфології поверхні, хімічного складу, фазового складу, структурних та субструктурних характеристик плівок, а також їх оптичних і електричних властивостей, було використано наступні методи: АСМ (визначення середньоквадратичної шорсткості, розподілу по висоті асиметрії та надмірного ексцесу поверхні); РЕМ (визначення морфології поверхні, структури росту, середнього розміру зерен та товщини); ЕДС та ВІМС (елементний склад і розподіл елементів за товщиною CE); РСА (фазовий склад плівок, розрахунок параметрів ОКР, рівнів мікродеформацій, дислокацій, визначення орієнтації росту і текстури); раманівська спектроскопія (фазовий склад плівок); ПЕМ (структурно-фазовий стан плівок); оптична спектроскопія та методика ван дер Пау (рухливість та концентрація носіїв заряду, питома електрична провідність).

4. Для вивчення робочих характеристик CE на основі CZTS використано симулятор сонячного випромінювання при стандартизованих умовах освітлення AM1.5.

5. Моделювання роботи CE на основі шарів CZTGeS та вплив оптичних втрат, зміни матеріалу буферного шару і тильного контактного шару у конструкціях CE на їх робочі характеристики проведено за допомогою імітаційної програми SCAPS-1D.

## РОЗДІЛ 3

### МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZTS І CZTGeS, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ

#### 3.1. Вплив післяростового лазерного відпалу на морфологію поверхні та елементний склад плівок CZTS

АСМ зображення поверхні плівок CZTS серії A523-A623 представлені на Рисунку 3.1. Як видно з рисунку при більш низьких температурах підкладки (зразки A523 і A548)) поверхня плівок має структуру, яка складається з кластерів, що розділені між собою тріщинами. Під час поступового підвищення температури підкладки (зразки A573, A598, A623) їх поверхня стає більш однорідною без включення значних масштабних дефектів. Після впливу СЛВ на поверхні кожної плівки спостерігається агломерація та коалесценція матеріалу з утворенням зерен округлої форми, середній діаметр яких складає близько 2 мкм. Слід зазначити, що виміряні перепади висот у плівках після СЛВ збільшуються, що свідчить про витягування зерен у напрямі, паралельному дії лазерного променя. Такий ефект може бути пов'язаний з процесом надшвидкого випаровування надлишків сірки в плівках за наявності великого градієнта температури, викликаного імпульсним лазерним опроміненням. Можливий механізм такого ефекту може бути наступним. Коли сірка випаровується, у кристалічній решітці з'являються вакансії. Атоми речовини можуть мігрувати через ці вакансії вздовж градієнта температури до вершини плівки. Цей ефект відомий як термоградієнтний [182]. Він може сприяти збільшенню зерен CZTS у поздовжньому напрямку – так званий ефект витягування. Крім того, є два конкуруючих наслідки цього: (i) зменшення зерен через втрату матеріалу шляхом випаровування S; та (ii) розширення зерен за рахунок заміни атомів S майже вдвічі більшими за атомним радіусом атомами Cu. Це може змінити як розмір так і форму зерен.

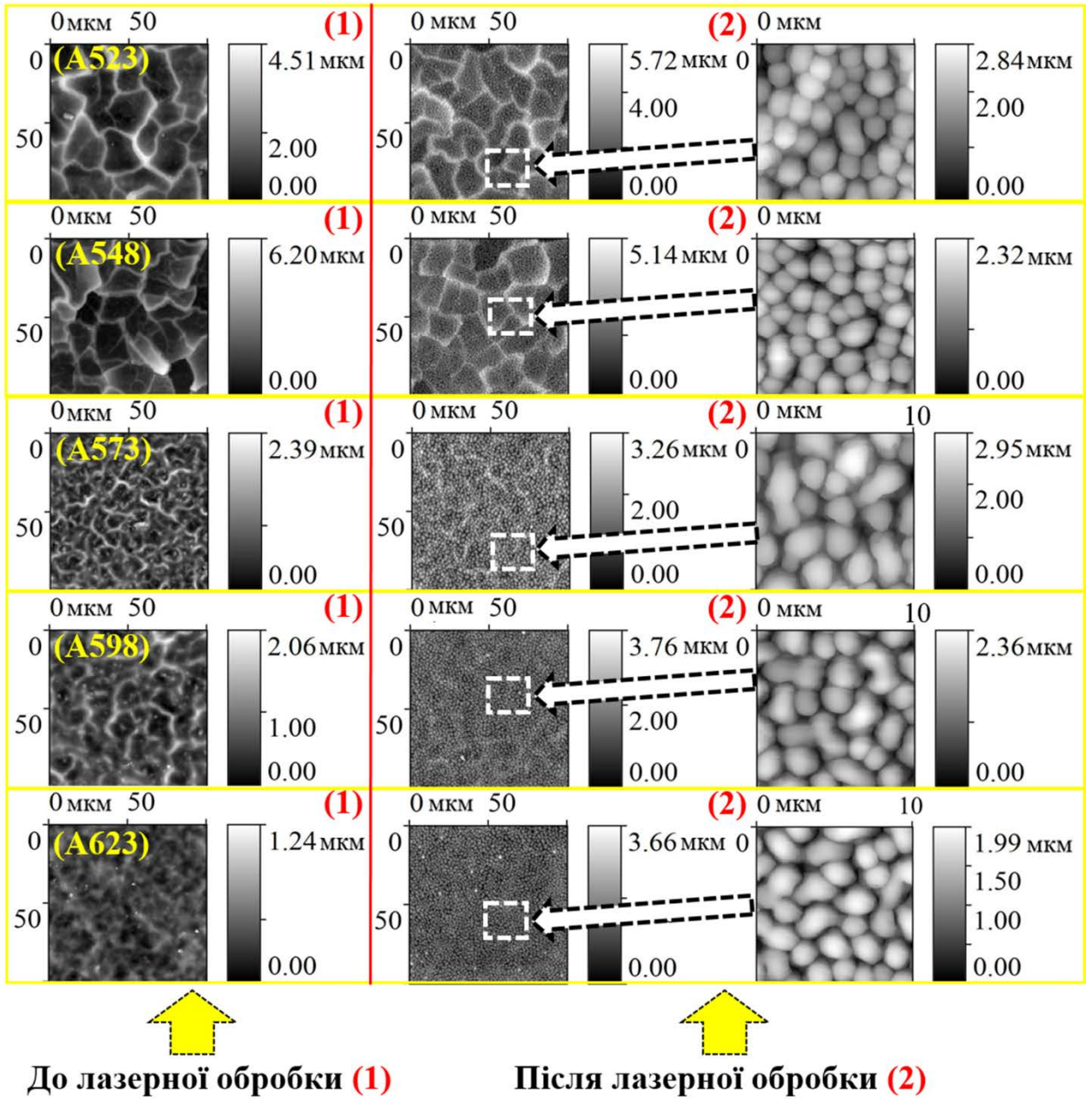


Рисунок 3.1 – АСМ зображення поверхні плівок CZTS серії А523-А623 до (1) та (2) після лазерного відпалу

Розрахунки параметрів середньої та середньоквадратичної шорсткості поверхні, асиметрії та надмірного ексцесу для зразків CZTS серії A523-A623 як до, так і після СЛВ наведені в Таблиці 3.1. Зміна температури нанесення впливає на параметри середньоквадратичної шорсткості ( $R_q$ ) та середньої шорсткості поверхні ( $R_a$ ). Зразки A598 і A623 в при умові (1) мають мінімальні значення параметрів  $R_a$  і  $R_q$ . В умові (2) значення параметрів  $R_a$  і  $R_q$  значно збільшуються для кожного зі зразків. Шорсткість поверхні, в першу чергу, збільшується за рахунок процесу витягування зерен на поверхні плівок, що приводить до її значної модифікації.

Для Гаусівського розподілу зерен за висотою статистична теорія показує, що відношення  $R_a/R_q$  повинно бути  $(2/\pi)^{1/2} \approx 0,8$  [183]. Як видно з Таблиці 3.1., значення відношення  $R_a/R_q$  в обох умовах близькі до теоретично прогнозованого значення 0,8. Параметр  $S_{SK}$  був розрахований для оцінки симетрії варіацій між високими вершинами та глибокими впадинами у вимірюваній площині. Для нормального розподілу шорсткості значення  $S_{SK}$  дорівнює нулю, і будь-які симетричні поверхні повинні мати значення нахилу біля нуля. Як видно з Таблиці 3.1., значення  $S_{SK}$  стають значно меншими та ближчими до нуля після процедури СЛВ. Це вказує на поліпшення симетрії рельєфу, тобто поверхня плівки стає більш однорідною. Негативні або позитивні значення  $S_{SK}$  вказують на переважне спотворення шорсткості поверхні ліворуч та праворуч від центру у вимірюваній площині, відповідно. Значення  $S_{KU}$  нормального розподілу також дорівнює нулю. Параметр  $S_{KU}$  використовується для вимірювання характеристики розподілу піків вище і нижче середньої площини. Що стосується плівок після процедури СЛВ, то значення  $S_{KU}$  переважно наближаються до нуля, за винятком зразка A623. Для гострих поверхонь  $S_{KU} > 0$ ; для притуплених поверхонь  $S_{KU} < 0$ . Для підтвердження результатів вимірювань АСМ для кожного зразка були проведені додаткові вимірювання морфології поверхні методом РЕМ. Мікрофотографії та поперечні перерізи плівок CZTS серії A523-A623 показані на Рисунку 3.2.

Таблиця 3.1.

**Обчислення параметрів середньої та середньоквадратичної шорсткості, асиметрії та надмірного ексцесу плівок CZTS до та після СЛВ**

Умова	Зразок	$R_q$ , нм	$R_a$ , нм	$R_a/R_q$	$S_{SK}$	$S_{KU}$
1	A523	770	609	0,79	1,005	0,7040
2		837	661	0,79	0,5887	0,2309
1	A548	700	543	0,78	1,024	1,089
2		930	740	0,80	0,4207	0,3946
1	A573	340	287	0,84	0,8289	0,6650
2		518	431	0,83	0,01587	-0,6534
1	A598	287	226	0,79	0,8021	0,7906
2		459	382	0,83	-0,1646	-0,5339
1	A623	130	105	0,81	0,3987	0,1436
2		462	384	0,83	-0,1389	-0,3808

Примітка: умова 1 – до лазерного відпалу; умова 2 – після лазерного відпалу

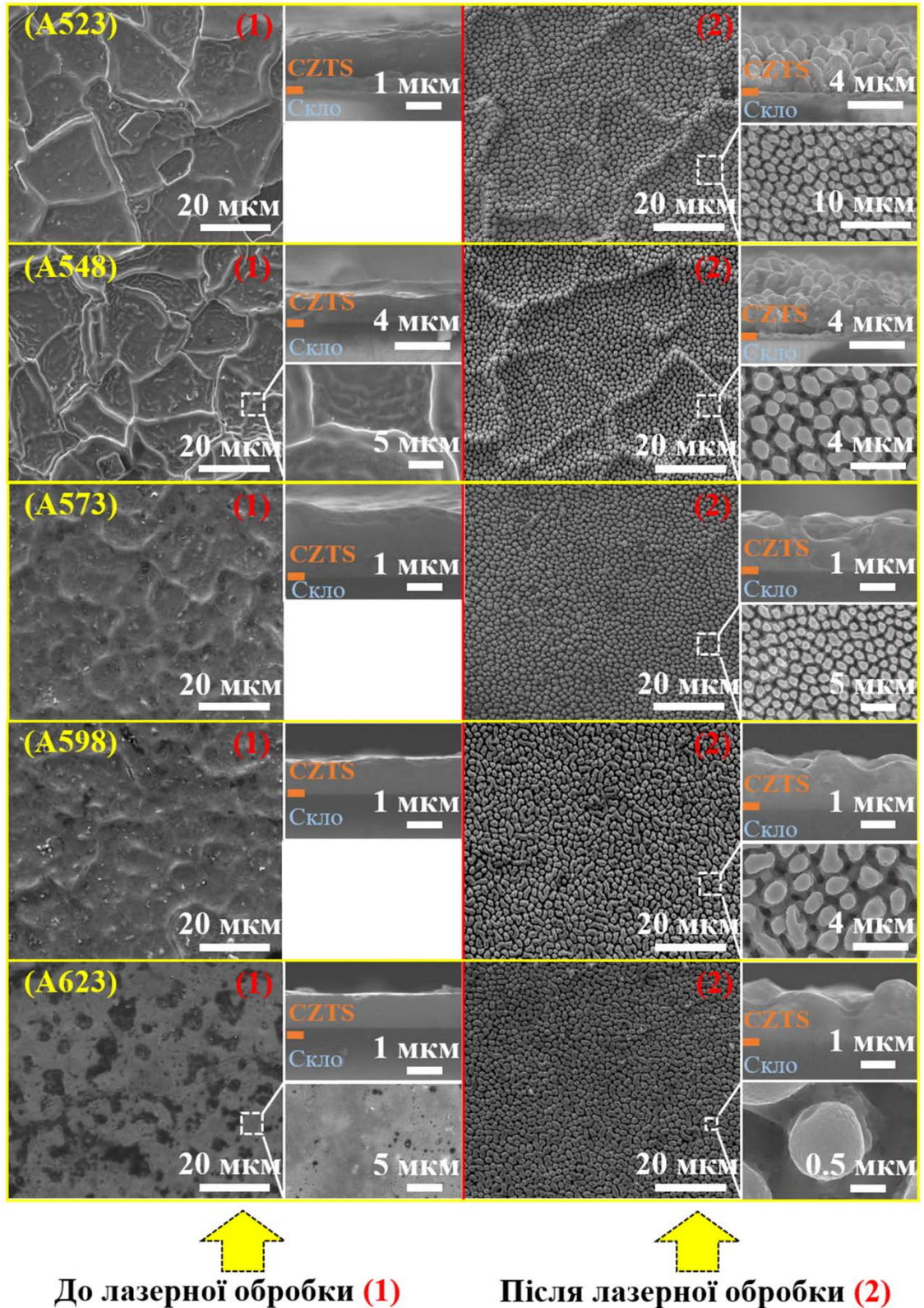


Рисунок 3.2 – Мікрознімки морфології поверхонь плівок CZTS серії A523-A623, а також знімки їх поперечного перерізу до (1) та (2) після процедури СЛВ, відповідно

Отримані мікрофотографії добре корелюють із АСМ зображеннями відповідних зразків. У той же час на Рисунку 3.2. показано, що плівки після СЛВ мають пористу структуру. Оскільки процедура СЛВ проводилася у атмосфері повітря, пориста структура може бути викликана швидким випаровуванням газу  $\text{SO}_2$ , який виникає в процесі вигорання зайвої сірки в плівці. Швидке випаровування газу  $\text{SO}_2$  з об'єму CZTS робить його структуру пористою і впливає на висоту новоутворених зерен. Така структура плівок CZTS має хороший потенціал для застосування у фото каталітичних процесах [37], у газових сенсорах [184], а також як поглинальний шар у двоперехідних СЕ [185]. Розподіл за розмірами та концентрацією новоутворених мікрочастинок також вивчали для кожного зразка цієї серії. Отримані результати представлені на Рисунку 3.3.

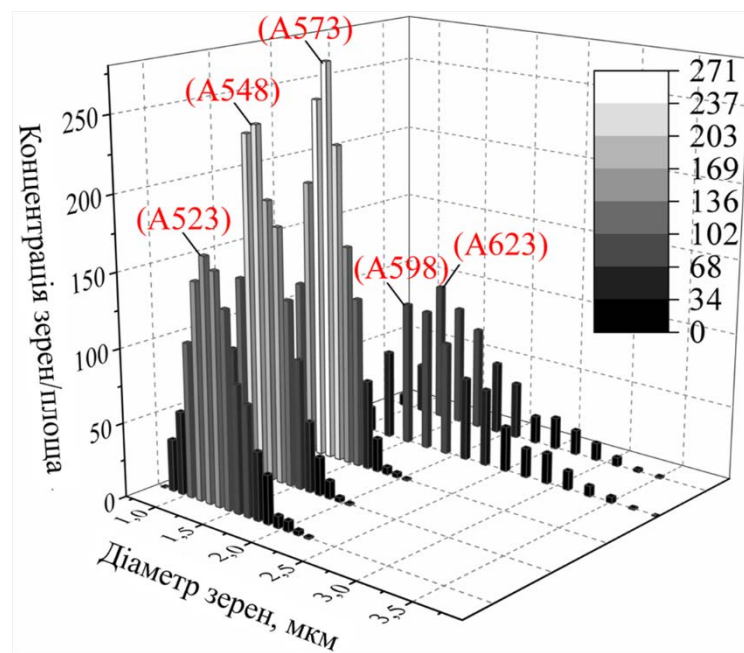


Рисунок 3.3 – Розподіл новостворених зерен за розміром по поверхні

Як видно з Рис. 3.3, розподіл за розміром має Гаусівську форму у всіх випадках. Більшість зерен мають середній діаметр у межах (1-2) мкм. У зразках А598 та А523 спостерігається більша агломерація новоутворених мікрочастинок із подальшим утворенням мікроострівців. Середній діаметр цих мікроострівців був більше 2 мкм. Такий ефект може бути пов'язаний зі



зміною хімічної концентрації компонентів у зразках, насамперед сірки. Ці результати показують, що процедура СЛВ покращила морфологію поверхні плівок CZTS і зробила її більш однорідною при нормальному розподілі новоутворених зерен за площиною.

Результати ЕДС аналізу для шарів серії А523-А623 наведені в Таблиці 3.2. З аналізу цих результатів помітно тенденцію до зміни концентрацій компонентів CZTS при зміні  $T_S$ . При низькій температурі підкладки (зразки А523, А548) плівка багата на S, але збіднена на Cu. Розрахунок коефіцієнтів атомної концентрації для цих зразків вказує на стехіометричні порушення, що виникають у процесі осадження. Після СЛВ концентрація S значно знизилася, а концентрація Cu суттєво зросла. Крім того, відношення  $C_{Zn/Sn}$  і  $C_{Cu+Zn+Sn/S}$  стали більш близькими до ідеальних значень стехіометрії для CZTS [80]. У випадку зразків А573-А623 спостерігається наступна ситуація. Концентрація кожного компонента в осаджених плівках була близькою до стехіометричного складу композиції з незначними порушеннями у випадку Zn та Sn. Після СЛВ концентрація S знижується, а концентрація Zn збільшується. У той же час після СЛВ відношення  $C_{Zn/Sn}$  і  $C_{Cu+Zn+Sn/S}$  збільшуються.

З аналізу ЕДС можна зробити наступні висновки. З підвищенням температури підкладки концентрація S у плівках CZTS зменшується. Це обумовлено низькою температурою кипіння S ( $T_{кип.} = 717,75$  К). Чим ближче  $T_S$  до  $T_{Boil.}$  цього елемента, тим менший його вплив на процес формування CZTS. У плівках, нанесених при низькій температурі підкладки (зразки А523 та А548), надлишок S випаровувався під час процедури СЛВ, що покращувало стехіометрію матеріалу. У разі високої температури нанесення (близької до  $620 \pm 3$  К) обробка лазером привела до зниження концентрації S у плівці.

Таблиця 3.2.

## Елементний склад плівок CZTS до (1) та після (2) СЛВ

Умова	Серія	$C_{Cu}$ (ат.%)	$C_{Zn}$ (ат.%)	$C_{Sn}$ (ат.%)	$C_S$ (ат.%)	$C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)}$	$C_{Zn}/C_{Sn}$	$C_M/C_S$
1	A523	13,9	14,4	14,6	57,1	0,48	0,98	0,75
2		23,2	14,5	12,6	49,7	0,86	1,15	1,01
1	A548	16,4	11,2	15,6	56,8	0,61	0,72	0,76
2		23,3	13,8	13,7	49,2	0,85	1,00	1,03
1	A573	21,6	10,5	16,4	51,5	0,80	0,64	0,94
2		24,3	12,7	15,2	47,8	0,87	0,83	1,09
1	A598	22,7	12,9	15,7	48,7	0,79	0,82	1,05
2		24,5	14,5	14,4	46,6	0,85	1,00	1,15
1	A623	23,9	12,1	15,9	48,1	0,85	0,76	1,08
2		23,4	14,9	15,3	46,4	0,78	0,97	1,16

Примітка:  $M = Cu + Zn + Sn$

### 3.2. Морфологія поверхні та елементний склад плівок CZTS і CZTGeS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах

На Рисунку 3.4 представлені мікроснімки зразків CZTS серії В723-В823 отримані методом РЕМ при різних збільшеннях (1) та морфологія поверхні плівок (2), отримана з використанням детектора зворотного розсіювання електронів. Роздільна здатність для мікроснімків була вибрана таким чином, щоб зафіксувати максимальні зміни в морфології поверхні шарів, оскільки при збільшенні до нанометрового масштабу зміни були несуттєвими.

Як видно з Рисунку 3.4 (В723-(1)), зразок має структуру, схожу на зерна, при цьому їх переважна більшість об'єднується у кластери. Середній діаметр таких утворень складає (10-20) мкм. Тим не менш, при більшому приближенні, на поверхні, переважно не спостерігається ніякої зернистої структури, окрім нерівностей на поверхні плівки, що підтверджується топографічними знімками аналогічної ділянки (Рисунок 3.4. (В723-(2))). При збільшенні температури підкладки, на знімках з малим приближенням (Рисунок 3.4. В748, В773 (1)) спостерігається агломерація матеріалу і поступове збільшення розмірів кластерів, однак при більшому приближенні ситуація виявлена аналогічною, як і для зразка В723. При цьому на поверхні зразка В748 можна спостерігати включення округлої форми іншого відтінку. Як показали точкові вимірювання цих включень методом ЕДС, вони мають подібний хімічний склад до сусідніх ділянок. Слід зазначити, що зразок В748 показує максимально гладку поверхню з усієї серії в цьому експерименті. У шарах, нанесених при максимальних значеннях  $T_s$ , (Рис. 3.4. В798, В823 (1)) як видно на мінімальних збільшеннях, кластери об'єднуються формуючи однорідну структуру, однак на більших збільшеннях можна спостерігати включення, які збільшують шорсткість поверхні, що також підтверджено топографічними знімками (Рисунок 3.4. В798, В823 (2)).

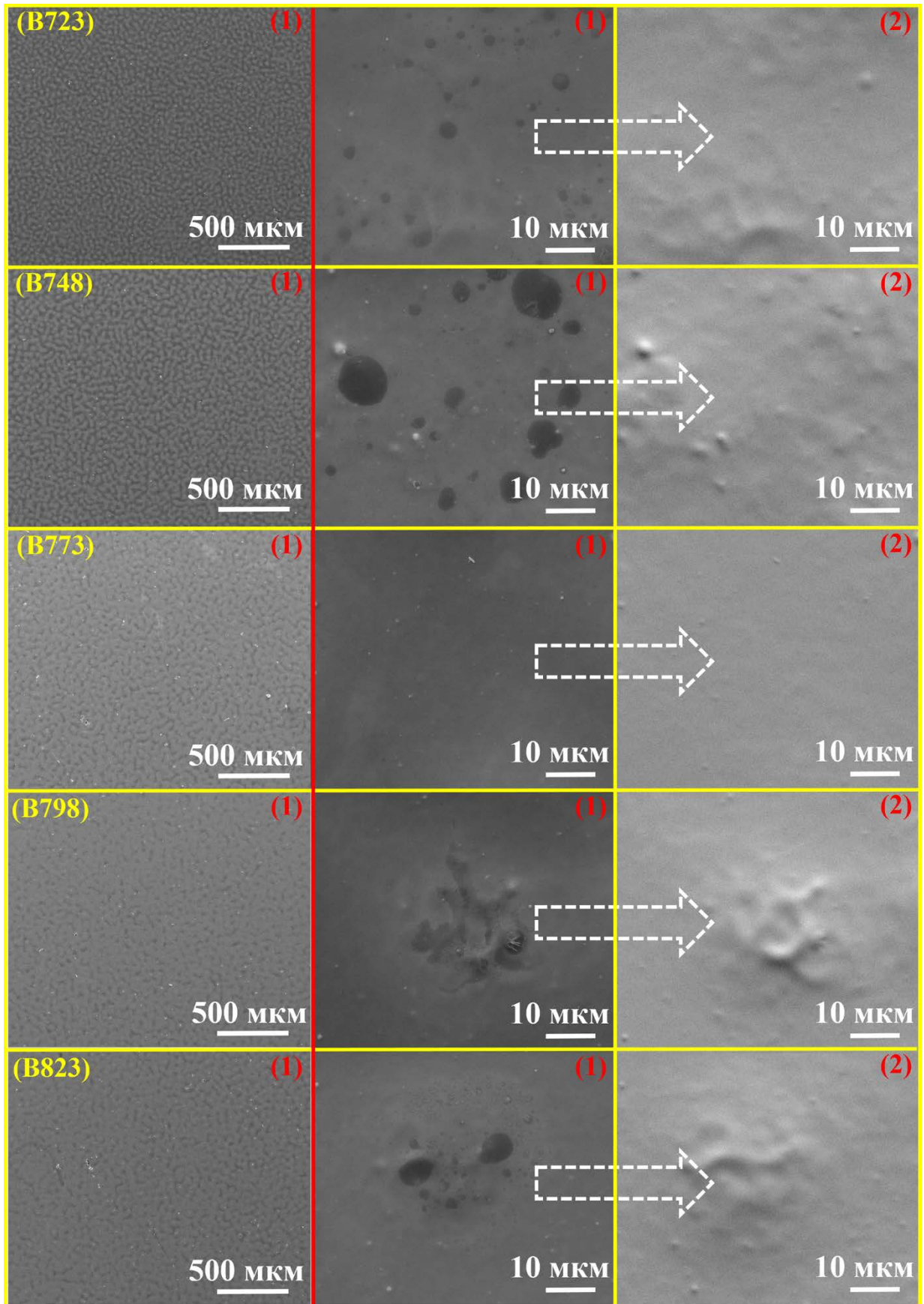


Рисунок 3.4 – Мікрознімки СЕМ (1) та морфологія поверхні (2) зразків CZTS серії B723-B823

На Рисунку 3.5 представлені мікроснімки поверхні плівок CZTS серії B723-B823, отримані методом ПЕМ. З Рисунку 3.5 (B723) добре видно, що при цій температурі нанесення у плівці відбувається процес утворення кристалітів з середнім діаметром (10-20) нм.

Для плівок CZTS подібні результати отримували автори у роботі [186]. При поступовому підвищенні температури підкладки (Рисунок 3.5 B748-B798), спостерігається зменшення розміру кристалітів а також їх концентрації, що добре узгоджується зі знімками, одержаними методом РЕМ, які представлені на Рисунку 3.4. Такий процес може бути пояснений збільшенням рухливості атомів у прекурсорі під час реакції піролізу на поверхні плівки, оскільки  $T_s$ , використані у цьому досліді, значно перевищують  $T_{Boil.}$  елементу S і близькі до  $T_{Boil.}$  Zn. При найвищій температурі підкладки (Рисунок 3.5 B823), плівка є відносно однорідною. Вищі температури нанесення призводили до зменшення розмірів кристалітів.

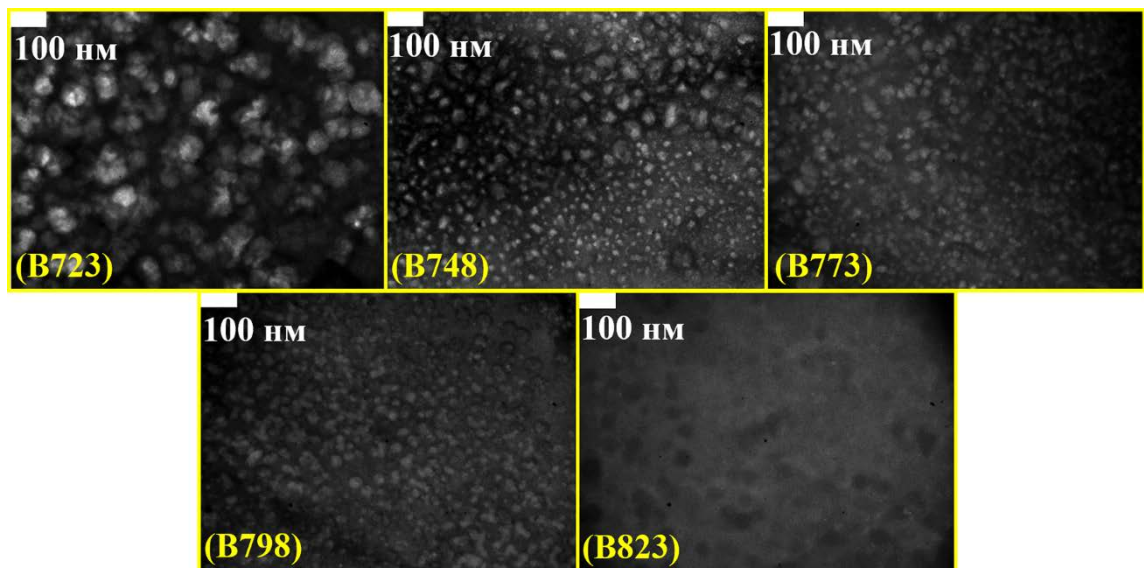


Рисунок 3.5 – Мікроснімки ПЕМ зразків CZTS серії B723-B823

На Рисунку 3.6 представлені АСМ зображення профілю відхилень (DFL) (1), 3D-топографія поверхонь (2) та мікроснімки ПЕМ (3) плівок CZTGeS серії C598-C698. Площа сканування для всіх мікрофотографій АСМ становила 250 мкм<sup>2</sup>. З Рисунку 3.6 (2) добре видно, що поверхня плівки C598 складалася з

невеликих кратерів із середнім діаметром 15 мкм, які утворюються з крапель розпиленого прекурсуру. Коли температура нанесення зростає до ( $T_S = 620 \pm 3$  К), поверхня плівки стає досить гладкою та рівномірною по всій площині. При цьому параметри шорсткості  $R_q$  і  $R_a$  для цього зразка (С623) показують мінімальні значення, а саме 78,9 нм і 62,6 нм, відповідно. Підвищення  $T_S$  (зразок С648) призвело до утворення на поверхні плівки значної кількості неоднорідностей мікронного розміру. Причиною цього могла стати коалесценція та структурування матеріалу. При більш високих температурах підкладки (зразки С673 і С698) спостерігалась агломерація описаних раніше неоднорідностей з утворенням глибоких кратерів. Слід зазначити, що значення шорсткості  $R_q$  і  $R_a$  плівок збільшуються зі зростанням  $T_S$ , за винятком зразка, отриманого при ( $T_S = 620 \pm 3$  К). При цьому плівки не містили тріщин чи порожнеч.

З зображень ПЕМ (Рисунок 3.6 (3)) видно, що в зразках С623 та С648 відбувається процес кристалізації, який також спостерігався в подібних роботах, але тільки для плівок CZTS [69]. Для даних зразків середній розмір кристалітів складає (16-17) нм. У разі нанесення плівок при найнижчій температурі у цьому досліді (С598) вона була неоднорідною і лише частково містить кристаліти. Більш високі температури нанесення призводять до зменшення розмірів кристалітів (С673-С698). Немонотонна зміна розмірів нанокристалів залежно від  $T_S$  можна пояснити наступним припущенням: при більш низьких температурах існує достатня кількість теплової енергії для зростання великих кристалів, але при більш високих температурах нанесення (понад  $(645 \pm 3)$  К) кристаліти зменшуються в розмірах під впливом зміни стехіометрії матеріалу.

На Рисунку 3.7 представлені ПЕМ мікрознімки зразків CZTGeS серії С598-С698. З них видно, що зразок С598 має переважно гладку поверхню, яка складається з невеликих кратерів з середнім діаметром 15 мкм, що утворились від крапель при розпилюванні прекурсуру. При збільшенні  $T_S$  (С623) кратери поступово згладжуються, однак на поверхні плівки починають утворюватися

мікрочастинки. ЕДС аналіз цих частинок показав, що вони мають аналогічний до всієї поверхні зразка елементний склад. Це може відбуватись внаслідок того, що розчинник ДМСО при вищих температурах нагрівається до температури кипіння швидше ( $T_{Boil.} = 462,15 \text{ K}$ ) і крапля прекурсору, яка формує шар плівки, потрапляючи на поверхню, розкладається дуже швидко. Занадто швидка реакція піролізу може призводити до подібних включень.

На зразках С648-С673 тенденція до виникнення мікрочастинок посилюється, а сама поверхня стає грубою і неоднорідною. При максимальному значенні  $T_s$  (С698) спостерігалось утворення глибоких кратерів, в яких сформувались мікрочастинки з більшими розмірами. Такий результат може підтверджувати наші припущення стосовно реакції піролізу, яка при цій температурі відбувається дуже швидко. Слід зазначити, що досліджені плівки не містять тріщин або порожнин. Мікрофотографії, одержані методом РЕМ для плівок CZTGeS серії С598-С698 добре корелюють з результатами, отриманими за допомогою методу АСМ для відповідних серій.

У Таблиці 3.3 представлені узагальнені результати вимірювань елементного складу плівок CZTS серії В723-В823 і CZTGeS серії С598-С698 методом ЕДС. Як видно з результатів ЕДС аналізу для зразків CZTS серії В723-В823, при збільшенні температури підкладки спостерігається поступове зменшення атомної концентрації такого компоненту, як S. Низька концентрація S у зразках може бути пов'язана з її низькою температурою кипіння ( $T_{Boil.} = 717,75 \text{ K}$ ). Суттєвої тенденції до зміни елементних концентрацій інших компонентів сполуки помічено не було, натомість аналіз узагальнених результатів дозволяє побачити сильну волатильність у значеннях, що може бути пов'язано зі стандартною похибкою при ЕДС вимірюваннях, яка складає  $\approx 5\%$  [187]. Тим не менш це не впливає на можливість виявлення загальних тенденцій впливу зміни температури підкладки на елементний склад плівок CZTS.

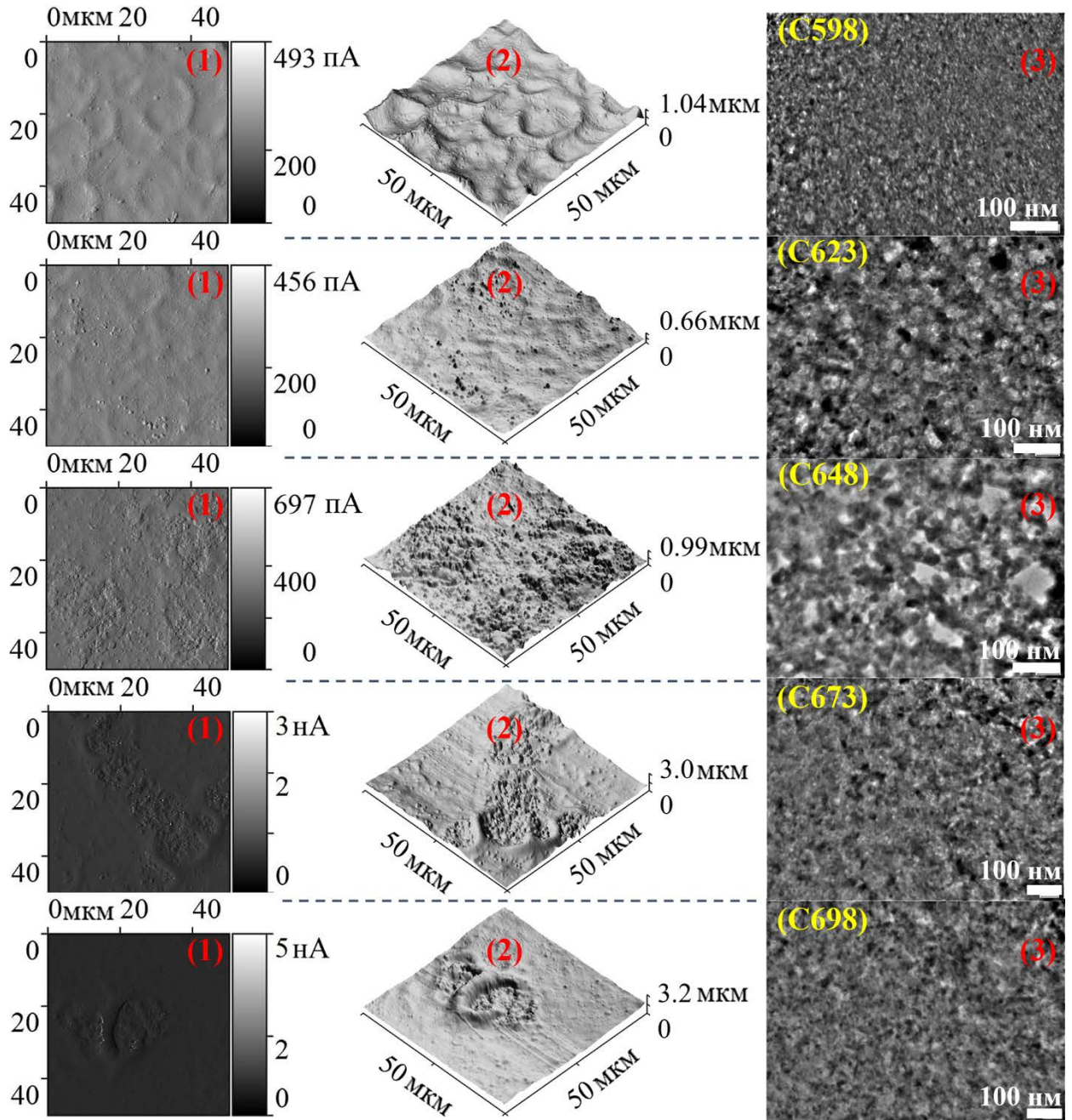


Рисунок 3.6 – АСМ зображення профілю відхилень (DFL) (1), 3D-топографія поверхонь (2) та мікроснімки ПЕМ (3) плівок CZTGeS серії C598-C698



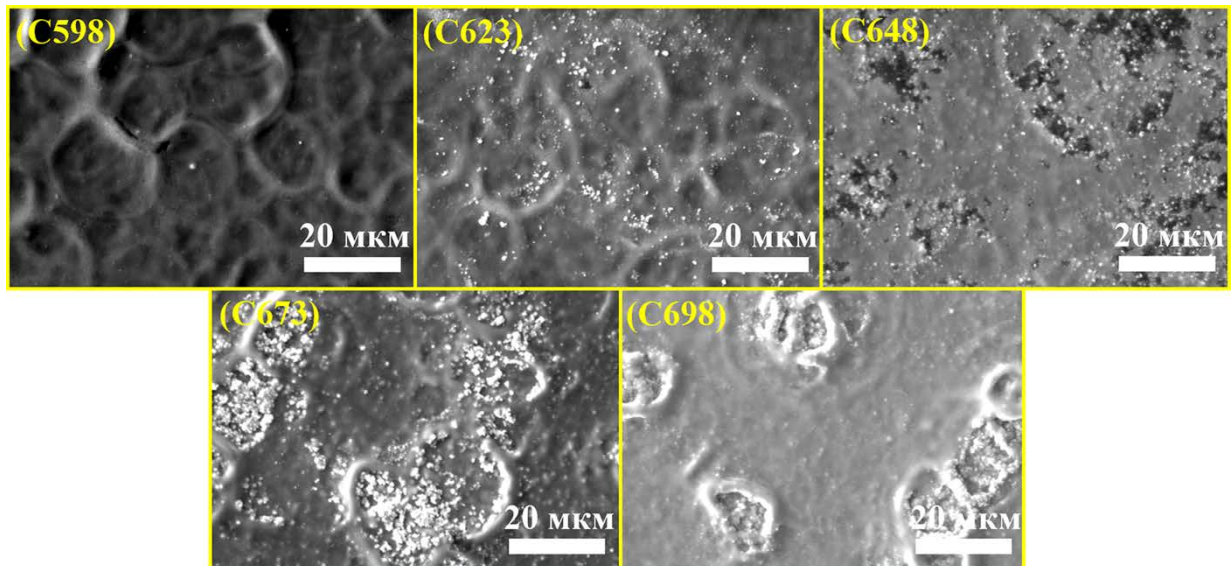


Рисунок 3.7 – РЕМ мікрознімки плівок CZTGeS серії C598-C698

Результати хімічного аналізу плівок CZTGeS серії C598-C698 методом ЕДС (Таблиця 3.3) чітко показують, що зразки цієї серії мають високу концентрацію Cu і Zn, але збіднені на елемент S. Низька концентрація S, як і у попередньому випадку, пов'язана з низькою температурою кипіння S, що є дуже близьким до температури нанесення плівок у цьому досліді, особливо для зразка C698. Більш висока температура підкладки може зменшити вплив вмісту сірки на процес утворення фаз у плівці. Це підтверджується зниженням концентрації S при збільшенні  $T_S$  до 698 К. У результаті атомна концентрація компонентів у нанесених плівках відрізняється від стехіометричних значень, закладених у прекурсорі, що розпилювався.

Як видно з результатів, наведених у Таблиці 3.3, атомна концентрація Sn зростала зі збільшенням  $T_S$ , за винятком зразка C673, що може бути викликано похибкою методу вимірювання. Концентрація Ge має максимальне значення для зразка C623, але вона поступово зменшується у зразках C648-C698. Відношення  $C_{Ge/Sn + Ge}$  і  $C_{S/Cu + Zn + Sn + Ge}$  знижуються зі збільшенням  $T_S$ .

З отриманих результатів ЕДС вимірювань можна зробити висновок, що осаджені плівки мають нестехіометричний склад, але концентрація їх складових компонентів знаходиться в межах дозволеного діапазону для утворення сполуки CZTGeS [188].

Таблиця 3.3

Узагальнені результати вимірювань хімічного складу плівок CZTS серії B723-B823 і CZTGeS серії C598-C698 методом ЕДС

Зразок	Серія	$C_{Cu}$ (ат.%)	$C_{Zn}$ (ат.%)	$C_{Sn}$ (ат.%)	$C_{Ge}$ (ат.%)	$C_S$ (ат.%)	$C_{Cu/(Zn+Sn)}^*$ або $C_{Cu/(Zn+VI)}$	$C_S/C_V^*$ $C_S/C_M$	$C_{Ge}/C_{VI}$
CZTS	B723	24,9	14,2	12,9	-	47,9	0,92*	0,92*	-
	B748	25,1	14,9	12,2	-	47,7	0,93*	0,91*	-
	B773	23,0	12,1	18,9	-	45,9	0,74*	0,84*	-
	B798	26,4	15,4	10,8	-	47,4	1,01*	0,90*	-
	B823	24,4	14,9	13,5	-	47,2	0,86*	0,89*	-
CZTGeS	C598	28,2	13,3	8,4	4,2	45,8	1,09	0,85	0,33
	C623	26,9	13,4	8,9	4,9	45,9	0,98	0,85	0,36
	C648	26,1	13,9	9,8	4,6	45,6	0,92	0,84	0,32
	C673	26,4	13,4	9,6	4,2	46,4	0,97	0,87	0,31
	C698	26,6	13,6	10,9	4,3	44,6	0,92	0,81	0,28

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

### 3.3. Структура та розподіл елементів у СЕ на основі CZTS

На Рисунку 3.8 наведено зображення поперечного перерізу модельного зразка СЕ з найвищим показником ККД (зразок S80), який має структуру  $n\text{-Al:ZnO}/n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-CZTS}/\text{Mo}/\text{скло}$ , отримане методом РЕМ. Як видно з Рисунку 3.8, прототип СЕ має чітко виражену структуру, яка відповідає заявленій конструкції приладу (Рисунок 2.1 (а)). Слід зазначити, що середня товщина поглинального шару CZTS складає близько 800 нм.

Для того, щоб з'ясувати, чи відбувається дифузія між шарами у модельних зразках СЕ на основі CZTS, були проведені вимірювання за допомогою методу ВІМС на елементах кожного прототипу з найвищими значеннями ККД. Отримані результати наведені на Рисунку 3.9. Було встановлено, що атомна концентрація Cu, Zn, Sn і S в шарі CZTS була нерівномірно розподілена за глибиною у всіх прототипах СЕ. Як видно з профілів ВІМС, у кожному приладі відбувається дифузія атомів тильного контактного шару Мо в шарі CZTS/CdS/i-ZnO. Цю ситуацію можна пояснити специфікою процесу нанесення плівки, оскільки піролітична реакція відбувається безпосередньо на шарі Мо при температурі, близькій до  $620 \pm 3$  К. Наявність високих концентрацій Мо може сприяти утворенню небажаного підшару сполуки  $\text{MoS}_x$  не тільки на інтерфейсі CZTS/Mo, але й також на інтерфейсі CdS/CZTS. Внаслідок цього дифузія Мо в шарі CZTS помітно впливає на серійний і шунтуючий опір СЕ, суттєво знижуючи його ефективність. В нашому випадку середня товщина шару  $\text{MoS}_x$ , що утворювався, складала 150 нм. Вирішення проблеми однорідності шару зможе підвищити ефективність СЕ на базі спреї-нанесених плівок CZTS. Слід також зазначити, що у зразку S80 спостерігалася більш висока концентрація S за глибиною приладу, що відповідає максимальній концентрації елементу сірки у початковому прекурсорі для даного експерименту.

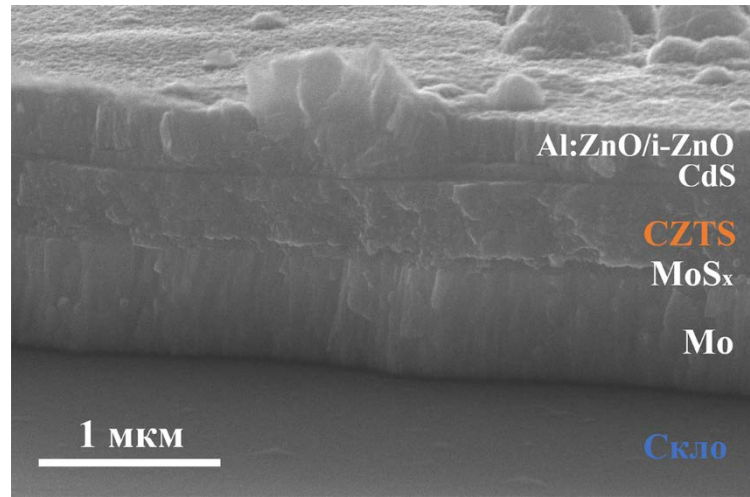


Рисунок 3.8 – Зображення поперечного перерізу модельного зразка СЕ на основі плівки CZTS

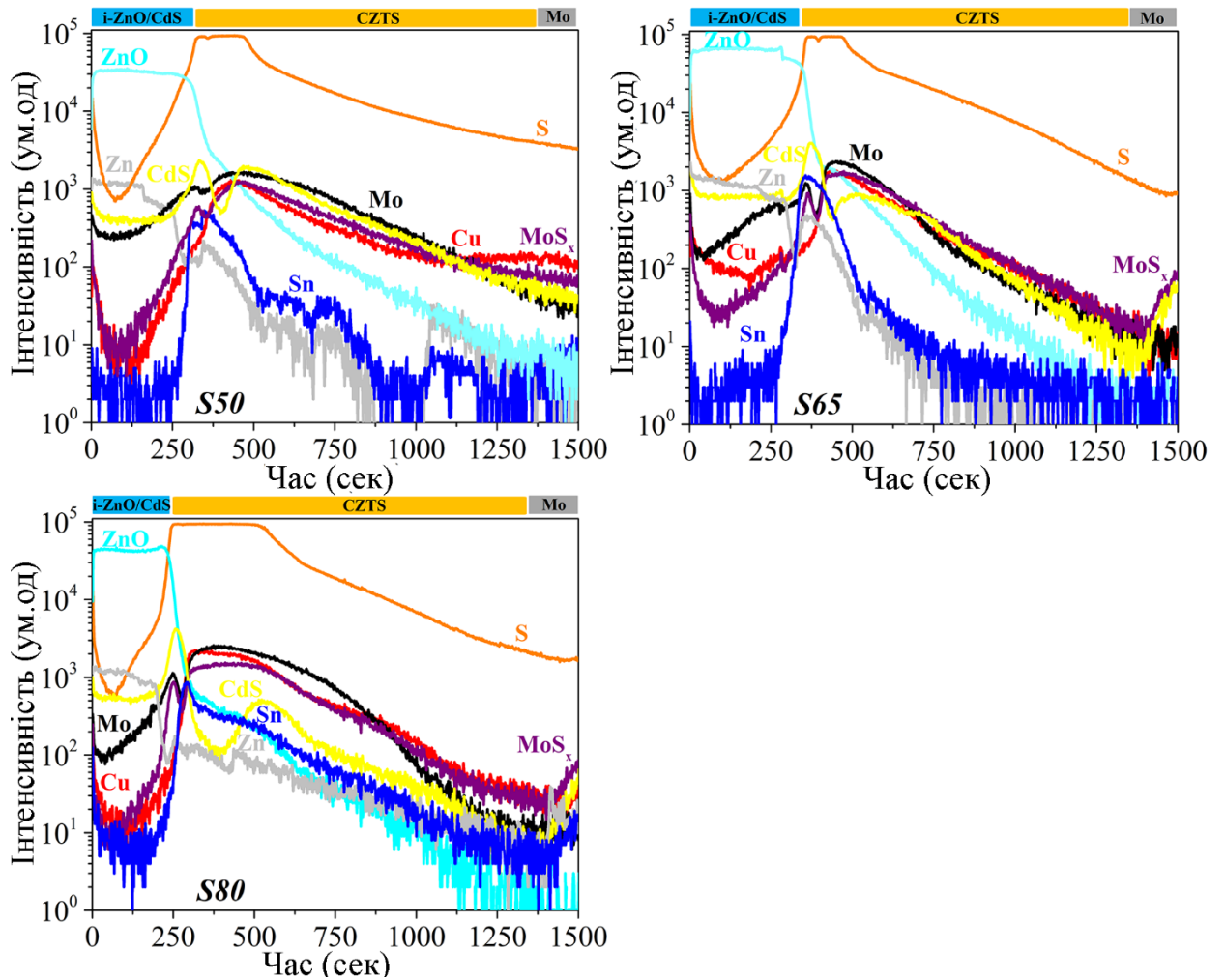


Рисунок 3.9 – Профілі ВІМС прототипів СЕ на основі плівок CZTS

### 3.4. Оптичні властивості плівок CZTS і CZTGeS

На Рисунку 3.10 (а) представлені спектри пропускання ( $T$ ) плівок CZTS серії A523-A623. Як видно з рисунка, на спектрах від кожної плівки спостерігається суттєві відмінності коефіцієнта пропускання у інфрачервоній області спектру. Для зразків A623 і A598 коефіцієнт пропускання світла складає  $T = 70-80\%$ , та  $T = 60-70\%$ , відповідно, а для зразків A523-A573  $T$  не перевищував значення у  $60\%$ . Однак з Рисунку 3.10 (а) добре видно, що у видимому діапазоні спектра коефіцієнт пропускання шарів знаходиться в області значень, близьких до  $20\%$  і менше. Різниця значень коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих при різних температурах підкладки, може бути наслідком особливостей структури та субструктури зразків. На Рисунку 3.10 (б) представлені криві  $(\alpha h\nu)^2$  від  $h\nu$  для відповідної серії зразків. Визначені з нього значення ширини ЗЗ добре корелюють з літературними даними [56][190] для плівок, отриманих хімічними методами осадження. Проте ці величини значно вищі довідникових даних для CZTS, що може бути пов'язано з малим розміром ОКР матеріалу, які близькі до радіусу Бора CZTS [107]. Це може призводити до ефекту квантового утримання [191], що і збільшує ширину ЗЗ матеріалу. Дане твердження підтверджується результатами РСА аналізу, наведеними у Таблиці 4.1, де розміри ОКР для зразків A623 та A598 не перевищують  $3$  нм, однак з ростом температури підкладки розмір ОКР поступово зростає.

Оптичні властивості плівок CZTS серії B723-B823 представлені на Рисунку 3.11. Коефіцієнти пропускання (Рисунок 3.11. (а)) усіх зразків не перевищують  $60\%$  в усьому діапазоні вимірювання, що вказує на гарний потенціал цих плівок для використання в СЕ. Тенденції до сильної зміни коефіцієнту пропускання в залежності від температури нанесення в цій серії зразків не було помічено, однак можна стверджувати, що ці коефіцієнти пропускання на порядок менші за значення зразків серії A523-A623, що пов'язано, в першу чергу, з надвисокими температурами нанесення зразків

серії В723-В823. На Рисунку 3.11 (б) наведені криві, використані для визначення ширини  $\text{ЗЗ}$  відповідних зразків. Для всіх плівок спостерігаються нетипово високі значення ширини  $\text{ЗЗ}$ , які знаходяться в діапазоні від 2,14 еВ до 2,28 еВ. В цьому випадку наявність ефекту квантового утримання не підтверджується даними РСА аналізу, наведеними у Таблиці 4.2. Подібні значення ширини  $\text{ЗЗ}$  можуть бути пояснені частковою наявністю домішкових вторинних фаз зі значно більшими значеннями ширини  $\text{ЗЗ}$ , ніж у CZTS, однак вони не були виявлені нами під час дослідження у зв'язку з недостатньою точністю використаних методів. Слід зазначити, що на спектрах присутні яскраво виражені максимуми та мінімуми інтенсивності, що пов'язано з явищем інтерференції випромінювання в досліджуваних шарах. Це свідчить про однорідність плівок за всією площею зразка.

На Рисунку 3.12 представлені оптичні спектри від плівок CZTGeS серії С598-С698. Аналіз спектрів пропускання (Рис. 3.12 (а)) показує, що плівки CZTGeS мають відносно низьке значення коефіцієнту пропускання, який не перевищує 50%. У той же час підвищення температури підкладки знижувало пропускну здатність плівок на 10% у інфрачервоному діапазоні хвиль. Тим не менш, у видимому діапазоні, значення  $T$  плівок серії С598-С698 близькі до значень плівок серії В723-А823 і А523-А623, що вказує на придатність подібних зразків для використання їх як поглинальних шарів СЕ. Залежність  $(\alpha h\nu)^2$  від  $h\nu$  для цих зразків наведена на Рисунку 3.12 (б). За результатами досліджень було встановлено, що ширина  $\text{ЗЗ}$  матеріалу зменшується від 1,89 еВ до 1,84 еВ із збільшенням температури осадження. Слід зазначити, що у нашому випадку усадка кристалічної ґратки не збільшувала ширину  $\text{ЗЗ}$  для зразків С673 і С698, всупереч висновкам, зроблених іншими авторами [192]. Це пов'язано із невеликою різницею значень параметрів ґратки (лише у третьому порядку після коми), що підтверджується аналізом РСА (Таблиця 4.2). Діапазон  $\text{ЗЗ}$  для зразків цієї серії склав (1,84-1,89) еВ, що добре корелює з літературними даними для сполуки CZTGeS [44].

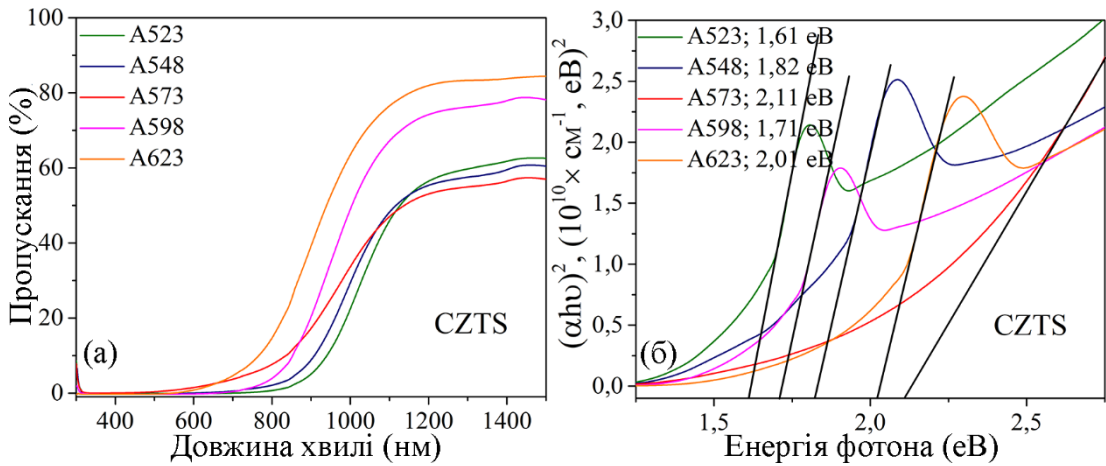


Рисунок 3.10 – Спектри пропускання (а) та розрахунок значень ширини  $E_g$  (б) плівок CZTS серії A523-A623

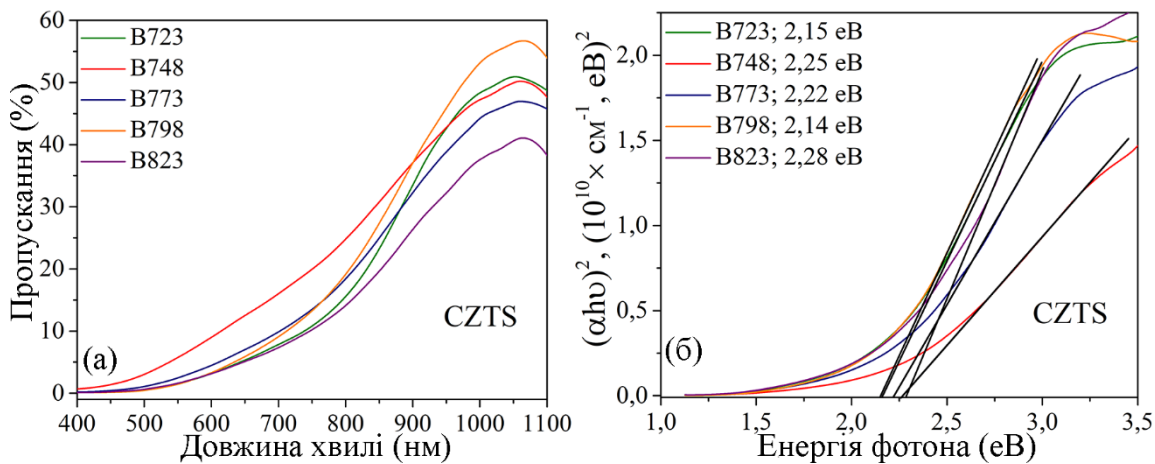


Рисунок 3.11 – Спектри пропускання (а) та розрахунок значень ширини  $E_g$  (б) плівок CZTS серії B723-A823

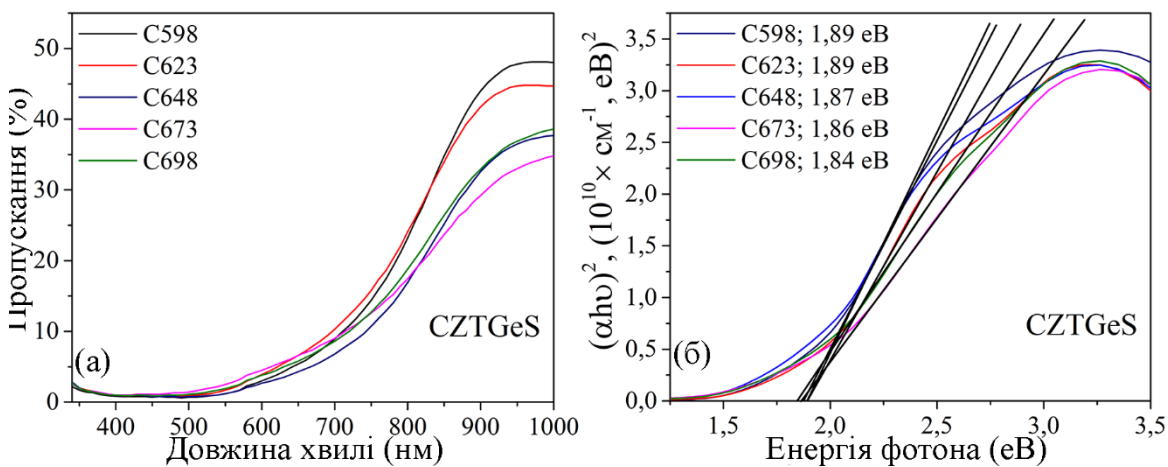


Рисунок 3.12 – Спектри пропускання (а) та розрахунок значень ширини  $E_g$  (б) плівок CZTGeS серії C598-C698

### Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що низькі температури підкладки негативно впливають на морфологію поверхні плівок CZTS. В той же час СЛВ сприяє агломерації та коалесценції матеріалу, при цьому плівки мають пористу структуру, а тріщини на їх поверхні заліковуються. З'ясовано, що процедура СЛВ позитивно впливає на відношення концентрацій  $C_{Zn/Sn}$  і  $C_{Cu+Zn+Sn/S}$ , які стають близькими до ідеального стехіометричного складу CZTS.

2. Результати РЕМ і ПЕМ досліджень плівок серії В723-В823 показали, що при  $T_S = 720 \pm 3$  К спостерігається процес утворення кристалітів з середнім розміром (10-20) нм, які зменшуються у розмірі при збільшенні температури підкладки. Це пояснюється збільшенням рухливості атомів у прекурсорі під час реакції піролізу. Результати ЕДС аналізу показали, що при збільшенні температури нанесення шарів, у них відбувається зниження концентрації сірки, що пов'язано з її низькою температурою випаровування.

3. Зміна температури  $T_S$  впливає на морфологію поверхні плівок CZTGeS. При  $T_S = (670-695) \pm 3$  К спостерігається утворення глибоких кратерів, що призводить до збільшення параметрів шорсткості поверхні  $R_q$  та  $R_a$ . При  $T_S = (620-645) \pm 3$  К відбувається кристалізація матеріалу з виникненням кристалітів з діаметром (16-17) нм. За допомогою ЕДС аналізу встановлено, що такі плівки були перенасичені Cu і Zn, але збідненими S.

4. Отримані результати для прототипів СЕ на основі шарів CZTS показали, що при нанесенні плівок методом спрею-піролізу збільшення концентрації S у вихідному прекурсорі позитивно впливає на процес росту плівок CZTS та робочі характеристики СЕ на їх основі.

5. Аналіз оптичних властивостей показало, що малий розмір кристалітів у плівці збільшує ширину ЗЗ матеріалу в області температур нанесення  $T_S = (520-620) \pm 3$  К, однак в області  $T_S = (720-820) \pm 3$  К збільшення ширини ЗЗ може бути викликано наявністю вторинних фаз. Ширина ЗЗ плівок CZTGeS добре корелює із залежністю концентрації атомів Sn і Ge у сполуці.



## РОЗДІЛ 4

### ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZT(Ge)S, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ

#### 4.1. Вплив післяростового лазерного відпалу на фазовий склад та субструктурні характеристики плівок CZTS

Рентгенограми, отримані методом РСА, від плівок CZTS серії А523-А623 представлені на Рисунку 4.1. Як видно з дифракційної картини, від кожної плівки у цьому експерименті на ній присутні інтенсивні піки, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (112), (220) і (312) сполуки CZTS (JCPDS картка № 00-026-0575) з фазою кестерит. На дифрактограмах від зразків, нанесених при більш низьких  $T_S$  (зразки А523-А573) на дифрактограмах спостерігається пік (200), який також відповідає фазі CZTS кестерит, що вказує на більш високий рівень кристалізації плівки порівняно з іншими [193]. Крім того, у зразках А523 та А548, пік (112) є більш інтенсивним і має мале значення півширини на рівні половинної амплітуди (FWHM), що вказує на кращу кристалічну якість плівок, отриманих при цих температурних режимах. На рентгенограмах від зразків після процедури СЛВ (Рисунок 4.1. (б)) значення параметра FWHM знижуються, а інтенсивність піків збільшується. Найкращі результати були отримані для зразків А523 та А548. Це свідчить про те, що кристалічна якість плівок CZTS за рахунок лазерного відпалу покращується. Варто зазначити, що у всіх випадках після СЛВ спостерігається зсув положення піків (112) та (321) у бік менших кутів  $2\theta$  на  $0,10^\circ$ . Цей ефект викликаний зміною періоду ґратки матеріалу, який пов'язаний із загоюванням структурних дефектів (точкових і двовимірних).

Для оцінки впливу процесу СЛВ на плівки CZTS були розраховані параметри сталої ґратки ( $a$ ,  $c$ ), розмір областей когерентного розсіювання (ОКР,  $L$ ), рівень мікрODEформації в них ( $\epsilon$ ) і повна густина дислокацій ( $\rho$ ). Отримані результати наведені в Таблиці 4.1. Розраховані значення параметрів

ґратки ( $a$ ,  $c$ ) для нанесених плівок є досить близькими до значень масивного зразка CZTS (JCPDS картка № 00-026-0575) з фазою кестерит, в той час як незначні відхилення спостерігаються в зразках А548-А623 (Рисунок 4.2). Після процедури СЛВ значення параметрів ґратки ( $a$ ,  $c$ ) дещо змінюються і стають ближчими до еталонних даних, особливо для зразка А548. Значення розмірів ОКР для кожного зразка після процедури СЛВ збільшуються. Слід зазначити, що ці значення у зразках А573-А623 близькі до екситонного радіусу Бора CZTS. Це означає, що у даних плівках можливий прояв ефекту квантового утримання [194, 195]. Розрахунок значень рівня мікродеформації для плівок CZTS до СЛВ має від'ємні значення, за винятком зразків А523 та А548. Після проведення СЛВ параметр рівня мікродеформації приймає лише від'ємні значення для всіх зразків, що свідчить про появу ефекту усадки ґратки матеріалу [192, 196]. Відповідно до даних, представлених у Таблиці 3.2. (Розділ 3), можна зробити висновок, що механізм процесу усадки ґратки змінюється залежно від температури нанесення плівок. Як результат, механізм впливу СЛВ на ґратку CZTS також змінюється від зразка до зразка. Відповідно до попередньо проведеного ЕДС аналізу для плівок CZTS серії А523-А623 (Таблиця 3.2.), зразки А523 та А548 є багатими на такі елементи, як S і Cu. Однак після СЛВ атомні концентрації цих компонентів суттєво змінюються. Можна припустити, що у випадку низьких значень  $T_S$  (в області, близькій до  $T_S = 545 \pm 3$  К) процедура СЛВ приводить до наступного механізму усадки. Під дією лазерного опромінення надлишок атомів S вивільняється з кристалічної ґратки, а положення сірки займають атоми Cu, які мають більшу атомну масу (більше ніж удвічі порівняно з сіркою). Цей процес є надшвидким і відбувається за час, близький до тривалості імпульсу лазерного випромінювання ( $4 \times 10^{-9}$  с) у точці обробки. Таким чином, у випадку зразків А523 та А548 цей процес змінює параметри ґратки ( $a$ ,  $c$ ), що створює умови для виникнення ефекту усадки.

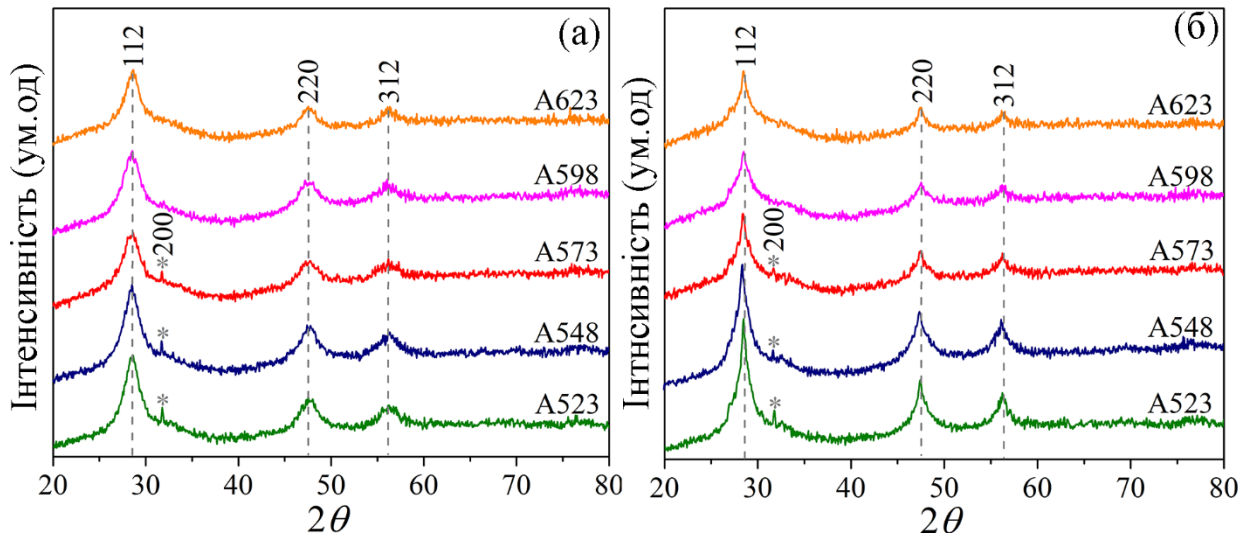


Рисунок 4.1 – Рентгенограми від плівок CZTS серії A523-A623 до (а) та після (б) СЛВ

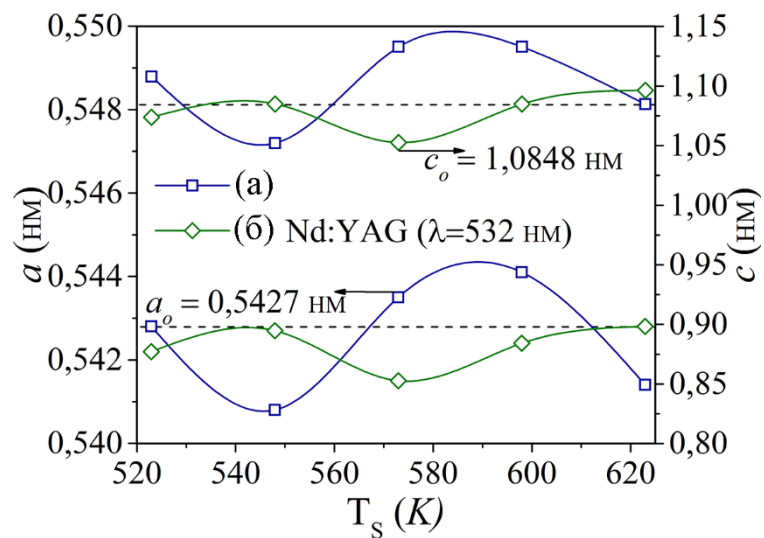


Рисунок 4.2 – Зміна параметрів сталої ґратки ( $a,c$ ) сполуки CZTS до (а) та після (б) СЛВ в залежності від  $T_s$

Таблиця 4.1

## Розрахунки структурних характеристик плівок CZTS серії A523-A623

Умова	Зразок	Сталі ґратки, нм				$L_{(B-X)}$ , нм	$\varepsilon_{(B-X)}$	$\rho \times 10^{16}$ , лін/м <sup>2</sup>
		$a$	$c$	$c/2a$	$V$			
1	A523	0,5428	1,1079	1,0205	0,3264	4,5	0,0049	4,36
2		0,5422	1,0738	0,9902	0,3157	5,7	-	-
1	A548	0,5408	1,0521	0,9727	0,3077	4,0	0,0027	2,71
2		0,5427	1,0849	0,9995	0,3195	5,3	-	-
1	A573	0,5435	1,1328	1,0421	0,3346	3,0	-	-
2		0,5415	1,0525	0,9718	0,3086	4,1	-	-
1	A598	0,5441	1,1328	1,0410	0,3354	2,7	-	-
2		0,5424	1,0848	1,0000	0,3192	3,3	-	-
1	A623	0,5414	1,0846	1,0017	0,3179	2,9	-	-
2		0,5428	1,0963	1,0099	0,3230	3,8	-	-
Літ. дані	$a = 0,5427$ нм, $c = 1,0848$ нм, $c/2a = 0,9994$ , $V = 0,3195$ нм <sup>3</sup> (JCPDS картка № 00-026-0575)							

Примітка: умова 1 – до лазерної обробки; умова 2 – після лазерної обробки

У зразках A573, A598 і A623 ефект усадки ґратки спостерігається перед процедурою СЛВ. У цьому випадку усадка викликана, в першу чергу, підвищенням температури підкладки. Значення  $T_S$  впливає на стехіометричний склад, особливо на атомну концентрацію сірки. Як видно з даних, наведених у Таблиці 3.2, концентрація сірки ще більше знижується після процедури СЛВ, а дефіцит цього компонента спостерігається у зразках A573, A598 і A623. В результаті дефіцит атомів сірки призводить до зменшення значень сталих ґратки ( $a$ ,  $c$ ), що і викликає ефект усадки.

На Рисунку 4.3. (а, б) представлені раманівські спектри, отримані за допомогою зеленого лазера ( $\lambda=514,5$  нм). Як видно з Рисунку 4.3. (а), спектри кожного зразка мають два основні піки, характерні для фононного режиму А сполуки CZTS з кестеритною структурою [96, 98]. У всіх випадках, окрім зразка A548, на раманівських спектрах виявляється домінуюча фононна мода А, яка розташована у діапазоні частот  $(333-336)$   $\text{cm}^{-1}$ , що викликано порушенням стехіометрії у нанесених плівках CZTS [197].

У той же час раманівські спектри від плівок після процедури СЛВ (Рисунок 4.3 (б)) суттєво відрізняються від раманівських спектрів, представлених на Рисунку 4.3 (а). Після процедури СЛВ спостерігається зсув домінуючого піку у бік меншого значення, тобто до  $328$   $\text{cm}^{-1}$ . При цьому інтенсивність піків при частоті  $(328-330)$   $\text{cm}^{-1}$  лазерно-опромінених плівок збільшуються більш ніж удвічі, а значення їх FWHM зменшуються. З одного боку, цей результат говорить про поліпшення кристалічної якості плівки після СЛВ [198]. Однак, з іншого боку, це може свідчити про появу локальних неоднорідностей структури у ґратці матеріалу, спричинених ефектом усадки, які призводять до статистичної неупорядкованості і зміни симетрії кристала з упорядкованого  $I\bar{4}$  на неупорядкований кестерит  $I\bar{4}2m$  [32, 97, 199].

Для досягнення умов, близьких до резонансних [98] та підвищення чутливості до виявлення вторинних фаз [43], вимірювання раманівських спектрів проводили також з використанням червоного лазера ( $\lambda = 632,8$  нм). Отримані спектри наведені на Рисунку 4.4 (а, б). Як і у випадку із збудженням

зеленим лазером, на спектрах кожного зразка були присутні піки на частотах  $338\text{ см}^{-1}$  і  $296\text{ см}^{-1}$ , що відповідають фононній моді А. Однак, разом з ним на спектрі присутній пік на частоті  $376\text{ см}^{-1}$ , який відповідає фононній моді Е/В [79]. Інтенсивність піків мала найвищі значення у зразках А523 і А548.

Відмінності спектрів, отриманих за допомогою зеленого і червоного лазерів, які дають інформацію з різної глибини матеріалу, вказують на певні неоднорідності утворення CZTS за об'ємом плівки. Як показано на Рисунку 4.4. (б), раманівські спектри від плівок після процедури СЛВ згладжуються і стають більш схожими на раманівські спектри, отримані за допомогою збудження зеленим лазером (Рисунок 4.3. (б)). Більше того, пік, що відповідає фононній моді Е/В, повністю зникає із спектрів. Оскільки глибина проникнення червоного лазера в плівку CZTS трохи більша ( $\approx 167\text{ нм}$ ), ніж у зеленого лазера, можна зробити висновок, що лазерна обробка сприяє формуванню більш однорідної структури на прогрітій ділянці. У раманівських спектрах, отриманих від плівок після СЛВ (Рисунок 4.4. (б)), найвища інтенсивність домінуючого піку спостерігалася для зразка А523. Цей результат добре корелює з попередніми результатами РСА вимірювань. Результати раманівського мікроаналізу показують, що кожен зразок до та після процедури СЛВ має однофазну кестеритну структуру CZTS.

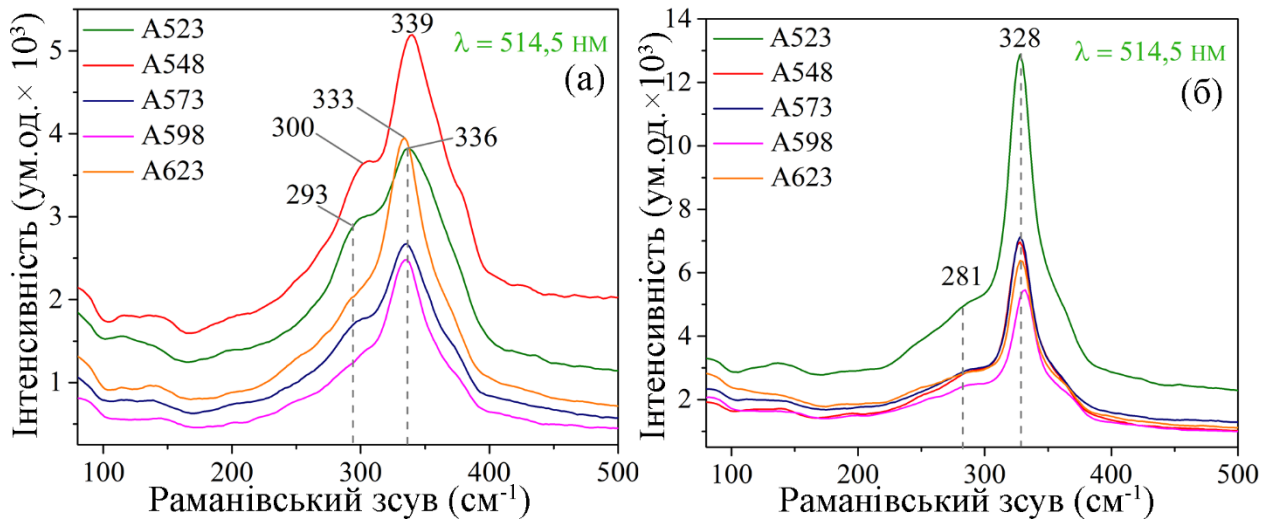


Рисунок 4.3 – Раманівські спектри від плівок CZTS серії A523-A623 до (а) та після (б) СЛВ, отримані при збудженні зеленим лазером ( $\lambda=514,5 \text{ nm}$ )

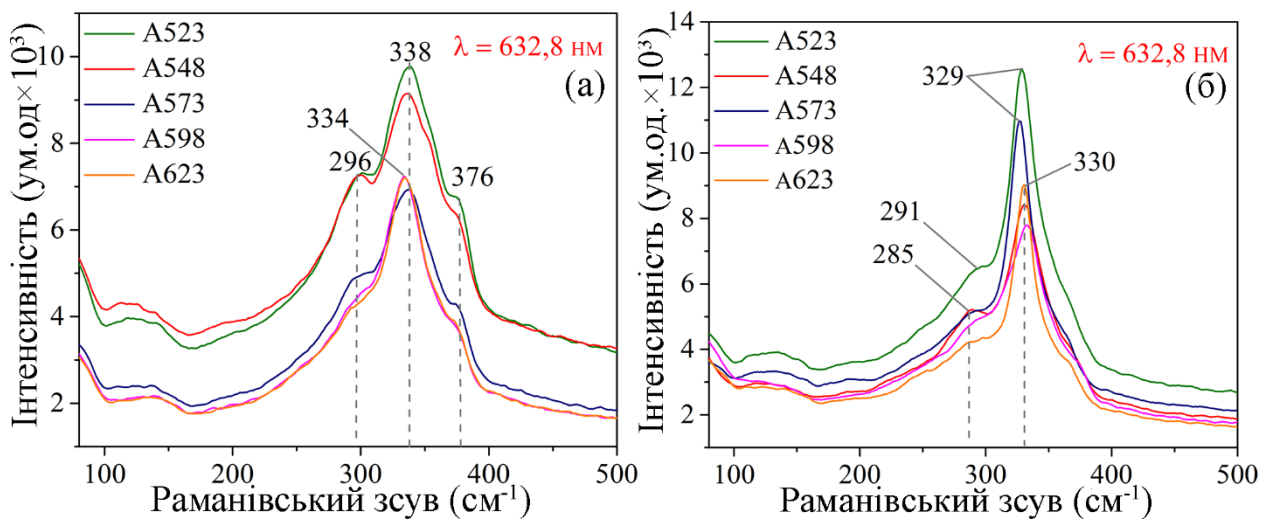


Рисунок 4.4 – Раманівські спектри від плівок CZTS серії A523-A623 до (а) та після (б) СЛВ, отримані при збудженні червоним лазером ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ )

## 4.2. Фазовий склад та субструктурні характеристики плівок CZTS і CZTGeS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах

Нормалізовані рентгенограми від плівок CZTS серії В723-823 представлені на Рисунку 4.5. (а). Розшифровка отриманих результатів РСА показала, що на рентгенограмах від кожного зразка присутні інтенсивні піки, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (112), (220) і (312), що належать сполуці CZTS з фазою кестерит (JCPDS картка № 00-026-0575). Як видно з Рисунку 4.5. (а), зміна параметру  $T_S$  здійснює суттєвий вплив на кристалічну структуру плівок. При збільшенні  $T_S$  спостерігається значне збільшення інтенсивності піку на куті  $2\theta$  ( $\approx 28,5^\circ$ ), а значення параметру FWHM для нього зменшується. Інтенсивність цього піку для зразка В823 зросла більш ніж у 4 рази порівняно зі зразком В723. Це говорить про те, що з ростом  $T_S$  формування кристалітів сполуки CZTS відбувається переважно в напрямі орієнтації кристалографічної площини (112) паралельно підкладці. Також зі збільшенням  $T_S$  на дифрактограмах спостерігається зміщення положення піків (112) та частково піків (220), (132) у напрямі більших значень кутів  $2\theta$ . Крім того, на рентгенограмі від зразка В723 можна спостерігати безліч піків малої інтенсивності (на Рисунку 4.5 (б) позначені зірочкою), які не вдалося ідентифікувати. Наявність такої мультифазної структури у зразку В723 пояснюється високою концентрацією сірки у початковому прекурсорі, що збільшило вірогідність формування небажаних вторинних фаз у плівці. З ростом  $T_S$  піки від додаткових фаз зникають і плівка переважно стає однофазною з наявністю головних піків від сполуки CZTS.

Для більш точної ідентифікації змін у CZTS при зміні  $T_S$ , були проведені розрахунки параметрів ( $a$ ,  $c$ ),  $L$ ,  $\varepsilon$ ,  $\rho$ ,  $P_i$  і  $f$ . Результати розрахунків наведені в узагальнюючій Таблиці 4.2. З результатів розрахунків було встановлено, що параметри сталої ґратки ( $a$ ,  $c$ ) поступово зменшуються зі збільшенням температури підкладки, що, в свою чергу, викликає зменшення об'єму елементарної комірки сполуки, тобто відбувається ефект усадки ґратки. Тим



не менш, розраховані значення розмірів ОКР демонструють збільшення при збільшенні  $T_s$ , що вказує на наявність меншої концентрації дислокацій у зразках B773-B823. На Рисунку 4.5 (б) наведені результати розрахунків параметрів  $P_i$  і  $f$ . З Рисунку 4.5. (б) добре видно, що зі збільшенням  $T_s$  відбувається покращення текстури росту у кристалографічному напрямі [112]. Суттєві зміни параметрів  $P_i$  і  $f$ , як видно з Рисунку 4.5 (б), перестають відбуватись починаючи з ( $T_s = 790 \pm 3$  K). На вставці (Рисунок 4.5. (б)) показана залежність орієнтаційного фактора  $f$  від  $T_s$ . Очевидно, що підвищення температури підкладки збільшило коефіцієнт орієнтації, що вказує на поліпшення якості текстури плівок CZTS у цьому досліді зі збільшенням  $T_s$ .

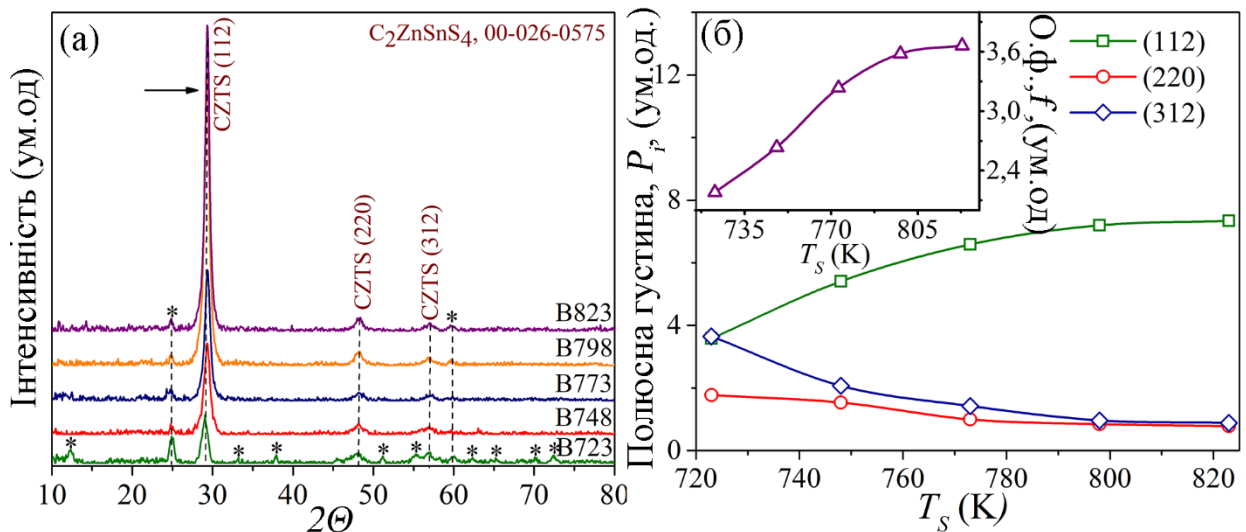


Рисунок 4.5 – Рентгенограми від плівок CZTS серії B723-B823 (а) та залежність параметрів  $P_i$  і  $f$  (вставка) від температури підкладки

Рентгенограми від плівок CZTGeS серії C598-C698 наведені на Рисунку 4.6 (а). На рентгенограмах від кожного зразка, як і у випадку зразків серії A523-A623 і B723-B823, спостерігаються піки, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (112), (220) та (312) кестеритної фази CZTS [190, 200, 201]. Зі збільшенням температури підкладки положення піків фактично не змінювалося, проте інтенсивність основного піку (112) зменшувалася, а інтенсивність піків (220) і (312) зростала.

Добре відомо, що значення параметрів сталої ґратки є властивістю, надзвичайно чутливою до змін стехіометричного складу [80], а також до наявності домішок в матеріалі [202]. Точний розрахунок цих значень дозволяє вивчити відповідні процеси що відбуваються в структурі кристала. Тому з використанням методу Нельсона-Рілі були прецизійно визначені параметри сталої ґратки ( $a$ ,  $c$ ) для плівок CZTGeS серії C598-C698. Отримані результати наведені в узагальнюючій Таблиці 4.2. Встановлено, що параметри сталої ґратки ( $a$ ,  $c$ ) поступово збільшуються з ростом  $T_S$  до  $645 \pm 3$  К і, відповідно, також збільшується об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки матеріалу. Це може бути пов'язано зі збільшенням атомної концентрації Sn, які мають найбільшу атомну масу і розмір серед усіх компонентів у CZTGeS. Це припущення підтверджено даними ЕДС аналізу, наведеному в Таблиці 3.3. Для зразків C673-C698 параметр ( $c$ ) зменшується з ростом  $T_S$ , але параметр ( $a$ ) зменшується лише у зразку C698. Це вказує на те, що у плівці, осадженій при ( $T_S = 670 \pm 3$  К), з'являються дефекти в кристалічній ґратці, а саме відбувається ефект усадки ґратки. Цей ефект призводить до утворення мікродеформацій, оскільки менші за атомним радіусом і масою атоми Ge замінюють більші атоми Sn у кристалічній ґратці [203]. У випадку зразка C698 спостерігається наступна ситуація. Добре відомо, що в кристалічній ґратці CZTS атом Sn завжди розташований у положенні Вікоффа 2b ( $1/2, 1/2, 0$ ) [32]. Тому у зразку C698 зменшуються мікронапруження, оскільки атоми Ge починають займати положення атомів Sn, що зменшує об'єм ґратки.

Також були проведені розрахунки параметрів  $P_i$  і  $f$  у зразках, результати яких наведені в узагальнюючій Таблиці 4.2 та візуалізовані на Рисунку 4.6 (б). З отриманих результатів можна зробити висновок про існування текстурного росту у напрямі [112] для кожної плівки CZTGeS серії C598-C698. Однак при збільшенні  $T_S$  до  $645 \pm 3$  К було помічено, що значення коефіцієнта текстури поступово зменшується в напрямі [112] і збільшується в напрямках [220] і [312]. Для зразків C648-C698 значення  $P_i$  не залежить від температури нанесення. На вставці (Рисунок 4.6 (б)) показана залежність  $f$  від  $T_S$ . Підвищення  $T_S$  зменшило

коефіцієнт орієнтації  $f$ , що вказує на погіршення якості текстури плівок, отриманих при високих значеннях  $T_S$ . Визначене значення розмірів ОКР для плівок CZTGeS демонструє тенденцію до збільшення при більш високих  $T_S$ . Для зразка C673 значення параметру  $\varepsilon$  має від'ємні значення, що є додатковим підтвердженням появи ефекту усадки ґратки в цій плівці. Як відомо, збільшення розміру ОКР пов'язане зі зменшенням концентрації дислокацій у зерні [204]. Таким чином, зразки CZTGeS C648 та C698, мають нижчу концентрацію дислокацій порівняно з іншими плівками у цьому дослідженні.

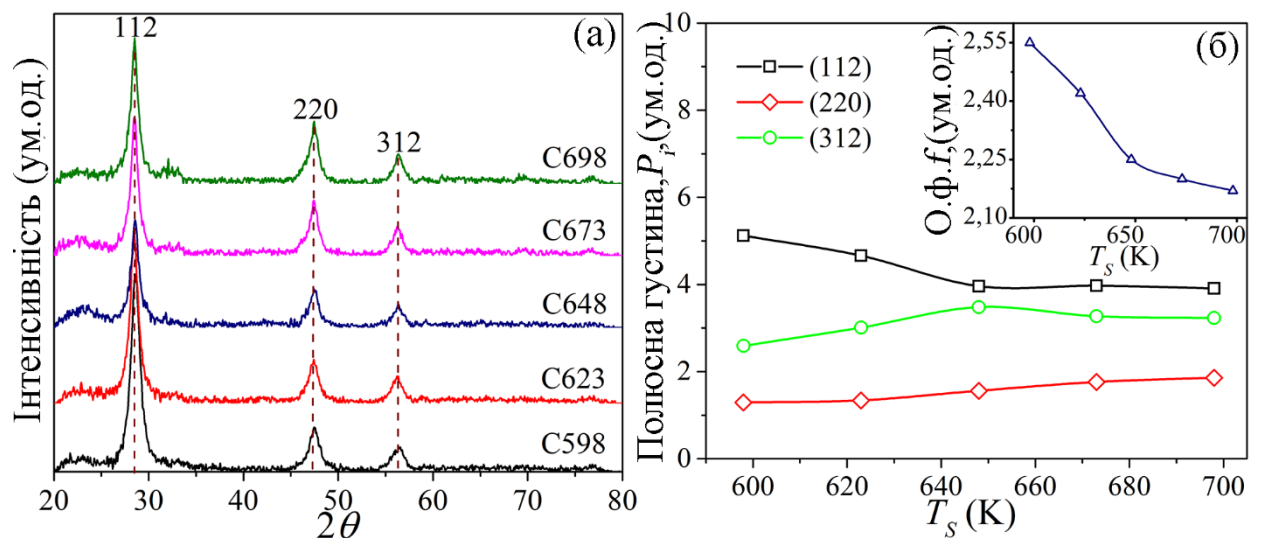


Рисунок 4.6 – Рентгенограми від плівок CZTGeS серії C598-C698 (а) та залежність параметрів  $P_i$  і  $f$  (вставка) від температури підкладки

Для підтвердження результатів РСА зразки CZTS серії B723-B823 і CZTGeS серії C598-C698 досліджували за допомогою методу ПЕМ. Відповідні результати представлені на Рисунку 4.7. (а,б). На отриманих електроннограмах були виявлені дифракційні кільця, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (220) і (312) фази кестерит CZTS (JCPDS картка № 00-026-0575). В свою чергу, на електроннограмах (Рисунок 4.7. (б)) присутні дифракційні кільця від CZTS (JCPDS картка № 00-026-0575) і CZGeS (JCPDS картка № 01-078-0781), а саме (112), (204)/(220), (312), (400)/(008) та (208). Отримані результати добре співвідносяться з результатами РСА для плівок CZTGeS та літературними даними [114].

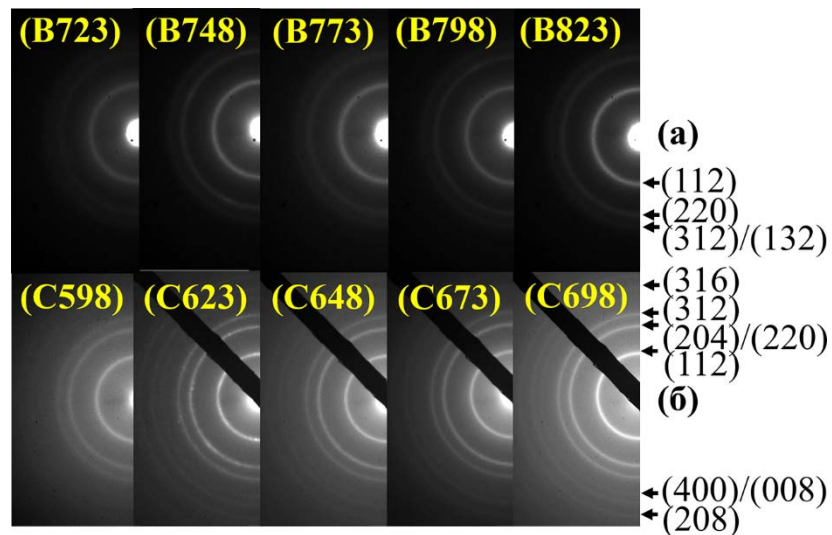


Рисунок 4.7 – Електронограми від плівок CZTS серії В723-В823 (а) та плівок CZTGeS серії С598-С698 (б)

Таблиця 4.2.

**Узагальнені результати розрахунків структурних характеристик плівок CZTS серії В723-В823 та плівок CZTGeS серії С598-С698**

Зразок	Серія	Параметри ґратки та розміри кристалітів					Полюсна густина, $P_i$			Орієнт. фактор, $f$
		$a$ (нм)	$c$ (нм)	$L_{(B-X)}$ (нм)	$\varepsilon_{(B-X)} \times 10^{-3}$	$\rho \times 10^{15}$ , літн/м <sup>2</sup>	(112)	(220)	(312)	
CZTS	B723	0,5365	1,0462	6,5	-	-	3,58	1,77	3,65	2,18
	B748	0,5337	1,0318	8,8	-	-	5,40	1,53	2,07	2,63
	B773	0,5332	1,0295	10,6	0,7	2,5	6,59	0,99	1,42	3,23
	B798	0,5341	1,0340	10,7	1,1	4,1	7,19	0,84	0,96	3,58
	B823	0,5336	1,0317	10,5	-	-	7,34	0,78	0,88	3,66
CZTGeS	C598	0,5406	1,0416	7,1	1,5	8,7	5,12	1,29	2,59	2,55
	C623	0,5409	1,0521	8,6	2,3	10,7	4,66	1,34	3,01	2,42
	C648	0,5411	1,0776	8,5	0,7	3,1	3,96	1,56	3,48	2,25
	C673	0,5416	1,0715	-	-	-	3,97	1,76	3,27	2,20
	C698	0,5405	1,0539	9,0	0,7	3,1	3,91	1,86	3,23	2,17
Літ. дані	CZTS: $a = 0,5434$ нм, $c = 1,0850$ нм, $c/2a = 0,9983$ (JCPDS картка № 00-026-0575)									
	CZGeS: $a = 0,5270$ нм, $c = 1,0540$ нм, $c/2a = 1$ , (JCPDS картка № 01-078-0781)									

На Рисунку 4.8. представлені раманівські спектри від плівок CZTS серії В723-В823, отримані при збудженні випромінюванням червоного лазера ( $\lambda = 632,8$  нм). Червоний лазер був використаний для досягнення близьких до резонансу умов [98] і збільшення чутливості до виявлення вторинних фаз [43]. Як видно на Рисунку 4.8, на спектрах від усіх зразків присутній основний пік, що відповідає коливанням від фононної моди А сполуки CZTS. Він розташований в діапазоні частот  $(330-334)$   $\text{см}^{-1}$ . Цей результат добре узгоджується з довідниковими даними для сполуки CZTS [96, 98]. Тим не менш, на спектрах можна помітити тенденцію до незначного збільшення інтенсивності головного піка від фононної моди А та зменшення його півширини з ростом  $T_S$ . Отримані результати підтверджують попередньо отримані результати РСА для аналогічної серії та свідчать про поліпшення якості плівок CZTS, отриманих при більш високих значеннях  $T_S$ . [198].

Типові раманівські спектри для плівок CZTGeS серії С598-С698 з вкладенням діапазону розташування їх основних піків після процесу картування поверхні зразків представлені на Рисунку 4.9. Відповідно до співвідношення  $1/a$  (де,  $a$  – це коефіцієнт поглинання матеріалу), глибина проникнення лазерного випромінювання для сполуки CZTS на довжині хвилі  $\lambda = 785$  нм становить  $\approx 287$  нм, а для CZGeS  $\approx 769$  нм. Тому глибина проникнення випромінювання ближнього інфрачервоного лазера в плівках CZTGeS знаходилася в діапазоні  $(287-769)$  нм, що наближається до їх загальної товщини у цій серії С598-С698  $(700-800)$  нм. Як видно з Рисунку 4.9. (а), спектри, отримані від кожного зразка, свідчать про їх однофазну кестеритну структуру без включення вторинних фаз. Також були виявлені піки, що відповідають основним фононним модам CZTGeS, таких як  $A_1$ ,  $A_2$  і В, які знаходились у діапазоні частот  $(334-339)$   $\text{см}^{-1}$ ,  $(301-305)$   $\text{см}^{-1}$  і  $(368-376)$   $\text{см}^{-1}$ , відповідно. Найбільш інтенсивні піки, що відповідають фононним модам  $A_1$  і В, займають позиції, близькі до раніше повідомлених експериментальних результатів для сполуки CZTGeS з аналогічними значеннями відношення атомних концентрацій компонентів  $C_{Ge/VI}$  [42, 205]. Пік  $A_1$ , пов'язаний з

обертальним рухом вздовж осі  $c$  тетраедра Ge-S, виявлений в діапазоні частот (301-305)  $\text{cm}^{-1}$  [206]. Раніше в роботі [99] автори запропонували прості лінійні рівняння для оцінки впливу відношень концентрацій  $C_{\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn})}$  на зсув піків на раманівських спектрах сполуки CZTGeS, а саме:

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 287,0 + 9,1 \left( \frac{C_{\text{Ge}}}{C_{\text{Ge}+\text{Sn}}} \right), \quad (4.1)$$

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 338,0 + 19,4 \left( \frac{C_{\text{Ge}}}{C_{\text{Ge}+\text{Sn}}} \right), \quad (4.2)$$

Відповідно до співвідношень (4.1) та (4.2) при  $C_{\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn})} \approx 0,3$  піки  $A_1$  і  $A_2$  повинні розміщуватись на частотах 289  $\text{cm}^{-1}$  і 343  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно. Однак у нашому випадку у спектрах з різних зразків спостерігалось зміщення положення кожного фононного режиму у бік меншої величини, що зумовлено змінами стехіометричного складу та деформацією кристалітів. Методи ЕДС та РСА підтвердили ці результати.

На Рисунку 4.9 (С598-С698) наведені результати раманівського картографічного аналізу плівок CZTGeS. Оскільки значення відношення найбільш інтенсивних мод  $A_2$  і В на спектрах майже не змінювались у різних точках вимірювання, для чіткої демонстрації змін у плівках залежно від  $T_S$  було обрано фононну моду  $A_2$ .

Для досягнення поставленої мети було проскановано 36 різних точок із кроком 20 мкм у координатах X та Y на поверхні плівки. Як видно з отриманих результатів, представлених на Рисунку 4.9 (С598-С698), зміна  $T_S$  впливає на інтенсивність основного піку при частоті (330-334)  $\text{cm}^{-1}$ . Для зразка С598, максимальна інтенсивність фононної моди  $A_2$  не перевищує 4000 ум. од., однак вже для наступного зразка С623, ця інтенсивність відповідає мінімальному значенню за шкалою. Підвищення  $T_S$  (зразок С648) сприяє більш рівномірному розподілу інтенсивності на сканованій області. Однак отримані значення інтенсивності були нижчими, ніж для попереднього зразка. На картах сканування поверхні зразків С673 та С698 чітко видно, що інтенсивності піків

відповідають морфології поверхні плівок. Найменша інтенсивність відповідає глибоким кратерам на поверхні, які раніше досліджували методом АСМ. У той же час, інтенсивність фононної моди  $A_2$  на гладких ділянках цих плівок має найвищі значення за шкалою.

Раманівські спектри, отримані за допомогою інфрачервоного лазера, показали, що плівки CZTGeS серії C598-C698, мають однофазну кестеритну структуру. Зміна  $T_S$  впливає на інтенсивність піку головної фононної моди  $A_2$ . Інтенсивність піку також змінюється залежно від морфології поверхні плівок.

Таким чином, зразок C698 показав найкращі характеристики. Він продемонстрував однофазну тетрагональну кристалічну структуру з відносно великим розміром зерна, гарною якістю текстури та рівноважною орієнтацією кристалітів. Слід зазначити, що на спектрах від плівок CZTS серії B723-B823 і CZTGeS серії C598-C698, відсутні будь-які інші піки від вторинних фаз.

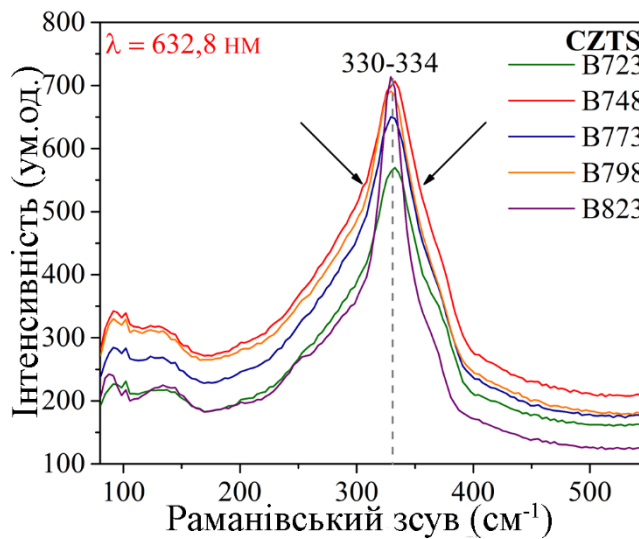


Рисунок 4.8 – Раманівські спектри від плівок CZTS серії B723-B823, отриманих при збудженні червоним лазером ( $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ )

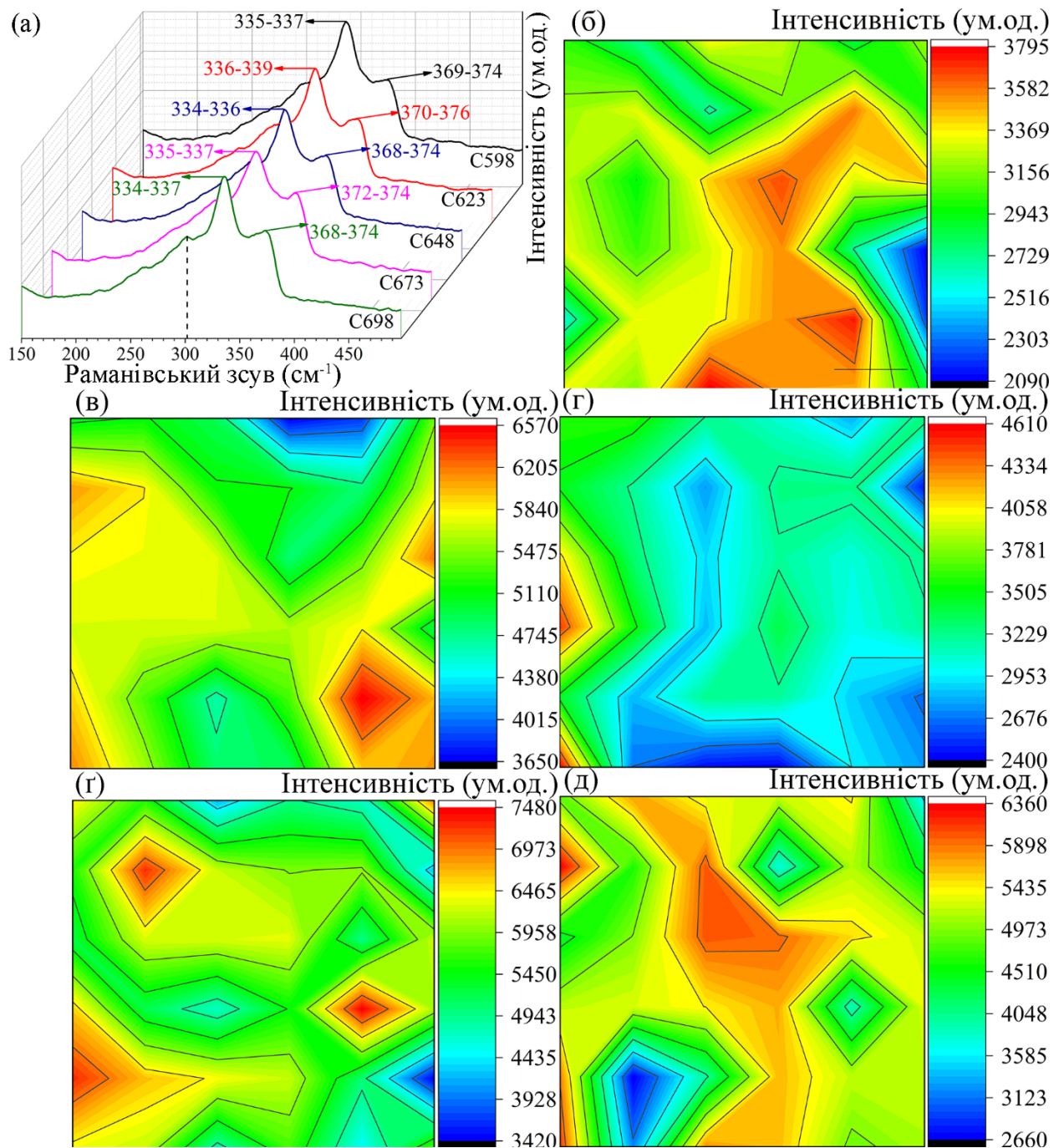


Рисунок 4.9 – Раманівські спектри від плівок CZTGeS серії C598-C698 (а) та розподіл інтенсивності основної фононої моди A<sub>2</sub> за поверхнею зразків, де: C598 (б); C623 (в); C648 (г); C673 (г); C698 (д)



### 4.3. Фазовий склад та субструктурні характеристики базового поглинального шару CZTS в модельних зразках SE

На Рисунку 4.10 наведені рентгенограми від базових шарів CZTS серії S50-S80, використаних для створення прототипів SE. На рентгенограмах від кожного зразка спостерігаються піки від кристалографічних площин (112), (220) та (132) тетрагональної кристалічної ґратки CZTS з фазою кестерит (JCPDS картка № 00-026-0575). Слід зазначити, що рентгенограми свідчать про мультифазну структуру зразків. Крім основної фази спостерігались відбиття від кристалографічних площин фази  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (картка ICDD № 00-035-0684) і Mo (картка ICDD № 00-042-1120). При збільшенні концентрації S в розчині прекурсорю, інтенсивність основних піків фази CZTS збільшується, набуваючи максимальних значень для зразка S80, при цьому лінії фази  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  зникають. Крім того, на дифракційній картині від зразка S80 спостерігаються піки на кутах  $2\theta$   $18,3^\circ$  і  $33,2^\circ$ , що відповідають відбиттям від кристалографічних площин (101) і (200) CZTS, відповідно (картка ICDD № 01-080-8225). Поява цих піків одночасно зі зменшенням величини FWHM свідчить про більш високий рівень кристалізації [193]. Це явище можна пояснити з точки зору утворення зв'язків у парі з сіркою, яка складається з молекул від  $\text{S}_8$  до  $\text{S}_2$ . Оскільки утворення сполуки CZTS стає нестабільним при температурі 600 K і вище при дуже низьких парціальних тисках  $\text{S}_2$  [207], зростаючий хімічний потенціал S та тиск її пари під час реакції піролізу при температурі  $620 \pm 3$  K сприяє, насамперед, до формування стійкої фази CZTS.

Для оцінки впливу різних концентрацій S у прекурсорі на кристалічну структуру CZTS були проведені розрахунки параметрів  $(a, c)$ ,  $L$ ,  $\varepsilon$  і  $\rho$ . Отримані результати наведені у Таблиці 4.3. Зміна концентрації S суттєво впливає на кристалічну структуру плівок. Встановлено, що зі збільшенням концентрації сірки спостерігається поступове подовження основних осей елементарної комірки  $(a, c)$  CZTS, тоді як для зразка S80 вони стають максимально наближеними до значень масивного зразка CZTS (JCPDS картка

№ 00-026-0575). З Таблиці 4.3. видно, що розміри ОКР демонструють тенденцію до збільшення при більш високій концентрації S [204]. Одночасно зі збільшенням концентрації сірки в прекурсорі розраховані значення рівнів мікронапружень зменшувалися. Ці результати показують, що зразок S80 має найменшу концентрацію дислокацій, оскільки із збільшенням розмірів ОКР кількість меж ОКР зменшується, що приводить до виникнення меншої кількості недосконалостей у матеріалі.

Для перевірки результатів РСА було проведено вимірювання раманівських спектрів зразків. Як відомо [79] для CZTS з фазою кестерит збудження фононних мод виникають на частотах  $\Gamma = 3A + 6B + 6E_1 + 6E_2$ , де моди 15A, B,  $E_1$ ,  $E_2$  є активними до раманівського розсіювання. Раманівські спектри плівок CZTS серії S50-S80, отримані за допомогою зеленого ( $\lambda = 514,5$  нм) та червоного ( $\lambda = 632,8$  нм) лазерів, представлені на Рисунку 4.10 (а, б). З Рисунку 4.11 (а) видно, що на спектрах кожного зразка при частотах (335-337)  $\text{см}^{-1}$  спостерігається інтенсивний пік від фононної моди A фази кестерит CZTS [96]. На спектрах зразка S80 у положеннях 253  $\text{см}^{-1}$  і 288  $\text{см}^{-1}$  спостерігаються інші піки, що відповідають фононним модам B і A CZTS, відповідно [98]. З метою підвищення чутливості до виявлення вторинних фаз [43] було використано також червоний лазер. Відповідні раманівські спектри наведені на Рисунку 4.11 (б). Як видно, вони також мають пік від основної фононної моди A CZTS, однак він має дещо інше розташування. Для зразка S50 основний пік розташований на частоті 330  $\text{см}^{-1}$ , що може свідчити про утворення неупорядкованої структури кестериту  $\bar{I}42m$  [32, 199]. Зі збільшенням концентрації S в прекурсорі відбувається зміна положення домінуючого піку A у бік більших значень частоти. Для зразка S80 пік домінуючої фононної моди A розташований на частоті 339  $\text{см}^{-1}$ , що добре узгоджується зі значеннями, які повідомляються для об'ємного кристала CZTS [97]. На спектрах зразків S65 та S80 є інші піки, які відповідають фононній моді  $A_2$  CZTS і розташовані у положеннях 285  $\text{см}^{-1}$  і 289  $\text{см}^{-1}$ , відповідно.

Незначні зсуви за частотою піку фононної моди А на спектрах (Рисунок 4.11 (а,б)), пов'язані з досягненням умов, близьких до резонансних. Крім того, відмінності в спектрах також свідчать про неоднорідність процесу утворення CZTS всередині плівки, оскільки глибина проникнення випромінювання червоного лазера більша ( $\approx 167$  нм), ніж зеленого лазера ( $\approx 93$  нм). Слід зазначити, що на спектрах немає жодних піків від фази  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , внаслідок низької чутливості вибраних довжин хвиль збуджуючого лазера.

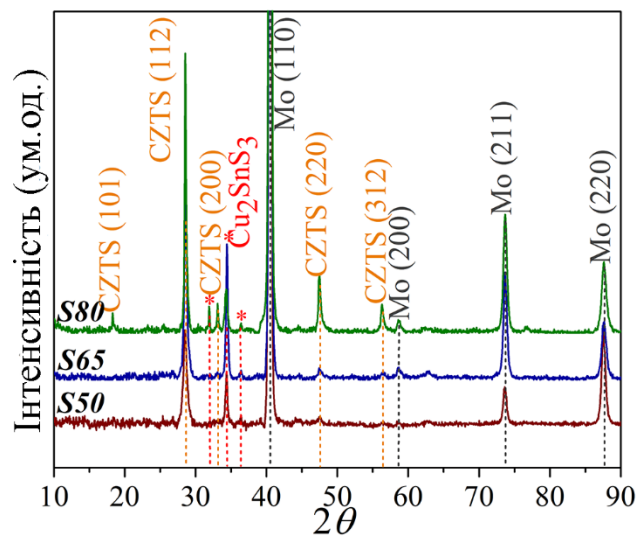


Рисунок 4.10 – Рентгенограми від багатошарової структури SE з базовими шарами CZTS серії S50-S80

**Структурні характеристики базових шарів CZTS серії S50-S80, використаних у СЕ**

Зразок	Структурні характеристики						
	$a$ (нм)	$c$ (нм)	$c/2a$	$V$ (нм <sup>3</sup> )	$L$ (нм)	$\varepsilon \times 10^{-3}$	$\rho \times 10^{15}$ (літн/м <sup>2</sup> )
S 50	0,5424	1,0792	0,9948	0,3175	21,6	6,5	12,1
S 65	0,5426	1,0801	0,9954	0,3180	27,3	5,1	7,5
S 80	0,5429	1,0819	0,9964	0,3188	34,2	4,1	4,8
Літ. дані	$a = 0,5434$ нм, $c = 1,0850$ нм, $c/2a = 0,9983$ , $V = 0,3204$ нм <sup>3</sup> , (JCPDS картка № 00-026-0575)						

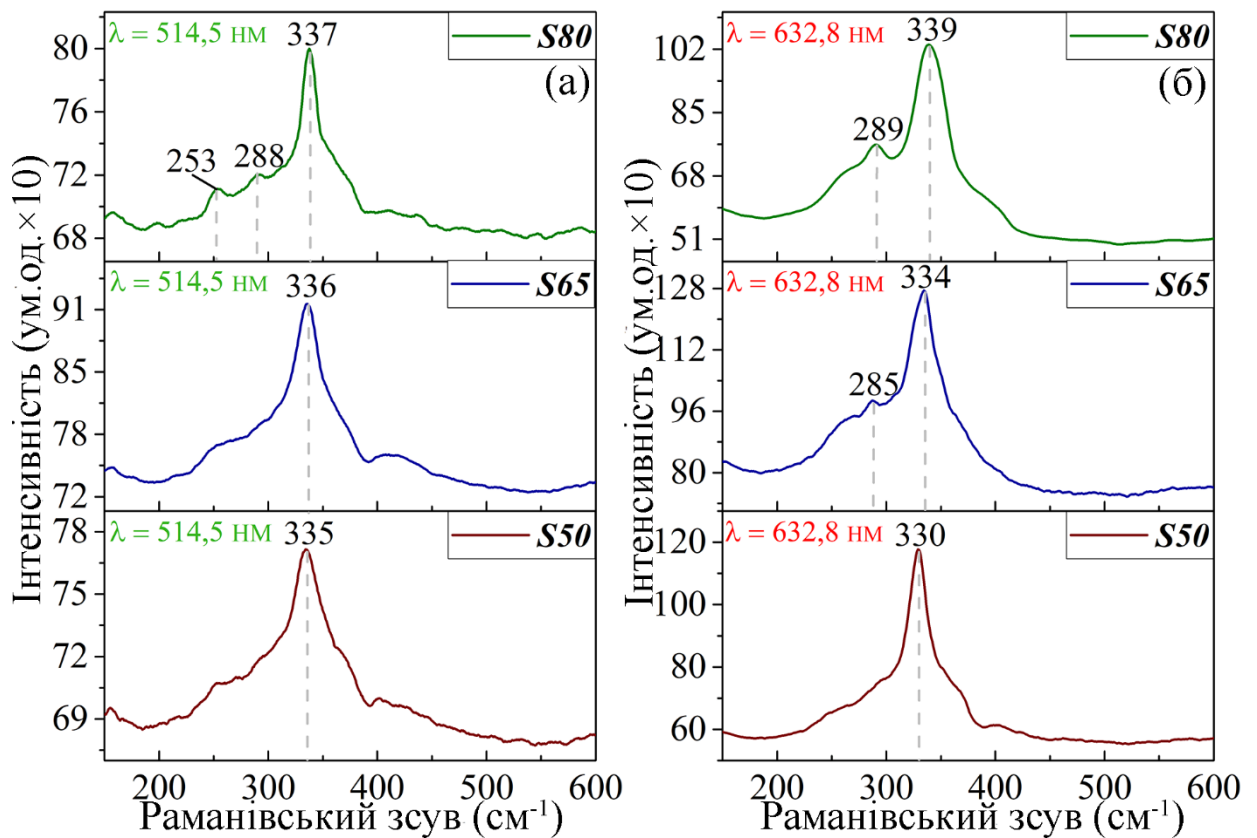


Рисунок 4.11 – Раманівські спектри плівок CZTS серії S50-S80, отримані при збудженні зеленим ( $\lambda = 514,5$  нм) і червоним ( $\lambda = 632,8$  нм) лазерами

## Висновки до розділу 4

1. Результати РСА аналізу та раманівської спектроскопії показали, що плівки CZTS серії A523-A623 як до, так і після СЛВ мають однофазну структуру кестерит. СЛВ покращує кристалічну якість шарів, при цьому розміри ОКР найкращої плівки A623 зростають (від 2,9 нм до 3,8 нм), а значення сталих ґратки ( $a = 0,5428$  і  $c = 1,0963$ ) стають близькими до значень масивного зразка CZTS. Було встановлено, що після СЛВ спостерігається ефект усадки ґратки матеріалу, який має різний механізм утворення в залежності від температури підкладки.

2. З ростом температури нанесення у плівках CZTS серії B723-B823 також виникає ефект усадки ґратки, однак розраховані значення розмірів ОКР демонструють збільшення (до 10,7 нм), що вказує на наявність меншої концентрації дислокацій в шарах. Розрахована повна густина дислокацій не перевищувала значень  $4,1 \times 10^{16}$  лін/м<sup>2</sup>. Рентгеноструктурний аналіз зразків цієї серії свідчить, що зразок B723 має мультифазну структуру через високу концентрацією сірки у початковому прекурсорі.

3. За допомогою методів РСА та ПЕМ було встановлено, що плівки CZTGeS серії C598-C698 мають однофазну структуру кестерит. Сталі ґратки збільшуються з ростом  $T_S$ , що пов'язано зі збільшенням концентрації атомів Sn у плівках (від 8,42 ат.% до 10,9 ат.%). У зразках C673-C698 спостерігається усадка ґратки, що призводить до утворення мікродеформацій, оскільки менші за атомною масою і радіусом атоми Ge (72,61 г/моль і 137 пм) замінюють більші атоми Sn (118,71 г/моль і 162 пм) у кристалічній ґратці. Раманівська спектроскопія показала, що зміна  $T_S$  та морфології поверхні впливає на інтенсивність піку головної фононної моди  $A_2$  CZTGeS.

4. Показано, що зростання молярної концентрації сірки у початковому прекурсорі з 0,05 М до 0,08 М дозволяє наблизити сталі ґратки матеріалу CZTS до значень масивного зразка. При цьому розміри ОКР зростають у майже 12 разів (до 34,2 нм).

## РОЗДІЛ 5

### ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZTS І CZTGeS, ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ОСНОВНИХ РОБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВІДПОВІДНИХ ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

#### 5.1. Електричні характеристики плівок CZTS і CZTGeS

За допомогою вимірювання ефекту Холла були визначені основні електричні характеристики плівок CZTS серії B723-B823 і плівок CZTGeS серії X0.2-X0.8, такі як об'ємна концентрація носіїв заряду ( $N_A$ ), рухливість носіїв ( $\mu$ ) та опір матеріалу ( $\rho$ ). Отримані результати представлені в Таблиці 5.1. Як видно з Таблиці 5.1, концентрація об'ємних носіїв усіх плівок CZTS зростає з температурою підкладки досягаючи свого максимуму для зразка B773. Це вказує на те, що у сполуки CZTS покращується кристалічна якість в міру підвищення температури нанесення. Після  $T_S = 770 \pm 3$  К концентрація акцепторних домішок  $N_A$  стабілізується. Питомий опір плівок CZTS при цьому має чітку тенденцію до зменшення з 640 Ом $\times$ см до 600 Ом $\times$ см, за винятком зразка B748. Тим не менш, ці значення надзвичайно високі з огляду на те, що дані плівки можуть бути використані у СЕ [56, 101]. Ця ситуація може бути пояснена наявністю проблем у контактних частинах вимірюваного зразка. Разом з опором в зразках зменшувалась і рухливість носіїв заряду, що є негативним явищем. Цікава ситуація спостерігається у плівках CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge. Як видно з Таблиці 5.1, при одночасному збільшенні концентрації атомів Ge та зменшенні концентрації атомів Sn, концентрація основних носіїв заряду суттєво збільшувалась, показуючи максимальні значення для зразка X0.4. Як раніше показано у [208], відносно висока концентрація носіїв заряду, виміряна у наших зразках, може бути пояснена підвищеним вмістом Cu, що підтверджується ЕДС результатами, наведеними у Таблиці 3.3. У цьому випадку опір плівок також знижувався, при

чому його максимальні значення були на порядок нижчими в порівнянні зі сполукою CZTS, що також може бути пов'язано з високим вмістом Cu у зразках. Плівки CZTGeS у цьому досліді мають оптимальні значення опору для використання у СЕ. Разом з опором при підвищенні концентрації атомів Ge поступово знижувались значення сталої Холла, що вплинуло на зменшення рухливості носіїв заряду, де максимальні значення мав зразок X0.4. Слід зазначити, що рухливість носіїв плівок CZTGeS має менші значення порівняно з плівками CZTS. Як відомо, рухливість у полікристалічних плівках зазвичай залежить від мікроструктури та розміру зерна (якщо важливе розсіяння носіїв у межах зерна). Плівки CZTS серії B723-B823 були нанесені при надвисокій температурі і не потребували додаткової післяростової обробки. В свою чергу плівки CZTGeS серії X0.2-X0.8 наносили при нижчих температурах підкладки і не оброблювали, тому додатковий відпал для повторної кристалізації може збільшити розмір зерна і, отже, збільшити рухливість носіїв.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що легування сполуки CZTS атомами Ge позитивно впливає на опір, зменшуючи його, та суттєво збільшує концентрацію основних носіїв заряду у плівках, однак вирішення проблеми з їх низькими значеннями рухливості носіїв залишається відкритим. З обох серій зразки CZTS B823 та CZTGeS X0.4 мають відносно кращі електричні характеристики в порівнянні з іншими у цьому досліді. Їх об'ємна концентрація акцепторів, рухливість та опір склали  $2,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\sim 5 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ,  $600 \text{ Ом} \times \text{см}$  для CZTS та  $3,9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $\sim 3 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ,  $0,006 \text{ Ом} \times \text{см}$  для CZTGeS, відповідно, що є близьким до повідомлених значень,  $1,03 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $1,98 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ , і  $0,307 \text{ Ом} \times \text{см}$  авторів у роботі [87], які виготовили тонкоплівкові СЕ із напругою холостого ходу ( $U_{OC}$ ) 380 мВ та густиною струму короткого замикання  $2,4 \text{ мА/см}^2$ , використовуючи плівку CZTS, отриману методом спреї-піролізу. Автори у роботі [66] повідомили, що їх найкраща плівка CZTS, отримана методом спреї-піролізу, має наступні електричні характеристики: об'ємна концентрація акцепторів, рухливість носіїв та опір склали  $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $\sim 4 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ,  $0,12 \text{ Ом} \times \text{см}$ , відповідно.

Таблиця 5.1.

## Електричні характеристики плівок CZTS і CZTGeS

Зразок	Серія	$\rho$ ( $\Omega \times \text{см}$ )	$R_H$ ( $\text{см}^3 \times \text{с}^{-1}$ )	$\mu$ ( $\text{см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ )	$N_A$ ( $\text{см}^{-3}$ )
CZTS	B723	640	-	$\sim 17$	$5,8 \times 10^{14}$
	B748	470	-	$\sim 14$	$9,3 \times 10^{14}$
	B773	630	-	$\sim 2$	$4,4 \times 10^{15}$
	B798	610	-	$\sim 9$	$1,1 \times 10^{15}$
	B823	600	-	$\sim 5$	$2,1 \times 10^{15}$
CZTGeS	X0.2	6,0	160	$\sim 3$	$3,9 \times 10^{17}$
	X0.4	0,2	1,6	$\sim 9$	$4 \times 10^{18}$
	X0.6	1,6	1,3	$\sim 1$	$4,7 \times 10^{17}$
	X0.8	1,4	4,1	$\sim 3$	$1,5 \times 10^{18}$



## 5.2. Електричні характеристики модельних СЕ на основі плівок CZTS та основні фактори впливу на них

На основі плівок CZTS з різною концентрацією сірки у початковому прекурсорі були створені модельні СЕ (S50, S65, S80). На Рисунку 5.1 наведено темнову та світлову ВАХ СЕ зі структурою ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS/Mo/скло. Як видно з рисунку, темнова ВАХ має типовий діодний вигляд для усіх досліджених випадків у цьому експерименті. Зі світлової ВАХ (Рисунок 5.1 (б)) були визначені основні робочі характеристики відповідного СЕ. При освітлені в умовах AM1,5G, зразки СЕ S50, S65 та S80 мали класичний фотовольтаїчний ефект незначної інтенсивності. Одержані результати представлені на Рисунках 5.2 і 5.3 у вигляді «Вох plot» діаграми. Значення характеристик приладів розраховані з світлових ВАХ, де кожна з точок, яка зображена на діаграмі, відповідає окремому СЕ з ефективною площею  $0,09 \text{ см}^2$ . СЕ на основі плівок CZTS S50 та S65 показали ефективність фотоперетворення, яка не перевищує  $\eta = 0,02\%$ , при цьому значення їх напруги холостого ходу ( $U_{oc}$ ), густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) і коефіцієнту заповнення ВАХ ( $FF$ ) склали  $0,169 \text{ В}$ ,  $0,35 \text{ мА/см}^2$ ,  $31,17 \%$ , та  $0,186 \text{ В}$ ,  $0,45 \text{ мА/см}^2$ ,  $27,51 \%$ , відповідно. Коли концентрація елементу  $S$  у прекурсорі для поглинача CZTS зросла (зразок S80), параметри сонячного елемента значно покращилися. Такий СЕ показав ефективність  $\eta = 0,11 \%$  при густині струму короткого замикання  $1,08 \text{ мА/см}^2$ , напрузі холостого ходу  $308 \text{ мВ}$  і коефіцієнті заповнення ВАХ  $29,14 \%$ . З раніше проведених досліджень СЕ на основі CZTS відомо, що параметрами приладів можна керувати шляхом зміни характеристик матеріалу поглинача, таких як кількість рівнів енергії залягання дефектів, молярного співвідношення елементів, товщини шару абсорбера, тощо. Наприклад, у вивченому Manthiram та ін. [209] СЕ з конфігурацією «superstrate» CdS/TiO<sub>2</sub>/ITO/скло з поглиначем на основі нанокристалів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{S}_x)_4$ , ефективність приладу виявилася рівною  $\eta = 0,65\%$  при  $J_{sc} = 4,18 \text{ мА/см}^2$ .

Згідно з цим дослідженням, обмеження ефективності приладу пов'язана з присутністю дефектних центрів і рекомбінацією нерівноважних носіїв. Щоб краще зрозуміти структуру дефектів, Хіао та ін. у роботі [210] провели дослідження спектрів фотолюмінесценції поглинача CZTS. Згідно з ним, глибокі дефектні рівні акцепторного  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  і донорного  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  типу викликають великі потенційні флуктуації в зонній структурі матеріалу поглинача. Отже, більш низька продуктивність СЕ на основі CZTS може витікати через великі втрати  $U_{oc}$ , що залежать від цієї потенційної флуктуації. З іншого боку, обмежена продуктивність приладу обумовлена не тільки втратою напруги холостого ходу, але і низькими значеннями  $J_{sc}$  у СЕ. Так, у роботі [211] були отримані СЕ на основі шарів CZTS, які використовували відношення  $C_{\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})} = 0,80$ . Прилад мав ефективність 2,03% з високим значенням  $J_{sc}$  через відносно великі розміри зерен. Згідно з цим дослідженням, при збільшенні розміру зерен CZTS, вплив меж зерен зменшується. Таким чином, кількість рекомбінаційних центрів може бути зменшена в залежності від розміру меж зерен. При зменшенні впливу рекомбінаційних центрів довжина вільного пробігу електронно-діркових пар збільшується. Таким чином, густина носіїв заряду і  $J_{sc}$  пропорційно зростають [212]. У нашому дослідженні ККД СЕ збільшився з 0,02% до 0,11%, коли концентрація сірки у початковому прекурсорі для плівки CZTS збільшилась. Враховуючи дані ЕДС, наведені у Таблиці 3.2. для CZTS з аналогічною концентрацією  $S$  у початковому прекурсорі, та розрахунковому відношенні  $C_{\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})}$  для нанесених плівок, яке складає  $\approx 0,80$ , можна зробити висновок, що перенасичення початкового прекурсору атомами сірки позитивно впливає на густину струму короткого замикання приладу. Низькі значення напруги холостого ходу СЕ S50 та S65 можуть бути пов'язані з рекомбінацією по всьому об'єму абсорбуючого шару. У роботі [213] автори пояснили низькі значення параметру  $U_{oc}$  наявністю пустот у плівках, що виникають з органічних залишків в процесі реакції спреї-піролізу. Крім того, малий розмір зерна матеріалу поглинача призводить до того, що густина струму короткого

замикання залежить від розсіювання електронно-діркових пар на межах зерен [211]. Для СЕ типу «substrate» максимальне поглинання світла відбувається при достатній товщині абсорбуючого шару [3, 214]. З іншого боку, СЕ з конфігурацією «superstrate» мають малу густину струму короткого замикання після певних значень товщини поглинального шару [215]. Тим не менш, від товщини поглинача сильно залежить швидкість рекомбінації та відбиття носіїв від тильного контакту [216]. Крім того, якщо зменшити товщину поглинача, можна зменшити ширину зони рекомбінації, тим самим збільшуючи  $U_{oc}$ . У нашому випадку товщина поглинального шару CZTS складала  $\approx 800$  нм, чого може бути недостатньо для генерації високих значень  $U_{oc}$  та  $J_{sc}$ .

В роботі встановлено, що прилад на основі зразка S80 виявляє найвищі значення для кожного основного параметра СЕ, за винятком коефіцієнта заповнення ВАХ (Рисунок 5.3 (а)). Як відомо, коефіцієнт заповнення є мірою квадратності ВАХ. Зі збільшенням цієї квадратності збільшується  $FF$ . Низькі значення фактора заповнення ВАХ можуть бути обумовлені збільшення струму зворотного насичення, який збільшується за рахунок збільшення рекомбінації носіїв заряду. Крім того, для збільшення  $FF$  потрібно зменшити рекомбінацію на поверхні за допомогою пасивації інтерфейсів, які не покриті металами. Поверхні, покриті металом, повинні мати високий допінговий профіль, щоб відбивати неосновні носії та не допускати потрапляння на інтерфейс напівпровідника металу. Ще одним негативним фактором, який впливає на малі значення  $FF$  є низькі значення послідовного опору та високі значення шунтуючого опору внаслідок наявності шару  $MoS_x$  на межі  $Mo/CZTS$ . Слід зазначити, що завдяки неоднорідності плівки за товщиною, середній показник ефективності фотоперетворення всіх СЕ на основі S80 становить лише 0,06%. Відносно низькі значення  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  і  $\eta$  також можуть бути обумовлені наступними негативними факторами: малою площею СЕ; малою спектральною фоточуттєвістю приладу; великою швидкістю рекомбінації основних носіїв заряду та їх малим часом життя; поганими оптичними властивостями (дефектами, що виникають під час формування

структури СЕ); високою імовірністю генерації носіїв заряду, яка залежить від пасивації поверхні поглиначача та часу життя неосновних носіїв заряду; високих значень шунтуючого опору, пов'язаного з наявністю бар'єрів-ізоляторів на межах контакту і напівпровідника у СЕ. Ці основні фактори суттєво знижують  $U_{oc}$  і  $J_{sc}$ , що в результаті обмежує ККД приладу.

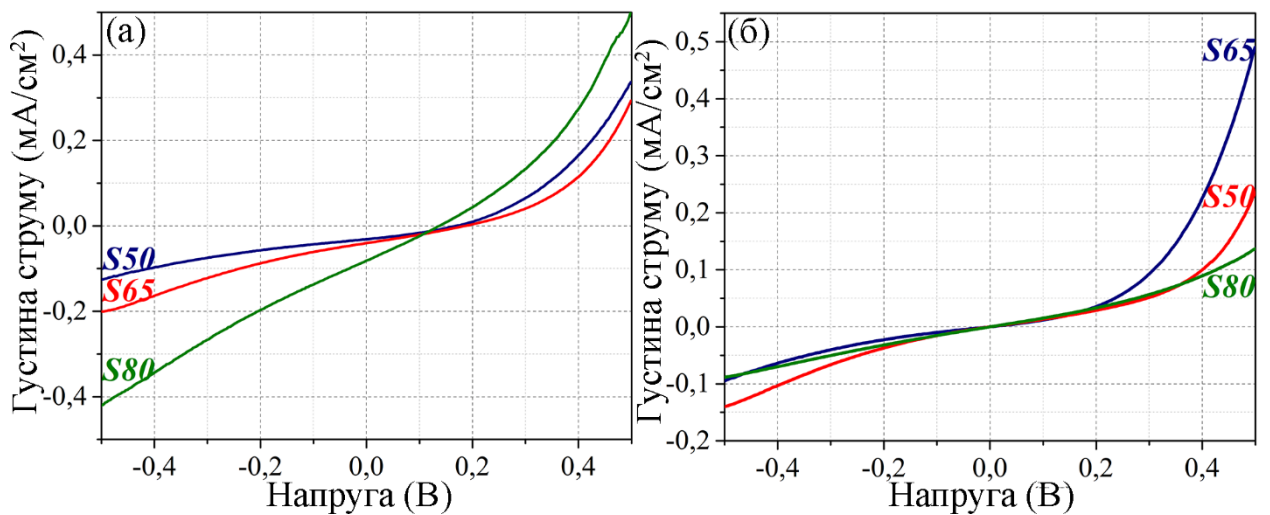


Рисунок 5.1 – Світлові (а) та темнові (б) ВАХ СЕ на основі плівок CZTS

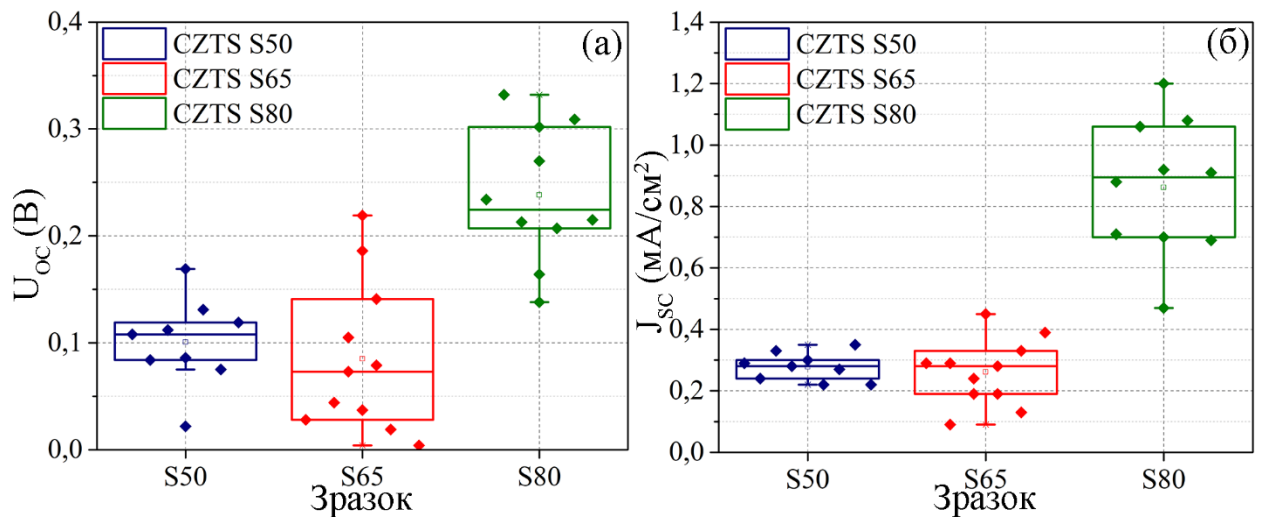


Рисунок 5.2 – Значення напруги холостого ходу ( $U_{oc}$ ) (а) та густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) (б) СЕ на основі плівок CZTS

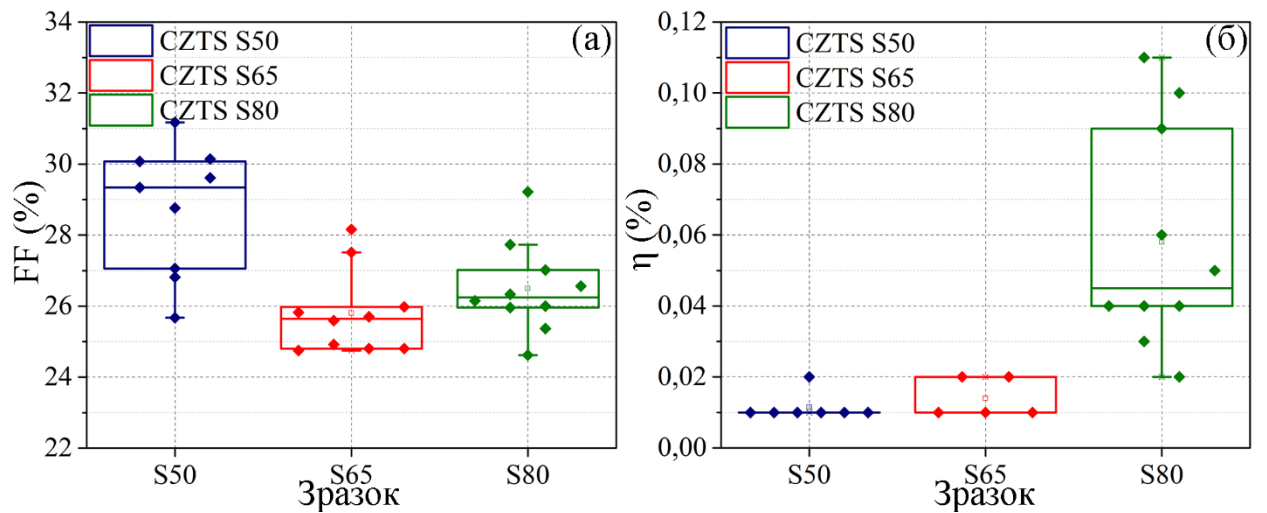


Рисунок 5.3 – Значення коефіцієнту заповнення ВАХ ( $FF$ ) (а) та ефективності фотоперетворення ( $\eta$ ) (б) СЕ на основі плівок CZTS

### 5.3. Числове моделювання робочих характеристик СЕ на основі модельних зразків та визначення потенційних втрат їх ефективності

#### 5.3.1. Розрахунок оптичних втрат у фотоперетворювачах на основі структури n-ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo

Для моделювання процесів відбиття світла від шарів СЕ з метою максимального наближення отриманих результатів до фактичних значень, було обрано значення товщини віконних шарів, які відповідають параметрам експериментального СЕ S80, тобто: ZnO:Al (300 нм), ZnO (50 нм), CdS (50 нм), CZTS (800 нм). У приладах з конструкцією «substrate» потік сонячного світла проходить через усі віконні шари СЕ до досягнення шару поглинача (у нашому випадку CZTS) і поглинається ним. Таким чином, при проходженні світла, відбувається часткове відбиття від інтерфейсів наступних пар матеріалів: повітря-ZnO:Al; ZnO:Al-ZnO; ZnO-CdS і CdS-CZTS. Слід зазначити, що окрім відбиття сонячного світла відбувається також часткове його поглинання цими шарами світла. Ці ефекти призводять до втрати енергії у поглинальному шарі, де під дією сонячного опромінення відбувається генерація електронно-діркових пар.

На Рисунку 5.4 наведені розраховані спектральні залежності коефіцієнта заломлення ( $n$ ) (Рисунок 5.4 (а)) та коефіцієнта ослаблення ( $k$ ) (Рисунок 5.4 (б)) для кожного шару багатошарової структури, що використовується для розрахунку оптичних втрат світла. Як відомо, коефіцієнт заломлення матеріалу є безрозмірним числом, яке залежить від швидкості світла у матеріалі і описує, як швидко потік світла проходить через матеріал. Коефіцієнт заломлення також визначає кількість світла, яке відбивається від інтерфейсу, а також критичні кути внутрішнього відбиття, інтенсивності (рівняння Френеля) та кути Брюстера [179]. Як видно з рисунків, найбільше значення коефіцієнту заломлення має сполука CZTS, оскільки вона є поглиначем у СЕ. Віконні шари Al:ZnO, ZnO та буферний шар CdS мають, відповідно, найнижчі значення цієї величини. Слід зазначити, що у видимому

діапазоні спектру, де відбувається найбільша генерація електрон-діркових пар у СЕ, параметр  $n$  знаходиться у межах норми для напівпровідників приладового призначення [39].

Коефіцієнт поглинання,  $a$ , дозволяє визначити кількість поглинутого світла і пов'язаний з  $k$  співвідношенням (2.25). По суті він обернений глибини поглинання світла в матеріалі.

На Рисунку 5.4 (б) наведені коефіцієнти ослаблення таких матеріалів, як ZnO:Al, ZnO, CdS і CZTS. Як видно з Рисунку 5.4 (б), CZTS і CdS мають достатньо високі значення коефіцієнта  $k$ , які знаходяться в діапазоні від 0,6 до 1,0 у видимому діапазоні хвиль. До довжини хвилі 400 нм значення коефіцієнта  $k$  для сполук ZnO:Al і ZnO складають від 0,2 до 0,6, але у видимому діапазоні хвиль вони падають до значень, близьких до нуля.

Розраховані спектральні залежності коефіцієнта відбиття від шарів СЕ при їх безпосередньому контакті з повітрям представлені на Рисунку 5.5 (а). Як видно з рисунка, найменший коефіцієнт мають межі ZnO:Al/ZnO (400-800 нм), а найбільший межі повітря/ZnO:Al (400-1150 нм). Результати розрахунку коефіцієнта оптичних втрат відповідно до формули (2.30) та з використанням двох методів розрахунку коефіцієнта пропускання (формули 2.26 і 2.27) представлені на Рисунку 5.10 (б). Як видно з Рисунку 5.5 (б), коефіцієнт втрат світла СЕ має незначні зміни в інтервалі (10,95-11,53)%, в залежності від методу розрахунку. За результатами розрахунків встановлено, що оптичні втрати у віконних і буферних шарах, як і потрібно, є мінімальними, в той час як поглинальний шар навпаки замикає у собі все випромінювання.

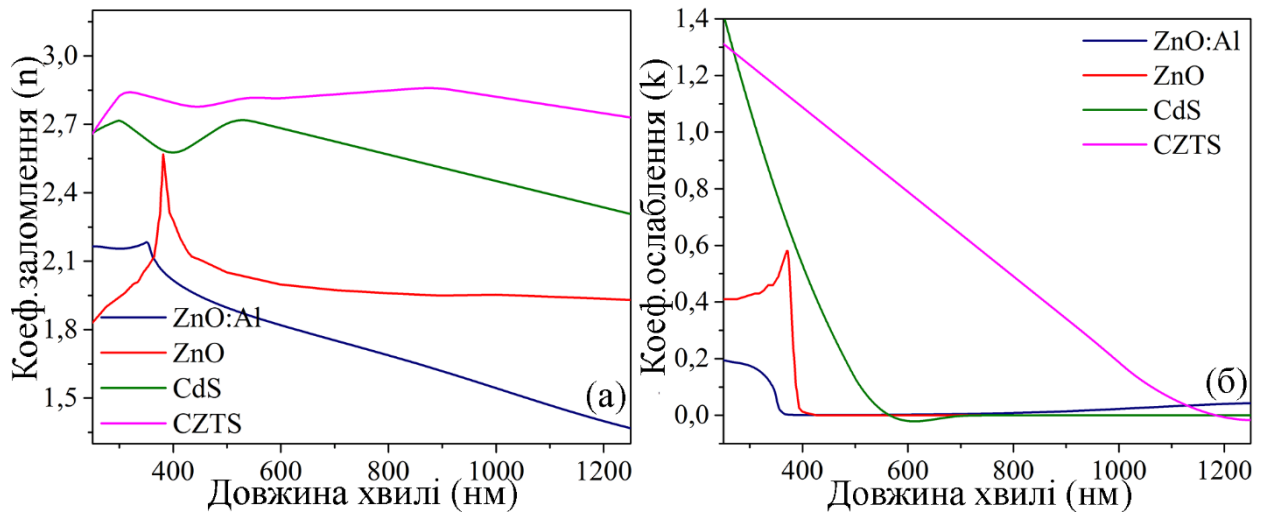


Рисунок 5.4 – Спектральні залежності коефіцієнта заломлення ( $n$ ) (а) та коефіцієнта ослаблення ( $k$ ) (б)

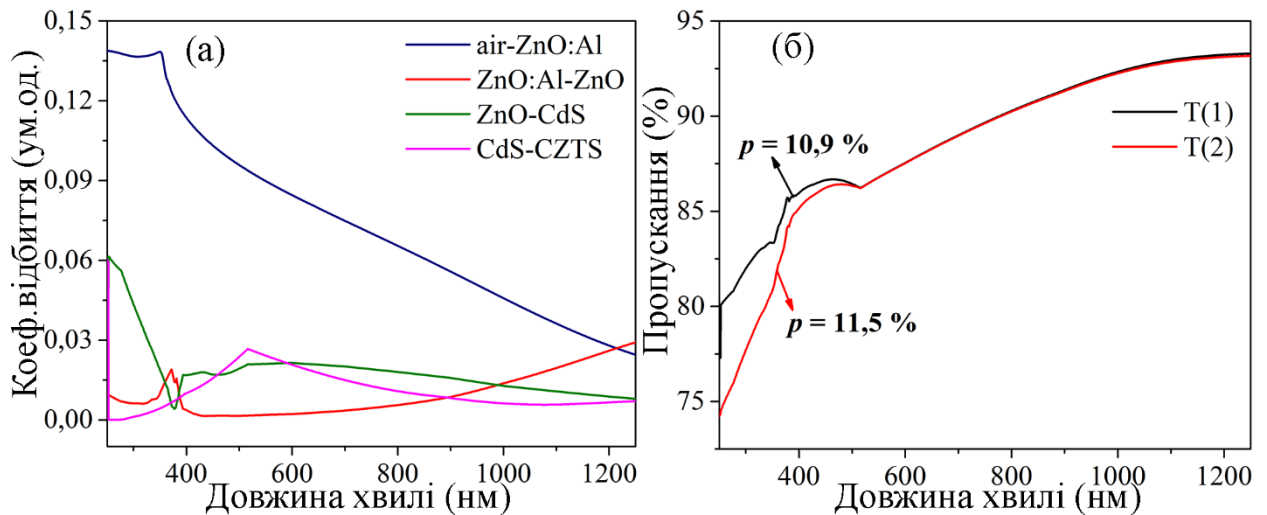


Рисунок 5.5 – Спектральні залежності коефіцієнта відбиття від шарів СЕ (а) та результати розрахунку коефіцієнта оптичних втрат (б), де  $T(1)$  розрахований за формулою (2.26), а  $T(2)$  за формулою (2.27)



### 5.3.2. Розробка моделі СЕ на основі структури ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo

Для створення робочої моделі у SCAPS-1D нами для порівняння були використані експериментальні електрофізичні параметри СЕ з найкращими характеристиками (зразок S80). З метою максимального наближення створеної моделі до реальної, структура та товщини віконних і поглинального шару також були взяті з цього ж зразка. Частина вихідних даних для моделювання була отримана з літературних джерел [39, 217–220], інша частина – це експериментальні дані, або розрахункові значення (оптичні втрати та спектри абсорбції, розраховані з експериментальних даних). Отримані значення були завантажені у програму SCAPS-1D та використані при розрахунках робочих характеристик змодельованих СЕ. Прилад вважався освітленим в умовах AM1,5G (100 мВт/см<sup>2</sup>) з інтенсивністю 1 сонце при температурі 300 К. Дані значення є аналогічними реальним параметрам, які були використані при вимірюванні ВАХ СЕ S80. У розрахунковій моделі для нижнього контактного шару використовується молібден, оскільки відповідно до принципів узгодження зонних діаграм метал-напівпровідник, він є найбільш оптимальним контактом до CZTS [145, 146]. Значення роботи виходу електрона для Мо знаходиться в діапазоні від 4,6 до 4,9 еВ, що сприятиме зменшенню втрат на контактах. Узагальнений набір використаних даних представлений у Таблиці 5.2 (базова модель).

На першому етапі ми відтворили результати експериментальної ВАХ у SCAPS-1D від зразка S80 враховуючи розраховані спектри абсорбції для CZTS, а також коефіцієнт оптичних втрат багатошарової структури. Отримана ВАХ моделі представлена на Рисунку 5.6. Далі для визначення якості підбору вказаних параметрів проводився розрахунок скоригованого коефіцієнту детермінації  $Adj.R^2$ , який є критерієм співпадання між експериментальними даними, одержаними для зразка CZTS, та результатами, одержаними із

застосуванням запропонованої моделі. Спочатку був розрахований коефіцієнт детермінації  $R^2$  за формулою:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_n - y_m)^2}{\sum_{i=1}^N (y_n - \Delta y_n)^2}, \quad (5.1)$$

де  $y_n$  та  $y_m$  – зміни струму прототипу СЕ та реального приладу.

За значенням  $R^2$  параметр  $Adj.R^2$  розраховується за співвідношенням:

$$Adj.R^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(N - 1)}{N - p - 1}, \quad (5.2)$$

де,  $p$  – кількість точок у вибірці;

$N$  – загальна кількість значень для порівняння.

Як відомо, чим ближчі отримані значення цієї величини до 1, тим точніша модель. Розраховані параметри  $R^2$  та  $Adj.R^2$  у нашому випадку мали значення 0,8067 і 0,8027, відповідно. Отримані зі SCAPS-1D робочі параметри створеної моделі СЕ на основі CZTS мали наступні значення:  $\eta = 0,10 \%$ ,  $U_{oc} = 0,304$  В,  $J_{sc} = 1,083$  мА/см<sup>2</sup> та  $FF = 30,21 \%$ . При цьому дані від експериментального СЕ на основі S80 мали такі значення:  $\eta = 0,11 \%$ ,  $U_{oc} = 0,308$  В,  $J_{sc} = 1,086$  мА/см<sup>2</sup> та  $FF = 29,15 \%$ . В результаті була отримана близька відповідність даних числового моделювання (теорії) до експерименту.

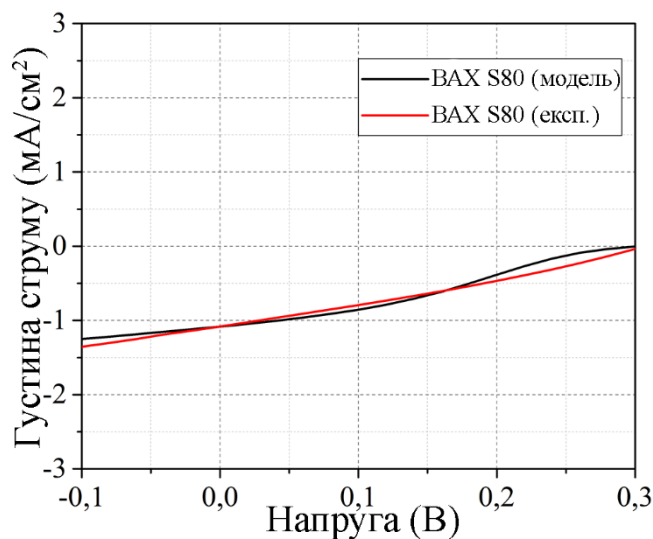


Рисунок 5.6 – Експериментальна та теоретична світлова ВАХ СЕ S80

Таблиця 5.2.

**Параметри матеріалів, які використовуються для моделювання роботи  
СЕ [39, 217–220]**

↓Параметр/Шар→	p-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (базова модель)	n-CdS	n-i-ZnO	n-ZnO:Al
Товщина, $d$ (мкм)	0,8	0,05	0,05	0,3
Ширина ЗЗ, $E_g$ (eВ)	1,6	2,45	3,3	3,3
Спорідненість електронів, $\chi$ (eВ)	4,3	4,5	4,55	4,55
Діелектрична проникність	12	10	9	9
Ефективна густина станів у зоні провідності, $N_C$ , см <sup>-3</sup>	$9,0 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	$3,1 \cdot 10^{18}$	$3,0 \cdot 10^{18}$
Ефективна густина станів у валентній зоні, $N_V$ , см <sup>-3</sup>	$4,0 \cdot 10^{19}$	$7,0 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$
Теплова швидкість електронів, (см/с)	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$
Теплова швидкість дірок, (см/с)	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$
Рухливість електронів $\mu_e$ , см <sup>2</sup> /В×с	0,1	30	100	100
Рухливість дірок, $\mu_h$ , см <sup>2</sup> /В×с	0,9	4	31	30
Концентрація донорів, $N_D$ , (см <sup>-3</sup> )	1	$2 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{19}$
Концентрація акцепторів, $N_A$ , (см <sup>-3</sup> )	$2,0 \cdot 10^{15}$	1	1	1
Ефективна маса електронів, $m_e$	0,28	0,21	0,24	0,24
Ефективна маса дірок, $m_h$	0,68	0,28	0,59	0,59

## 5.4. Числове моделювання робочих характеристик СЕ на основі CZTGeS

### 5.4.1. Зсув зони провідності у гетеропереходах на основі ГП р-CZTGeS і n-CdS, n-ZnS, n-ZnMgO і n-SnS<sub>2</sub>

Як зазначалося у [231], однією з ключових проблем, яка обмежує ефективність СЕ на основі плівок CZTS, є великий дефіцит  $U_{oc}$  (близько 0,6 eВ), який у приладових структурах, ймовірно, є результатом неоптимального вирівнювання зони провідності між поглиначем р-типу та буферним шаром n-типу. У даному випадку матеріал кестерит CZTGeS був отриманий з CZTS, однак ширина ЗЗ CZTS зазвичай у середньому на  $\approx (0,2-0,3)$  eВ менша, аніж при легуванні сполуки атомами Ge. З метою дослідження впливу зсуву зони провідності ( $C_{BO}$ ) на основні робочі характеристики СЕ, окрім стандартного буферного шару CdS, який зазвичай використовується у подібних конструкціях приладів на основі CZTS, були також досліджені альтернативні буферні шари ZnS, ZnMgO та SnS<sub>2</sub>.

Останні напівпровідникові з'єднання є широкозонними та мають n-тип провідності. Ширина ЗЗ для CdS, ZnS, ZnMgO і SnS<sub>2</sub> складає 2,45, 3,5, 3,5 і 2,55 eВ, відповідно. Конструкції СЕ, які були використані у числовому моделюванні, відповідають реальному СЕ S80 та розробленій на основі нього моделі у SCAPS-1D, у той час як матеріал поглинача та буферних шарів замінений на р-CZTGeS і n-CdS; n-ZnS; n-ZnMgO; n-SnS<sub>2</sub>, замість р-CZTS і n-CdS, відповідно. Узагальнений набір вхідних даних для цих сполук представлений у Таблиці 5.3. Конструкції СЕ, які були використані при моделюванні, представлені на Рисунку 5.7. Прилад вважався освітленим спектром в умовах AM1,5G (100 мВт/см<sup>2</sup>) з інтенсивністю 1 сонце при температурі 300 К.

Графічні діаграми енергетичних зон як вихідні параметри обраних конструкцій СЕ представлені на Рисунку 5.8 для нерівноважних умов. У міру формування гетеропереходу рівень Фермі в усіх шарах вирівнюється, як і всі

зони разом з рівнем вакууму. Розрив енергетичної зони є основною проблемою тонкоплівкових СЕ на основі гетеропереходів. При освітленні СЕ генеруються надлишкові вільні носії заряду і рівень Фермі розпадається на квазі-рівні Фермі. Різниця між рівнями квазі-Фермі породжує  $U_{oc}$  у приладі.

Як видно з Рисунку 5.8,  $C_{VO}$  для структури ГП CdS/CZTGeS і SnS<sub>2</sub>/CZTGeS є схожим на “обрив” (вирівнювання зони I типу), у той час як для інтерфейсів ZnS/CZTGeS і ZnMgO/CZTGeS подібні до “шипів” (вирівнювання зони II типу). У гетероперехідному СЕ з  $C_{VO}$ , схожим на “обрив”, енергія активації рекомбінації на інтерфейсі стає рівною різниці енергій між мінімумом зони провідності ( $C_{VM}$ ) буферного шару та максимумом валентної зони ( $V_{VM}$ ) шару поглинача через перехресну рекомбінацію [222]. Отже, якщо рекомбінація на межах інтерфейсів поглинач/буферний шар є домінуючим шляхом рекомбінації,  $C_{VO}$ , схожий на “обрив”, призведе до нижчих значень енергій активації домінуючого шляху рекомбінації, ніж ширина забороненої зони поглинача, і до більш низького  $U_{oc}$ , як показано у роботах [225, 227]. Ідеальним  $C_{VO}$  для гетероперехідних СЕ є помірно позитивний (подібний до “шипів”)  $C_{VO}$  із значеннями від +0 еВ до +0,4 еВ [229]. Якщо  $C_{VO}$  стає занадто великим ( $> + 0,4$  еВ), то електрони, що генеруються від шару поглинача у напрямі до верхнього струмознімального контакту, блокуються великим електронним бар'єром на гетероінтерфейсі. Однак зсув валентної зони ( $V_{VO}$ ) на гетероінтерфейсі не має першочергового значення, доки ширина зони буферного шару значно більша, ніж у поглинача.

Для подальшого розуміння того, як вирівнювання зони може вплинути на продуктивність приладу [223], у наступних підрозділах будуть виміряні криві ВАХ та  $Q_E$  СЕ з різними буферними шарами.

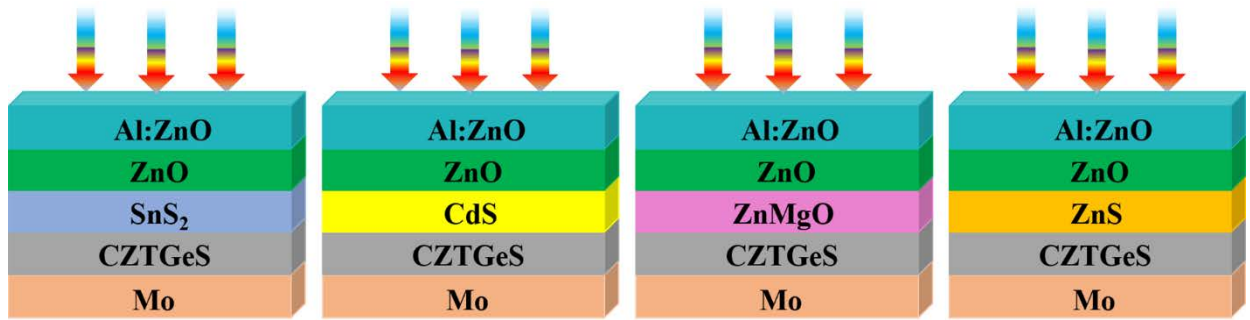


Рисунок 5.7 – Конструкції СЕ на основі шарів p-CZTGeS і n-CdS; n-ZnS; n-ZnMgO і n-SnS<sub>2</sub>, які використовуються для одновимірного моделювання

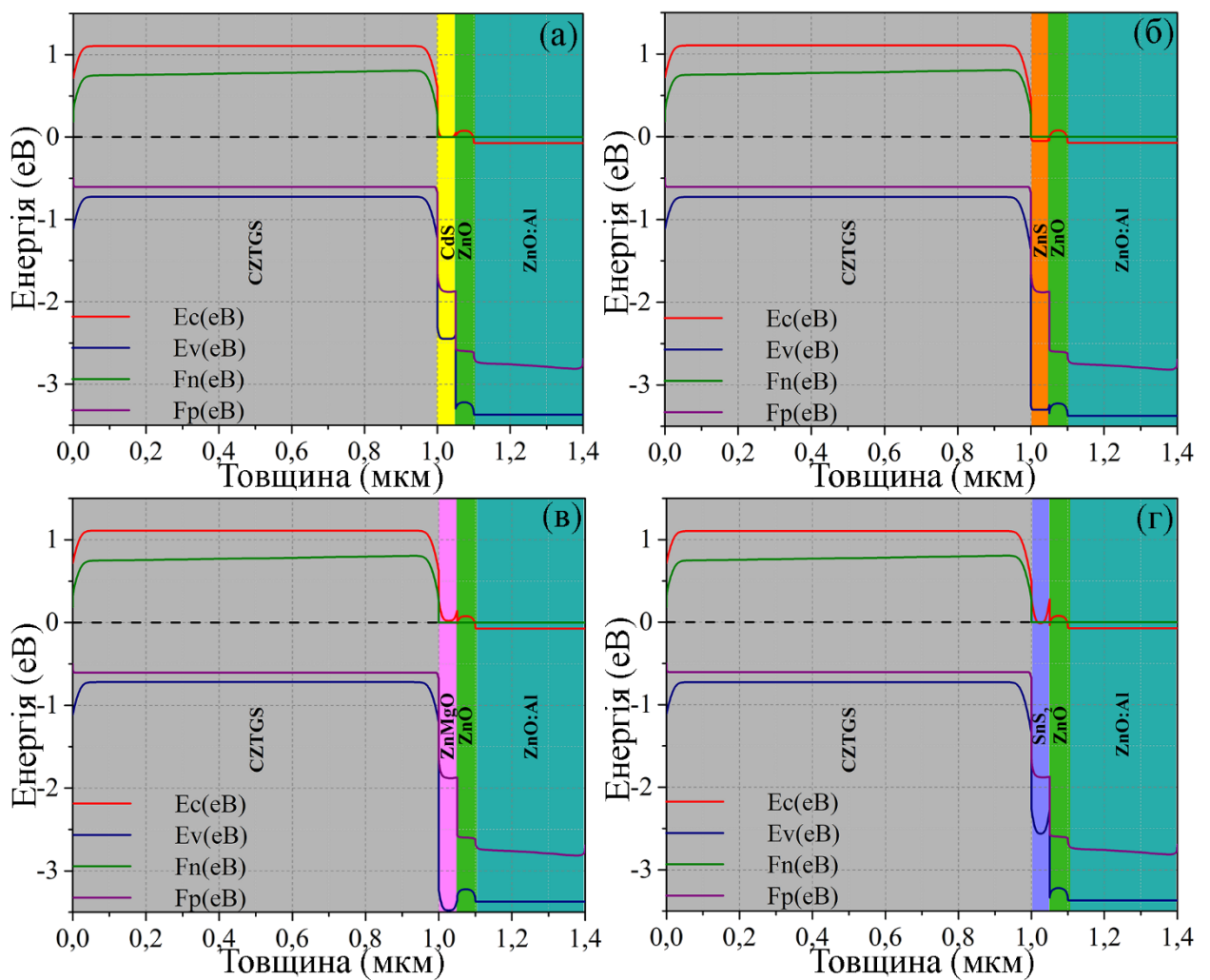


Рисунок 5.8 – Графічне зображення вирівнювання зони у конструкціях СЕ на основі поглинача CZTGeS і буферних шарів CdS (а), ZnS (б), ZnMgO (в), SnS<sub>2</sub> (г) в нерівноважному стані (при освітленні). Тут  $F_n$ ,  $F_p$ ,  $E_c$  та  $E_v$  - це розділення квазі-рівня Фермі для електронів і дірок, а також енергії зони провідності та зони валентності, відповідно

#### 5.4.2. Визначення необхідних для числового моделювання оптичних і електричних характеристик плівок CZTGeS

Експериментально отримані спектри пропускання та криві для визначення ширини ЗЗ плівок CZTGeS серії X0.2-X0.8, які були використані при чисельному моделюванні, представлені на Рисунку 5.9. Як видно з рисунку, коефіцієнт пропускання (Рисунок 5.9 (а)) від усіх плівок не перевищує значення 40%, що є хорошим результатом з огляду на використання даних плівок у СЕ як базових поглинальних шарів (при чисельному моделюванні). Визначені значення ширини ЗЗ знаходяться в межах довідникових даних для сполуки CZTGeS з різним хімічним відношенням атомів Sn і Ge [100]. Ширина ЗЗ плівок при цьому становила 1,84, 1,89, 1,83 і 1,84 еВ для X0.8, X0.6, X0.4 і X0.2, відповідно. Діапазон значень  $E_g$  збільшується майже лінійно при зростанні вмісту Ge, що добре узгоджується з теоретичною моделлю [221]. При чисельному моделюванні оптичні спектри поглинання для віконних шарів ZnO:Al, ZnO і буферних шарів CdS, ZnS, ZnMgO і SnS<sub>2</sub> були узяті з літератури [39, 224, 226, 228] (Рисунок 5.10 (а) і (б)), у той час як оптичні спектри поглинання для поглинальних шарів серії X0.2-X0.8 (Рисунок 5.10 (в)) були розраховані зі спектрів, представлених на Рисунку 5.10 (б).

Спорідненість електронів,  $\chi$ , для плівок CZTGeS розраховувалась за наступним співвідношенням [167]:

$$\chi = 4,3544 - 0,8656x + 0,176x^2, \quad (5.3)$$

де  $X$  – відношення  $C_{Ge/(Sn+Ge)}$ .

Значення концентрації акцепторів,  $N_A$ , були взяті з Таблиці 5.1, значення параметрів віконних шарів ZnO і Al:ZnO були узяті з Таблиці 5.2. Узагальнюючий набір даних представлений у Таблиці 5.3 (числове моделювання).

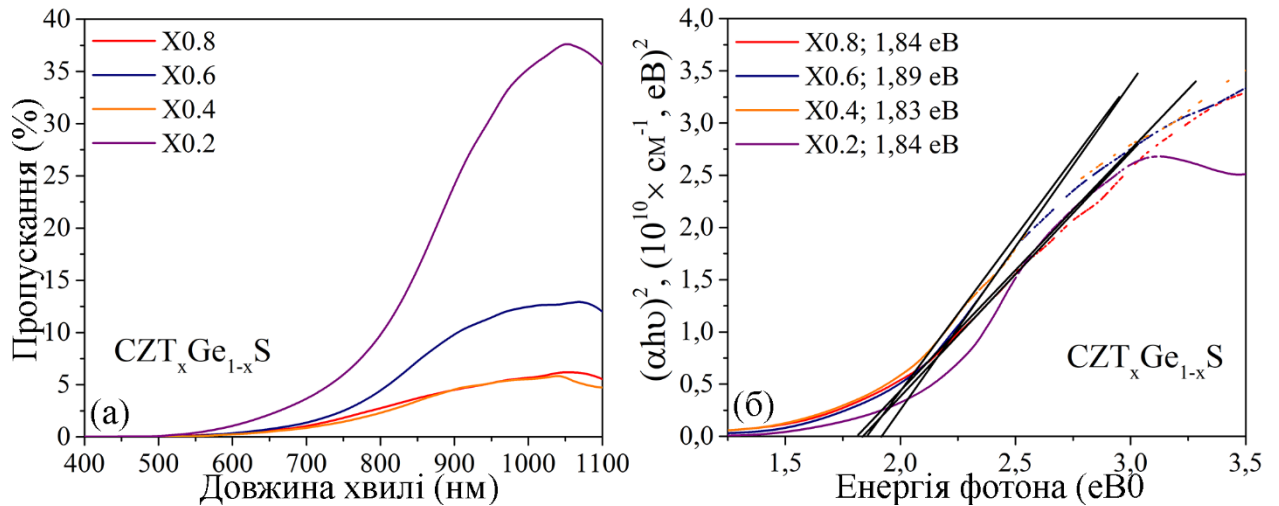


Рисунок 5.9 – Спектри пропускання (а) і залежності  $(\alpha h\nu)^2$  від  $h\nu$  (б) плівок CZTGeS серії X0.2-X0.8

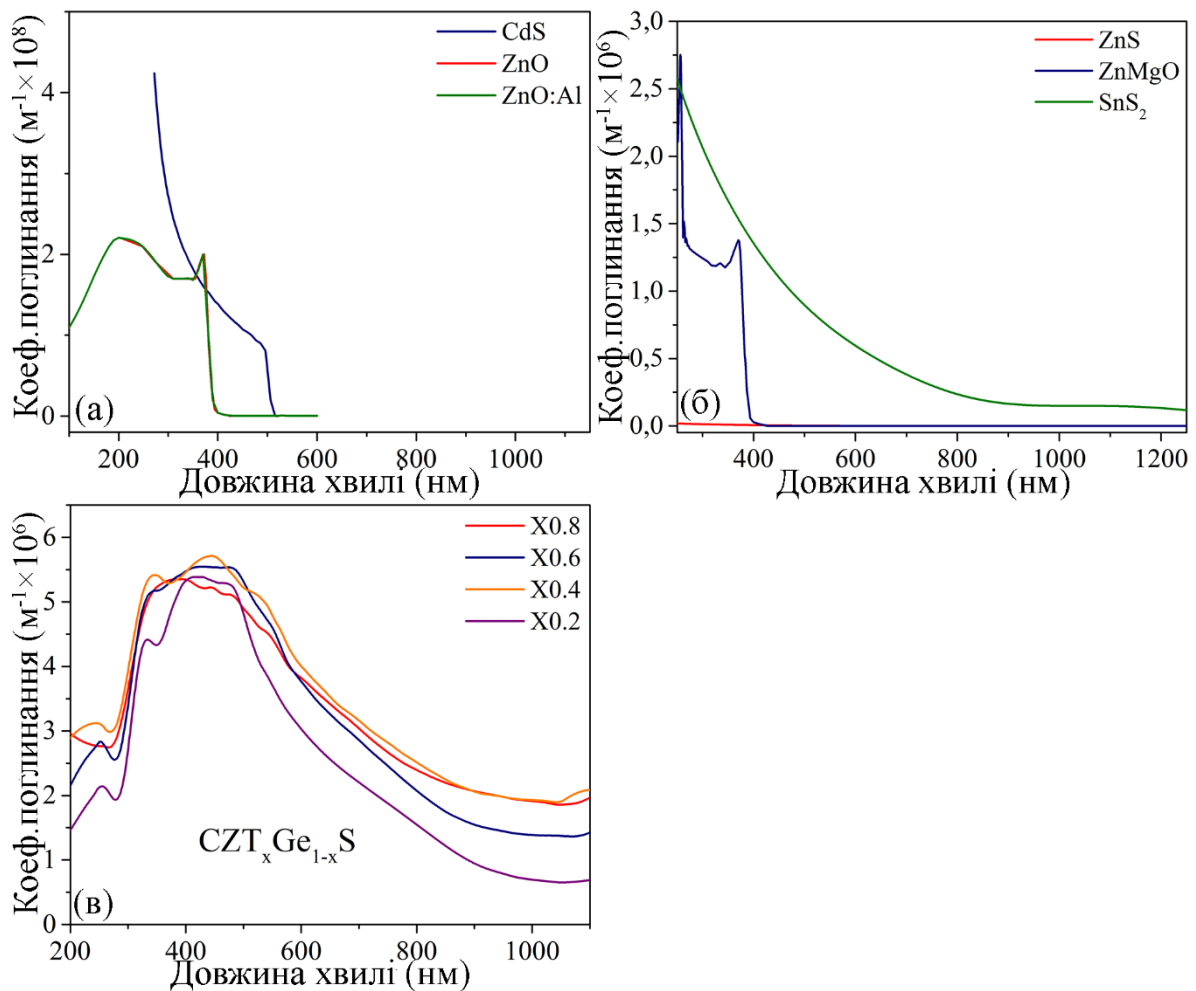


Рисунок 5.10 – Коефіцієнти поглинання віконних/буферних шарів (а)/(б) та експериментальні дані визначених коефіцієнтів поглинання (в) зразків серії X0.2-X0.8, що використовуються у даній роботі



Таблиця 5.3.

**Параметри матеріалів, які використовуються для моделювання роботи СЕ на основі плівок CZTGeS з різними буферними шарами [39, 167, 226, 228, 230]**

↓Параметр/Шар→	p-Cu <sub>2</sub> ZnSn <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> (числове моделювання)				n-CdS	n-ZnS	n-ZnMgO	n-SnS <sub>2</sub>
Значення X у p-Cu <sub>2</sub> ZnSn <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> →	0.8	0.6	0.4	0.2	Буферні (віконні) шари у СЕ			
Товщина, <i>d</i> , (мкм)	1	1	1	1	0,05	0,05	0,05	0,05
Ширина ЗЗ, <i>E<sub>g</sub></i> , (eV)	<b>1,84</b>	<b>1,89</b>	<b>1,83</b>	<b>1,84</b>	2,45	3,5	3,5	2,55
Спорідненість електронів, <i>χ</i> , (eV)	<b>3,77</b>	<b>3,89</b>	<b>4,04</b>	<b>4,19</b>	4,5	4,5	4,4	4,24
Діелектрична проникність	12	12	12	12	10	10	10	10
Ефективна густина станів у зоні провідності, <i>N<sub>C</sub></i> , см <sup>-3</sup>	9,0·10 <sup>16</sup>	9,0·10 <sup>16</sup>	9,0·10 <sup>16</sup>	9,0·10 <sup>16</sup>	2,0·10 <sup>18</sup>	1,5×10 <sup>18</sup>	2,2×10 <sup>18</sup>	5,1×10 <sup>17</sup>
Ефективна густина станів у валентній зоні, <i>N<sub>V</sub></i> , см <sup>-3</sup>	4,0·10 <sup>19</sup>	4,0·10 <sup>19</sup>	4,0·10 <sup>19</sup>	4,0·10 <sup>19</sup>	7,0·10 <sup>19</sup>	1,8×10 <sup>18</sup>	1,8×10 <sup>19</sup>	2,2×10 <sup>18</sup>
Теплова швидкість електронів (см/с)	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>
Теплова швидкість дірок (см/с)	2·10 <sup>7</sup>	2·10 <sup>7</sup>	2·10 <sup>7</sup>	2·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>
Рухливість електронів, <i>μ<sub>e</sub></i> , см <sup>2</sup> /В×с	0,1	0,1	0,1	0,1	30	100	100	32
Рухливість дірок, <i>μ<sub>h</sub></i> , см <sup>2</sup> /В×с	0,9	0,9	0,9	0,9	4	25	25	3
Концентрація донорів, <i>N<sub>D</sub></i> , (см <sup>-3</sup> )	1	1	1	1	2·10 <sup>18</sup>	1×10 <sup>19</sup>	1×10 <sup>18</sup>	1×10 <sup>18</sup>
Концентрація акцепторів, <i>N<sub>A</sub></i> , (см <sup>-3</sup> )	<b>1,5·10<sup>18</sup></b>	<b>4,7·10<sup>17</sup></b>	<b>4,0·10<sup>18</sup></b>	<b>3,9·10<sup>17</sup></b>	1	1	1	1
Ефективна маса електронів, <i>m<sub>e</sub></i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,21	-	-	-
Ефективна маса дірок, <i>m<sub>h</sub></i>	0,35	0,35	0,35	0,35	0,28	-	-	-

### 5.4.3. Розрахунок оптичних втрат у фотоперетворювачах на основі поглинача CZTGeS та буферних шарів CdS, ZnS, ZnMgO і SnS<sub>2</sub>

Розрахунок оптичних втрат для СЕ, робота яких була змодельована у програмному середовищі SCAPS-1D, був проведений за аналогічною методикою, що і для моделі СЕ на основі S80. Товщини віконних шарів ZnO:Al і ZnO складала 300 нм і 50 нм, відповідно, у той час як товщина буферних шарів ZnS, ZnMgO, SnS<sub>2</sub> була незмінною і складала 50 нм. Результати для буферного шару CdS (50 нм) були узяті з розрахунків для моделі СЕ на основі структури ZnO:Al/n-ZnO/n-CdS/p-CZTS/Mo/скло. Розрахунок проводився для СЕ з конструкцією «substrate».

На Рисунку 5.11 показані розраховані спектральні залежності коефіцієнта заломлення ( $n$ ) (Рисунок 5.11 (а-б)) та коефіцієнта ослаблення ( $k$ ) (Рисунок 5.11 (в-г)) для кожного шару багатошарової структури, що використовується для розрахунку оптичних втрат світла. Як видно з рисунків, коефіцієнти ослаблення у видимому діапазоні хвиль для буферних шарів ZnS, ZnMgO, SnS<sub>2</sub> ( $k = 0,1-0,45$ ) мають дещо нижчі значення, аніж для CdS ( $k = 0,6-1,0$ ) (Рисунок 5.11 (б)), що може сприяти кращому проходженню потоку світла через структуру СЕ з використанням даних буферних шарів. Коефіцієнт ослаблення для шарів X0.8-X0.2 не перевищує значення 1,0 у видимому діапазоні хвиль.

Як видно з Рисунку 5.11 найбільше значення коефіцієнту заломлення має шар ZnS, однак у видимому діапазоні хвиль вищі значення має шар CZTGeS, оскільки він є поглиначем у СЕ. Параметр  $n$  знаходиться у межах норми для напівпровідників приладового призначення [39].

Результати розрахунку коефіцієнта оптичних втрат для конструкцій СЕ, які були використані для числового моделювання у SCAPS-1D, представлені на Рисунку 5.12 (а-г). Розрахунки проведені відповідно до формули (2.29) та з використанням ще одної методики розрахунку коефіцієнта пропускання (формули 2.27). Як видно з Рисунку 5.12, усереднений коефіцієнт втрат світла ( $p$ ) для СЕ показує максимальні значення для зразка на основі поглинача X0.2

в усіх випадках, що пов'язано, в першу чергу, з більшими значеннями коефіцієнту ослаблення. Максимальні усереднені коефіцієнти втрат світла для відповідних конструкцій СЕ були наступними: AZO/ZnO/CdS/X0.2  $p = 11,30\%$ ; AZO/ZnO/ZnS/X0.2  $p = 11,43\%$ ; AZO/ZnO/ZnMgO/X0.2  $p = 13,08\%$ ; AZO/ZnO/SnS<sub>2</sub>/X0.2  $p = 11,29\%$ . Очевидно, що серед усіх конструкцій найбільше значення коефіцієнту оптичних втрат мають СЕ створені з використанням сполуки ZnMgO як буферного шару.

Як показують результати розрахунків, шар CdS у всіх випадках є більш ефективним у порівнянні з шарами ZnS, ZnMgO, SnS<sub>2</sub>, оскільки у конструкції СЕ з його використанням можливо збільшити коефіцієнт пропускання світла до поглинального шару тонкоплівкового СЕ на  $\approx 11\%$  у порівнянні, наприклад, з конструкцією на основі шару ZnMgO. Однак слід зазначити, що різниця між найбільшими і найменшими коефіцієнтами втрат, що спостерігалися у всіх конструкціях СЕ, не перевищує 2,3%.

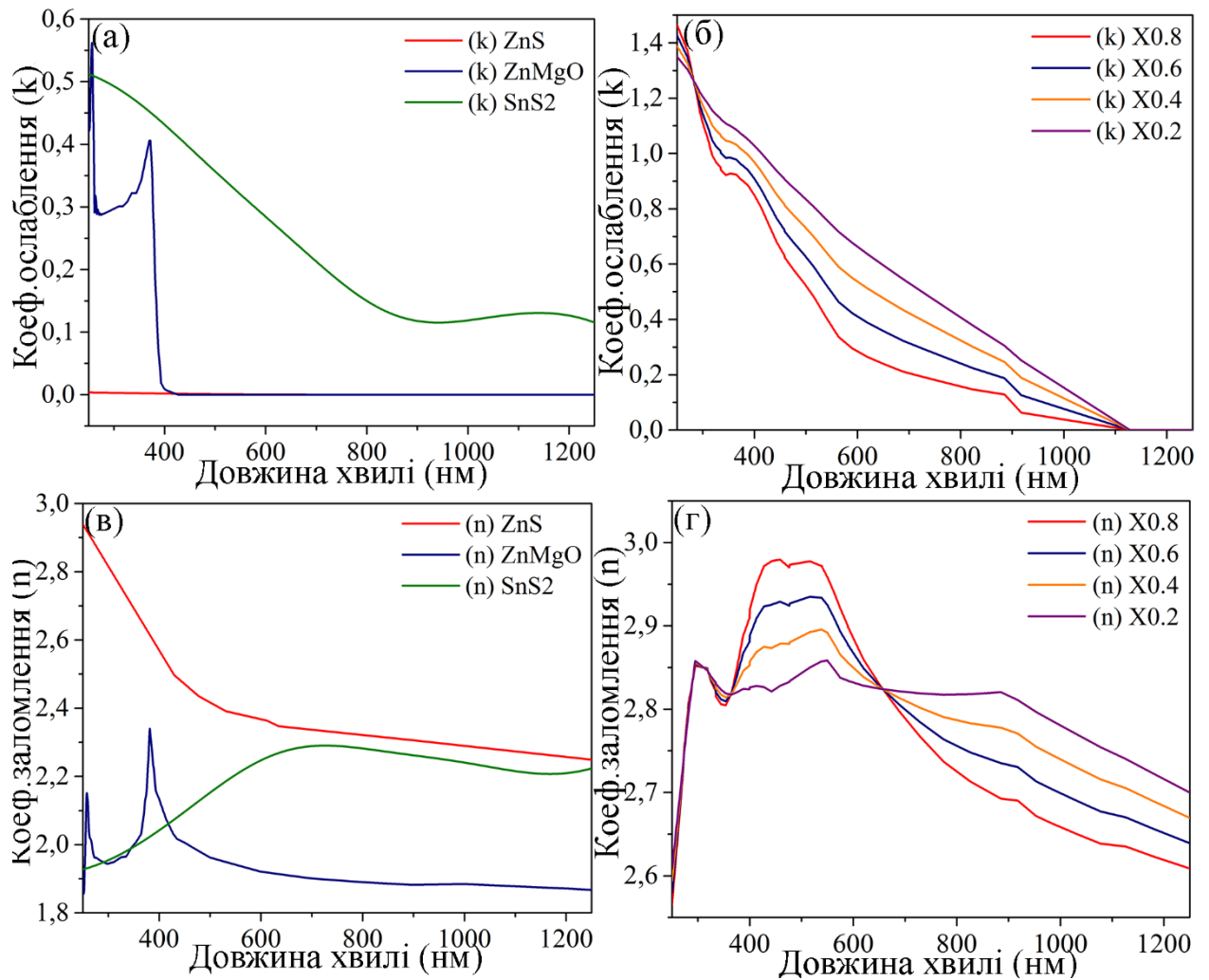


Рисунок 5.11 – Спектральні залежності коефіцієнта ослаблення ( $k$ ) (а),(б) і коефіцієнта заломлення ( $n$ ) (в),(г) для сполук ZnS, ZnMgO, SnS<sub>2</sub> і CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge

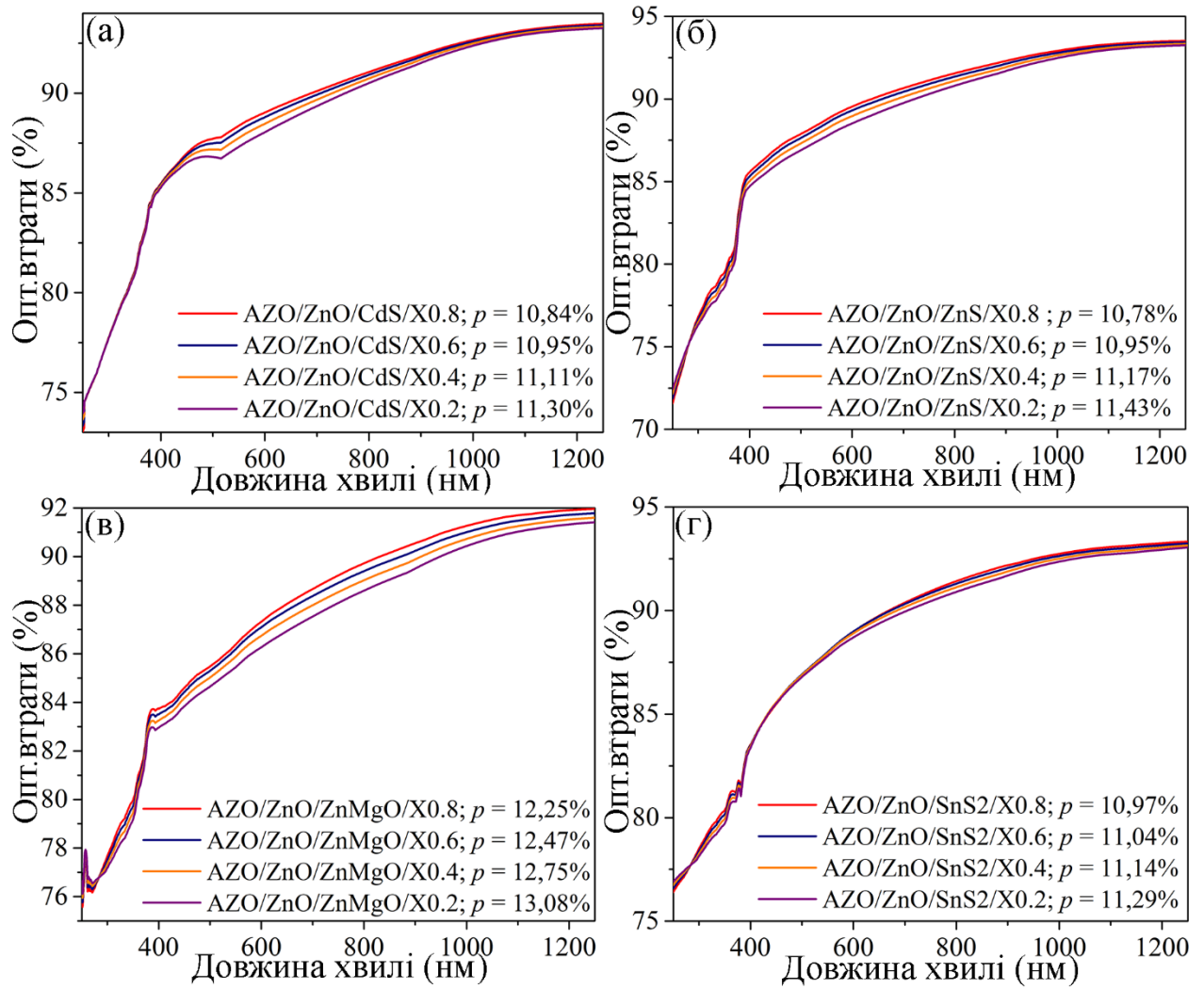


Рисунок 5.12 – Результати розрахунку коефіцієнта оптичних втрат для конструкцій SE на основі поглинача CZTGeS і буферних шарів CdS (а), ZnS (б), ZnMgO (в), SnS<sub>2</sub> (г)

#### 5.4.4. Моделювання основних робочих характеристик СЕ на основі поглинального шару $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$

На Рисунку 5.13 наведені результати числового моделювання світлових ВАХ СЕ зі структурою  $\text{ZnO:Al/n-i-ZnO/n-(CdS;ZnS;ZnMgO;SnS}_2\text{)/p-CZTGeS/Mo}$  при освітленні в умовах AM-1,5G ( $100 \text{ мВт/см}^2$ ) з інтенсивністю 1 сонце при температурі 300 К.

З аналізу результатів моделювання для структури СЕ  $\text{ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-CZTGeS/Mo}$  (Рисунок 5.13 (а)) видно, що з шаром X0.2 прилад має найгірші з усієї серії робочі характеристики, а саме:  $\eta = 0,10\%$ ,  $U_{oc} = 0,163 \text{ В}$ ,  $J_{sc} = 2,389 \text{ мА/см}^2$  і  $FF = 26,08 \%$ . Значення ефективності фотоперетворення аналогічне реальному модельному зразку СЕ S80, однак слід зазначити, що напруга холостого ходу змодельованого приладу на основі поглинача X0.2 має майже удвічі менше значення ніж у зразка СЕ S80 (0,308 В). У даному випадку ефективність 0,10 % досягається за рахунок збільшення густини струму короткого замикання, що пов'язано, у першу чергу, з малим часом життя неосновних носіїв заряду. Це обумовлено більшою об'ємною концентрацією носіїв заряду (дірок), які з'являються у валентній зоні в результаті переходу електронів з валентної зони на акцепторні рівні. Максимальне значення  $\eta = 0,47\%$  для цієї конструкції СЕ показав прилад на основі поглинача X0.4, при цьому робочі характеристики для нього були наступними:  $U_{oc} = 0,337 \text{ В}$ ,  $J_{sc} = 3,450 \text{ мА/см}^2$  і  $FF = 39,63 \%$ . Як і у попередньому випадку, підвищення ефективності фотоперетворення досягається за рахунок більшої об'ємної концентрації носіїв заряду (дірок) у матеріалі поглинача. Для зразка X0.4  $N_A = 4,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що є максимальним значенням серед плівок CZTGeS з усієї серії у цьому досліді.

СЕ на основі структури  $\text{ZnO:Al/n-i-ZnO/n-ZnS/p-CZTGeS/Mo}$  (Рисунок 5.13 (б)) показав максимальні значення фотоперетворення у випадку поглинача X0.4, однак, у порівнянні з приладом на основі шарів  $\text{ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-CZTGeS/Mo}$ , його значення  $\eta$  були вищими і складали 0,67%.

Робочі характеристики приладу ZnS/X0.4 були наступними:  $U_{oc} = 0,449$  В,  $J_{sc} = 4,014$  мА/см<sup>2</sup> і  $FF = 38,0$  %. Як видно з отриманих результатів, напруга холостого ходу на 33% вища ніж у аналога СЕ з шаром CdS, що пов'язано з кращим узгодженням зонних діаграм матеріалу (Рисунок 5.8 (б)). Окремо слід зазначити, що СЕ з конфігурацією ZnO:Al/n-i-ZnO/n-ZnS/p-X0.8/Мо під час моделювання роботи мав велику збіжність, оскільки відповідні параметри поглинача і буферного шару були несумісними для існування фотоефекту.

За результатами моделювання роботи СЕ на основі структури ZnO:Al/n-i-ZnO/n-ZnMgO/p-CZTGeS/Мо (Рисунок 5.13 (в)) встановлено, що прилад на основі поглинача X0.4 мав найкращі з усієї серії робочі характеристики, а саме:  $\eta = 0,40$  %,  $U_{oc} = 0,345$  В,  $J_{sc} = 3,011$  мА/см<sup>2</sup> і  $FF = 38,78$  %. Тим не менш, його ефективність фотоперетворення майже у 1,5 нижча, аніж для СЕ ZnS/X0.4. Цьому сприяють менші значення  $U_{oc}$  і  $J_{sc}$ . Незважаючи на кращу узгодженість зонних діаграм у зоні провідності (Рисунок 5.8 (в)), СЕ на основі буферного шару ZnMgO має відносно гірші показники ефективності. Такий ефект пояснюється наступним. Напівпровідник ZnMgO має вищі значення ефективної густини станів у зоні провідності  $N_C$  та у валентній зоні  $N_V$ , відносно сполуки ZnS (див. Таблиця 5.3). Ці величини визначають межі заповнення енергетичних рівнів поблизу дна зони провідності і валентної зони. Оскільки рівень Фермі напівпровідника  $p$ -типу зміщений ближче до валентної зони, а напівпровідника  $n$ -типу ближче до зони провідності, то у гетеропереході n-ZnMgO/p-X0.4 при значеннях  $N_C = 2,2 \times 10^{18}$  (см<sup>-3</sup>) і  $N_V = 1,8 \times 10^{19}$  (см<sup>-3</sup>) для n-ZnMgO, та значеннях  $N_C = 9,0 \times 10^{16}$  (см<sup>-3</sup>) і  $N_V = 4,8 \times 10^{19}$  (см<sup>-3</sup>) для X0.4 при міжзонній рекомбінації носіїв заряду у ZnMgO присутній дефіцит кількості доступних станів у зоні провідності для дірок, що і обумовлює низьке значення ККД. Окрім того, конструкції з буферним шаром ZnMgO показали найвищі значення коефіцієнту оптичних втрат, що також негативним чином впливає на продуктивність приладів. Слід зазначити, що для СЕ на основі шарів X0.4-0.8 при моделюванні їх роботи ВАХ приладів обривалась на від'ємних значеннях

напруги, що пов'язано з малими значеннями енергії носіїв заряду, якої недостатньо для подолання потенційного бар'єру, що утворюється в приконтактному шарі напівпровідника, що межує з металом.

Моделювання роботи СЕ на основі структури ZnO:Al/n-i-ZnO/n-SnS<sub>2</sub>/p-CZTGeS/Мо (Рисунок 5.13 (г)) дали найвищі показники ефективності серед приладів з різними конструкціями. Максимальну ефективність показав СЕ на основі поглинача X0.4, робочі характеристики якого були наступними:  $\eta = 0,84 \%$ ,  $U_{oc} = 0,527 \text{ В}$ ,  $J_{sc} = 3,888 \text{ мА/см}^2$  і  $FF = 41,02 \%$ . Як видно з отриманих результатів, у СЕ SnS<sub>2</sub>/X0.4 високий ККД зумовлений, в першу чергу, збільшенням напруги холостого ходу. Відповідно до зонних діаграм провідності (Рисунок 5.8 (г)) такий результат означає, що рекомбінація на межах інтерфейсів поглинач/буферний шар не є домінуючим шляхом рекомбінації у приладах цієї конструкції. Враховуючи результат, отриманий для СЕ ZnMgO/X0.4 можна зробити висновок, що одним із домінуючих типів рекомбінації у приладах такої конструкції може бути міжзонна рекомбінація носіїв заряду. Однак значення ефективної густини станів у зоні провідності  $N_C$  та у валентній зоні  $N_V$  для SnS<sub>2</sub>,  $N_C = 5,1 \times 10^{17} \text{ (см}^{-3}\text{)}$  та  $N_V = 2,2 \times 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}$ , відповідно, є меншими за аналогічні значення для сполуки ZnMgO. Ймовірно, що СЕ SnS<sub>2</sub>/X0.4 має дещо краще узгодження зонних діаграм у зоні провідності за рахунок менших значень ширини  $33$  та спорідненості електронів, як це показано у роботі [232], що і збільшує значення напруги холостого ходу.

Проведене числове моделювання роботи СЕ на основі шарів CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge продемонструвало, що додавання Ge у структуру CZTS мінімізує активність дефектів, що у свою чергу покращує  $U_{oc}$  і  $J_{sc}$ . СЕ створені з використанням буферних шарів CdS, ZnS, ZnMgO, SnS<sub>2</sub> на основі поглинального шару X0.4 продемонстрували найвищі значення в усіх конструкціях СЕ за рахунок вищих у порівнянні з іншими зразками у цій серії значень об'ємної концентрації носіїв заряду. Узагальнені дані про вплив зміни



концентрації атомів Sn і Ge та різних віконних шарів на основні робочі характеристики СЕ представлені у Таблиці 5.4.

Спектральні залежності квантового виходу СЕ з різною концентрацією атомів Sn і Ge у матеріалі поглинача та буферними шарами наведені на Рисунок 5.14. Як видно з Рисунку 5.14 (а), СЕ на основі конструкції ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-CZTGeS/Мо демонструє фотоактивність у доволі вузькому проміжку видимого діапазону спектра ( $\lambda = 450 - 550$  нм). Значення  $Q_E$  в усіх випадках не перевищують 16%. Для СЕ на основі конструкції ZnO:Al/n-i-ZnO/n-ZnS/p-CZTGeS/Мо спостерігаються дещо нижчі значення  $Q_E$  в усіх випадках, окрім СЕ на основі шарів X0.8, які складають  $\approx 10\%$ . Однак слід зазначити, що СЕ з буферним шаром ZnS мають ширший діапазон фотоактивності у видимому діапазоні світла. Порівняно високі значення  $Q_E$  демонструють СЕ на основі ZnO:Al/n-i-ZnO/n-ZnMgO/p-CZTGeS/Мо. Максимальну фотоактивність проявляє зразок ZnMgO/X0.6, де максимальне значення  $Q_E = 42\%$  у видимому діапазоні спектру. Зразки СЕ на основі структури ZnO:Al/n-i-ZnO/n-SnS<sub>2</sub>/p-CZTGeS/Мо мають аналогічні спектральні залежності квантового виходу, які і для СЕ, створеного з використанням CdS як буферного шару.

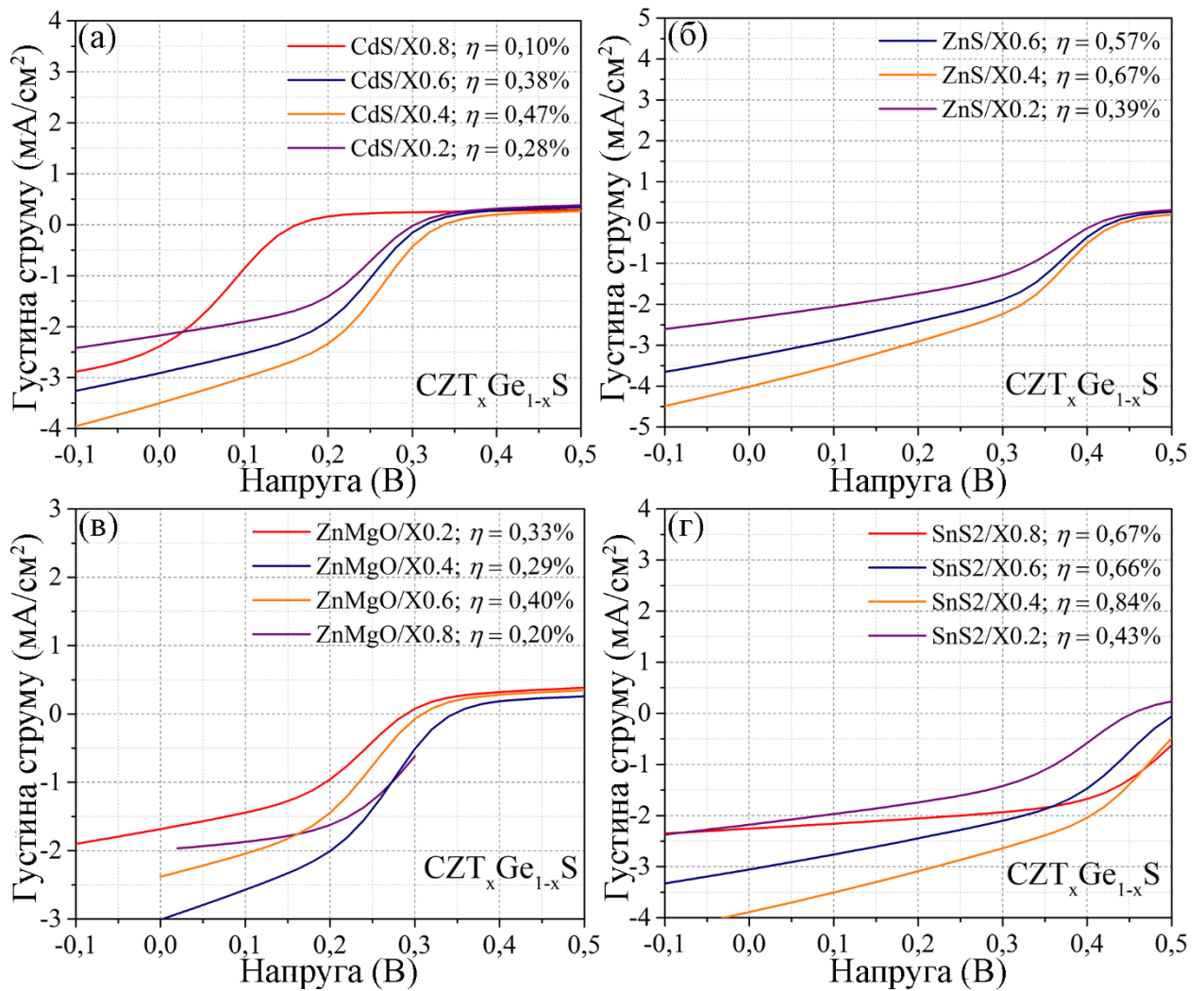


Рисунок 5.13 – Результати числового моделювання світлових ВАХ приладів на основі поглинального шару p-CZTGeS і буферних шарів: CdS (а); ZnS (б); ZnMgO (в); SnS<sub>2</sub> (г)

Таблиця 5.4.

**Вплив зміни концентрації атомів Sn і Ge у поглиначі CZTGeS та різних буферних шарів на робочі характеристики СЕ**

Сонячний елемент	$U_{oc}$ (В)	$J_{sc}$ (мА/см <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
n-CdS/p-CZTGeS				
X0.2	0,302	2,174	43,29	0,28
X0.4	0,337	3,500	39,63	0,47
X0.6	0,315	2,911	41,55	0,38
X0.8	0,163	2,389	26,08	0,10
n-ZnS/p-CZTGeS				
X0.2	0,414	2,342	40,62	0,39
X0.4	0,449	4,0134	38,01	0,67
X0.6	0,429	3,282	40,33	0,57
X0.8	-	-	-	-
n-SnS <sub>2</sub> /p-CZTGeS				
X0.2	0,453	2,178	43,29	0,43
X0.4	0,527	3,888	41,02	0,84
X0.6	0,505	3,056	42,54	0,66
X0.8	0,541	2,257	54,95	0,67
n-ZnMgO/p-CZTGeS				
X0.2	0,289	1,684	41,16	0,20
X0.4	0,345	3,011	38,78	0,40
X0.6	0,308	2,382	40,06	0,29
X0.8	0,343	1,989	48,94	0,33

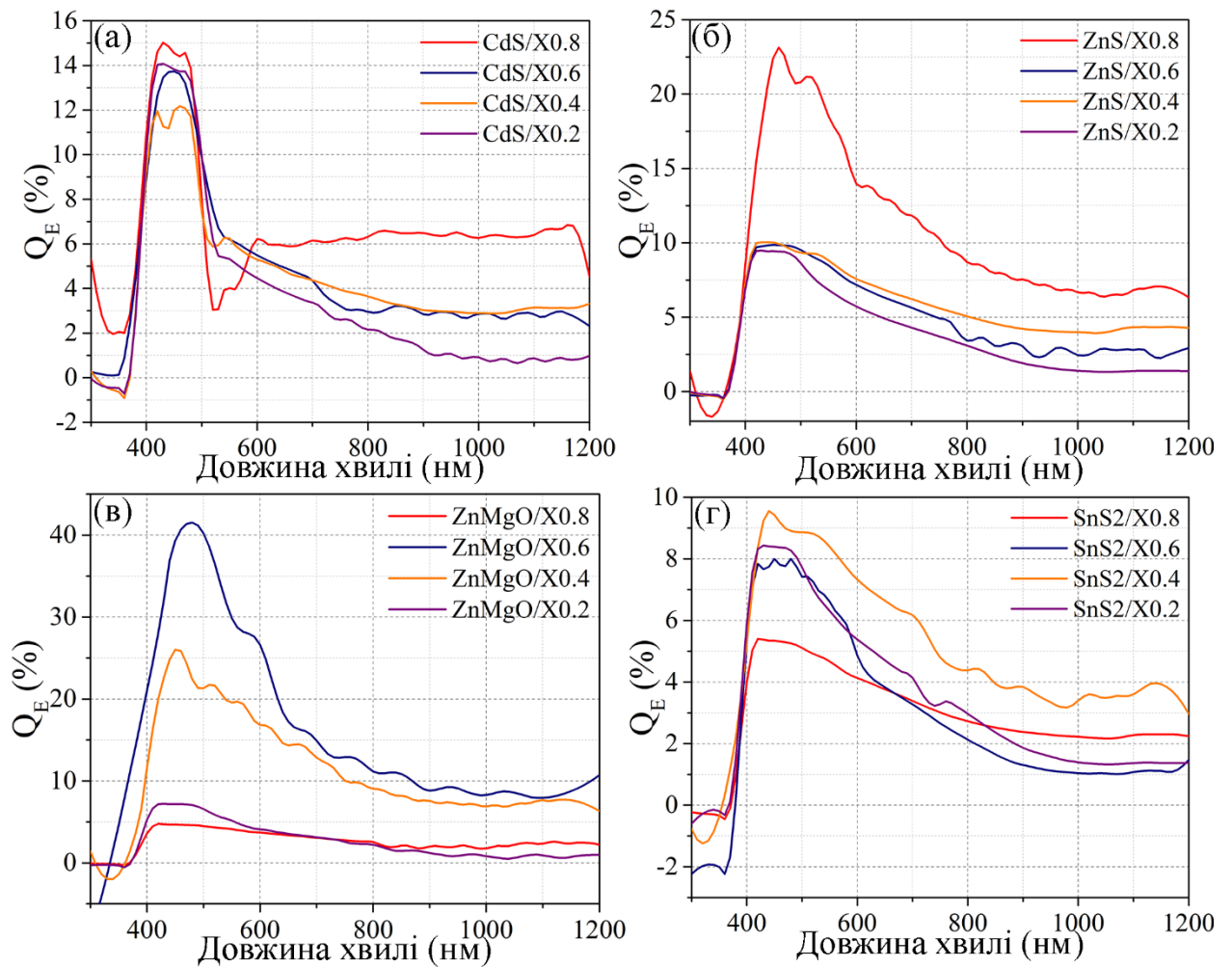


Рисунок 5.14 – Спектральні залежності квантового виходу СЕ з різною концентрацією атомів Sn і Ge у матеріалі поглинача та буферними шарами CdS (а), ZnS (б), ZnMgO (в) та SnS<sub>2</sub> (г)

#### 5.4.5. Вплив роботи виходу електрона тильного контакту на ефективність фотоперетворення СЕ та оптимізація їх конструкцій

Щоб дослідити вплив роботи виходу електрона ( $W_f$ ) металу тильного контактного шару на основні робочі характеристики СЕ, під час числового моделювання значення  $W_f$  варіювали у діапазоні від 4,0 до 6,0 еВ. Для моделювання були вибрані найбільш продуктивні СЕ з різними буферними шарами, тобто CdS/X0.4, ZnS/X0.4, ZnMgO/X0.4 і SnS<sub>2</sub>/X0.4. У Таблиці 5.5. та на Рисунку 5.15 узагальнено та візуалізовано вихідні показники  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$  і  $W_f$  як функції енергії роботи виходу електронів.

Як зазначалось у [232] матеріал тильного контакту здійснює суттєвий вплив на ефективність тонкоплівкових СЕ. Для створення омичного контакту з матеріалом поглинача приладу необхідні вищі значення роботи виходу з металу, ніж у напівпровідника. У тонкоплівкових СЕ на основі кестеритів як матеріал тильного контакту зазвичай використовується молібден (Mo). Однак Mo не є оптимальним вибором через його неомічні контактні характеристики та можливість утворення під час нанесення плівок кестеритів шару дисульфиду молібдену, який має  $n$ -тип провідності та виступає у приладових структурах ізоляторним шаром, який блокує фотогенеровані електрони [233, 234].

Як видно з Рисунку 5.15 (а-г), моделювання в області змін  $W_f$  від 4,0 до 4,5 еВ (що відповідає металам Al і Zn) не вдалось здійснити, оскільки ці енергії роботи виходу електрона є занадто малими для кестеритних матеріалів. Виключення становить зразок СЕ CdS/X0.4, що зумовлено високими значеннями спорідненості електрону та ефективної густини станів у валентній зоні. Тому змодельовані ВАХ СЕ були отримані лише для  $W_f \geq 4,75$  еВ.

З Рисунку 5.15 (а-в) видно, що при збільшенні  $W_f$  з 4,75 до 5,50 еВ спостерігається зростання ефективності фотоперетворення для усіх вибраних конструкцій СЕ. Максимальні значення  $\eta$  показують прилади з  $W_f$  тильного контактного шару у 5 еВ. Ефективності фотоперетворення для конструкцій СЕ були наступними: CdS/X0.4 (1,99 %), ZnS/X0.4 (2,27 %), ZnMgO/X0.4 (1,71 %)

та  $\text{SnS}_2/\text{X}_{0.4}$  (2,14 %). Суттєве зростання ефективності приладів зумовлено зростанням напруги холостого ходу та густини струму короткого замикання, які у деяких випадках перевищують значення 1,7 В, та 6,4  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , відповідно. Слід зазначити, що у випадку СЕ  $\text{SnS}_2/\text{X}_{0.4}$  ефективність зростала за рахунок збільшення  $U_{oc}$ , у той час як для СЕ  $\text{ZnS}/\text{X}_{0.4}$  його ефективність зростала за рахунок збільшення  $J_{sc}$ . Такий ефект викликаний зменшенням потенційного бар'єру для носіїв заряду, що утворюється в приконтактній області напівпровідник/метал та фізичними процесами, які протікають у гетеропереходах під дією сонячного випромінювання, що детально описані у попередньому підрозділі. На Рисунку 5.15 (в) видно, що при зростанні  $W_f$  тильного контактного шару, коефіцієнт заповнення ВАХ монотонно зменшується і після значення  $W_f = 5,5$  еВ фіксується на значенні, що не перевищує 25%. Оскільки  $FF$  є мірою "квадратності" ВАХ, СЕ з вищою напругою холостого ходу має більший можливий фактор заповнення ВАХ, оскільки "закруглена" частина кривої ВАХ займає меншу площу.

При зростанні  $W_f$  з 5,5 еВ до 6,0 еВ суттєвих змін у ефективності СЕ не спостерігалось. Таким чином, для покращеної роботи СЕ потрібні високі значення енергії роботи виходу електрона ( $W_f$ ), що дозволяє утворювати омічний контакт на тильному електроді. Ці спостереження дозволяють припустити, що для роботи СЕ на основі поглиначів CZTGeS необхідна  $W_f \geq 5,5$  еВ та вище, що відповідає таким металам, як Pd, Ir та Pt.

Згідно з результатами моделювання, показаними вище, в діапазоні вибраних параметрів можна досягти оптимальних фотоелектричних характеристик з ефективністю 2,27% (при  $U_{oc} = 1,494$  В,  $J_{sc} = 6,439$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  і  $FF = 23,56$  %), коли товщина шарів і конструкція СЕ є наступною:  $\text{ZnO}:\text{Al}/(300 \text{ нм})/\text{n-i-ZnO}(50 \text{ нм})/\text{n-ZnS}(50 \text{ нм})/\text{p-Cu}_2\text{ZnSn}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_4(1 \text{ мкм})$  та металами Pd, Ir, Pt у якості тильного контактного шару.

Таблиця 5.5

Узагальнені вихідні робочі характеристики СЕ  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$  та  $W_f$  як функції енергії роботи виходу електрону з тильного контакту

$W_f$ (eV)	$U_{oc}$ (В)				$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )			
	<i>CdS</i>	<i>ZnS</i>	<i>ZnMgO</i>	<i>SnS<sub>2</sub></i>	<i>CdS</i>	<i>ZnS</i>	<i>ZnMgO</i>	<i>SnS<sub>2</sub></i>
4	-	-	-	-	-	-	-	-
4,25	-	-	-	-	-	-	-	-
4,5	0,077	-	-	-	1,284	-	-	-
4,75	0,337	0,442	0,345	0,527	3,499	4,014	3,011	3,888
5	0,559	0,893	0,576	1,126	4,528	5,085	3,934	4,700
5,25	1,222	1,298	1,200	1,546	5,412	6,011	4,736	5,427
5,5	1,406	1,494	1,365	1,739	5,809	6,438	5,089	5,761
5,75	<b>1,406</b>	<b>1,494</b>	<b>1,365</b>	<b>1,740</b>	<b>5,810</b>	<b>6,439</b>	<b>5,090</b>	<b>5,761</b>
6	1,406	1,494	1,365	1,740	5,810	6,439	5,090	5,761
	$FF$ (%)				$\eta$ (%)			
4	-	-	-	-	-	-	-	-
4,25	-	-	-	-	-	-	-	-
4,5	18,52	-	-	-	0,02	-	-	-
4,75	39,63	38,01	38,78	41,02	0,47	0,67	0,4	0,84
5	42,13	28,22	40,24	26,68	1,07	1,28	0,91	1,41
5,25	26,09	25,38	26,11	22,94	1,73	1,98	1,48	1,93
5,5	24,4	23,56	24,68	21,32	1,99	2,27	1,71	2,14
5,75	<b>24,4</b>	<b>23,56</b>	<b>24,68</b>	<b>21,31</b>	<b>1,99</b>	<b>2,27</b>	<b>1,71</b>	<b>2,14</b>
6	24,4	23,56	24,68	21,31	1,99	2,27	1,71	2,14

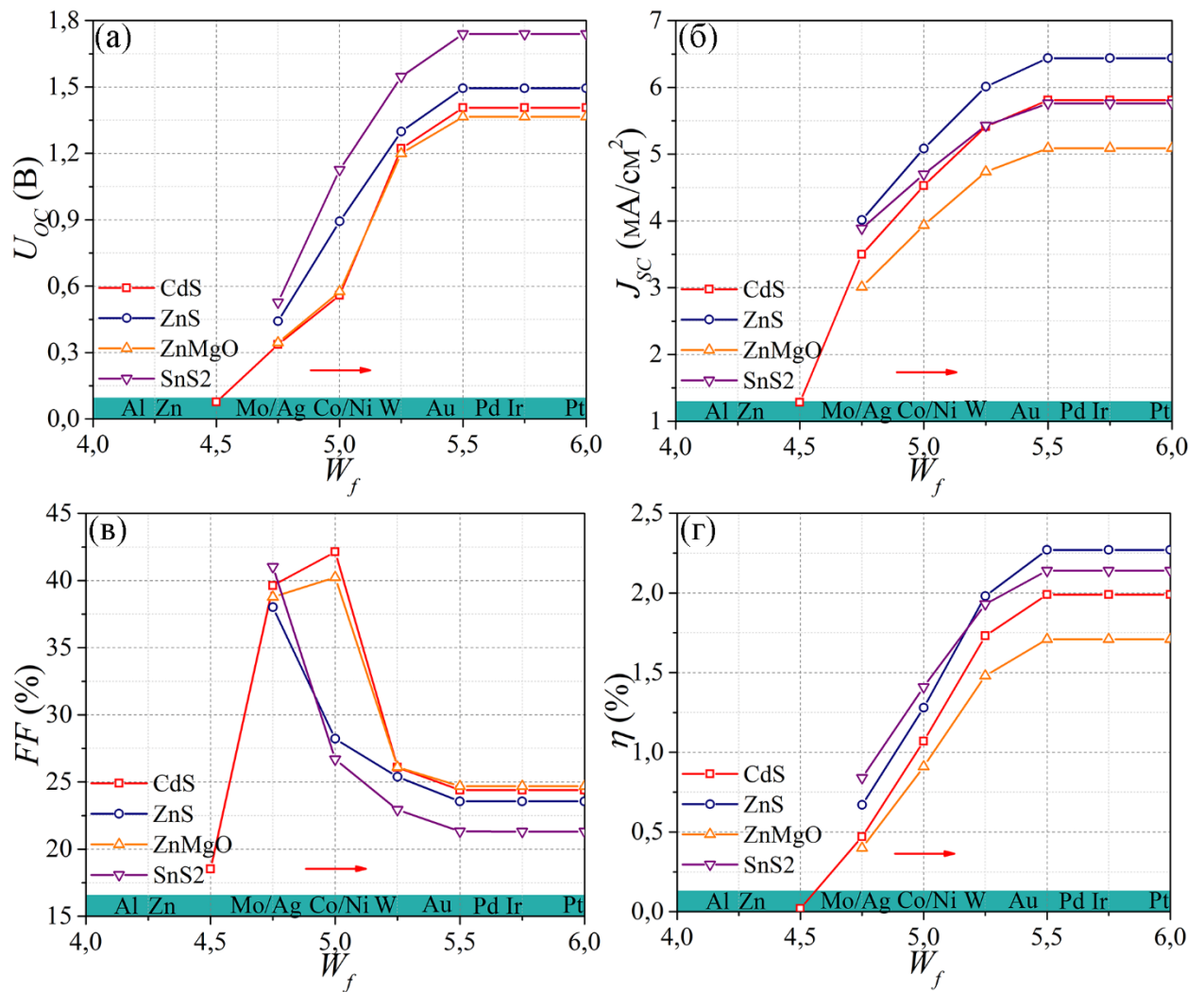


Рисунок 5.15 – Вихідні показники приладів  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$  у СЕ на основі поглинального шару p-CZTGeS і буферних шарів: CdS (а); ZnS (б); ZnMgO (в); SnS<sub>2</sub> (г), та  $W_f$  як функції енергії роботи виходу електрону з тильного контактного шару



## Висновки до розділу 5

1. За допомогою вимірювання електричних характеристик встановлено, що досліджені плівки CZTS мали нетипово високий опір  $\rho \geq 600 \text{ Ом}\times\text{см}$ . При частковому заміщенні атомів Sn на Ge, концентрація основних носіїв заряду збільшувалась з  $3,9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , показуючи максимальні значення для зразка X0.4. При цьому для нелегованого CZTS значення  $N_A$  не перевищувало  $4,4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

2. Модельний СЕ з максимальною концентрацією сірки у поглиначі CZTS показав такі характеристики:  $\eta = 0,11\%$ ,  $U_{oc} = 0,308 \text{ В}$ ,  $J_{sc} = 1,08 \text{ мА/см}^2$  і  $FF = 29,14 \%$ . Низькі значення ККД можуть бути наслідком малої площі СЕ, малої фотоактивності приладу, великої швидкості рекомбінації основних носіїв заряду, а також високих значень послідовного та шунтуючого опорів.

3. За допомогою програмного пакету SCAPS-1D було створено імітаційну модель роботи СЕ на основі поглинального шару CZTGeS з різними концентраціями атомів Sn і Ge, яка включає в себе вхідні дані реальних СЕ на основі шарів CZTS, розрахованих оптичних втрат, експериментальних спектрів поглинання плівок CZTGeS і їх електричних параметрів.

4. Проведене числове моделювання роботи СЕ на основі шарів CZTGeS з різною концентрацією атомів Sn і Ge продемонструвало, що додавання Ge у сполуку CZTS мінімізує активність дефектів, що у свою чергу поліпшує  $U_{oc}$  і  $J_{sc}$ . СЕ з поглинальним шаром X0.4 продемонстрували найвищі значення ефективності в усіх конструкціях за рахунок вищих у порівнянні з іншими зразками у цій серії значень об'ємної концентрації носіїв заряду у CZTGeS.

5. Встановлено, що досягнення оптимальних фотоелектричних властивостей у досліджуваних конструкціях СЕ з максимальним ККД 2,27% (при  $U_{oc} = 1,494 \text{ В}$ ,  $J_{sc} = 6,439 \text{ мА/см}^2$  і  $FF = 23,56 \%$ ) можливо, з використанням наступної конструкції і товщин складових шарів СЕ: ZnO:Al(300 нм)/n-i-ZnO(50 нм)/n-ZnS(50 нм)/p-Cu<sub>2</sub>ZnSn<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub>S<sub>4</sub>(1 мкм) та застосуванням металів Pd, Ir, Pt для створення тильного контакту.

## 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 змінився 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 прекурсор 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 прекурсор 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  $Cu_2SnS_3$ ,  $SnS_2$  і  $Sn_2S_3$ ; розміри ОКР CZTS для таких плівок не перевищували 7 нм, однак при збільшенні  $T_S$  до  $820 \pm 3$  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  $595 \pm 3$  К до  $695 \pm 3$  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 ( $a_o = 0,5270$  нм,  $c_o = 1,0540$  нм); збільшення  $T_S$  до  $695 \pm 3$  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  $595 \pm 3$  К до  $695 \pm 3$  К.

6. За результатами проведених комплексних досліджень визначено оптимальні параметри осадження однофазних шарів CZTS методом спреї-піролізу, серед яких: розчин вихідного прекурсорю – диметилсульфоксид; молярна концентрація сірки у розчині – 0,08 М; температура підкладки –  $T_S = 620 \pm 3$  К; тиск газу-носія прекурсорю –  $2 \times 10^5$  Па; об'єм прекурсорю 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/см<sup>2</sup>,  $FF = 29,14$  % 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, SnS<sub>2</sub>) 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  $Cu_2ZnSn_xGe_{1-x}S_4$  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  $Cu_2ZnSn_{0,4}Ge_{0,6}S_4$  показали максимальні значення ККД в усіх конструкціях за рахунок вищих значень об'ємної концентрації носіїв заряду у плівці, а саме  $N_A = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Змодельовані приладові структури на основі конструкції «substrate» ZnO:Al(300 нм)/n-i-ZnO(50 нм)/n-ZnS(50 нм)/p- $Cu_2ZnSn_{0,4}Ge_{0,6}S_4$ (1 мкм)/Mo(400 нм)/скло та металами Pd, Ir, Pt для тильного контактного шару, мали наступні робочі характеристики:  $U_{oc} = 1,4944 \text{ В}$ ,  $J_{SC} = 6,43853 \text{ мА/см}^2$ ,  $FF = 23,56\%$ ,  $\eta = 2,27\%$ . Як наслідок показано, що використання такої конструкції підвищує ефективність фотоперетворення приладів у понад 20 разів у порівнянні з експериментальними значеннями неоптимізованих структур.

## ПРИМІТКИ

Автор висловлює глибоку подяку науковому керівнику, завідувачу науково-дослідної частини Сумського державного університету, старшому науковому співробітнику кафедри електроніки та комп'ютерної техніки, кандидату фізико-математичних наук Д.І. Курбатову за професійну підтримку, керівництво, постійну увагу і допомогу під час написання дисертації, та науковому керівнику, доктору-габілітату з фізичних наук, професору Ризького технічного університету А. Медвідю за підтримку під час наукових стажувань у Латвії та допомогу і консультації при проведенні досліджень з використанням неодимового лазера.

Понад те, автор висловлює вдячність завідувачу кафедри електроніки і комп'ютерної техніки, професору А. С. Опанасюку за підтримку, консультації та надані глибокі знання в області матеріалознавства напівпровідникових сполук, та завідувачу кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики, професору, заслуженому діячу науки і техніки України І.Ю. Проценку за науковий старт та надані глибокі знання з області фізики твердого тіла.

Автор вдячний доценту кафедри електроніки та фотоніки Словацького технологічного університету, доктору філософії Я. Ковачу за підтримку та постійну увагу під час наукового стажування у Словаччині. Окрім того, автор вдячний всім співробітникам і аспірантам кафедри електроніки та комп'ютерної техніки та колективу лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» Сумського державного університету за моральну підтримку та участь в обговоренні результатів дисертаційної роботи.

На завершення, автор безмежно вдячний своїй дружині за чуйність, розуміння і постійну підтримку, а також мамі і рідним братам, які завжди допомагали та підтримували під час виконання цієї роботи.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Katagiri H.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells / H. Katagiri // *Thin Solid Films*. — 2005. — Том 480–481. — С. 426–432.
2. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // *Journal of Applied Physics*. — 1961. — Том 32, №3. — С. 510–519.
3. Wang W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. Todorov, Y. Zhu, D. Mitzi // *Advanced Energy Materials*. — 2014. — Том 4, №7. — С. 1–5.
4. Altamura G. Impact of minor phases on the performances of CZTSSe thin-film solar cells / G. Altamura, J. Vidal // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Том 28, №11. — С. 3540–3563.
5. Kumar M. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao // *Energy and Environmental Science*. — 2015. — Том 8, №11. — С. 3134–3159.
6. Márquez J. Chemistry and dynamics of Ge in kesterite: toward band-gap-graded absorbers / J. Márquez, H. Stange, C. Hages, N. Schaefer, S. Levchenko, S. Giraldo, E. Saucedo, K. Schwarzburg, D. Abou-Ras, A. Redinger, M. Klaus, C. Genzel, T. Unold, R. Mainz // *Chemistry of Materials*. — 2017. — Том 29, №21. — С. 9399–9406.
7. Ford G. M. Earth abundant element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication / G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H. W. Hillhouse // *Chemistry of Materials*. — 2011. — Том 23, №10. — С. 2626–2629.
8. Caballero R. Band-gap engineering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals and influence of the surface properties / R. Caballero, I. Victorov, R. Serna, J. Cano-Torres, C. Maffiotte, E. Garcia-Llamas, J. Merino, M. Valakh, I. Bodnar, M. León // *Acta Materialia*. — 2014. — Том 79. — С. 181–187.

9. Shu Q.  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{Se}_4$  alloys as photovoltaic materials: structural and electronic properties / Q. Shu, J.-H. Yang, S. Chen, B. Huang, H. Xiang, X. Gong, S. Wei // *Physical Review B*. — 2013. — Tom 87, №11. — C. 115208.
10. Kim S. Ge-incorporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-film solar cells with efficiency greater than 10% / S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2016. — Tom 144. — C. 488–492.
11. Seboui Z. Evolution of sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / Z. Seboui, A. Gassoumi, N. Kamoun-Turki // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2014. — Tom 26, №1. — C. 360–366.
12. Kim C. Characteristics of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films formed by precursor solutions with different amounts of sulfur / C. Kim, S. Hong // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2018. — Tom 663, №1. — C. 28–33.
13. Chandel T. Structural, morphological and optical properties of sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by varying the molar concentration of Zn & Sn / T. Chandel, M. B. Zaman, S. K. Dwivedi // *Vacuum*. — 2019. — Tom 159. — C. 341–345.
14. Rajeshmon V. G. Effect of copper concentration and spray rate on the properties  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited using spray pyrolysis / V. G. Rajeshmon, M. R. R. Menon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2014. — Tom 110, №1. — C. 448–454.
15. Courel M. Optimization of physical properties of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for solar cell applications / M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, A. Guillén-Cervantes, M. Nicolás-Marín, F. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán // *Materials & Design*. — 2017. — Tom 114. — C. 515–520.
16. Nguyen T. H. Impact of precursor compositions on the structural and photovoltaic properties of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / T. H. Nguyen, S. Fujikawa, T. Harada, J. Chantana // 2016. — C. 1–8.
17. Seboui Z. Effect of annealing process on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / Z. Seboui, A. Gassoumi, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki // 2014. — Tom 75. — C. 586–592.



18. Meadows H. J. Single second laser annealed CuInSe<sub>2</sub> semiconductors from electrodeposited precursors as absorber layers for solar cells / H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand, J. Guillot, D. Regesch||, A. Malyeyev, D. Colombara, M. Scarpulla, S. Siebentritt, P. Dale // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Tom 118, №3. — C. 1451–1460.

19. Zhang M. Y. Direct pulsed laser crystallization of nanocrystals for absorbent layers in photovoltaics: multiphysics simulation and experiment / M. Y. Zhang, Q. Nian, Y. Shin, G. J. Cheng // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Tom 113, №19. — C. 193506-1-8.

20. Simonds B. J. Pulsed UV laser annealing of polycrystalline CdTe / B. J. Simonds, V. Palekis, M. I. Khan, C. Ferekides, M. Scarpulla // *Laser Material Processing for Solar Energy Devices II*. — 2013. — Tom Proc. SPIE, № September 2013. — C. 882607-882613.

21. Liu X. The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review / X. Liu, Y. Feng, H. Cui, F. Liu, X. Hao, G. Conibeer, D. Mitzi, M. Green // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. — 2016. — Tom 24, №6. — C. 879–898.

22. Persson C. Electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> / C. Persson // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Tom 107, №5.

23. Chen S. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> / S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, S. Wei // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2010. — Tom 81, №24. — C. 35–37.

24. Bär M. Electronic structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> probed by soft x-ray emission and absorption spectroscopy / M. Bär, B. A. Schubert, B. Marsen, S. Schorr, R. G. Wilks, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, M. Blum, S. Krause, Y. Zhang, W. Yang, T. Unold, C. Heske, H.-W. Schock // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2011. — Tom 84, №3. — C. 1–6.

25. Zakhvalinskii V. S. Structural, optical and electrical conductivity properties of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> / V. S. Zakhvalinskii, T. T. H. Nguyen, T. T. Pham

N. T. Dang, E. A. Piliuk, S. V. Taran // *Journal of Electronic Materials*. — 2017. — Tom 46, №6. — C. 3523–3530.

26. Chen S. Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $x=\text{S}$  and  $\text{Se}$ ) photovoltaic absorbers: first-principles insights / S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Tom 94, №4. — C. 94–97.

27. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / S. Schorr, H. J. Hoebler, M. Tovar // *European Journal of Mineralogy*. — 2007. — Tom 19, №1. — C. 65–73.

28. Chen S. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of ii-vi and i-iii-vi<sub>2</sub> compounds / S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2009. — Tom 79, №16. — C. 1–10.

29. Schorr S. The crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and x-ray diffraction study / S. Schorr // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2011. — Tom 95, №6. — C. 1482–1488.

30. Choubzac L. Multinuclear ( $_{67}\text{Zn}$ ,  $_{119}\text{Sn}$  and  $_{65}\text{Cu}$ ) spectroscopy-an ideal technique to probe the cationic ordering in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic materials / L. Choubzac, M. Paris, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, X. Rocquefelte, S. Jobica // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Tom 15, №26. — C. 10722–10725.

31. Hall S. R. Kesterite,  $(\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4)$ , and stannite,  $(\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4)$ , structurally similar but distinct minerals / S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart // *The Canadian Mineralogist*. — 1978. — Tom 16, №2. — C. 131–137.

32. Schorr S. In-situ investigation of the structural phase transition in kesterite / S. Schorr, G. Gonzalez-Aviles // *Physica status solidi (a)*. — 2009. — Tom 206, №5. — C. 1054–1058.

33. Woo K. Band-gap-graded  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  solar cells fabricated by an ethanol-based, particulate precursor ink route / K. Woo, Y. Kim, W. Yang, K. Kim, Y. Oh, J. Moon // *Scientific Reports*. — 2013. — Tom 3. — C. 1–7.

34. Li F. Insight into the controlled synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge,Sn})\text{S}_4$  nanoparticles

with selective grain size / F. Li, Z. Xia, Q. Liu // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Tom 120, №30. — C. 16969–16976.

35. Li Y. Colloidal  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  nanocrystals: electrical properties and comparison between their wurtzite and kesterite structures / Y. Li, W. Ling, Q. Han, W. Shi // *RSC Advances*. — 2014. — Tom 4. — C. 55016–55022.

36. Bremner S. P. Optimum band gap combinations to make best use of new photovoltaic materials / S. P. Bremner, C. Yi, I. Almansouri, A. Ho-Baillie, M. Green // *Solar Energy*. — 2016. — Tom 135. — C. 750–757.

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

38. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{ZnS}$ - $\text{SnS}_2$  system / I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2004. — Tom 368, №1–2. — C. 135–143.

39. Adachi S. Earth-abundant materials for solar cells / S. Adachi. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2015. — ISBN 9781119052777.

40. Chen J. Studies of compositional dependent  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_4$  thin films prepared by sulfurizing sputtered metallic precursors / J. Chen, W. Li, C. Yan, S. Huang, X. Hao // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Tom 621. — C. 154–161.

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

42. Valakh M. Y. Optical properties of quaternary kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  crystalline alloys: raman scattering, photoluminescence and first-principle calculations / M. Y. Valakh, A. P. Litvinchuk, V. M. Dzhagan, V. O. Yukhymchuk, Ye. O. Havryliuk, M. Guc, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, D. R. T. Zahnc // *RSC Adv*. — 2016. — Tom 6, №72. — C. 67756–67763.

43. Garcia-Llamas E. Wide band-gap tuning  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals:

optical and vibrational properties / E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, R. Serna, X. Fontané, I. A. Victorov, A. Pérez-Rodríguez, M. León, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, R. Caballero // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2016. — Tom 158. — C. 147–153.

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

45. Hajdeu-Chicarosh E. High-field magnetotransport in  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  single crystals / E. Hajdeu-Chicarosh, E. Lähderanta, M. Guc, K. Lisunov, M. Shakhov, I. Zakharchuk, S. Levchenko, E. Arushanov // *Solar Energy*. — 2018. — Tom 172, №November 2017. — C. 184–190.

46. Levchenko S. Free-to-bound recombination in near stoichiometric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals / S. Levchenko, V. E. Tezlevan, E. Arushanov, S. Schorr, T. Unold // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2012. — Tom 86, №4. — C. 2–7.

47. Lähderanta E. Influence of scattering and interference effects on the low-temperature magnetotransport of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals / E. Lähderanta, M. Guc, M. A. Shakhov, E. Arushanov, K. G. Lisunov // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Tom 120, №3.

48. Lee Y. S.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length / Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — Tom 5, №7. — C. 2–5.

49. Wang K. Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells / K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Tom 97, №14. — C. 8–11.

50. Seol J. Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process / J. Seol, S. Lee, H. Nam, K. Kim // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2003. — Tom 75, №1–2. — C. 155–162.

51. Wang J.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films: facile and cost-effective preparation by RF-

magnetron sputtering and texture control / J. Wang, S. Li, J. Cai, B. Shen Y. Ren, G. Qin // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Tom 552. — C. 418–422.

52. Haass S. G. 11.2% efficient solution processed kesterite solar cell with a low voltage deficit / S. G. Haass, M. Diethelm, M. Werner, B. Bissig, Y. E. Romanyuk, A. N. Tiwari // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — Tom 5, №18. — C. 1–7.

53. Wang J.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films: spin coating synthesis and photoelectrochemistry / J. Wang, P. Zhang, X. Song, L. Gao // *RSC Advances*. — 2014. — Tom 4, №41. — C. 21318–21324.

54. Zhou M. Colloidal CZTS nanoparticles and films: preparation and characterization / M. Zhou, Y. Gong, J. Xu, G. Fang, Q. Xu, J. Dong // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Tom 574. — C. 272–277.

55. Zhang X. Synthesis of wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanosheets with exposed high-energy (002) facets for fabrication of efficient Pt-free solar cell counter electrodes / X. Zhang, Y. Xu, J. Zhang, S. Dong, L. Shen, A. Gupta, N. Bao // *Scientific Reports*. — 2018. — Tom 8, №1.

56. Daranfed W.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis / W. Daranfed, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Tom 542. — C. 22–27.

57. Liu J. P. Fabrication and characterization of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by electrostatic spray assisted vapour deposition method / J. P. Liu, K. L. Choy, M. Placidi, J. López-García, E. Saucedo, D. Colombara, E. Robert // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. — 2015. — Tom 212, №1. — C. 135–139.

58. Patil P. S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P. S. Patil // *Materials Chemistry and Physics*. — 1999. — Tom 59, №3. — C. 185–198.

59. Espindola-Rodriguez M. Compositional optimization of photovoltaic grade  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films grown by pneumatic spray pyrolysis / M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galán, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez // *Thin Solid Films*. — 2013. — Tom 535, №1. —

C. 67–72.

60. Nakayama N. Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / N. Nakayama, K. Ito // *Applied Surface Science*. — 1996. — Tom 92. — C. 171–175.

61. Khadka D. B. Ge-alloyed CZTSe thin film solar cell using molecular precursor adopting spray pyrolysis approach / D. B. Khadka, S. Kim, J. Kim // *RSC Adv*. — 2016. — Tom 6, №44. — C. 37621–37627.

62. Collord A. D. Germanium alloyed kesterite solar cells with low voltage deficits / A. D. Collord, H. W. Hillhouse // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Tom 28, №7. — C. 2067–2073.

63. Patel S. B. Enhanced solar cell performance by optimization of spray coated CZTS thin film using taguchi and response surface method / S. B. Patel, J. V. Gohel // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2018. — Tom 29, №7. — C. 5613–5623.

64. Swami S. K. Spray deposited copper zinc tin sulphide ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) film as a counter electrode in dye sensitized solar cells / S. K. Swami, N. Chaturvedi, A. Kumar, N. Chander, V. Dutta, D. Kumar, A. Ivaturi, M. Upadhyaya // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — Tom 16, №43. — C. 23993–23999.

65. Nguyen T. H.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells with 5.8% conversion efficiency obtained by a facile spray pyrolysis technique / T. H. Nguyen, W. Septina, S. Fujikawa, F. Jiang, T. Harada, S. Ikeda // *RSC Advances*. — 2015. — Tom 5, №95. — C. 77565–77571.

66. Seboui Z. Physical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique / Z. Seboui, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. — 2013. — Tom 5, №2.

67. Ansari M. Z. Structural and optical properties of CZTS thin films deposited by ultrasonically assisted chemical vapour deposition / M. Z. Ansari, N. Khare // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2014. — Tom 47, №18.

68. Khalate S. A. Effect of deposition temperature on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films / S. A. Khalate, R. Kate, J. H. Kim, S.M. Pawar, R.J. Deokate // *Superlattices and Microstructures*. — 2017. — Tom 103. — C. 335–342.

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

70. Kim H. T. Temperature effects on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) films deposited by spraying method / H. T. Kim, D. Kim, C. Park // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2012. — Tom 564, №1. — C. 155–161.

71. Alver Ü. Spray pyrolysis deposition of ZnO thin films on FTO coated substrates from zinc acetate and zinc chloride precursor solution at different growth temperatures / Ü. Alver, A. Kudret, S. Tekerek // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2011. — Tom 72, №6. — C. 701–704.

72. Valdés M. Spray deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / M. Valdés, G. Santoro, M. Vázquez // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Tom 585. — C. 776–782.

73. Sayed M. H. Influence of silver incorporation on CZTSSe solar cells grown by spray pyrolysis / M. H. Sayed, J. Schoneberg, L. Gütay // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2018. — Tom 76, №7. — C. 31–36.

74. Vigil-Galán O. Toward a high  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell efficiency processed by spray pyrolysis method / O. Vigil-Galán, M. Courel, M. Espindola-Rodriguez, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Fairbrother // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. — 2013. — Tom 5, №5. — C. 0–14.

75. Kermadi S. Effect of copper content and sulfurization process on optical, structural and electrical properties of ultrasonic spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / S. Kermadi, S. Sali, F. Ait Ameer, L. Zougar, M. Boumaour, A. Toumiat, N.N. Melnik, D.W. Hewak, A. Duta // *Materials Chemistry and Physics*. — 2016. — Tom 169. — C. 96–104.

76. Mahjoubi S. Effect of copper concentration on the characteristics of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films / S. Mahjoubi, N. Bitri, M. Abaab, I. Ly // *Materials Letters*. — 2018. — Tom 216, № 2. — C. 154–157.

77. Boutebakh F. Z. Zinc molarity effect on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film properties

prepared by spray pyrolysis / F. Z. Boutebakh, A. Beloucif, M. S. Aida, A. Chettah, N. Attaf // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2018. — Tom 29, №5. — C. 4089–4095.

78. Rajeshmon V. G. Effect of variation of tin concentration on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited using chemical spray pyrolysis / V. G. Rajeshmon, A. Kuriakose, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar // *AIP Conference Proceedings*. — 2013. — Tom 1512, №2013. — C. 1206–1207.

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

80. Chen S. Classification of lattice defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  earth-abundant solar cell absorbers / S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong, S. H. Wei // *Advanced Materials*. — 2013. — Tom 25, №11. — C. 1522–1539.

81. Kamoun N. Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique / N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig // *Thin Solid Films*. — 2007. — Tom 515, №15 SPEC. ISS. — C. 5949–5952.

82. Thiruvankadam S. The influence of deposition temperature in the photovoltaic properties of spray deposited CZTS thin films / S. Thiruvankadam, D. Jovina, A. Leo Rajesh // *Solar Energy*. — 2014. — Tom 106. — C. 166–170.

83. Courel M. Optimization of physical properties of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for solar cell applications / M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, A. Guillén-Cervantes, M. Nicolás-Marín, F. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán // *Materials & Design*. — 2017. — Tom 114. — C. 515–520.

84. Kermadi S. An in-depth investigation on the grain growth and the formation of secondary phases of ultrasonic-sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  based thin films assisted by Na crystallization catalyst / S. Kermadi, S. Sali, L. Zougar, M. Boumaour, R. Gunder, S. Schorr, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez // *Solar Energy*. — 2018. — Tom 176, №6. — C. 277–286.

85. Swami S. K. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) films / S. K. Swami,



N. Chaturvedi, A. Kumar, V. Dutta // *Solar Energy*. — 2015. — Tom 122. — C. 508–516.

86. Shinde N. M. Properties of spray deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films / N. M. Shinde, R. J. Deokate, C. D. Lokhande // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2013. — Tom 100, №2010. — C. 12–16.

87. Rajeshmon V. G. Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / V. G. Rajeshmon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, Y. Kashiwaba // *Solar Energy*. — 2011. — Tom 85, №2. — C. 249–255.

88. Diwate K. Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed CZTS thin films for solar cell applications / K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde, S. Rondiya, A. Pawbake, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar // *Energy Procedia*. — 2017. — Tom 110, №2. — C. 180–187.

89. Malerba C. CZTS stoichiometry effects on the band gap energy / C. Malerba, F. Biccari, C. L. Azanza Ricardo, M. Valentini, R. Chierchia, M. Müller, A. Santoni, E. Esposito, P. Mangiapane, P. Scardi, A. Mittiga // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Tom 582. — C. 528–534.

90. Kim C. Optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown using spray pyrolysis technique and annealing in air / C. Kim, S. Hong // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2017. — Tom 645, №1. — C. 217–224.

91. Walsh A. Crystal structure and defect reactions in the kesterite solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS): theoretical insights / A. Walsh, S. Chen, X. Gong, S. Wei // *AIP Conference Proceedings*. — 2011. — Tom 1399. — C. 63–64.

92. Yuan X. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals by molten salt method / X. Yuan, J. Liao, J. Zhang, L. Shao. — Paris, France : Atlantis Press, 2017. — 300–304 p. — ISBN 978-94-6252-306-7.

93. Katagiri H. Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of e-beam evaporated precursors / H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 1997. — Tom 49, №1–4. — C. 407–414.

94. Majeed Khan M. A. Spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbing layer: a potential candidate for photovoltaic applications / M. A. Majeed Khan, S. Kumar, M. Alhoshan, A. S. Al Dwayyan // *Optics and Laser Technology*. — 2013. — Tom 49. — C. 196–201.

95. Bhosale S. M. Influence of growth temperatures on the properties of photoactive CZTS thin films using a spray pyrolysis technique / S. M. Bhosale, M. P. Suryawanshi, M. A. Gaikwad, P. N. Bhosale, J. H. Kim, A. V. Moholkar // *Materials Letters*. — 2014. — Tom 129. — C. 153–155.

96. Fernandes P. A. Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by raman scattering / P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. Da Cunha // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2011. — Tom 509, №28. — C. 7600–7606.

97. Valakh M. Y. Raman scattering and disorder effect in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / M. Y. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov, V. O. Yukhymchuk, I. S. Babichuk, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, S. Schorr, I. V. Bodnar // *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. — 2013. — Tom 7, №4. — C. 258–261.

98. Guc M. Polarized raman scattering study of kesterite type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals / M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L. V. Volkova, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez // *Scientific Reports*. — 2016. — Tom 5, №15. — C. 19414/1–7.

99. Garcia-Llamas E. Multiwavelength excitation raman scattering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S,Se})_4$  single crystals for earth abundant photovoltaic applications / E. Garcia-Llamas, M. Guc, I. V. Bodnar, X. Fontané, R. Caballero, J. M. Merino, M. León, V. Izquierdo-Roca // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Tom 692. — C. 249–256.

100. Singh M. Fabrication of band gap tuned  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{S,Se})_4$  absorber thin film using nanocrystal-based ink in non-toxic solvent / M. Singh, T. R. Rana, J. H. Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Tom 675. — C. 370–376.

101. Thiruvankadam S. The influence of deposition temperature in the photovoltaic properties of spray deposited CZTS thin films / S. Thiruvankadam, D.

Jovina, A. Leo Rajesh // *Solar Energy*. — 2014. — Tom 106. — C. 166–170.

102. Orletskii I. G. Optical properties and mechanisms of current flow in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films prepared by spray pyrolysis / I. G. Orletskii, P. D. Mar'yanchuk, M. N. Solovan, V. V. Brus, E. V. Mastruk, D. P. Kozyarskii, S. L. Abashin // *Physics of the Solid State*. — 2016. — Tom 58, №5. — C. 1058–1064.

103. Das S. Deposition and characterization of low-cost spray pyrolyzed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin-films for large-area high-efficiency heterojunction solar cells / S. Das, C. Frye, P. G. Muzykov, K. C. Mandal // *ECS Transactions*. — 2012. — Tom 45, №7. — C. 153–161.

104. Deepa K. G. Development of an automated ultrasonic spray pyrolysis system and the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / K. G. Deepa, N. Jampana // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2016. — Tom 117. — C. 141–146.

105. Vigil-Galán O. Electrical properties of sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and its relation with secondary phase formation and solar cell performance / O. Vigil-Galán, M. Courel, M. Espindola-Rodriguez, D. Jiménez-Olarte, M. Aguilar-Frutis, E. Saucedo // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2015. — Tom 132. — C. 557–562.

106. Simonds B. J. Laser processing for thin film chalcogenide photovoltaics: a review and prospectus / B. J. Simonds, H. J. Meadows, S. Misra, C. Ferekides, P. J. Dale, M. A. Scarpulla // *Journal of Photonics for Energy*. — 2015. — Tom 5, №1. — C. 050999.

107. Voznyi A. Laser-induced  $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$  phase transition and surface modification in  $\text{SnS}_2$  thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, L. Grase, J. Vecstaudža, A. Opanasyuk, A. Medvid' // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016.

108. Ahmmed M. S. Diode laser annealing of CZTS thin film solar cells / M. S. Ahmmed, E. R. Hawkes, M. A. Green // *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. — 2015. — C. 1–5.

109. Song N. Diode laser annealing on sputtered epitaxial  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / N. Song, J. Huang, M. A. Green, X. Hao // *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. — 2017. — Tom 11, №5. — C. 1700033.

110. Huang J. Boosting the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells performance by diode laser annealing / J. Huang, C. Yan, K. Sun, F. Liu, H. Sun, A. Pu X. Liu, M. Green, X. Hao // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2018. — Tom 175, № 17. — C. 71–76.

111. Valakh M. Y. Optically induced structural transformation in disordered kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / M. Valakh, V. Dzhagan, I. Babichuk, X. Fontane, A. Perez-Rodriguez, S. Schorr // *JETP Letters*. — 2013. — Tom 98, №5. — C. 255–258.

112. Samji S. K. Light induced phase change in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1.3}\text{SnS}_4$  thin films / S. K. Samji, B. Tiwari, M. K. Surendra, M. S. Ramachandra Rao // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Tom 104, №15. — C. 3–8.

113. Zhang H. L. Photovoltaics: reviewing the european feed-in-tariffs and changing PV efficiencies and costs / H. L. Zhang, T. Van Gerven, J. Baeyens, J. Degève // *Scientific World Journal*. — 2014. — Tom 2014.

114. Kim I. Bandgap-graded  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  thin-film solar cells derived from metal chalcogenide complex ligand capped nanocrystals / I. Kim, K. Kim, Y. Oh, K. Woo, G. Cao, S. Jeong, J. Moon // *Chemistry of Materials*. — 2014. — Tom 26. — C. 3957–3965.

115. Jackson P. Properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells with new record efficiencies up to 21.7% / P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. Magorian Friedlmeier, M. Powalla // *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. — 2015. — Tom 9, №1. — C. 28–31.

116. Collord A. D. Combinatorial exploration of the effects of intrinsic and extrinsic defects in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  / A. D. Collord, H. Xin, H. W. Hillhouse // *IEEE Journal of Photovoltaics*. — 2015. — Tom 5, №1. — C. 288–298.

117. Frisk C. Combining strong interface recombination with bandgap narrowing and short diffusion length in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  device modeling / C. Frisk, T. Ericson, S. Y. Li, P. Szaniawski, J. Olsson, C. Platzer-Björkman // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2016. — Tom 144. — C. 364–370.

118. Romero M. J. Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films used in

photovoltaic applications / M. J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, M. Al-Jassim // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2011. — Tom 84, №16. — C. 1–5.

119. Chen S. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Tom 96, №2. — C. 4–7.

120. Rondiya S. CZTS/CdS: interface properties and band alignment study towards photovoltaic applications / S. Rondiya, A. Rokade, P. Sharma, M. Chaudhary, Y. Jadhav, S. Haram, H. Pathan, S. Jadkar // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2018. — Tom 29, №5. — C. 4201–4210.

121. Paire M. Chalcogenide thin-film solar cells / M. Paire, S. Delbos, J. Vidal // *Solar Cell Materials*. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2014. — P. 145–215.

122. Barkhouse D. A. R. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cell / D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, D. B. Mitzi // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. — 2012. — Tom 20, №1. — C. 6–11.

123. Shin B. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber / B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, S. Guha // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. — 2013. — Tom 21, №1. — C. 72–76.

124. Gunawan O. Loss mechanisms in hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cells / O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Tom 97, №23. — C. 2008–2011.

125. Shin B. High efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  thin film solar cells by thermal co-evaporation / B. Shin, K. Wang, O. Gunawan, K. B. Reuter, S. J. Chey, T. J. Watson, N. A. Bojarczuk, T. Todorov, D. B. Mitzi. — IEEE, 2011. — 002510–002514 p. — ISBN 978-1-4244-9965-6.

126. Grenet L.  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors / L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S.

Noël, N. Karst, A. Brioude, S. Perraud, H. Mariette // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2012. — Tom 101. — C. 11–14.

127. Just J. Determination of secondary phases in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by x-ray absorption near edge structure analysis / J. Just, D. Ltzenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, T. Unold // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Tom 99, №26. — C. 10–13.

128. Lim K. S. Incorporation of Ge in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film in a Zn-poor composition range / K. S. Lim, S. M. Yu, S. Seo, H. Shin, T. S. Oh, J. B. Yoo // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2019. — Tom 89, №18. — C. 194–200.

129. Vora N. Phase identification and control of thin films deposited by co-evaporation of elemental Cu, Zn, Sn, and Se / N. Vora, J. Blackburn, I. Repins, C. Beall, B. To, J. Pankow, G. Teeter, M. Young, R. Noufi // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2012. — Tom 30, №5. — C. 051201.

130. Sanchez T. G. Ge doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : an investigation on absorber recrystallization and opto-electronic properties of solar cell / T. G. Sanchez, E. Regalado-Pérez, X. Mathew, M.F. Sanchez, Y. Sanchez, E. Saucedo, N.R. Mathews // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2019. — Tom 198, №4. — C. 44–52.

131. Raulot J. M. Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application / J. M. Raulot, C. Domain, J. F. Guillemoles // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2005. — Tom 66, №11. — C. 2019–2023.

132. Opanasyuk A. S. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, M. M. Ivashchenko, I. Yu. Protsenko, H. Cheong // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2012. — Tom 4, №1. — C. 1–3.

133. Nagoya A. First-principles study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and the related band offsets for photovoltaic applications / A. Nagoya, R. Asahi, G. Kresse // *Journal of Physics Condensed Matter*. — 2011. — Tom 23, №40.

134. Sakai N. Development of Cd-free buffer layer for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-film solar cells / N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto. — IEEE, 2011. — 003654–003657 p. — ISBN 978-1-4244-9965-6.

135. Barkhouse D. A. R. Cd-free buffer layer materials on  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ : band alignments with ZnO, ZnS, and  $\text{In}_2\text{S}_3$  / D. A. R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto, D. B. Mitzi // Applied Physics Letters. — 2012. — Tom 100, №19. — C. 4–9.

136. Santoni A. Valence band offset at the CdS/  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy / A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, A. Mittiga // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2013. — Tom 46, №17.

137. Chen G. Bandgap engineering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}(\text{e})_4$  by adjusting Sn-Ge ratios for almost full solar spectrum absorption / G. Chen, W. Wang, S. Chen, Z. Whang, Z. Huang, B. Zhang, X. Kong // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Tom 718. — C. 236–245.

138. Haight R. Band alignment at the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS}$  interface / R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, D. B. Mitzi // Applied Physics Letters. — 2011. — Tom 98, №25.

139. Gorji N. E. Quantitative analysis of the optical losses in CZTS thin-film semiconductors / N. E. Gorji // IEEE Transactions on Nanotechnology. — 2014. — Tom 13, №4. — C. 743–748.

140. Htay M. T. A cadmium-free  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$  heterojunction solar cell prepared by practicable processes / M. T. Htay, Y. Hashimoto, N. Momose, K. Sasaki, H. Ishiguchi, S. Igarashi, K. Sakurai, K. Ito // Japanese Journal of Applied Physics. — 2011. — Tom 50, №3. — C. 1–4.

141. Ge J. A 5.5% efficient co-electrodeposited ZnO/CdS/  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$  thin film solar cell / J. Ge, J. Jiang, P. Yang, C. Peng, Z. Huang, S. Zuo, L. Yang, J. Chu // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2014. — Tom 125. — C. 20–26.

142. Li J. B. Investigating the role of grain boundaries in CZTS and CZTSSe thin film solar cells with scanning probe microscopy / J. B. Li, V. Chawla, B. M.

Clemens // *Advanced Materials*. — 2012. — Tom 24, №6. — C. 720–723.

143. Bag S. Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency / S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, T. K. Todorov, D. B. Mitzi // *Energy and Environmental Science*. — 2012. — Tom 5, №5. — C. 7060–7065.

144. Muska K. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monograin powders with different compositions / K. Muska, M. Kauk, M. Altosaar, M. Pilvet, M. Grossberg, O. Volobujeva // *Energy Procedia*. — 2011. — Tom 10. — C. 203–207.

145. Liu F. Beyond 8% ultrathin kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells by interface reaction route controlling and self-organized nanopattern at the back contact / F. Liu, J. Huang, K. Sun, C. Yan, Y. Shen, J. Park, A. Pu, F. Zhou, X. Liu, J. A Stride, M. A Green, X. Hao // *NPG Asia Materials*. — 2017. — Tom 9, №7.

146. Cui H. Improvement of Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  interface for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin film solar cell application / H. Cui, X. Liu, X. Hao, F. Liu, N. Song, W. Li, C. Yan, G. Conibeer, M. Green // *MRS Proceedings*. — 2014. — Tom 1638, №9. — C. 322–330.

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

148. Altamura G. Alternative back contacts in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  thin film solar cells / G. Altamura, L. Grenet, C. Roger, F. Roux, V. Reita, R. Fillon, H. Fournier, S. Perraud, H. Mariette // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. — 2014. — Tom 6, №1.

149. Ramanathan K. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/ $\text{CuInGaSe}_2$  thin-film solar cells / K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. — 2003. — Tom 11, №4. — C. 225–230.

150. Mitzi D. B. Solar energy materials & solar cells the path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2011. —



Tom 95, №6. — C. 1421–1436.

151. Ritscher A. Off-stoichiometric CZTS: neutron scattering investigations on mechanochemically synthesized powders / A. Ritscher, A. Franz, S. Schorr, M. Lerch // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Tom 689. — C. 271–277.

152. Giraldo S. Large efficiency improvement in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells by introducing a superficial ge nanolayer / S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff, S. López-Marino, Y. Sánchez, H. Xie, M. Colina, M. Placidi, P. Pistor, V. Izquierdo-Roca, K. Leifer, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo // *Advanced Energy Materials*. — 2015. — Tom 5, №21. — C. 1–6.

153. Thersleff T. Chemically and morphologically distinct grain boundaries in Ge-doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells revealed with stem-eels / T. Thersleff, S. Giraldo, M. Neuschitzer, P. Pistor, E. Saucedo, K. Leifer // *Materials and Design*. — 2017. — Tom 122. — C. 102–109.

154. Giraldo S.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with Ge superficial nanolayer / S. Giraldo, T. Thersleff, G. Larramona, M. Neuschitzer, P. Pistor, K. Leifer, A. Pérez-Rodríguez, C. Moisan, G. Dennler, E. Saucedo // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* — 2016. — Tom 24, №10. — C. 1359–1367.

155. Khadka D. B. Effects of Ge alloying on device characteristics of kesterite-based CZTSSe thin film solar cells / D. B. Khadka, S. Y. Kim, J. H. Kim // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Tom 120, №8. — C. 4251–4258.

156. Sun Y. Non-vacuum prepared 9.1% efficient  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells using a novel selenization process / Y. Sun, L. Du, Z. Liu, W. Dinga, C. Gao, W. Yu // *Materials Letters*. — 2017. — Tom 195. — C. 76–78.

157. Sayed M. H. Improvement of the structural and electronic properties of CZTSSe solar cells from spray pyrolysis by a cuge seed layer / M. H. Sayed, J. Schoneberg, J. Parisi, L. Gütay // *RSC Adv*. — 2017. — Tom 7, №33. — C. 20406–20411.

158. Giraldo S. Large performance improvement in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  based solar cells by surface engineering with a nanometric Ge layer / S. Giraldo, M. Neuschitzer,

Y. Sanchez, H. Xie, M. Colina, M. Placidi, P. Pistor, A. Pérez-Rodríguez; // IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). — 2015. — Tom 42. — C. 8–12.

159. Neuschitzer M. Enhancing grain growth and boosting  $U_{oc}$  in CZTSe absorber layers - is Ge doping the answer? / M. Neuschitzer, S. Giraldo, J. Marquez, M. Dimitrievska, M. Placidi, I. Forbes, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo // Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference. — 2016. — Tom 2016- Novem. — C. 183–187.

160. Kim S. Improvement of voltage deficit of Ge-incorporated kesterite solar cell with 12.3% conversion efficiency / S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki // Applied Physics Express. — 2016. — Tom 9, №10. — C. 1–5.

161. Burgelman M. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells / M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve // Thin Solid Films. — 2000. — Tom 361. — C. 527–532.

162. Lin P. Numerical simulation of  $Cu_2ZnSnS_4$  based solar cells with  $In_2S_3$  buffer layers by SCAPS-1D / P. Lin, L. Lin, S. Cheng, P. Lu, Q. Zheng // Journal of Applied Science and Engineering. — 2014. — Tom 17, №4. — C. 383–390.

163. Mebarkia C. The role of buffer layers and double windows layers in a solar cell CZTS performances / C. Mebarkia, D. Dib, H. Zerfaoui, R. Belghit // AIP Conference Proceedings. — 2016. — Tom 1758.

164. Chadel M. Optimization by simulation of the nature of the buffer, the gap profile of the absorber and the thickness of the various layers in CZTSSe solar cells / M. Chadel, A. Chadel, M. M. Bouzaki, M. Aillerie, B. Benyoucef, J.-P. Charles // Materials Research Express. — 2017. — Tom 4, №11. — C. 115503.

165. Meher S. R. Analysis of  $Cu_2ZnSnS_4/CdS$  based photovoltaic cell: a numerical simulation approach / S. R. Meher, L. Balakrishnan, Z. C. Alex // Superlattices and Microstructures. — 2016. — Tom 100. — C. 703–722.

166. Khattak Y. H. Enhancement of the conversion efficiency of thin film kesterite solar cell / Y. H. Khattak, F. Baig, S. Ullah, B. Marí, S. Beg, H. Ullah // Journal of Renewable and Sustainable Energy. — 2018. — Tom 10, №3.

167. Adewoyin A. D. Development of CZTGS/CZTS tandem thin film solar

cell using SCAPS-1D / A. D. Adewoyin, M. A. Olopade, O. O. Oyebola, M. A. Chendo // *Optik*. — 2019. — Tom 176. — C. 132–142.

168. Nelson A. J. Scanning photoelectron microscopy study of the laser-induced transformations of polycrystalline CdTe films / A. J. Nelson, M. Danailov, L. Gregoratti, M. Marsi, M. Kiskinova // *Journal of Applied Physics*. — 2000. — Tom 87, №7. — C. 3520–3525.

169. Vanalakar S. A. A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications / S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, S. W. Shin, M. P. Suryawanshi, K. V. Gurav, K. S. Jeon, P. S. Patil, C. W. Jeong, J. Y. Kim, J. H. Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Tom 619. — C. 109–121.

170. Voort G. Vander Examination of some grain size measurement problems / G. Vander Voort // *Metallography: Past, Present, and Future (75th Anniversary Volume)*. — 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959 : ASTM International. — P. 266–266–29.

171. Dobrozhan O. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis / O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot // *Surface and Interface Analysis*. — 2015. — Tom 47, №5. — C. 601–606.

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

173. Chandel T. Growth and properties of sprayed CZTS thin films / T. Chandel, V. Thakur, S. Halaszova, M. Prochazka, D. Haško, D. Velic, R. Poolla // *Journal of Electronic Materials*. — 2018. — Tom 47, №9. — C. 5477–5487.

174. Harris G. B. X. quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars / G. B. Harris // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1952. — Tom 43, №336. — C. 113–123.

175. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica status solidi (b)*. — 1966. — Tom 15, №2. — C. 627–637.

176. Pauw L. J. van der A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape / L. J. van der Pauw // *Semiconductor Devices: Pioneering Papers.* — WORLD SCIENTIFIC, 1991. — P. 174–182.

177. Matsumura T. A theoretical study on van der Pauw measurement values of inhomogeneous compound semiconductor thin films / T. Matsumura, Y. Sato // *Journal of Modern Physics.* — 2010. — Том 01, №05. — С. 340–347.

178. Косяченко Л. А. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей / Л. А. Косяченко, Е. В. Грушко, Т. И. Микитюк // “Физика И Техника Полупроводников.” — 2012. — Том 46, №4. — С. 482.

179. Mohamed H. A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses / H. A. Mohamed // *Journal of Applied Physics.* — 2013. — Том 113, №9. — С. 093105.

180. Niemegeers A. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells / A. Niemegeers, M. Burgelman. — IEEE, 1996. — 901–904 p. — ISBN 0-7803-3166-4.

181. Decock K. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells / K. Decock, P. Zabierowski, M. Burgelman // *Journal of Applied Physics.* — 2012. — Том 111, №4. — С. 043703.

182. Medvids A. Two-stage mechanism of Zn nanoparticles formation in ZnO crystal by Nd:YAG laser radiation / A. Medvids, L. Grase, P. Onufrijevs, H. Mimura, V. Yukhymchuk, G. Mezinskis // 2017. — Том 14, №7.

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

184. Gurav K. V. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)-based room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor / K. V. Gurav, S. W. Shin, U. M. Patil, P. R. Deshmukh, M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, P. S. Patil, J. Y. Lee, C. D. Lokhande, J. H. Kim // *Sensors and Actuators, B: Chemical.* — 2014. — Том 190. — С. 408–413.

185. Dai P. Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells / P. Dai, G. Zhang, Y. Chen, H. Jiang, Z.

Feng, Z. Lin, J. Zhan // *Chemical Communications*. — 2012. — Tom 48, №24. — C. 3006–3008.

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

187. Goldstein J. I. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin. — Boston, MA : Springer US, 2003. — ISBN 978-1-4613-4969-3.

188. Caballero R. Towards the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  thin films by a single-stage process: effect of substrate temperature and composition / R. Caballero, J. M. Cano-Torres, E. Garcia-Llamas, X. Fontané, A. Pérez-Rodríguez, D. Greiner, C. A. Kaufmann, J. M. Merino, I. Victorov, G. Baraldi, M. Valakh, I. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, M. León // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2015. — Tom 139. — C. 1–9.

189. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si / J. Tauc // *Materials Research Bulletin*. — 1968. — Tom 3, №1. — C. 37–46.

190. Camara S. M. Easy hydrothermal preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nanoparticles for solar cell application / S. M. Camara, L. Wang, X. Zhang // Tom 495401.

191. Arul N. S. Strong quantum confinement effects in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanospheres for organic optoelectronic cells / N. S. Arul, D. Y. Yun, D. U. Lee, T. W. Kim // *Nanoscale*. — 2013. — Tom 5, №23. — C. 11940.

192. He J. Single-step preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  thin films deposited by pulsed laser deposition method / J. He, L. Sun, N. Ding, H. Kong, S. Zuo, S. Chen, Y. Chen, P. Yang, J. Chua // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Tom 529. — C. 34–37.

193. Chen R. Efficiency enhancement of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells via surface treatment engineering / R. Chen, J. Fan, H. Li, C. Liu, Y. Mai // *Royal Society Open Science*. — 2018. — Tom 5, №1. — C. 171163.

194. Wang J.-J. A facile phosphine-free colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanorods with a controllable aspect ratio / J.-J. Wang, P. Liu, K. M. Ryan // *Chem. Commun.* — 2015. — Tom 51, №72. — C. 13810–13813.

195. Tchognia J. H. N. Effect of sulfurization time on properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films obtained by sol–gel deposited precursors / J. H. N. Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti, A. Ridah, J.-M. Ndjaka, P. Thevenin // *Optical and Quantum Electronics.* — 2016. — Tom 48, №2. — C. 1–7.

196. Li J. Influence of sulfurization pressure on structural and electrical property of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film and solar cell / J. Li, H. Shen, Y. Li, H. Yao, W. Wang, W. Wu, Z. Ren // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* — 2016. — Tom 27, №8. — C. 8688–8692.

197. Caballero R. Non-stoichiometry effect and disorder in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films obtained by flash evaporation: raman scattering investigation / R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, M. León, I. Babichuk, V. Dzhagan, V. Strelchuk, M. Valakh // *Acta Materialia.* — 2014. — Tom 65. — C. 412–417.

198. Scragg J. J. S. A low-temperature order-disorder transition in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films / J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, C. Platzer-Björkman // *Applied Physics Letters.* — 2014. — Tom 104, №4. — C. 041911.

199. Fontané X. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: raman scattering analysis of Cu<sub>2</sub>(Fe,Zn)SnS<sub>4</sub> / X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V. O. Yukhymchuk, M. Ya. Valakh, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2012. — Tom 539. — C. 190–194.

200. Kattan N. Crystal structure and defects visualization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles employing transmission electron microscopy and electron diffraction / N. Kattan, B. Hou, D. J. Fermín, D. Cherns // *Applied Materials Today.* — 2015. — Tom 1, №1. — C. 52–59.

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

202. Waseda Y. X-ray diffraction crystallography / Y. Waseda, E. Matsubara,

K. Shinoda. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. — ISBN 978-3-642-16634-1.

203. Li J. Growth mechanism of Ge-doped CZTSSe thin film by sputtering method and solar cells / J. Li, H. Shen, J. Chen, Y. Lia, J. Yang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2016. — Tom 18, №41. — C. 28829–28834.

204. Mariappan R. Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A. Chandra Bose, A. Chithambararaj, R. Suresh, M. Ragavendar // *Superlattices and Microstructures.* — 2014. — Tom 65. — C. 184–194.

205. Cano-Torres J. M. Raman characterization and modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals grown using chemical vapor transport / J. M. Cano-Torres, R. Caballero, I. Victorov, M. León, E. Garcia-Llamas, V. O. Yukhymchuk, A. M. Yaremko, Ye. O. Havryliuk, I. Bodnar, J. M. Merino // *Optical Materials.* — 2017. — Tom 66. — C. 671–677.

206. Guc M. Optical phonons in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  semiconductor: polarized raman spectroscopy and first-principle calculations / M. Guc, A. P. Litvinchuk, S. Levchenko, M. Ya. Valakh, I. V. Bodnar, V. M. Dzhagan, V. Izquierdo-Roca, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez // *RSC Adv.* — 2016. — Tom 6, №16. — C. 13278–13285.

207. Jackson A. J. Ab initio thermodynamic model of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / A. J. Jackson, A. Walsh // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — Tom 2, №21. — C. 7829–7836.

208. Tanaka T. Influence of composition ratio on properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films fabricated by co-evaporation / T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi // *Thin Solid Films.* — 2010. — Tom 518, №21. — C. S29–S33.

209. Wang C.-L. Low-cost,  $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ -free superstrate-type solar cells fabricated with tunable band gap  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  nanocrystal-based inks and the effect of sulfurization / C.-L. Wang, C.-C. Wang, B. Reeja-Jayan, A. Manthiram // *RSC Advances.* — 2013. — Tom 3, №43. — C. 19946.

210. Yin L. Limitation factors for the performance of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin

film solar cells studied by defect characterization / L. Yin, G. Cheng, Y. Feng, Z. Li, C. Yang, X. Xiao // *RSC Advances*. — 2015. — Tom 5, №50. — C. 40369–40374.

211. Tanaka K. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by sol–gel sulfurization and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell efficiency / K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2011. — Tom 95, №3. — C. 838–842.

212. Mitzi D. B. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2011. — Tom 95, №6. — C. 1421–1436.

213. Cheshmekhavar A. H. An all solution-based process for the fabrication of superstrate-type configuration  $\text{CuInS}_2$  thin film solar cells / A. H. Cheshmekhavar, A. R. Mahjoub, H. Fakhri, M. Dehghani // *RSC Advances*. — 2015. — Tom 5, №118. — C. 97381–97390.

214. Guo Q. Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals / Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, R. Agrawal // *Journal of the American Chemical Society*. — 2010. — Tom 132, №49. — C. 17384–17386.

215. Berruet M. Highly-efficient superstrate  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell fabricated low-cost methods / M. Berruet, Y. Di Iorio, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, M. Vázquez // *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. — 2017. — Tom 11, №8. — C. 1700144.

216. Cazzaniga A. Ultra-thin  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell by pulsed laser deposition / A. Cazzaniga, A. Crovetto, C. Yan, K. Sun, X. Hao, J. Ramis Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2017. — Tom 166. — C. 91–99.

217. Lisco F. The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering / F. Lisco, P. M. Kaminski, A. Abbas, K. Bass, J.W. Bowers, G. Claudio, M. Losurdo, J. M. Walls // *Thin Solid Films*. — 2015. — Tom 582. — C. 323–327.

218. Ferdaous M. T. Elucidating the role of interfacial  $\text{MoS}_2$  layer in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$



thin film solar cells by numerical analysis / M. T. Ferdaous, S. A. Shahahmadi, P. Chelvanathan, Md. Akhtaruzzaman, F. H. Alharbi, K. Sopian, S. K. Tiong, N. Amina // *Solar Energy*. — 2019. — Tom 178. — C. 162–172.

219. Morkoç H. Zinc oxide / H. Morkoç, Ü. Özgür. — Wiley, 2009. — ISBN 9783527408139.

220. Advanced ceramic and metallic coating and thin film materials for energy and environmental applications / ed. J. Zhang, ed. Y.-G. Jung. — Cham : Springer International Publishing, 2018. — ISBN 978-3-319-59905-2.

221. Chen S. Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors  $\text{CuGaX}_2$  versus  $\text{AgGaX}_2$  ( $x=\text{S}$  and  $\text{Se}$ ) and their alloys / S. Chen, X. G. Gong, S.-H. Wei // *Physical Review B*. — 2007. — Tom 75, №20. — C. 205209.

222. Scheer R. Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination / R. Scheer // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Tom 105, №10. — C. 104505.

223. Yin L. Limitation factors for the performance of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells studied by defect characterization / L. Yin, G. Cheng, Y. Feng, Z. Li, C. Yang, X. Xiao // *RSC Adv*. — 2015. — Tom 5, №50. — C. 40369–40374.

224. Amroun M. N. Effect of substrate temperature on the properties of  $\text{SnS}_2$  thin films / M. N. Amroun // *Optik*. — 2019. — Tom 184, №8. — C. 16–27.

225. Palsgaard M. L. N. Semiconductor band alignment from first principles: a new nonequilibrium green's function method applied to the CZTSe/CdS interface for photovoltaics / M. L. N. Palsgaard, A. Crovetto, T. Gunst, T. Markussen, O. Hansen, K. Stokbro, M. Brandbyge. — IEEE, 2016. — 377–380 p. — ISBN 978-1-5090-0818-6.

226. Amotchkina T. Characterization of e-beam evaporated Ge,  $\text{YbF}_3$ , ZnS, and  $\text{LaF}_3$  thin films for laser-oriented coatings / T. Amotchkina, M. Trubetskov, D. Hahner, V. Pervak // *Applied Optics*. — 2020. — Tom 59, №5. — C. A40.

227. Robertson J. Band offsets, schottky barrier heights, and their effects on electronic devices / J. Robertson // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2013. — Tom 31, №5. — C. 050821.

228. Mohammadnejad S. Enhancement of the performance of kesterite thin-film solar cells using dual absorber and ZnMgO buffer layers / S. Mohammadnejad, Z. Mollaaghaei Bahnamiri, S. Enayati Maklavani // *Superlattices and Microstructures*. — 2020. — Tom 144. — C. 106587.

229. Gloeckler M. Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells / M. Gloeckler, J. R. Sites // *Thin Solid Films*. — 2005. — Tom 480–481. — C. 241–245.

230. Hosen M. B. Modeling and performance analysis dataset of a CIGS solar cell with ZnS buffer layer / M. B. Hosen, A. N. Bahar, M. K. Ali, M. Asaduzzaman // *Data in Brief*. — 2017. — Tom 14. — C. 246–250.

231. Crovetto A. What is the band alignment of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$  solar cells? / A. Crovetto, O. Hansen // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2017. — Tom 169, №2. — C. 177–194.

232. Gupta G. K. Theoretical studies of single and tandem  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$  junction solar cells for enhanced efficiency / G. K. Gupta, A. Dixit // *Optical Materials*. — 2018. — Tom 82, №3. — C. 11–20.

233. Ferdaous M. T. Elucidating the role of interfacial  $\text{MoS}_2$  layer in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells by numerical analysis / M. T. Ferdaous, S. A. Shahahmadi, P. Chelvanathan Md.Akhtaruzzaman, F. H. Alharbi, K.Sopian, S. K. Tiong, N. Amina // *Solar Energy*. — 2019. — Tom 178, №18. — C. 162–172.

234. Dalapati G. K. Impact of molybdenum out diffusion and interface quality on the performance of sputter grown CZTS based solar cells / G. K. Dalapati, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, A. Kushwaha, H. L. Seng, V. Chellappan, V. Suresh, Z. Su, S. K. Batabyal, C. C. Tan, A. Guchhait, L. H. Wong, T. K. S. Wong, S. Tripathy // *Scientific Reports*. — 2017. — Tom 7, №1. — C. 1–12.

## ДОДАТОК А

## Список публікацій здобувача

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 [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2019. — V. 488. — P. 827–835. Q1.
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.
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.
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.
5. **Shamardin A.** Impact of substrate temperature on vibrational and chemical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}$  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.
6. Пат. №141172 Україна, МПК В05D 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 лазера 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, Україна, - 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, Slovak Republic, – 24-27 June 2019) – High Tatras, 2019 – P. 95-98.