

УДК 538.975 (043.5)

УКПП

№ держреєстрації № 0117U003929

Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

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

**ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSE}_4$, отриманих безвакуумними методами, для сонячних
перетворювачів третього покоління
**СТВОРЕННЯ ПРОТОТИПІВ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ
ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S,SE})_4$ З РІЗНИМИ ВІКОННИМИ ШАРАМИ**
(остаточний)

Керівник НДР

канд. фіз.–мат. наук

М.М. Іващенко

2020

Рукопис закінчено 4 жовтня 2020 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 24
вересня 2020 р. № 2

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: канд. фіз.- мат. наук,	(04.10.2020)	М. М. Іващенко (вступ, висновки, розділи 1, 3)
канд. фіз.- мат. наук, провідн. наук. співроб.	(04.10.2020)	Д. І. Курбатов (висновки, розділи 1, 2, 3)
канд. фіз.- мат. наук, наук. співроб.	(04.10.2020)	О. В. Д'яченко (розділи 1, 3, оформлення)
наук. співроб.	(04.10.2020)	А. В. Шамардін (розділи 2, 3)
канд. фіз. - мат. наук, наук. співроб.	(04.10.2020)	Я. В. Знаменщиков (розділи 1, 2)
канд. фіз. - мат. наук, мол. наук. співроб.	(04.10.2020)	А. А. Возний (розділи 1, 2)
канд. фіз. - мат. наук, наук. співроб.	(04.10.2020)	О. А. Доброжан (розділи 2, 3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 99 с., 47 рис., 112 джерел.

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

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

Мета роботи - створення модельних зразків сонячних перетворювачів на основі плівок сполук групи $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, зокрема $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ з різними буферними та віконними шарами недорогим безвакуумним методом спреї-піролізу.

Предмет дослідження - структурні властивості (розмір зерен полікристалічних плівок, рівень мікрODEФОРМАЦІЙ та концентрація дислокацій), фазовий склад (відхилення від стехіометрії та наявність вторинних фаз), оптичні характеристики (спектри пропускання і поглинання, оптична щиринна забороненої зони) та фоточутливість плівок кестеритів, а також світлові та темнові вольт-амперні характеристики модельних зразків СЕ, отриманих в різних умовах безвакуумними методами.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ.....	8
1.1 Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів на основі CZTS у сонячних елементах	8
1.2 Метод спрею-піролізу.....	10
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	11
2.1 Модернізація технології отримання та легування плівок кестеритів.....	11
2.2 Синтез та нанесення плівок CZTS та CZTGeS методом спрею-піролізу....	15
2.3 Лазерна обробка ТП CZTS	17
2.4 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу	19
2.5 Методика дослідження фазового складу ТП CZTS та CZTGeS.....	17
2.6 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей.....	19
2.7 Методика проведення числового моделювання СЕ.....	20
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	26
3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS та CZTGeS	26
3.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS та CZTGeS	40
3.3 Оптичні властивості плівок CZTS та CZTGeS.....	61
3.4 Фотолюмінесценція ТП CZTS та CZTS+Ge.....	66
3.5 Електричні властивості плівок CZTS та CZTGeS	71
3.6 Результати числового моделювання робочих характеристик СЕ.....	80
ВИСНОВКИ.....	82
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	87

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

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

CdTe – телурид кадмію

CIGS – селеніду індію галію міді

Se – селен

V_{oc} – напруга холостого ходу

FF – коефіцієнт заповнення

CE – сонячний елемент

ФМ – фотовольтаїчний модуль

ТП – тонкі плівки

ФМТП – фотовольтаїчні модулі на основі тонкої плівки

ККД – коефіцієнт корисної дії

ДМСО – диметилсульфоксид

ОКР – області когерентного розсіювання

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

РЕМ – растровий електронний мікроскоп

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

ЕДС – енергодисперсійний спектрометр

ВАХ – вольт-амперні характеристики

ВСТУП

Сонячні елементи на основі тонких плівок селеніду міді індію галію (CIGS) і телуриду кадмію (CdTe) свого часу стали більш дешевою альтернативою сонячним елементам на основі кремнію. Сучасні технології, що використовують в якості поглиначів CIGS та CdTe, досягли ефективності перетворення сонячної енергії в лабораторних умовах 23,3% та 22,1% [1], відповідно, і вже перейшли в комерційне використання. Однак, незважаючи на значні успіхи, залучення токсичних металів Cd і рідкісних металів індію (In), галію (Ga) та телуру (Te) в композицію, є головною перешкодою для широкого використання цих технологій в майбутньому. У зв'язку з цим в якості альтернативи CIGS та CdTe в активному фокусі дослідницької діяльності знаходиться четвертинний халькогенід сульфід міді $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) з фазою кестерит. На відміну від CIGS та CdTe, компоненти CZTS нетоксичні та широко розповсюджені на Землі, що є важливим критерієм для економічного, масштабного розгортання фотоелектричних систем. Крім того CZTS має оптимальні оптичні та електронні властивості для його використання в якості абсорбера в ФМТТП [2, 3]. Поточний рекорд ефективності для сонячних елементів на основі CZTS не змінювався останні 5 років і складає 12,6% [4]. Відносно низька ефективність викликана наявністю вторинних фаз, міждифузією елементарних атомів і поганою стехіометрією. Це призводить до швидкої рекомбінації основних носіїв заряду [5] і низької напруги холостого ходу (V_{oc}). З іншого боку, важливо розуміти роль параметрів росту тонкої плівки CZTS для отримання матеріалу з оптимальними властивостями. Це є передумовою для розробки процесу, придатного для масового виробництва економічно вигідних високоефективних пристроїв.

Актуальність теми. На даний час чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок кестеритів типу $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, зокрема $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Ge)S}_4$ на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості не існує. Це суттєво уповільнює розробку ефективних

фоточутливих приладів мікроелектроніки, виготовлених з використанням даних сполук, та пояснює порівняно низьку ефективність СЕ на їх основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки тонких шарів цих сполук надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду, та покращить електричні характеристики отриманих шарів. Провідні наукові групи світу продовжують активний пошук оптимальної конструкції сонячних перетворювачів та матеріалів, придатних для створення поглинаючих шарів СЕ та фотодетекторів. У відповідності із вищенаведеним, у даній роботі буде проведене комплексне дослідження нових плівкових матеріалів для геліоенергетики, зокрема кестеритних сполук, що містять германій.

1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів на основі CZTS у сонячних елементах

Сполука CZTS має значну перевагу перед CdTe та CIGS, оскільки вона не містить у своєму складі дорогі хімічні елементи. До того ж, всі складові компоненти не токсичні і широко розповсюджені у земній корі. Це, в поєднанні з відмінними оптичними властивостями (пряма ширина забороненої зони $E_g = 1.0\text{--}1.5$ eV, коефіцієнт абсорбції $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), дозволяє мати CZTS високий потенціал для використання в якості абсорбера в ФМТТП при товщині шару, близької до 1–2 мкм [6]. Зокрема, в лабораторних умовах поточна рекордна ефективність для СЕ на основі чистої сполуки CZTS складає 10 % [7]. Згідно з теоретичними розрахунками ККД СЕ на основі CZTS можуть досягати 28–32 % [8]. Поточна відносно низька ефективність, в першу чергу, пояснюється швидкою рекомбінацією основних носіїв заряду в режимі суб-нано-секунди [5]. Цьому сприяє мала область рівноважного стану CZTS у фазовій діаграмі та структурні дефекти, які формуються під час росту тонкої плівки [9, 10]. Для заліковування цих дефектів і покращення якості сильно неупорядкованих полікристалічних плівок традиційно використовують високотемпературний термічний відпал з процесом сульфуризації/селенізації [11–13]. Однак це передбачає додавання токсичних парів газу ($\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$), або порошку сірки/селену. До того ж завжди є обмеження по максимальній температурі відпалу в залежності від матеріалу підкладки. Тому, як альтернатива поліпшенню кристалічної якості вирощених ТП CZTS без перегріву підкладки, є скануюча лазерна обробка. На відміну від термічного відпалу, технологія лазерної обробки забезпечує швидкий відпал ТП з подальшою рекристалізацією та покращенням їх якості [14–17]. Крім того лазерний відпал дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу та збільшити температуру нагріву ТП CZTS, дозволяючи підкладці залишатись на набагато нижчій температурі.

Як було сказано раніше, однією з основних причин обмеження продуктивності пристроїв на основі CZTS є низька напруга холостого ходу. Одним із перспективних методів підвищення V_{oc} фотоперетворювачів на основі CZTS, є катіонне заміщення Sn атомами Cd [18], однак цей елемент є токсичним, що робить його використання недоцільним. У нещодавньому дослідженні [19] було запропоновано новий підхід до підвищення ефективності перетворення енергії СЕ на основі кестеритів, зокрема їх V_{oc} , а саме використання Ge, яким легують поглинаючий шар. Методика заміщення Sn на Ge у плівках CZTS передбачає часткову контрольовану заміну катіонів Sn на Ge у кристалічній ґратці матеріалу. Згідно з гіпотезою зв'язки Ge - S сильніші за зв'язки Sn - S, що може призвести до збільшення оптичної ширини забороненої зони. Заміна Sn на менші атоми Ge призводить до посилення відштовхування s-s та s-p рівнів між атомами Ge та S, що збільшує антизв'язуючий характер мінімуму діапазону провідності [20]. Ці припущення вже мають підтвердження у теоретичних [21] та експериментальних роботах [22, 23], однак вплив катіонів Ge, як і післяростової обробки плівок [24] (термічних та лазерних відпалів), на підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів на даний момент достеменно не вивчені, що потребує проведення низки додаткових досліджень.

В попередні роки було проведено багато досліджень впливу концентрацій міді [25–27], цинку [28, 29] та олова [30] на фізичні та електричні властивості спреї-осаджених плівок CZTS. Відомо, що концентрація сірки (S) у початковому прекурсорі має вплив на кінцеві характеристики кестериту, отриманого методом спреї-піролізу. Це пов'язано з низькою температурою кипіння S ($T = 718\text{ K}$), що дуже близько до діапазону типових температур підкладки для реакції піролізу ($T=573\text{--}673\text{ K}$). У роботах [31–33] автори вже досліджували вплив концентрацій S на спреї-осаджені плівки CZTS. Незважаючи на наявність цих відомостей, досі немає чіткого розуміння про вплив концентрацій S на процеси росту CZTS та подальшого впливу отриманих властивостей на ефективність ФМТТП з їх використанням.

1.2 Метод спреї-піролізу

Одним із надійних варіантів зменшення основного компоненту витрат при виробництві тонкоплівкових СЕ є використання простих та недорогих процесів осадження. Більшість запропонованих дешевих методів є хімічними і були розроблені багато років тому. Проте досягнуті ефективності при їх використанні залишаються досить низькими, головним чином, через брак знань та розуміння формування шару та інтерфейсу. Сьогодні для отримання плівок кестеритів приладового призначення використовують різні методики, які включають в себе як фізичні вакуумні [34, 35] та хімічні безвакуумні [36, 37] технології. Серед хімічних методів вирощування ТП метод спреї-піролізу привертає до себе значну увагу, оскільки за допомогою цієї технології можна легко масштабувати виробництво, вона проста у реалізації, має високу керованість параметрів та складається з дешевого технологічного обладнання [38–40]. В даний час максимальна ефективність СЕ на основі плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1% [41].

Як правило, при застосуванні цього методу, розчин прекурсору, що наноситься на підкладку, безперервно розпилюється за допомогою форсунки та повітря, що подається до неї під тиском. Це дозволяє наносити рівномірні за товщиною покриття на нагріту до відповідної температури підкладку. Теплова енергія гарячої підкладки забезпечує термічне розкладання прекурсору, що розпилюється, з подальшим формуванням на підкладці плівки. Стандартний пристрій для нанесення ТП включає систему доставки рідини, в якій вона міститься в резервуарі під тиском повітря. Стиснене повітря змушує рідину надходити через трубку до форсунки, що розпилює її на нагріту підкладку. Нагрівання підкладки відбувається за допомогою системи нагріву, яка також забезпечує контроль її температури. Слід зазначити, що при процесі осадження необхідно здійснювати контроль газової атмосфери з метою зменшення вмісту вторинних фаз в кестеритах, включаючи оксиди металів (Cu_xO_y , Zn_xO_y і т.д.).

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Модернізація технології отримання та легування плівок кестеритів

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

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

Поставлена задача була вирішена шляхом створення спеціальної герметичної камери (рис. 2.1) для нанесення плівок у безвакуумній атмосфері інертного газу азоту. До цієї камери приєднані газовий балон, блок керування та датчик газу з клапаном, що встановлений у вентиляційний отвір. В середині камери встановлена система нагріву підкладки, термопара, та система розпилення з форсункою, що з'єднана з балоном через газовий редуктор.

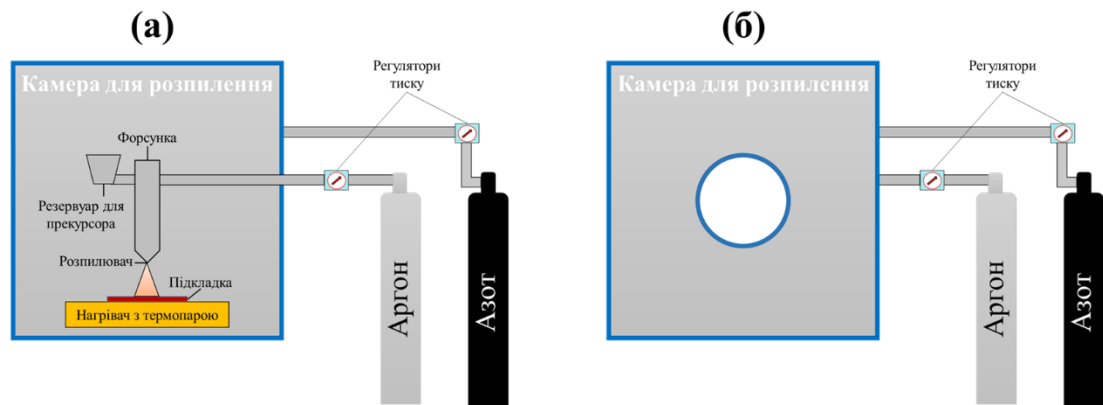


Рисунок 2.1 – Блок-схема модернізованої установка для нанесення плівок методом спреї-піролізу у відкритому (а) і закритому (б) вигляді

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

Загальною кількістю циклів регулюється товщина отримуваної плівки. Всі електричні з'єднання з мікроконтрольним блоком керування знаходяться у спеціальних втулках. Спостерігати процес осадження шару напівпровідника можна за допомогою спеціального вікна у передній частині металевої камери.

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

Були вибрані прекурсори для отримання плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$ з контрольованим складом.

Для створення розчинів ми будемо використовувати дегідрат міді хлорид, дихлорид цинку, дегідрат олова хлорид та тіомочевину виробництва Sigma Aldrich, Merck та Acros Organics. Ці прекурсори мають помірну ціну відносно ацетатів та високий ступінь чистоти ($99\%>$), що підтверджується лабораторними дослідженнями від виробника і наявністю відповідного сертифіката якості. Такий підхід дозволить зменшити ризики створення домішкових фаз ще на стадії синтезу розчину для розпилення. Далі ці прекурсори будуть змішуватись у ДМСО або у дистильованій воді з водневим показником $\text{pH}=3$. Для легування Ge у тонкі плівки CZTS ми будемо використовувати два методи:

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

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

ТП CZTS були осаджені за допомогою методу спреї-піролізу на скляних підкладках з температурою від 723-823 K ($\Delta = 25$ K, позначення зразків 1-5, відповідно). Початковий прекурсор був синтезований на основі ДМСО, і включав у себе $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%), ZnCl_2 (Acros Organics, 99%), SnCl_2 (Acros Organics, 99%) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Acros Organics, 99%) у молярному співвідношенні 2:1:1:8, відповідно. Розчин був перенасичений тіомочевиною для мінімізації дефіциту сірки та окислення в щойно розпиленій тонкій плівці. Усі реагенти та розчинник використовували в початковому вигляді без попередньої очистки. Відстань від розпилювача до сопла складала 20 см. Азот під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Час наплення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсору.

Був також синтезований прекурсор для сполуки CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn і Ge, а саме $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$. Початковий прекурсор включав наступні хімічні реактиви: $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%, 25 ммоль), ZnCl_2 (Acros Organics, 99%, 12,5 ммоль), SnCl_2 (Acros Organics, 99%, 0-12,5 ммоль), $\text{GeCl}_2+\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Strem Chemicals, 99%, 12,5-0 ммоль) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (80 ммоль).

ТП $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$ були отримані методом спреї-піролізу на скляних підкладках з фіксованою температурою 723 K при різних концентраціях елементів Sn і Ge, тобто $X = 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ і 0. Відстань від розпилювача до сопла складала 18 см. Азот під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Час наплення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсору.

Були створені модельні зразки SE на базі поглинаючого шару CZTS легованого атомами Ge. Тонкі плівки CZTS були сформовані шляхом розпилення розчину-попередника на підігрітій Mo-покритій (ВЧ-магнетронне розпилення) підкладки з натрієвого скла. Температура підкладки була фіксована

і складала 623 К. Розчин попередника готували диспергуванням CuCl_2 (Acros organics, 99%), ZnCl_2 (Merck, 99%), $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) і $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Sigma-Aldrich, 99%) у диметилсульфоксиді (DMSO). Молярні концентрації CuCl_2 , ZnCl_2 і $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ підтримували постійними при 0,025 М, 0,0125 М і 0,0125 М відповідно, тоді як концентрація $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ змінювалася від 0,05 М до 0,08 М з кроком 0,015М. Пізніше, в дискусійній частині, вони будуть позначені як "Зразки S50, S65, S80", відповідно. Тиск газу-носія аргону і відстань від сопла до підкладки зберігалися фіксованими на 2 бар і 15 см, відповідно. Загальна кількість циклів у пульсуючому режимі склала 500 од., перерва між циклами 2 с. Для запобігання процесу оксидації шару Мо між циклами розпилення підкладка обдувалась газом азоту. Поверх осаджених плівок методом електронної гармати був осаджений шар Ge з товщиною 10 нм, що сприяє кристалізації і поліпшує фотогальванічні параметри пристроїв [42–45]. Далі отримані зразки відпалювали при 773 К протягом 30 хв у вакуумі. Для отримання функціональних сонячних елементів зразки шляхом хімічного осадження з ванни комплектуються шаром CdS (50 нм) та за допомогою методу магнетронного розпилення шарами ZnO (150 нм) і ZnO:Al (50 нм). Клітини SE площею 0,09 см² ізолювані один від одного шляхом механічного скрайбування.

2.3 Лазерна обробка ТП CZTS

Лазерну обробку отриманих зразків проводили за допомогою Nd:YAG лазера виробництва Ekspla. Була використана скануюча система з постійною швидкістю пересування зразка $1,6 \times 10^{-4}$ м/с. Довжина імпульсу променя складала 4 нс. Як зазначалося, CZTS має пряму ширину забороненої зони $\sim 1,5$ еВ і, таким чином, максимально поглинає хвилі в інфрачервоному діапазоні випромінювання (800-900 нм). У випадку використання Nd:YAG лазера з другою гармонікою $\lambda = 532$ нм плівки CZTS поглинуть близько 60 % зеленого кольору [46]. Як показано в [47], застосування нано-секундних лазерів стоїть на межі процесів абляції та поверхневої модифікації тонкої плівки. Тому, щоб

уникнути прямої абляції в отриманих плівках [48] максимальна енергія імпульсу зберігалась нижче $W = 1,24$ мДж (мінімальне значення для цього лазера при $\lambda = 532$ нм). Відповідно, розрахункова максимальна інтенсивність піку лазерного променя була меншою, ніж $I = 17,5$ МВт/см². Розмір прогрітої області плівки визначається глибиною проникнення випромінювання в матеріал. Ця величина зворотна до коефіцієнта поглинання, тобто $1/\alpha$. В нашому випадку вона склала 10^7 нм. За рахунок теплопровідності у матеріалі, глибина прогрівання плівки l_t зростає і визначається як:

$$l_t = \sqrt{2Dt}, \quad (2.1)$$

де D – це теплова дифузія,

t - тривалість імпульсу.

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

2.4 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу

Зображення поперечного перерізу модельних зразків СЕ та морфологію поверхні зразків CZTS та CZTGeS вивчали методом польової емісійної растрової електронної мікроскопії (СЕМ) (прилади SEO-SEM Inspect S50-B та FESEM, JEOL 7500F). Шорсткість поверхні зразків досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) Park XE100. Хімічний склад та розподіл елементів по товщині плівок досліджували за допомогою методу вторинної

іонної мас спектрометрії (ВІМС). Був використаний прилад TOF-SIMS IV від ION-TOF, який використовував для травлення вторинні O_2^+ і Cs^- іони, що працюють при напрузі 2 кеВ і растровому розмірі сканування 300×300 мкм². Площу 90×90 мкм² аналізували за допомогою іонної гармати для рідкого металу Ві, що працює при напрузі 25 кеВ. Щоб звести до мінімуму накопичення заряду на поверхні, використовувалась розподільна гармата.

2.5 Методика дослідження фазового складу ТП CZTS та CZTGeS

Рентгенограми були отримані при скануванні 2θ за допомогою системи XRD (Bruker Diffractometer D8 та ДРОН-3М), оснащених джерелом Cu K α $\lambda = 1,5406$ Å. Розрахунки структурних властивостей ТП CZTS та CZTGeS проводились за наступною методикою:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (2.2)$$

$$c = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2+k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.3)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – кут Вульфа-Брегга;

h, k, l – індекси Міллера.

Середній розмір ОКР, L , та мікро напруження, ε , визначали за допомогою двох методів. Для аналізу Вільямса-Холла [49] було використано наступні співвідношення:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (2.4)$$

де β - фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Стандартні формули для розрахунку ОКР та мікро напруження були наступними:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (2.5)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (2.6)$$

де λ довжина хвилі випромінювання $\text{CuK}\alpha$;

K – це коефіцієнт форми (0.9);

θ - значення кута Вольфа-Брегга;

β - фізичне уширення відповідної лінії рентгенівського випромінювання.

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

$$P_i = \frac{(I_i/I_{oi})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{oi})}, \quad (2.7)$$

де I_i , I_{oi} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;

N – кількість ліній присутніх на рентгенограмі.

Орієнтаційний фактор визначали за виразом:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}. \quad (2.8)$$

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.9)$$

де h , k , l – індекси Міллера,

d_{hkl} - міжплощинна відстань з розрахунків електроннограм.

Вимірювання Раманівської спектроскопії ТП CZTS та CZTGeS проводили за допомогою системи (Spectroscopy&Imaging GmbH, Germany) з використання зеленого лазера (Ar, 514 нм) та (ISA Dilor-Jobin YvonSpex Labram) з використанням червоного лазера (He-Ne, 632,8 нм). Вимірювання проводились в геометрії зворотного розсіювання. Для точності вимірювань проводилось калібрування за допомогою вимірювання лінії 520 cm^{-1} на кремнієвій пластині. Потужність лазера та час експозиції в одній точці було встановлено таким чином, щоб отримати високий рівень сигналу на спектрі від тонкої плівки без локального нагрівання самого зразка від лазера.

2.6 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей

Оптичні властивості плівок CZTS та CZTGeS вивчалися за допомогою спектрофотометра Ocean Optics Red Tide USB 650 Fibre Optic в діапазоні довжин хвиль $\lambda = (200-1100)$ нм при кімнатній температурі.

Оптична ширина забороненої зони, E_g , матеріалів знаходилась за спектрами пропускання з використанням наступного співвідношення:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (2.10)$$

де α – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$ – енергія фотона;

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

Коефіцієнт поглинання α розраховувався за формулою:

$$\alpha = \frac{\ln(100-T)}{t}, \quad (2.11)$$

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

t – товщина тонкої плівки.

Щоб уникнути впливу матеріалу підкладки на оптичні спектри зразків використовувалося калібрування спектру за матеріалом підкладки. Для

контролю загальної товщини зразків використовувався інтерферометричний метод на базі інтерферометру Лінника МП-4.

Вимірювання фотолюмінесценції проводили за допомогою стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором 1-М фокусної відстані. Для збудження використовували твердотільний лазер 405 нм (3,06 еВ), накачаний діодом CW, газовий лазер Ar⁺ 514 нм (2,41 еВ) та імпульсний твердотільний лазер 532 нм (2,33 еВ). Спектри фотолюмінесценції вимірювали за допомогою голографічної решітки 1200 мм⁻¹ при спектральній дисперсії 0,8 нм/мм. Спектри були отримані термоелектричним охолодженням високоефективного багато-лужного катодного фото-помножувача, що працює в режимі підрахунку фотонів. Температура зразка перебувала в діапазоні від 4 K до 77 K з використанням гелієвого оптичного кріостата.

Вимірювання темнових/світлових ВАХ 3-х модельних зразків SE зі структурою підкладка/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO та подальший розрахунок параметрів V_{oc} , FF та ефективності (η %) проводили за допомогою автоматизованої установки на базі сонячного симулятора та пікоамперметрів. Імітаційне сонячне світло було змодельоване з використанням ELH лампи з фільтром AM 1.5.

2.7 Методика проведення числового моделювання SE

Одним із методів теоретичного визначення покращення експлуатаційних характеристик фотоперетворювачів та оптимізації їх розробки є числове моделювання. Огляд літературних джерел показав, що моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів, виконаних на базі CZTS (як реальних, так і змодельованих), було детально проведене у роботах [50-51], однак у випадку фотоперетворювачів, виконаних на базі шару CZTGeS, досі детального проведення аналогічних досліджень не було виявлено. Виходячи з вищенаведеного, однією з задач проекту є отримання симуляційної моделі фотоперетворювача, виконаного на базі шару CZTGeS, та числове

моделювання квантової ефективності (QE) та світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ), які залежатимуть від зміни концентрації Sn/Ge, яка в свою чергу впливатиме на такі експлуатаційні характеристики, як V_{oc} , J_{sc} , FF , η .

Програмний пакет SCAPS-1D був обраний нами для проведення моделювання робочих характеристик запропонованої структури на базі CZTGeS. SCAPS (Solar Cell CAPacitance Simulator) є одновимірним програмним пакетом, призначеним для числового моделювання експлуатаційних характеристик фотоперетворювачів, розроблений групою дослідників кафедри електроніки та інформаційних систем (department of Electronics and Information Systems, ELIS) університету м. Гент (Бельгія) [52]. Процес моделювання фізичних процесів, які відбуваються у фотоперетворювачів при потраплянні на p-n перехід потоку фотонів, оснований на рівнянні Пуассона [53-54]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q \left(p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_{def}}{q} \right), \quad (2.12)$$

де ϵ_0 та ϵ_r – абсолютне та відносне значення діелектричної сталої, відповідно

ψ – електростатичний потенціал;

p та n – концентрації електронів та дірок;

N_D^+ та N_A^- - густини іонізованих акцепторів та донорів;

ρ - заряд, локалізований на глибоких рівнях.

Приведені далі рівняння описують рівняння неперервності для електронів та дірок:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G &= \frac{\partial n}{\partial t}, \\ -\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G &= \frac{\partial p}{\partial t}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

де U_n та U_p – швидкості рекомбінації електронів та дірок;

J_n та J_p – густини струмів;

G – швидкість генерації носіїв заряду.

Рівняння дрейфової дифузії дірок та електронів описується явищем переносу носіїв заряду та виглядає як:

$$J_n = -\frac{\mu_n n}{q} \cdot \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x}, \quad (2.14)$$

$$J_p = -\frac{\mu_p p}{q} \cdot \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x},$$

Рівняння неперервності та Пуассона з відповідними граничними станами у приконтактних зонах та на інтерфейсах призводять до системи зв'язаних диференціальних рівнянь типу (Ψ, E_{Fn}, E_{Fp}) або (Ψ, n, p) .

З метою створення робочої моделі у пакеті SCAPS-1D була взята ВАХ реального фотоперетворювача на базі CZTS, отриманого методом спреї-піролізу. Для забезпечення максимально можливої подібності розробленої моделі до реального приладу, структура та товщина віконного та поглинаючого шарів були ідентичними одна одній. Частина даних, необхідних для проведення процедури моделювання, була взята з літературних джерел [55-59]. Інша частина даних бралася нами або безпосередньо з експериментальних результатів, отриманих нами раніше, або розраховувалася (наприклад, спектр оптичного поглинання з експериментальних даних). Отримані значення вводилися в якості базових параметрів для моделювання безпосередньо через інтерфейс SCAPS-1D та використовувалися в подальшому при оптимізації параметрів моделювання.

Алгоритм розрахунку робочих характеристик СЕ приведений на Рис. 2.2. В першу чергу, ми відтворювали результати з одержаної експериментально ВАХ СЕ CZTS у програмному пакеті SCAPS-1D, беручи до уваги розрахований раніше спектр поглинання для тонкої плівки.

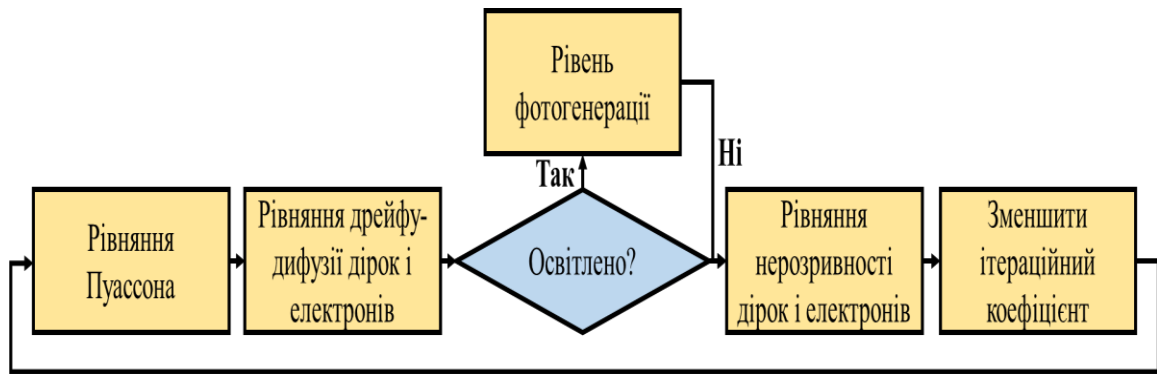


Рисунок 2.2 – Алгоритм проведення числового моделювання СЕ

У подальшому, з метою визначення якості вибору даних параметрів, був проведений розрахунок скоригованого коефіцієнту визначення $Adj.R^2$, який вважався критерієм відповідності між експериментальними даними та результатами, отриманими із запропонованої моделі. Приведене далі рівняння демонструє процес розрахунку даного коефіцієнту:

$$Adj.R^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(N - 1)}{N - p - 1}, \quad (2.15)$$

де p – кількість показників зразка;

N – загальне число порівняльних значень.

Добре відомо, що при значеннях, близьких до 1, модель є більш точною. У нашому випадку розрахований коефіцієнт $Adj.R^2$ склав 0,7523. Робочі параметри розробленої нами моделі СЕ на базі CZTS, отримані зі SCAPS-1D, мали наступні значення: $\eta = 0,10\%$, $V_{oc} = 0,3078$ В, $J_{sc} = 1,083942$ мА/м² та $FF = 29,14$ %. Дані, отримані нами експериментально з реального СЕ, мали наступні значення: $\eta = 0,10$ %, $V_{oc} = 0,3078$ В, $J_{sc} = 1,084586$ мА/см² та $FF = 29,15$ %. В якості результату слід відмітити, що в результаті проведення порівняльного аналізу змодельованої та реальної світлової ВАХ СЕ на базі CZTS була отримана точна відповідність між теоретичними та експериментальними даними. Отримані світлові ВАХ приведені на Рис. 2.3.

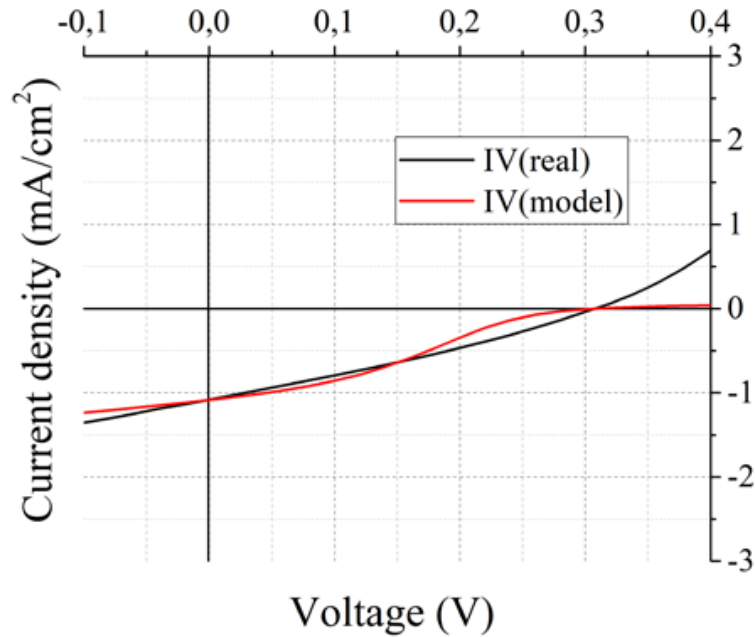


Рисунок 2.3 – Експериментальні та теоретичні світлові ВАХ

При проведенні числового моделювання спектри оптичного поглинання у випадку шарів ZnO:Al, ZnO, CdS та CZTS були взяті з літературних джерел [55], в той час як спектри оптичного поглинання у випадку шарів X_{0,2}-X_{0,8} були розраховані з реального спектру.

Спорідненість електронів χ у випадку плівок CZTGeS була розрахована за наступним рівнянням [60]:

$$\chi = 4.3544 - 0.8656x + 0.176x^2, \quad (2.16)$$

де X – відношення Ge/(Sn+Ge).

Узагальнені дані приведені у Таблиці 2.1: базова модель (реальний SE CZTS) та результат проведення числового моделювання (змодельований SE CZTGeS).

Таблиця 2.1 – Параметри матеріалів, використані для проведення числового моделювання структур СЕ

Параметр/Шар→	p-Cu ₂ ZnSnS ₄ (базова модель)	p-Cu ₂ ZnSn _x Ge _{1-x} S ₄ (числове моделювання)				n-CdS	i-ZnO	n-ZnO
Значення x в p-Cu ₂ ZnSn _x Ge _{1-x} S ₄ →		0,8	0,6	0,4	0,2	-		
Товщина, <i>d</i> (мкм)	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	0,05	0,05	0,3
Ширина 33 <i>E_g</i> (eВ)	1,6	1,84	1,89	1,83	2,11	2,45	3,3	3,3
Електронна спорідненість, <i>χ</i> (eВ)	4,3	3,77	3,89	4,04	4,19	4,5	4,55	4,55
Діелектрична стала	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	10,0	9,0	9,0
Густина станів в зоні провідності <i>N_C</i> , см ⁻³	9,0·10 ¹⁸	9,0·10 ¹⁶	9,0·10 ¹⁶	9,0·10 ¹⁶	9,0·10 ¹⁶	2,0·10 ¹⁸	3,1·10 ¹⁸	3,0·10 ¹⁸
Густина станів у валентній зоні <i>N_V</i> , см ⁻³	4,0·10 ¹⁹	4,0·10 ¹⁹	4,0·10 ¹⁹	4,0·10 ¹⁹	4,0·10 ¹⁹	7,0·10 ¹⁹	1,8·10 ¹⁹	1,8·10 ¹⁹
Термічна швидкість електронів (см/с)	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	2,4·10 ⁷	2,4·10 ⁷
Термічна швидкість дірок (см/с)	2,0·10 ⁷	2,0·10 ⁷	2,0·10 ⁷	2,0·10 ⁷	2,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,3·10 ⁷	1,3·10 ⁷
Рухливість електронів <i>μ_e</i> , см ² /В·с	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	30	100	100
Рухливість дірок <i>μ_h</i> , см ² /В·с	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79	4,0	31	30
Густина електронів, <i>N_D</i> , (см ⁻³)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0·10 ¹⁸	1,0·10 ¹⁷	5,0·10 ¹⁹
Густина дірок, <i>N_A</i> , (см ⁻³)	2,0·10 ¹⁵	3,9·10 ¹⁷	4,0·10 ¹⁸	4,7·10 ¹⁷	1,5·10 ¹⁸	1,0	1,0	1,0
Ефективна маса електронів, <i>m_e</i>	0,28	0,2	0,2	0,2	0,2	0,21	0,24	0,24
Ефективна маса дірок, <i>m_h</i>	0,68	0,35	0,35	0,35	0,35	0,28	0,59	0,59

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZTS та CZTGeS

Для дослідження впливу лазерного відпалу на мікроструктуру плівок CZTS був використаний АСМ. Зображення АСМ від зразків представлені на рис. 3.1.

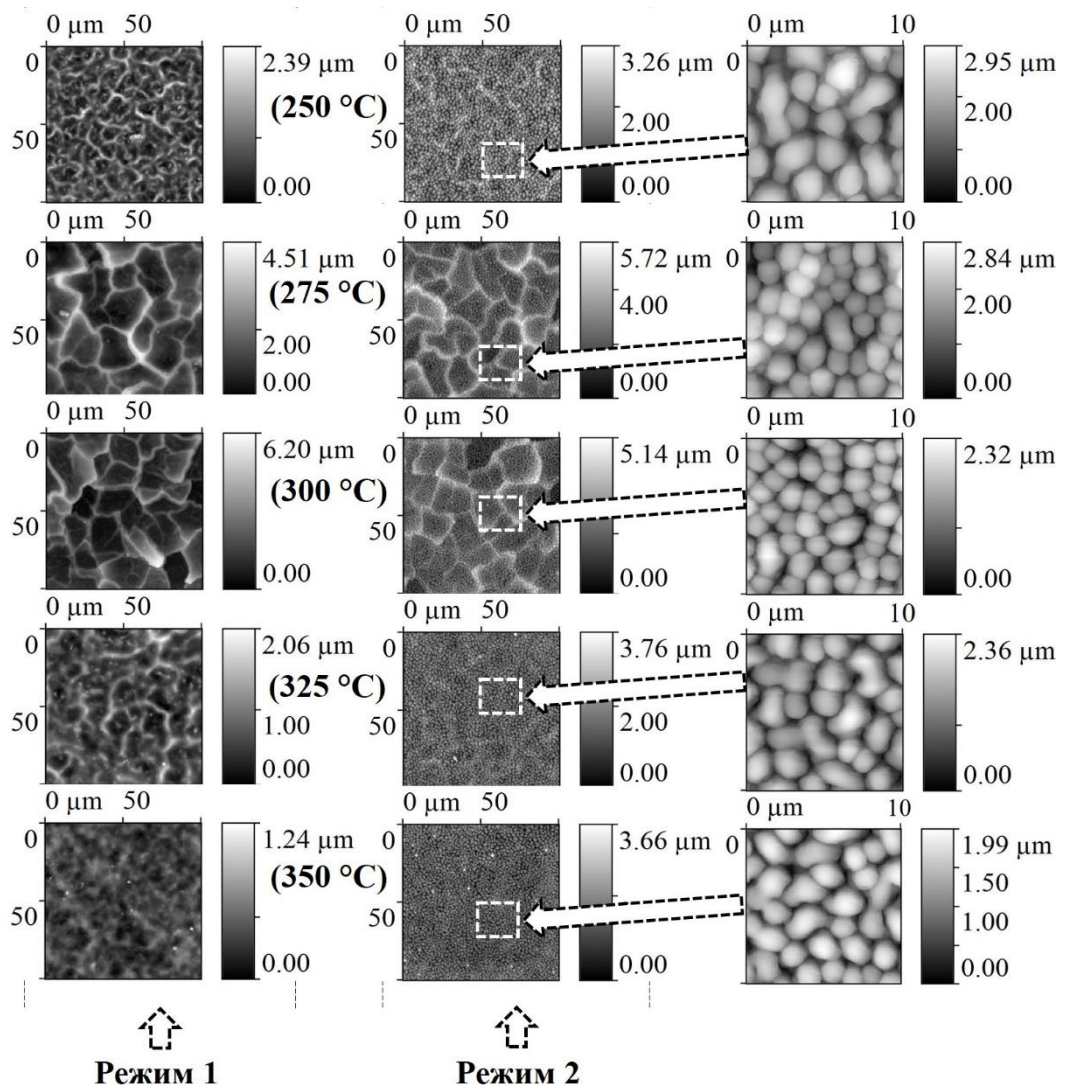


Рисунок 3.1 – Двовимірні (2D) зображення АСМ з плівки CZTS до (Режим 1) та (Режим 2) після лазерної обробки

З (Режим 1) видно, що при нижчих температурах осадження поверхня плівки має структуру, яка включає в себе невеликі кластери з тріщинами. При поступовому підвищенні температури поверхня стає більш однорідною без видимих великомасштабних дефектів і точкових включень. Після лазерної обробки (рис. 3.1 (Режим 2)) на поверхні всіх плівок спостерігалась агломерація та коалесценція з подальшим утворенням зерен округлої форми, які мали середній діаметр ~ 2 мкм. Також слід зазначити, що перепад висоти вимірювання на відпалених лазером плівках збільшується, що свідчить про витягування зерен в паралельному напрямі по відношенню до лазерного променя. Витягування зерен під дією лазерного відпалу може бути пов'язано з процесом надшвидкого випаровування надлишків сірки у плівках.

Розрахунки параметрів шорсткості, асиметрії та надмірного ексцесу для плівок CZTS до та після лазерної обробки наведені в таблиці 3.1. Зміна температури осадження впливає на параметри середньоквадратичної шорсткості (R_q) та середньої шорсткості (R_a) поверхні, де мінімальні значення демонструють плівки, отримані при $T = 325$ °C та $T = 350$ °C. З отриманих результатів добре видно, що параметри R_q та R_a в Режим 2 суттєво зростають. Це демонструє значну модифікацію поверхні після лазерної обробки. Шорсткість зростає через витягування зерен на поверхні плівок.

Як відомо, для Гаусівського розподілу висоти статистична теорія показує, що відношення $R_a/R_q = (2/\pi)^{1/2} \approx 0,8$ [61]. Як показано в таблиці 1, значення R_a/R_q для обох станів, близькі передбачених теорією 0,8. Для оцінки симетрії варіацій між вершинами і впадинами плівки відносно вимірюваної площини був розрахований параметр S_{SK} . Для нормального розподілу значення S_{SK} дорівнює нулю, і будь-які симетричні поверхні мають мати асиметрію біля нуля. Як видно з таблиці 1, значення S_{SK} після лазерної обробки стають набагато ближчими до нуля, що вказує на покращення симетрії, тобто поверхня плівок CZTS стає більш однорідною. Негативні або позитивні значення S_{SK} вказують на переважні спотворення шорсткості поверхні з лівої або правої сторони вимірюваної

площини, відповідно. Нормальний розподіл значень S_{KU} також дорівнює нулю. Параметр S_{KU} використовується для вимірювання розподілу піків вище і нижче середньої площини. У випадку плівок, відпалених лазером, значення S_{KU} переважно стають ближчими до 0, окрім зразка, отриманого при $T = 350$ °С. Для гострих поверхонь $S_{KU} > 0$; для притуплених поверхонь $S_{KU} < 0$.

Таблиця 3.1 – Обчислення параметрів шорсткості, асиметрії та надмірного ексцесу ТП CZTS до та після лазерної обробки

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

Для підтвердження результатів АСМ були зроблені мікро-знімки поверхонь за допомогою РЕМ для зразків з найбільш характерною різницею поверхонь, а саме для $T = 275$ °С та $T = 350$ °С (зразки 2 та 5). Результати представлені на рис. 3.2.

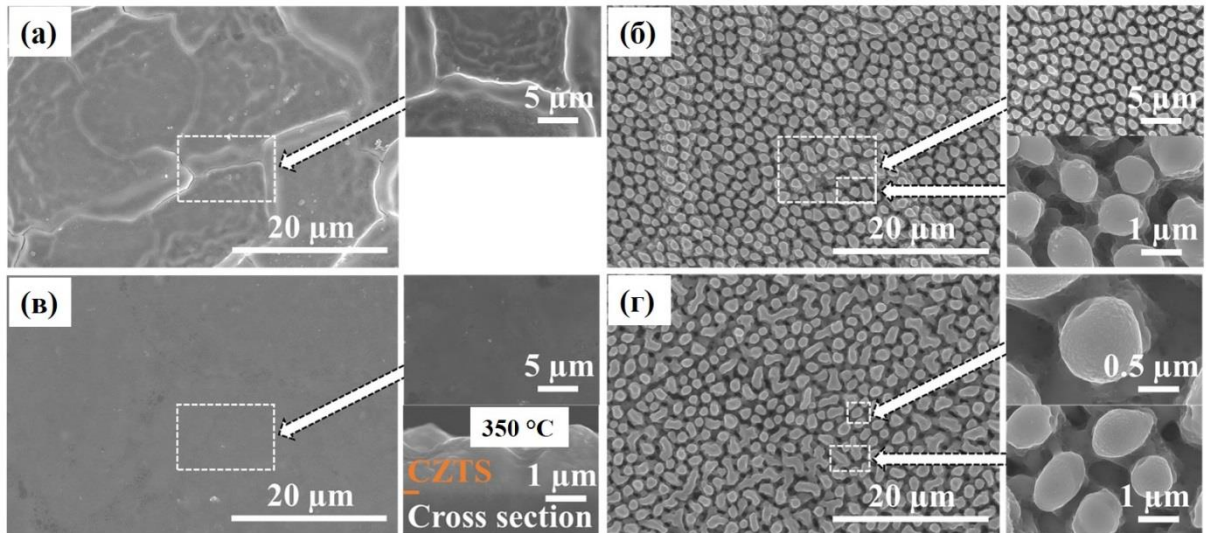


Рисунок 3.2 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTS, отриманих при $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ (а, б) та $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ (в, г) та відпалених лазером

Отримані мікро-знімки добре корелюють з зображеннями АСМ для відповідних плівок. У той же час на рис. 3.2 добре видно, що оброблені лазером плівки мають пористу структуру. Оскільки лазерна обробка проводилась у атмосфері повітря, то причиною виникнення пор можуть бути пари газу діоксиду сірки SO_2 , які виникають в процесі спалення надлишків сірки у плівці. Швидке вивільнення газів SO_2 з плівки робить її структуру пористою і сприяє збільшенню висоти новоутворених зерен. Подібна структура має високий потенціал для використання сполуки CZTS для фото каталітичних процесів [62], в газових сенсорах [63], та в якості абсорбуючого шару у двох-перехідних СЕ [64].

Розподіл за розміром та концентрація новоутворених мікрочастинок для зразків 2 та 5, показано на рис. 3.3. Як видно з рис. 3.3, розподіл розмірів в обох випадках має Гаусівський вигляд. Найбільша кількість мікрочастинок має середній діаметр в діапазоні 1-2 мкм. Ці результати показують, що лазерна обробка покращила поверхню тонких плівок CZTS і зробила її більш однорідною з нормальним розподілом новоутворених частинок по всій площині.

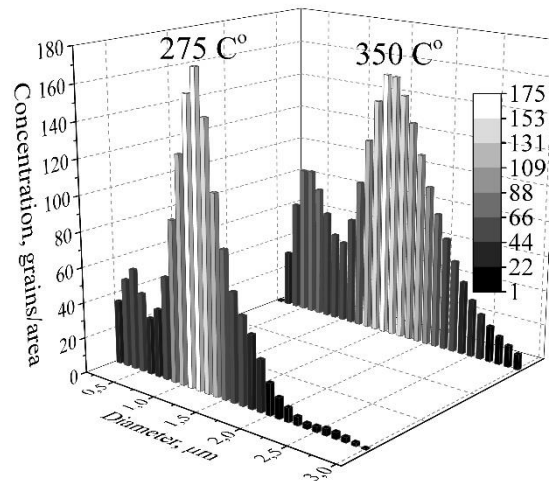


Рисунок 3.3 – 3D розподіл розмірів новостворених мікрочастинок

Раніше нами було встановлено [40], що тонкі плівки CZTS, отримані методом спреї-піролізу, мають близький до стехіометричного склад, а обробка лазером впливає на хімічні концентрації елементів. Результати досліджень хімічного складу плівок, осаджених при $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ та $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, наведені в таблиці 3.2. Отримані результати показують тенденцію до зміни концентрації компонентів сполуки зі зміною температури осадження. При нижчих температурах осадження ($T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$), плівка перенасичена сіркою, але збіднена міддю. Результати розрахунків відношень атомних концентрацій для цього зразка вказують на порушення стехіометричного складу під час процесу осадження. Після лазерної обробки у плівці спостерігається суттєве зменшення концентрації сірки та збільшення концентрації міді. Окрім того, співвідношення Zn/Sn та $Cu+Zn+Sn/S$ стають максимально близькими до ідеальних значень стехіометрії для CZTS [65]. У випадку плівки, осадженої при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається наступна ситуація. Концентрації всіх компонентів після осадження близькі до стехіометричного складу, з незначними відхиленнями у випадку цинку та олова. Після лазерного відпалу зменшується концентрація сірки та збільшується концентрація цинку. Крім того, лазерний відпал збільшує значення співвідношень Zn/Sn та $Cu+Zn+Sn/S$, як це показано в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Хімічні концентрації тонких плівок CZTS

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

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

На рис. 3.4 представлені зображення відхилень (DFL) (1), 3D-зображення (2) і мікроструктури (3) топографічних поверхонь тонких плівок CZTGeS, нанесених при різних температурах.

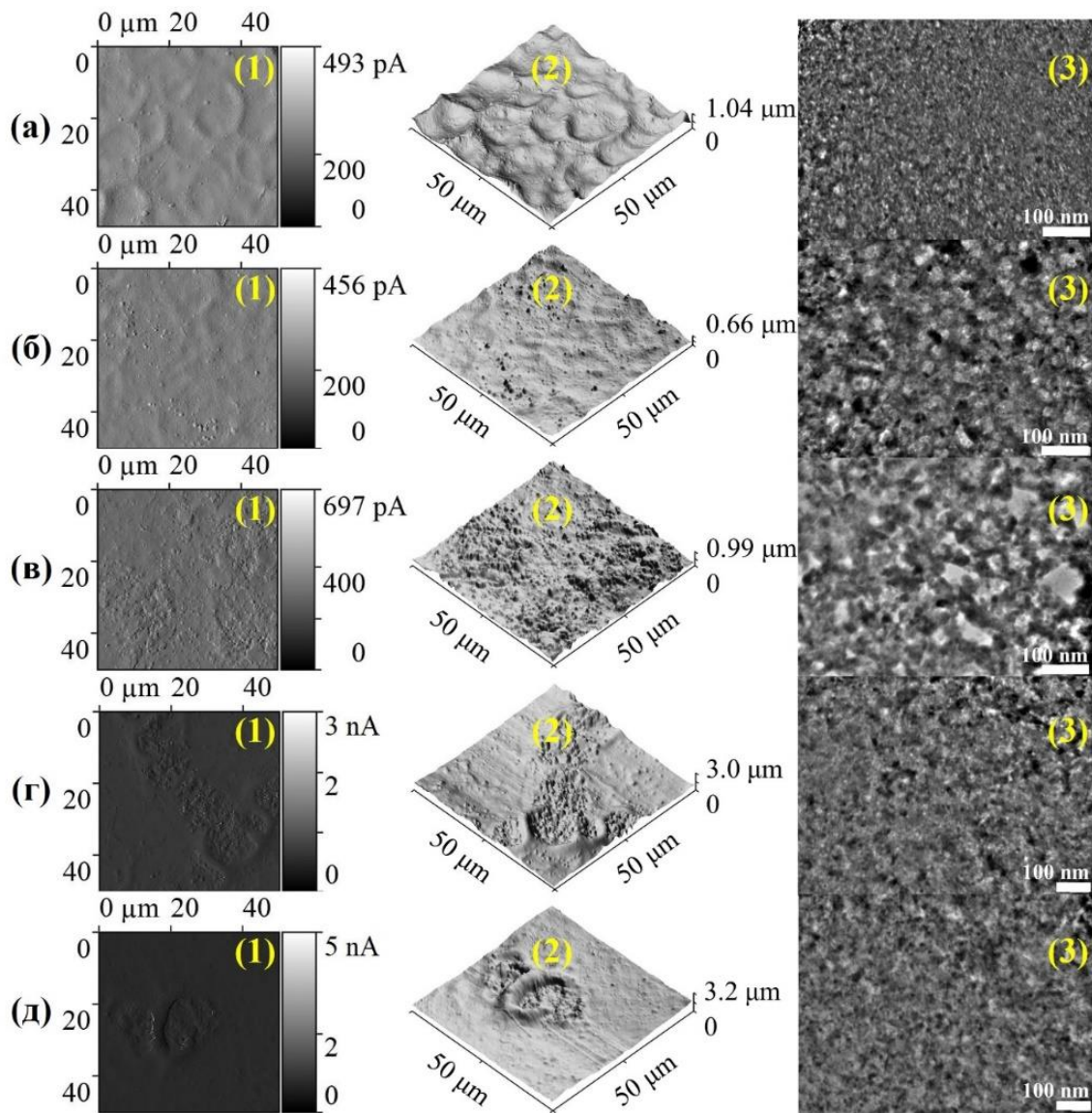


Рисунок 3.4 – Зображення відхилень DFL (1), 3D поверхнева топографія (2) та мікроструктура (3) тонких плівок CZTGeS, осаджених при різних температурах (а-325 °С, б-350 °С, в-375 °С, г-400 °С, д-425 °С).

Площа сканування для всіх мікрофотографій АСМ становила 250 мкм². Добре продемонстровано (рис.3.4 а - (2)), що поверхня плівки, нанесеної при $T = 325$ °С, складається з невеликих кратерів із середнім діаметром 15 мкм. Ці кратери утворюються з крапель під час розпилення попередника. Коли температура осадження збільшилася до $T = 350$ °С, поверхня плівки стала досить гладкою і рівномірною по всій площині.

При цьому, для даного зразка (рис.3.4 (б) - (2)) коефіцієнти R_q та R_a показують мінімальні значення 78,9 нм та 62,6 нм відповідно. Збільшення

температури осадження до $T = 375$ °C (рис.3.4 (с) - (2)) призвело до утворення значної кількості на поверхні включень мікронних розмірів. Причиною цього може бути коалесценція та реорганізація матеріалу. При високих температурах осадження ($T = 400-425$ °C) ми спостерігали агломерацію цих неоднорідностей з утворенням глибоких кратерів. Слід зазначити, що значення R_q та R_a плівок збільшуються зі збільшенням температури осадження, за винятком зразка, отриманого при $T = 350$ °C. Одночасно в цьому дослідженні тонкі плівки не містять тріщин або порожнеч.

З рисунків ПЕМ добре видно (рис.3.4 (а-д) - (3)), що процес кристалізації відбувається в області температур $T = 350-375$ °C, що також спостерігалось в подібних роботах, але тільки для CZTS тонкі плівки [40, 67-68]. Для цих зразків середній діаметр кристалітів лежить в області 16-17 нм. У випадку осадження з найнижчою температурою (рис.3.4 (а)), плівка є неоднорідною і лише частково включає кристаліти. Вищі температури осадження призвели до зменшення розмірів кристаліту (рис.3.4 (г, д)). Немонотонна зміна розмірів нанокристалітів залежно від температури осадження пояснюється наступним припущенням: при низьких температурах є достатня кількість теплової енергії для зростання великих кристалів, але при більш високих температурах (більше 375 °C), кристаліти зменшуються за розмірами під впливом швидких переміщень атомів.

Мікрофотографії РЕМ з плівок CZTGeS показані на рис. 3.5 (а-д), відповідно. Плівка, отримана при температурі 325 °C (рис. 3.5 а) має переважно гладку поверхню, яка складається з невеликих кратерів з середнім діаметром 15 мкм, що утворились від крапель при розпилюванні прекурсору. При збільшенні температури підкладки до 350 °C (рис. 3.5 б) кратери поступово згладжуються, однак на поверхні плівки починають утворюватися мікро-частинки. ЕДС аналіз цих частинок показав, що вони мають аналогічний до всієї поверхні зразка хімічний склад. Це може відбуватись із-за того, що розчинник ДМСО при вищих температурах нагрівається до температури кипіння швидше ($T = 189$ °C)

і крапля прекурсор, яка формує шар плівки, потрапляючи на поверхню розкладається дуже швидко. Занадто швидка реакція піролізу може утворювати подібні включення. При температурах 375 °C і 400 °C (рис. 3.5 в-г) тенденція до створення мікро-частинок посилюється, а сама поверхня стає грубою і неоднорідною. Збільшення температури підкладки до 425 °C (рис. 3.5 д) призвело до утворення глибоких кратерів, в яких сформувались мікро-частинки з більшими розмірами. Такий результат може підтверджувати наші припущення стосовно реакції піролізу, яка при цій температурі відбувається дуже швидко. Слід зазначити, що ТП у цьому дослідженні не містять тріщин або порожнин. Мікрофотографії РЕМ для ТП CZTGeS добре корелюють з результатами, отриманими за допомогою АСМ.

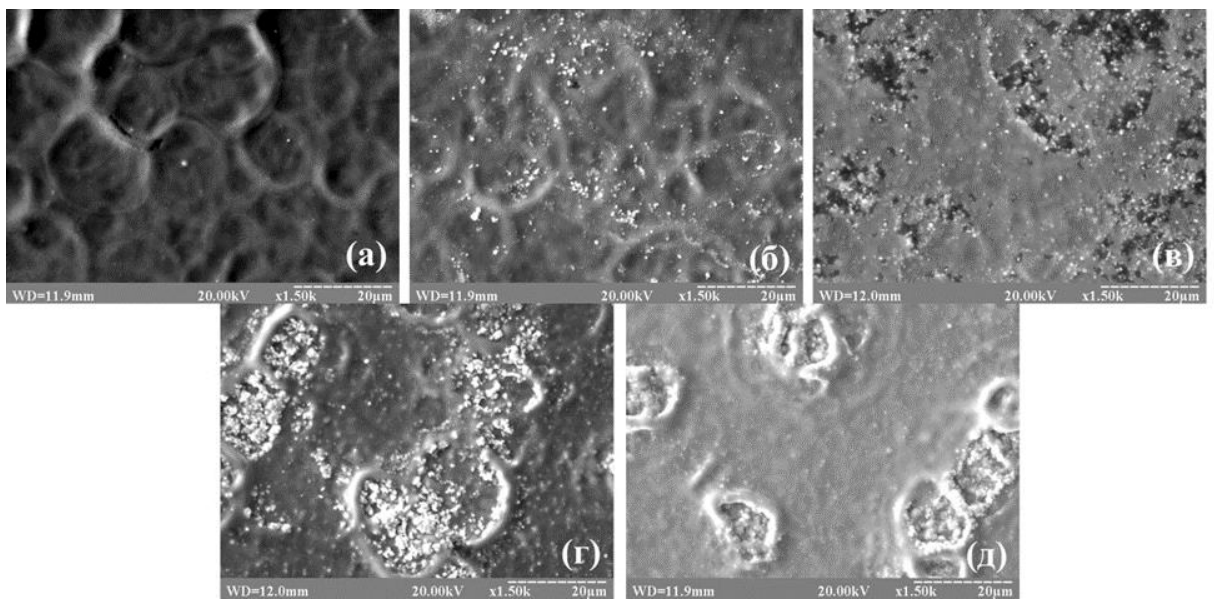


Рисунок 3.5 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTGeS, отриманих при температурах в діапазоні $T = 325 - 425$ °C

В таблиці 3.3 представлено хімічний склад тонких плівок CZTGeS, отриманих при різних температурах підкладки. З отриманих результатів видно, що усі зразки багаті Cu та Zn, однак збіднені S. Мала концентрація S у зразках може бути пов'язана з її низькою температурою кипіння ($T = 444.6$ °C), що призводить до зменшення впливу сірки на процес формування тонкої плівки

при поступовому збільшенні температури підкладки. Дане припущення підтверджується зменшенням концентрації S зі збільшенням температури. Це призводить до того, що хімічні концентрації усіх компонентів плівки відрізняються від стехіометричного значення початкового прекурсор.

Концентрації Sn при збільшенні температури осадження зростають, окрім зразка, отриманого при $T = 400$ °C, що може бути пов'язано з незначною похибкою під час вимірювань [68]. Концентрації Ge збільшувались до $T = 350$ °C, а при $T = 375 - 425$ °C поступово зменшувались. Співвідношення Ge/VI та S/M залишалися майже постійними у всіх плівках CZTGeS. Концентрація Ge має максимальне значення при $T = 350$ °C, однак вона поступово зменшується в області $T = 375 - 425$ °C. Відношення $Ge/Sn+Ge$ і $S/Cu+Zn+Sn+Ge$ зменшувались із збільшенням температури осадження.

Таблиця 3.3 – Хімічний склад ТП CZTGeS

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

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

З результатів аналізу ЕДС (таблиця 3.3) можна зробити висновок про те, що осаджені ТП мають нестехіометричний склад, але концентрації компонентів знаходяться в межах прийнятного діапазону для утворення сполуки CZTGeS [49].

Мікро зображення АСМ від зразків з різною концентрацією елементів Sn та Ge у $CZT_xGe_{1-x}S$ представлені на рис. 3.6.

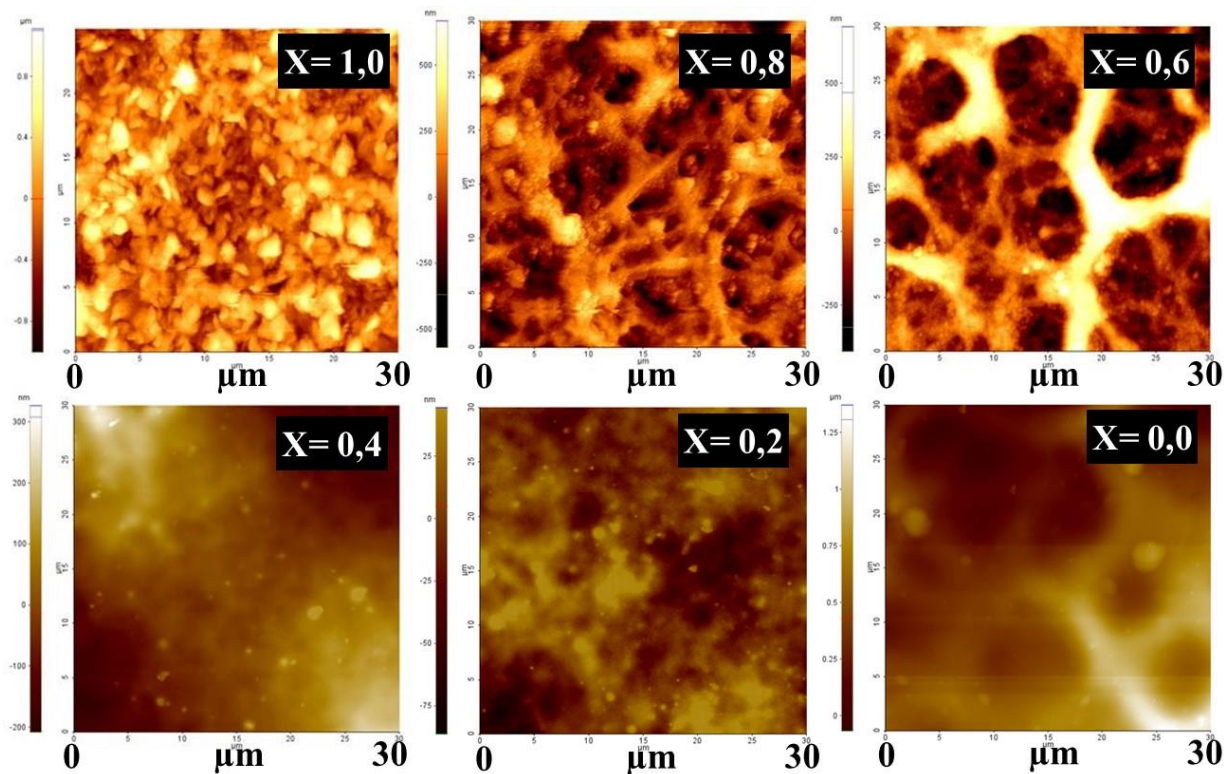


Рисунок 3.6 – Двовимірні (2D) зображення АСМ з плівки $CZT_xGe_{1-x}S$ з різними концентраціями елементів Sn і Ge

Як видно з рис. 3.6 зі зменшенням концентрації Sn одночасно з поступовим збільшенням концентрації Ge у плівках $CZTGeS$ відбувається значна зміна морфології поверхні. При $X=1$, ТП має зернисту структуру з перепадом висоти до 1 мкм, в той час як при $X=0,8$ та $X=0,6$ зерниста структура поступово зникає і спостерігається наявність порожнеч. Ці порожнечі можуть бути наслідком високої температури осадження плівок ($T=723\text{ K}$), що в свою чергу продукує швидкі переміщення атомів під час формування плівки на поверхні підкладки. Враховуючи той факт, що серед усіх компонентів сполуки $CZTGeS$, найнижчу температуру кипіння має елемент сірка (S), можна зробити припущення, що випарування надлишку сірки провокує утворення на поверхні плівок порожнеч. При $X=0,4$ та $X=0,2$ порожнечі поступово зникають і плівка

стає більш гладкою. Слід зазначити, що також знижується і шорсткість поверхні, при цьому перепад висот не перевищує 500 нм. У зразку $X=0$, що фактично відповідає чистій сполуці CZGeS, морфологічні дослідження показали найкращі результати, а саме шорсткість, яка не перевищує 50 нм, а сама поверхня має гладкі форми без видимих включень та порожнеч.

На рис. 3.7 представлені мікро-знімки СЕМ зразків CZTS (1-5), отриманих при надвисоких температурах осадження (723-823 K, на рис. 3.2 (а)-(е) є зразками 1-5, відповідно).

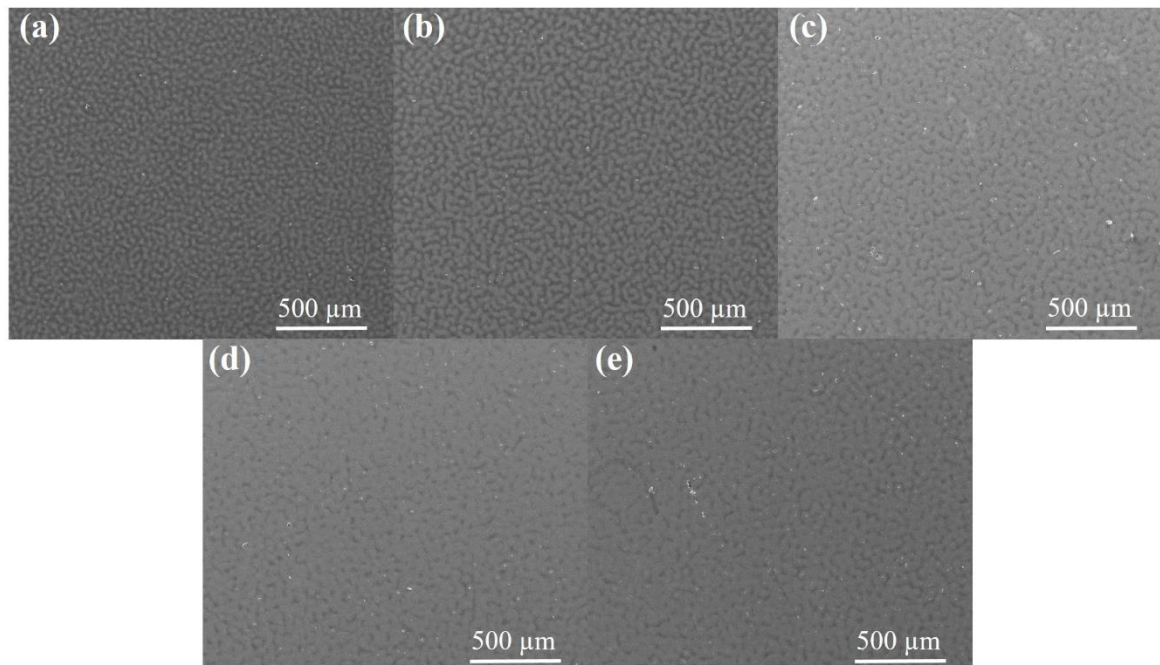


Рисунок 3.7 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTS, отриманих при $T=723-823$ K, зі зміною $\Delta T=25$ K, (а)-(е), відповідно

Як видно з рис. 3.7 (а), зразок має зернисту структуру, при чому переважна більшість зерен на поверхні об'єднуються у кластери. Середній діаметр зерен складає 10-20 мкм. При збільшенні температури (рис. 3.7 (b),(c)), спостерігається агломерація зерен і поступове збільшення кластерів. При максимальних температурах осадження (рис. 3.7 (d), (e)) ці кластери стають, фактично, основними об'єктами, які впливають на морфологію поверхні зразків. Як можна

спостерігати в цьому випадку (рис. 3.7 (d), (e)), за рахунок великої кількості кластерів поверхня стає рівномірною та гладкою по всій площині зразка.

На рис. 3.8 зображені знімки поверхні плівок CZTS 1-5 та їх дифракційні кільця. З рис. 3.8 (1) від ПЕМ добре видно, що при цій температурі осадження у плівці відбувається процес утворення кристалітів з середнім діаметром 10-20 нм.

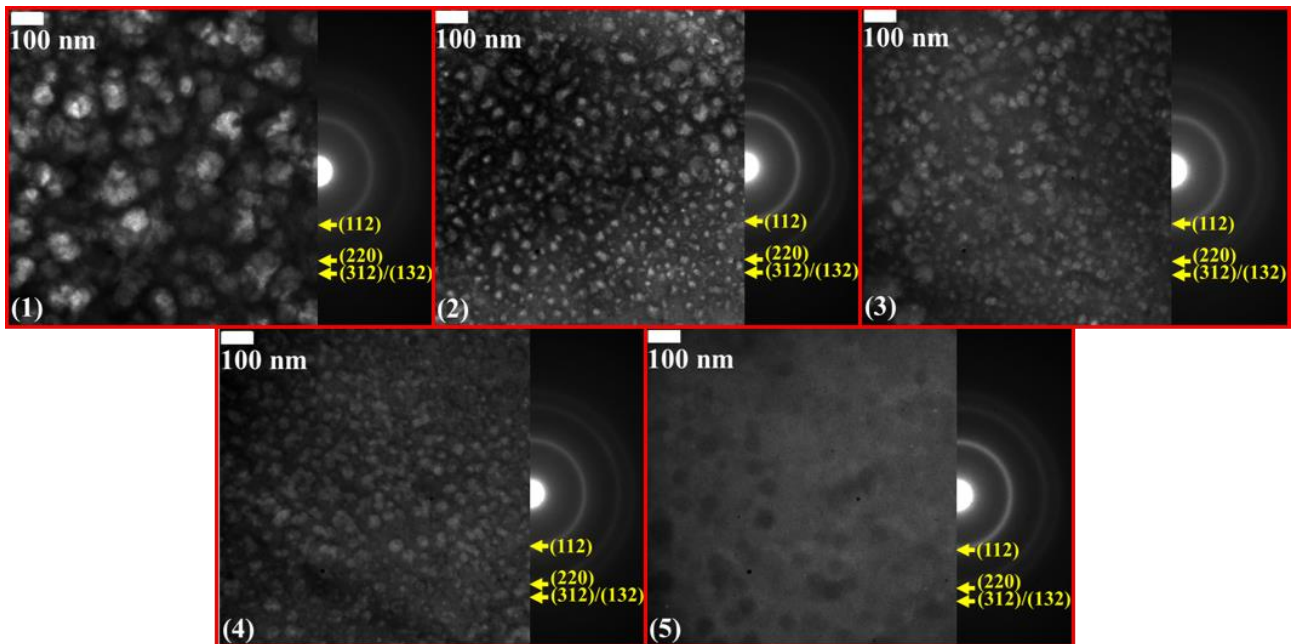


Рисунок 3.8 – Мікроструктура тонких плівок CZTS, осаджених при різних температурах (1- 723 K, 2-748 K, 3-773 K, 4-798 K, 5-823 K)

Для ТП CZTS подібні результати отримували автори у роботах [40, 69-70]. При поступовому підвищенні температури (рис. 3.8 (2-4)), спостерігається зменшення діаметру кристалітів а також їх концентрації, що добре узгоджується зі знімками СЕМ на рис. 3.7. Такий процес може бути поясний збільшенням рухливості атомів у прекурсорі під час реакції піролізу на поверхні плівки, оскільки температури осадження, використані у цьому досліді, значно перевищують температуру кипіння елементу сірки і близькі до температури кипіння цинку. При найвищій температурі осадження (рис. 3.8 (5)), плівка є

відносно однорідною, але помітна наявність незначної кількості кристалітів. Вищі температури осадження призвели до зменшення розмірів кристалітів.

Тонкоплівкові сонячні елементи виготовляли зі структурою скло/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO (рис. 3.9 (a)). На рис. 3.9 (b) показано зображення SEM поперечного перерізу найкращої клітини, виготовленої на CZTS. Як видно з рис. 3.9 (b), модельний зразок СЕ має чітко виражену структуру, яка відповідає схемі пристрою, показаному на рис. 3.9 (a). В той же час слід зазначити, що середня товщина поглинаючого шару CZTS складає всього 750 нм.

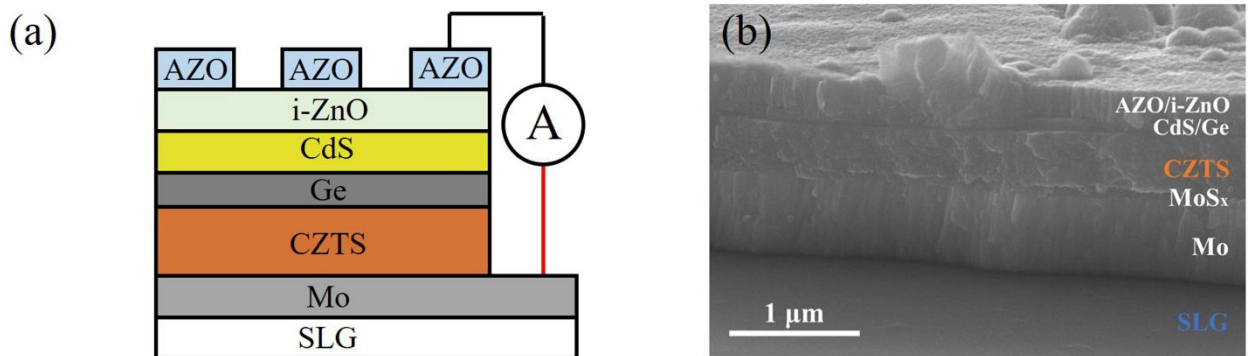


Рисунок 3.9 – (a) Схематична структура ФМТТП-пристрою на основі CZTS; (b) зображення поперечного перерізу SEM найкращої клітини СЕ

Для того, щоб з'ясувати, чи відбувається міждифузія шарів у модельних зразках СЕ на основі CZTS з різною концентрацією сірки, були проведені вимірювання ВІМС клітин СЕ з найвищою ефективністю фотоперетворення. Отримані результати показані на рис. 3.10. Відповідно до результатів було встановлено, що концентрації Cu, Zn, Sn і S в шарі CZTS були нерівномірно розподілені по всій глибині у всіх клітинах. Як видно з профілів ВІМС, на кожному пристрої відбувається дифузія елементарних атомів зворотного контактного шару Мо в шари CZTS / Ge / CdS / i-ZnO. Цю ситуацію можна пояснити специфікою процесу осадження шару CZTS, оскільки піролітична реакція відбувається безпосередньо на шарі Мо при температурі, близькій до 623 К. Наявність високих концентрацій Мо може сприяти утворенню шару

небажаного шару сполуки MoS_2 не тільки на інтерфейсі CZTS/Mo, але й також на інтерфейсі Ge/CZTS. Внаслідок цього дифузний Mo в шарі CZTS помітно впливає на серійний опір і шунтуючий опір CE, значно знижуючи його ефективність. В нашому випадку середня товщина шару MoS_2 складала 150 нм. Слід також зазначити, що у зразку S80 спостерігалася більш висока концентрація S по глибині пристрою, що відповідає максимальній концентрації елементу сірки у початковому прекурсорі даного експерименту.

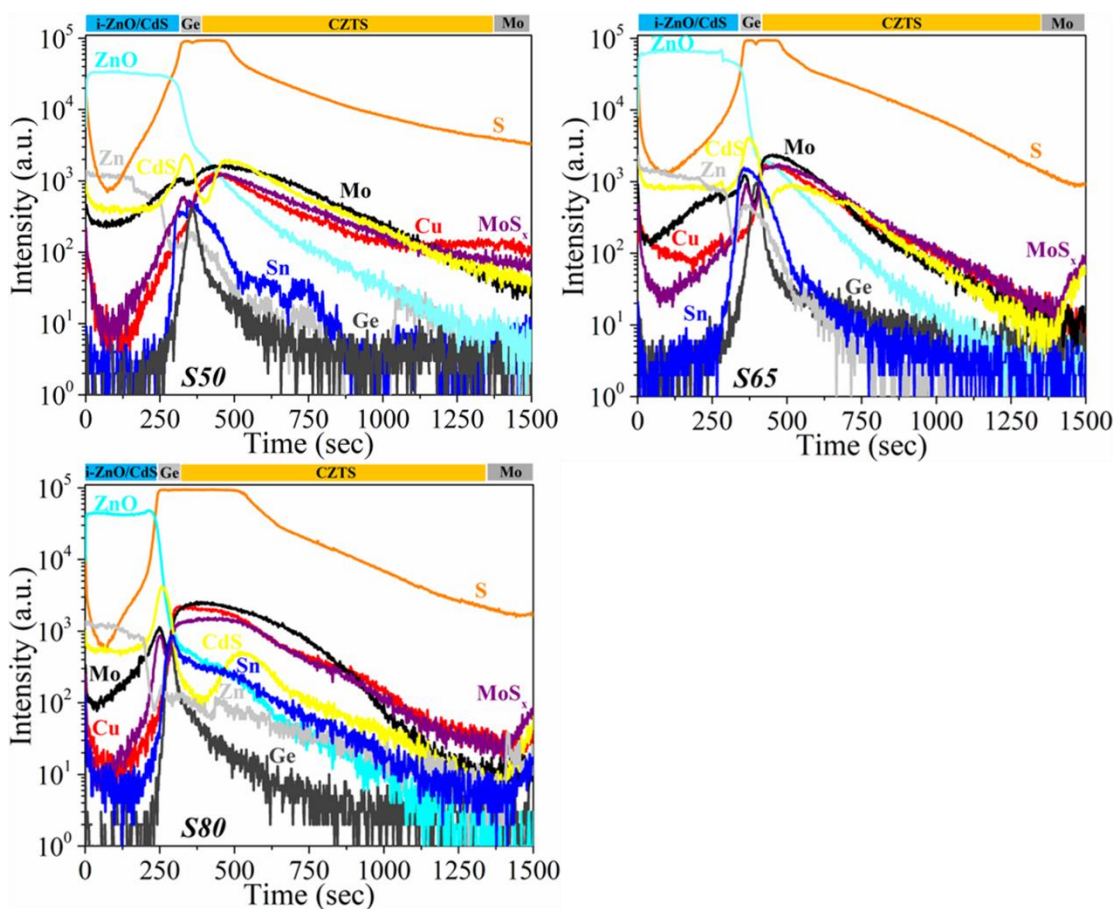


Рисунок 3.10 – Профілі ВІМС модельних зразків CE на основі CZTS з різною концентрацією S від верхнього шару AZO до контактного шару Mo

3.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS та CZTGeS

Було проведено дослідження фазового складу отриманих ТП. На рис. 3.11 (а) показані дифрактограми від необроблених лазером зразків CZTS, отриманих при різних температурах. Як видно, для всіх зразків на дифракційній картині

спостерігаються основні (112), (220) та (312) піки від CZTS з фазою кестерит (JCPDS № 026-0575). При нижчих температурах осадження (250°C-300°C) на дифрактограмах від плівок також спостерігається пік (200), що відповідає кестеритній структурі CZTS і вказує на більшу ступінь кристалізації [13]. До того ж пік (112) є більш інтенсивним і гострим для зразків, отриманих при $T = 250\text{-}275\text{ }^\circ\text{C}$, що також свідчить про кращу кристалізацію при цих температурах осадження.

Після лазерної обробки (рис. 3.12 (в)) спостерігалось зменшення напівширини піків та збільшення їх інтенсивності від всіх ТП, з кращим результатом для зразків 250°C і 275°C.

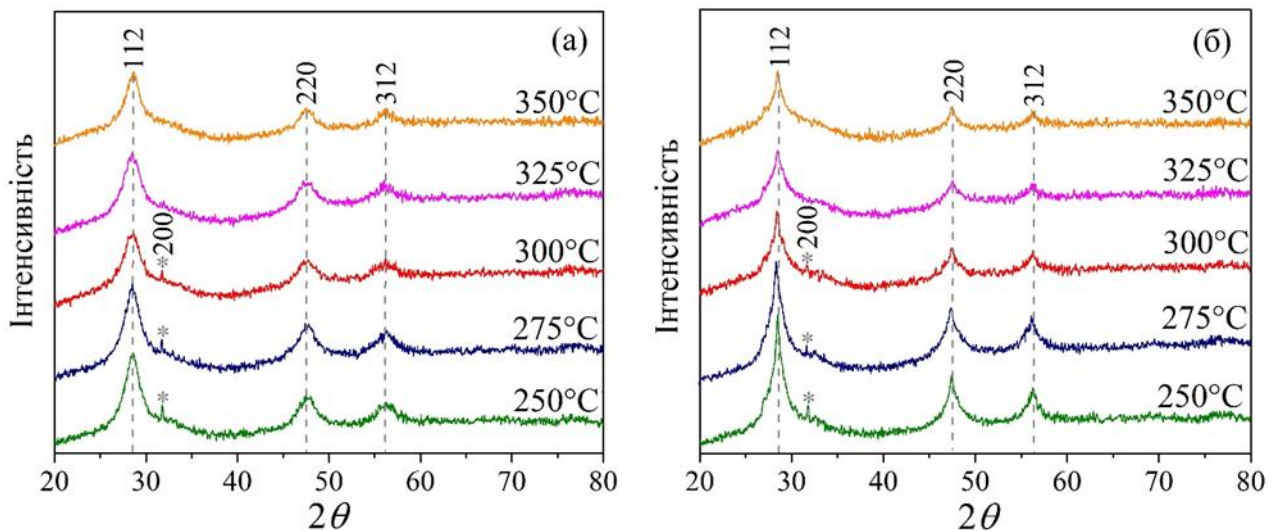


Рисунок 3.12 – Дифрактограми від плівок CZTS до (а) та після (б) лазерної обробки

Це вказує на те, що кристалічна якість тонких плівок була поліпшена шляхом лазерної обробки. Слід зазначити, що відбувається незначне зміщення положення піків (112) та (321) у бік менших кутів 2θ на $0,1^\circ$ для всіх зразків, що може бути пов'язано з заліковуванням структурних дефектів (дислокації та кривизни) у напрямку цих кристалографічних площин.

Для оцінки впливу лазерного відпалу на кристалічну ґратку CZTS, були проведені розрахунки параметрів a , c , L та ε . Результати приведені в таблиці 3.4. Як видно, параметри решітки a і c для невідпалених зразків близькі до довідникових значень CZTS з фазою кестерит (JCPDS № 026-0575), однак є незначні відхилення для зразків, отриманих при $T = 275-350$ °С. Після лазерної обробки параметри a і c суттєво змінюються і стають максимально близькими до довідникових значень. Ці зміни проілюстровано на рис. 3.13. Аналогічна ситуація спостерігається для ОКР зразків, де під дією лазерного відпалу розміри кристалітів зростають. Слід зазначити, що розмір ОКР для зразків, отриманих при $T = 300-350$ °С, близький до екситонного радіусу Бора CZTS. Таким чином, у цих плівках можливий прояв ефекту квантового утримання [71-72].

Таблиця 3.4 – Розрахунки структурних властивостей плівок CZTS

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

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

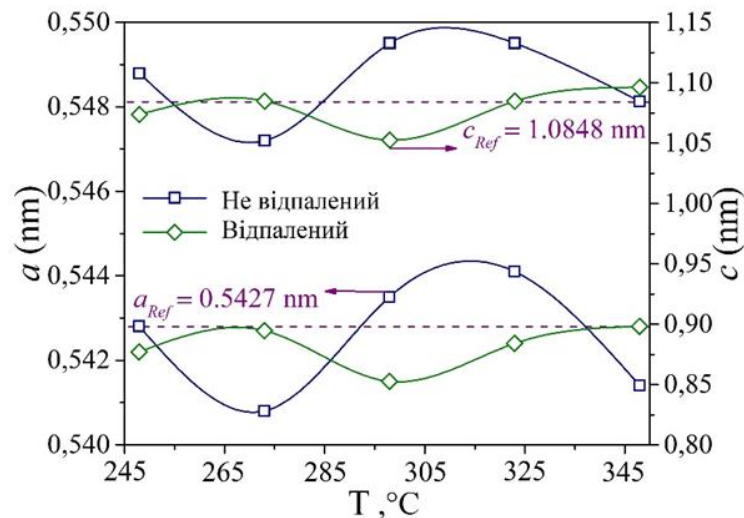


Рисунок 3.13 – Залежність параметрів решітки a та c від температури осадження та лазерного відпалу

Розрахунки параметру мікро напруження для осаджених плівок CZTS мають від’ємні значення, окрім зразків, отриманих при $T = 250$ °C та $T = 275$ °C. Після лазерного відпалу параметри мікро напружень для усіх плівок мають від’ємні значення. Це свідчить про виникнення так званого ефекту усадки решітки [73-74]. Тим не менш, відповідно до даних з таблиці 2, можна зробити висновок, що поява ефекту усадки решітки має різний механізм і залежить від температури осадження плівок. Як наслідок, лазерна обробка також має різний механізм впливу на кристалічну решітку CZTS.

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

у випадку зразка 2, цей процес швидко збільшує значення параметру решітки, що і створює умови для появи ефекту усадки.

У плівках, осаджених при температурі близької до $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, ефект усадки решітки спостерігається до обробки лазером. У цьому випадку поява ефекту усадки може бути викликана підвищенням температури підкладки, яка має вплив на стехіометрію плівки, особливо на хімічну концентрацію сірки. Як видно з даних таблиці 3.5, після лазерної обробки концентрація сірки зменшується ще більше і у сполуці CZTS виникає дефіцит цього компоненту. Це, разом з надшвидкою процедурою відпалу, і призводить до скорочення розміру ґратки.

Дифрактограми від ТП CZTGeS, осаджених при різних температурах, наведені на рис. 9. На кожній рентгенограмі (рис.3.14) спостерігаються піки, що відповідають відображенню від кристалографічних площин (112), (220) та (312) сполуки CZTS з фазою кестерит [75–77]. Оскільки температура осадження збільшувалась, положення піків фактично не змінювалося, однак, інтенсивність основного піку (112) зменшувалась, а інтенсивність піків (220) та (312) збільшувалася.

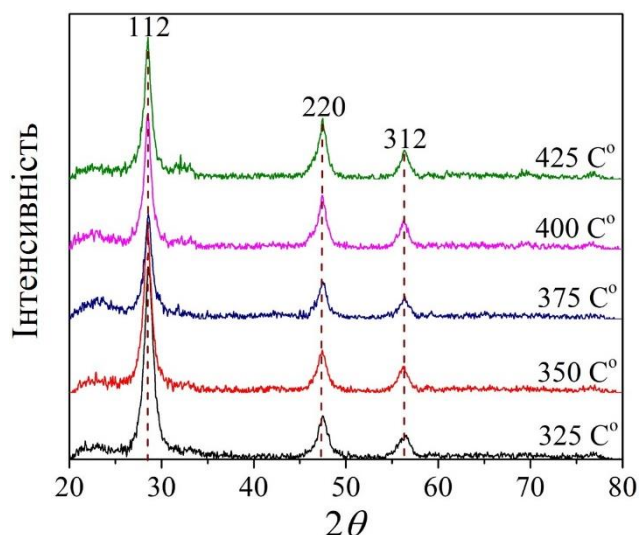


Рисунок 3.14 – Дифрактограми від плівок CZTGeS

Добре відомо, що параметр решітки матеріалу є властивістю, яка є надзвичайно чутливою до змін стехіометричного складу плівок [78], наявності в

ній домішок [79] і т.д. Точний розрахунок цього значення дає можливість вивчати відповідні процеси, що відбуваються у структурі матеріалу. Використовуючи 10 математичних ітерацій, описаних в методиці роботи, були розраховані параметри решітки a і c для тетрагональної кристалічної ґратки CZTGeS. Отримані значення наведені в таблиці 3.6. Залежності параметрів ґратки (a , c) від температури осадження, виходячи з даних, наведених у таблиці 5, показані на рис. 3.15.

Таблиця 3.6 – Розрахунки структурних властивостей плівок CZTGeS

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

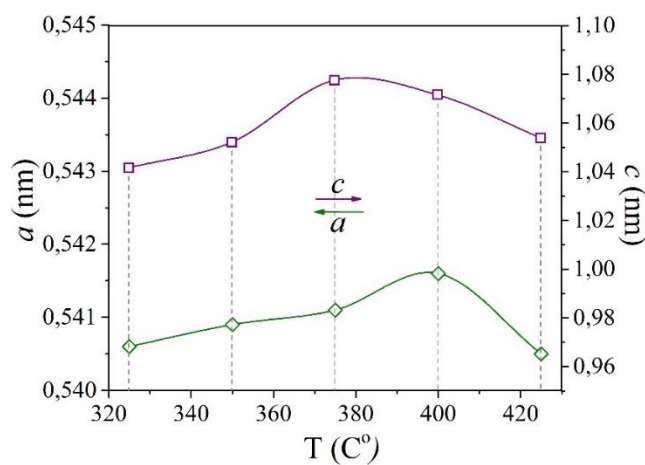


Рисунок 3.15 – Залежність параметрів решітки a та c сполуки CZTGeS від температури осадження

Як показано на рис. 3.15, значення параметрів поступово збільшуються з збільшенням T до $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ і, відповідно, збільшується і об'єм кристалічної решітки. Це може бути пов'язано з підвищенням хімічної концентрації атомів Sn, які мають найбільшу атомну масу серед усіх компонентів в CZTGeS. Це припущення підтверджується даними аналізу ЕДС в таблиці 3. У діапазоні температур $T = 400\text{-}425\text{ }^{\circ}\text{C}$ параметр ґратки c зменшується, але параметр ґратки a зменшується лише при $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Це вказує на те, що в кристалічній решітці плівки, нанесеної при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, з'являються дефекти, а саме, відбувається ефект усадки решітки. Цей ефект призводить до утворення розтягуючого напруження, оскільки менші атоми Ge швидко замінюють більші атоми Sn в кристалічній ґратці [80]. У випадку $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, спостерігається наступна ситуація. Добре відомо, що в кристалічній решітці CZTS атом Sn завжди знаходиться в позиції Вікоффа $2b$ ($1/2, 1/2, 0$) [81]. Тому мікро-деформації в кристалічній ґратці зменшуються при $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, оскільки атоми Ge починають займати положення атомів Sn, що зменшує об'єм кристалічної решітки.

Розрахунки полюсної густини P_i , представлені на рис. 3.16, дозволили визначити ріст осьової структури переважно в напрямку (112) для всіх шарів CZTGeS, досліджених в цьому експерименті. Однак слід зазначити, що при збільшенні температури підкладки до $T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$, ріст осьової текстури в напрямку (112) поступово зменшувався, а в напрямку кристалографічних площин (220) і (312) збільшувався. При вищих температурах ріст текстури приймає лінійну форму. У вкладенні на рис. 3.16 наведено залежність коефіцієнта орієнтації плівок f від температури підкладки.

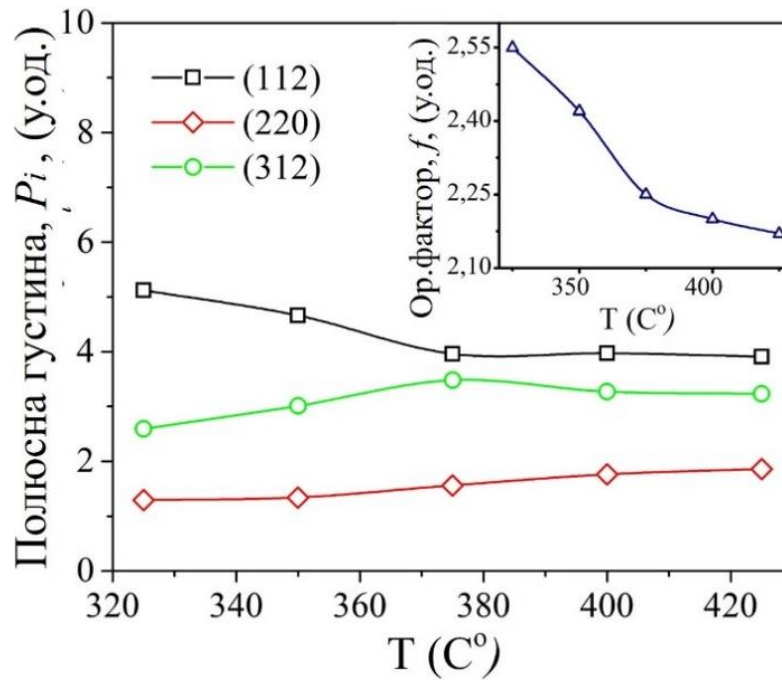


Рисунок 3.16 – Залежність параметрів P_i і f (вставка) від температури осадження

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

Розраховане значення ОКР показує тенденцію до збільшення при більш високих температурах осадження. При $T = 400$ °C ОКР та параметр мікронапруження мають негативні значення, що є додатковим підтвердженням появи ефекту усадки решітки в цій тонкій плівці. Як відомо, збільшення ОКР пов'язано зі збільшенням розміру кристалічного домену [82]. Таким чином, плівки CZTGeS, осаджені при $T = 375$ °C і $T = 425$ °C, мають нижчу концентрацію дислокацій у порівнянні з іншими плівками в цьому дослідженні. Проте плівка, нанесена на $T = 350$ °C, має оптимальні параметри, такі як ОКР, P_i та f .

З метою підтвердження результатів рентгеноструктурного аналізу, зразки CZTGeS вимірювали за допомогою ПЕМ. Відповідні дифракційні кільця представлені на рис. 3.17. корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу та літературними даними [83].

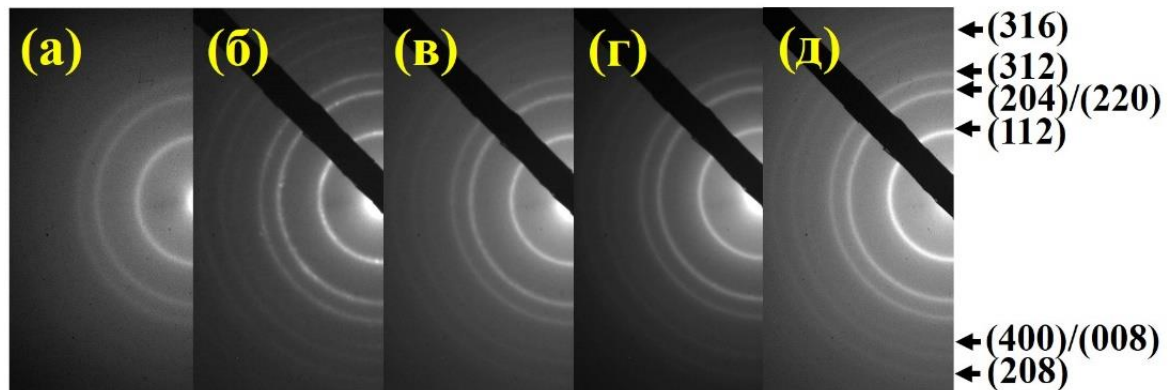


Рисунок 3.17 – Електронограми від ТП CZTGeS, осаджених при різних температурах (а-325 °С, б-350 °С, в-375 °С, г-400 °С, д-425 °С).

На електронограмах було знайдено дифракційні кільця, які відповідають відображенням від тетрагональної кристалографічної площини з фазою типу кестерит CZTS (Картка № 00-026-0575) та CZGeS (Картка № 01-078-0781), а саме (112), (204)/(220), (312), (400)/(008) і (208), що добре в таблиці 3.7 представлені результати вивчення структурних характеристик плівок CZTGeS. Розрахунки параметрів параметрів ґратки (a , c) показали, що отримані значення для всієї серії зразків знаходяться в діапазоні довідникових даних для CZTS та CZGeS, однак дещо відрізняються від розрахованих значень рентгеноструктурного аналізу, що пов'язано з інструментальною похибкою при вимірювання методом ПЕМ.

На рис. 3.18 (а, б) представлені раманівські спектри від ТП CZTS при збудженні зеленим лазером ($\lambda = 514,5$ нм). Як видно з рис. 3.18 (а), всі спектри від плівок, отриманих при різних температурах, характеризуються наявністю двох основних піків, які є типовими для фононної моди А від CZTS з кестеритною структурою [84-85]. Однак можна чітко бачити, що для всіх зразків, окрім отриманого при $T = 275$ °С, домінантна мода А знаходиться в діапазоні $333-336$ cm^{-1} , що може свідчити про незначне порушення стехіометрії під час росту плівок [86]. Спектри відпалених тонких плівок, зображених на рис. 3.18

(б), суттєво відрізняються. Після лазерної обробки пік домінуючої фононної моди А всіх зразків зміщується і займає положення на 328 см^{-1} , а їх інтенсивність зростає більш ніж в 2 рази, а напівширина піків зменшується. З однієї сторони такий результат свідчить про поліпшення якості відпаленого шару CZTS [87].

Таблиця 3.7 – Результати розрахунків структурних властивостей плівок CZTGeS

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

Однак з іншої сторони це може вказувати на появу локальних неоднорідностей у кристалічній ґратці, які призводять до статистичної неупорядкованості і зміни симетрії кристала з упорядкованого $I\bar{4}$ на неупорядкований кестерит $I\bar{4}2m$ [81, 88-89].

Для досягнення близьких до резонансу умов [84] і збільшення чутливості виявлення вторинних фаз [90], при вимірюванні Раманівських спектрів був використаний червоний лазер ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Отримані спектри представлені на рис. 3.19 (а, б).

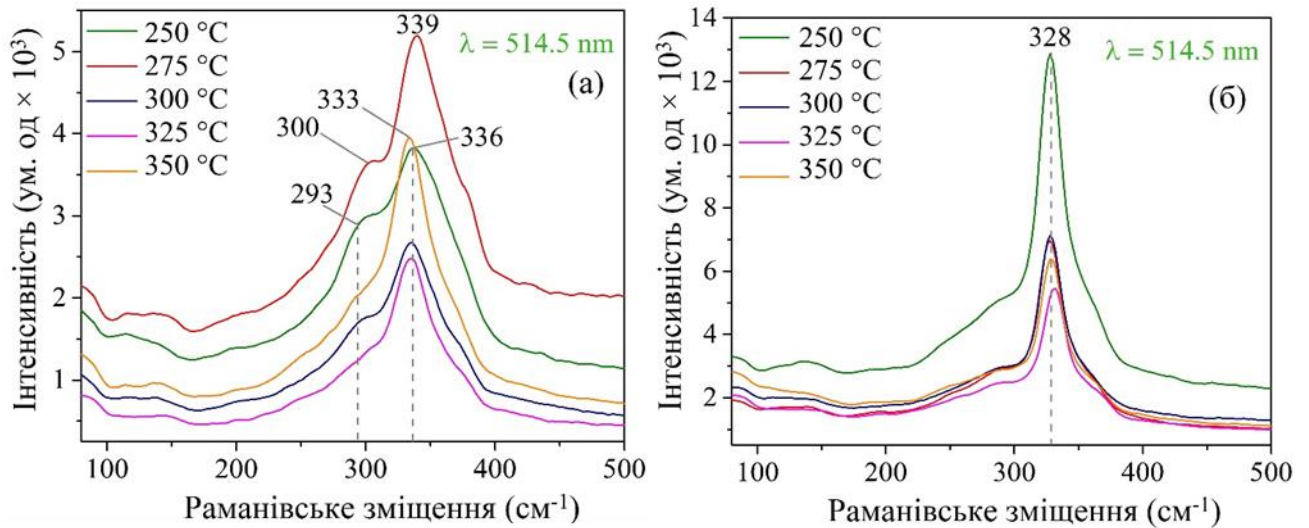


Рисунок 3.18 – Мікро-Раман аналіз зразків, отриманих при різних температурах (а) та відпалених лазером (б). Збудження зеленим лазером ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$).

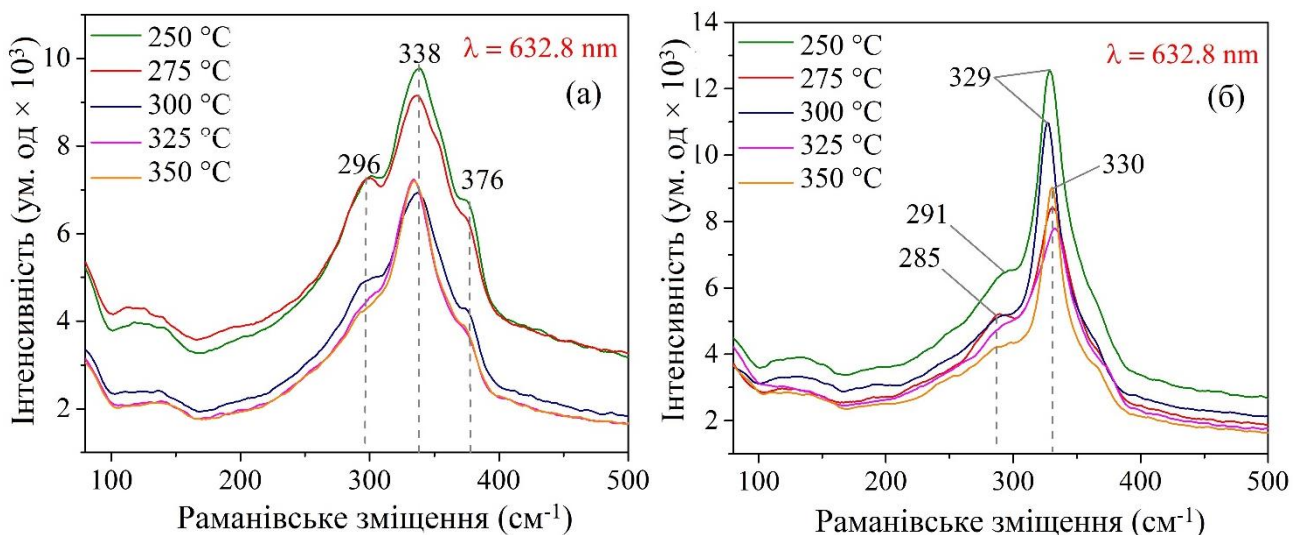


Рисунок 3.19 – Мікро-Раман аналіз зразків, отриманих при різних температурах (а) та відпалених лазером (б). Збудження червоним лазером ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$)

Як і у випадку використання зеленого лазера, на спектрах від зразків, осаджених з різними температурами, були виявлені піки головної фононої моди А на частотах 338 cm^{-1} та 296 cm^{-1} . Однак разом з ними на спектрі з'явився пік на частоті 376 cm^{-1} , що відповідає моді Е/В [91]. Також слід зазначити, що інтенсивність піків від плівок, отриманих при $T = 250\text{-}275 \text{ }^\circ\text{C}$ була найвищою. Відмінності у спектрах при використанні зеленого і червоного лазера вказують на певну неоднорідність формування CZTS в об'ємі плівки. Як видно з рис. 3.19

(б), спектри після лазерного відпалу стають більш однорідними і схожі на спектри, отримані при $\lambda = 514,5$ нм. Оскільки глибина проникнення червоного лазера в плівку CZTS дещо вища за зелений лазер, можна зробити висновок, що лазерний відпал сприяє утворенню однорідної структури в області зони термічного впливу. Необхідно також відмітити, що в усіх спектрах після лазерного відпалу найвища інтенсивність спостерігалась для зразка, отриманого при $T = 250$ °C, що добре корелює з рентгеноструктурними даними для цих плівок. Отримані результати з використанням Раманівського методу показують, що кожен зразок до і після лазерної обробки має однофазну структуру CZTS типу кестерит.

Типові Раманівські спектри для кожної температури осадження з діапазоном розташування їх основних піків після процесу картування для плівок CZTGeS представлені на рис. 3.20 (а). З метою досягнення близьких, до резонансних умов, Раманівський аналіз проводили з використанням ближнього інфрачервоного лазера. Відповідно до співвідношення, $1/a$, глибина проникнення у плівку $\lambda=785$ нм лазера для сполуки CZTS складає ≈ 287 нм, а для сполуки CZGeS ≈ 769 нм. Виходячи з цього, глибина сканування плівок CZTGeS знаходилась в межах від 287 нм до 769 нм. Як видно з рис. 3.20 (а), спектри на всіх зразках мають однофазну структуру типу кестерит без включення вторинних фаз. Були виявлені піки, що відповідають основним фононним модам сполуки CZTGeS A_1 , A_2 і B , які знаходились в діапазонах ($334-339$ cm^{-1}), ($301-305$ cm^{-1}) та ($368-376$ cm^{-1}), відповідно. Найбільш інтенсивні піки, що відповідають фононним коливанням A_1 та B займають положення, які близькі до експериментальних результатів для плівок з подібним співвідношенням Ge/VI [92-93]. Положення піку в діапазоні ($301-305$ cm^{-1}), що відповідає фононній моді A_2 , зумовлено рухом атомів S під час формування CZTGeS в одному із трьох режимів, детально описаних у роботі [94]. Раніше авторами у роботі [95] були запропоновані лінійні формули для оцінки впливу

співвідношення $Ge/(Ge+Sn)$ на зсув піків у спектрах. Відповідно до наступних співвідношень:

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 287.0 + 9.1 \left(\frac{Ge}{Ge+Sn} \right), \quad (3.1)$$

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = 338.0 + 19.4 \left(\frac{Ge}{Ge+Sn} \right), \quad (3.2)$$

при $Ge/(Ge+Sn) \approx 0.3$ моди A_1 і A_2 повинні знаходитись на 289 cm^{-1} та 343 cm^{-1} відповідно. В нашому випадку, при різних температурах осадження на спектрах спостерігається незначний зсув положення фононних мод у бік менших значень, що пов'язано зі зміною стехіометричного складу плівок та деформацією. Це було підтверджено попередніми рентгеноструктурним аналізом та ЕДС.

На рис. 3.20 (б,в,г,д,е) показаний результат Раманівського аналізу для ТП CZTGeS, отриманих при різних температурах осадження, методом картування.

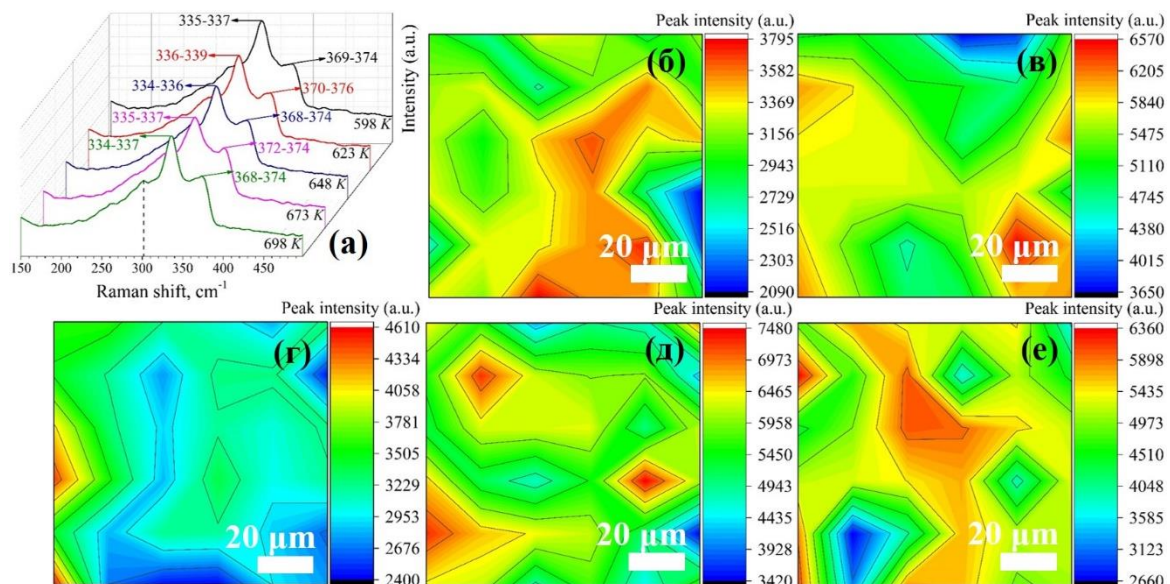


Рисунок 3.20 – Типові Раманівські спектри від ТП CZTGeS для кожної температури осадження (а) та розподіл інтенсивності основної фононної на поверхні: (б-325 °C, в-350 °C, г-375 °C, д-400 °C, е-425 °C)

Оскільки величина співвідношення найбільш інтенсивних мод A_2 та B фактично не змінювалась у різних точках вимірювання, для чіткої демонстрації змін в плівках в залежності від температури, була вибрана фононна мода A_2 . Для цього 36 точок з кроком 20 мкм були проскановані в координатах X та Y відповідно до поверхні плівки. Як видно з рисунків, зміна температури осадження впливає на інтенсивність піку. Для ТП, отриманої при $T=325$ °С (рис. 3.20 б), максимальна інтенсивність фононної моди A_2 не перевищує 4000 ум.од, але для наступного температурного режиму $T=350$ °С (рис.3.20 в), ця інтенсивність відповідає мінімальним значенням на зображенні. Збільшення температури до $T=375$ °С (рис. 3.20 г) сприяє більш рівномірному розподілу інтенсивності моди A_2 , однак значення інтенсивності дещо нижчі за попередній температурний режим. На двох останніх зображеннях (рис. 3.20 д, е) чітко видно розподіл інтенсивності у відповідності до морфології поверхні. Найнижча інтенсивність на зображеннях відповідає глибоким кратерам, які були досліджені методом АСМ. Тим не менш, інтенсивність моди A на гладких ділянках плівок, отриманих при $T=400$ °С та $T=425$ °С, мають найвищі значення.

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

На рис. 3.21 представлені рентгенограми плівок CZTS, осаджених з розчинів з різними концентраціями S. На дифракційних картинах від всіх зразків присутні піки, що відповідають відбиттям від кристалографічних площин (112), (220) та (132) для тетрагональної кристалічної ґратки CZTS з фазою кестерит (картка 01-080-8225). Слід зазначити, що на рентгенограмах спостерігається мультифазна структура з присутністю Cu_2SnS_3 (картка 00-035-0684) та контактного шару Mo (картка № 00-042-1120). З поступовим

підвищенням концентрації S інтенсивність основних піків CZTS збільшується, маючи максимальні значення для зразка S80. Окрім того, на дифракційній картині зразка S80 з'являються піки на кутах 2θ $18,3^\circ$ і $33,2^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (101) та (200) від CZTS, відповідно. Поява цих піків разом зі зменшенням їх напівширини вказує на вищу ступінь кристалізації тонкої плівки [13]. Необхідно зазначити, що при збільшенні концентрації S в розчині фаза Cu_2SnS_3 повільно зникає. Цю ситуацію можна пояснити наступним чином. Відомо, що пари сірки складаються з ряду кілець від S_8 до S_2 . Оскільки CZTS стає нестабільною при температурах близько 600 K і вище для дуже низьких парціальних тисків S_2 [96], збільшення хімічного потенціалу сірки і тиску пари під час реакції піролізу при температурі 623 K сприяє, насамперед, формуванню стабільної фази CZTS.

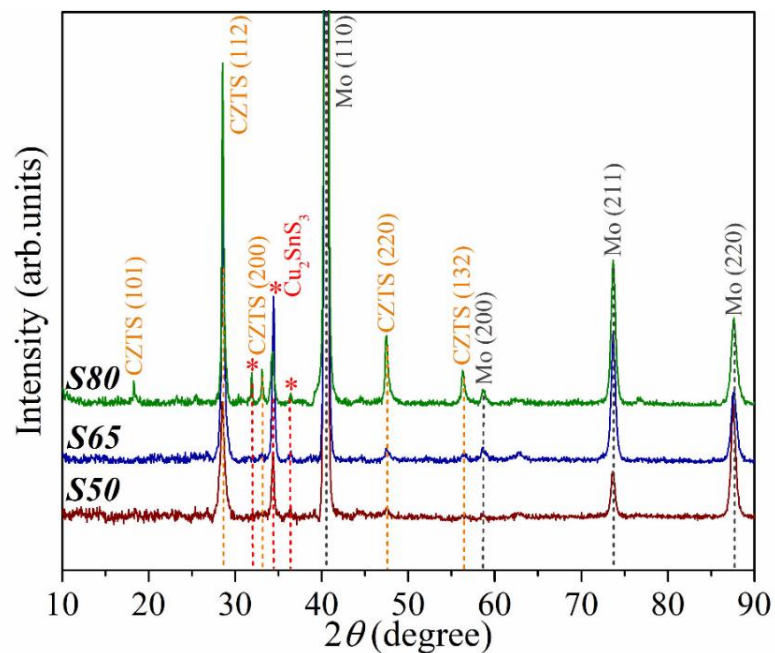


Рисунок 3.21 – Рентгенограми від плівок CZTS з різними концентраціями сірки (S50, S65, S80)

Для оцінки впливу концентрацій S на кристалічну ґратку CZTS, були проведені розрахунки параметрів елементарної комірки a і c , а також параметри L та ε . Результати представлені у таблиці 3.8. Як видно, зміна концентрації S має

значний вплив на кристалічну структуру. Зі збільшенням концентрації S спостерігається збільшення довжини основних осей елементарної комірки CZTS (a і c), при чому для зразка S80 вони стають максимально близькими до довідникових. З таблиці 3.8 видно, що значення ОКР демонструють тенденцію до збільшення при більш високій концентрації S , що пов'язано зі збільшенням розміру кристалічного домену [82]. Одночасно зі збільшенням концентрації S розрахункові значення мікронапруження зменшувалися. Ці результати показують, що зразок S80 має меншу концентрацію дислокацій, оскільки зі збільшенням ОКР кількість меж зерна зменшується, що призводить до меншої кількості недосконалостей у ґратці.

Таблиця 3.8 – Структурні параметри тонких плівок CZTS з різною концентрацією елементу сірки

Зразок	Структурні параметри					
	a (нм)	c (нм)	$c/2a$	V (нм ³)	L (нм)	$\varepsilon \times 10^{-3}$
S 50	0,5424	1,0792	0,9948	0,3175	21,6	6,5
S 65	0,5426	1,0801	0,9954	0,3180	27,3	5,1
S 80	0,5429	1,0819	0,9964	0,3188	34,2	4,1
Довідникові дані	$a = 0,5434$ нм, $c = 1,0850$ нм, $c/2a = 0,9983$, $V = 0,3204$ нм ³ , (ICDD картка № 01-080-8225)					

Оскільки положення основних піків на рентгенограмах для сполук Cu_2SnS_3 , ZnS і CuS майже збігаються один з одним і дуже близькі до розташування основних піків від CZTS, використання Раманівської спектроскопії суттєво збільшує чутливість для виявлення цих потрібних і вторинних фаз. На рис. 3.22 представлені Раманівські спектри від зразків CZTS з різною концентрацією S , отримані при збудженні зеленим і червоним лазером.

Як відомо [91] для кестеритової фази CZTS існують збудження фононного режиму $\Gamma = 3A + 6B + 6E1 + 6E2$, де $15A$, B , $E1$, $E2$ є активними в

комбінаційному розсіюванні. На рис. 3.7 (а, б) показані Раманівські спектри з зразків CZTS з різною концентрацією S, отримані з використанням зеленого (514,5 нм) і червоного (632 нм) лазера. Як видно з рис. 3.7 (а), на спектрах кожного зразка в положеннях 335-337 cm^{-1} спостерігається інтенсивний пік, що відповідає фононному режиму A з CZTS з фазою кестеритового типу [52]. На спектрах зразка S80 в положеннях 253 cm^{-1} і 288 cm^{-1} спостерігаються інші піки, відповідні фононним режимам B і A CZTS відповідно [84].

Для підвищення чутливості вторинного фазового детектування [90] для вимірювання спектрів CZTS використовувався червоний лазер. Отримані спектри показані на рис. 3.22 (б). У цих спектрах також присутній пік, який відповідає основному фононному режиму A від CZTS, однак він займає дещо інші позиції. Для зразка S50 основний пік займає положення 330 cm^{-1} , що може вказувати на утворення неупорядкованої структури кестериту $\bar{I}42m$ [81, 88]. Зі збільшенням концентрації S спостерігається зміщення положення цього піку у бік більших значень. Для зразка S80 пік A займає положення 339 cm^{-1} , що добре узгоджується з величинами, що повідомляються для об'ємних кристалів CZTS [57]. Окрім того, на спектрах зразків S65 та S80 з'являється ще один пік від фононної моди A CZTS та займає положення 285 cm^{-1} та 289 cm^{-1} , відповідно.

Незначні відмінності в спектрах, які були отримані при використанні зеленого лазера (рис. 3.22 (а)) і червоного лазера (рис. 3.22 (б)), пов'язані з досягненням умов, близьких до резонансу. Крім того, відмінності в спектрах також вказують на певні неоднорідності утворення CZTS всередині тонких плівок, оскільки глибина проникнення червоного лазера в плівку CZTS трохи більша (≈ 167 нм), ніж зеленого лазера.

Результати Раманівської спектроскопії для зразків CZTS демонструють відносно гострі і інтенсивні піки. Також слід зазначити, що на спектрах відсутня фаза сполуки Cu_2SnS_3 , яка була присутня на рентгенограмах, що може бути пов'язано з низькою чутливістю вибраної довжини хвилі лазера.

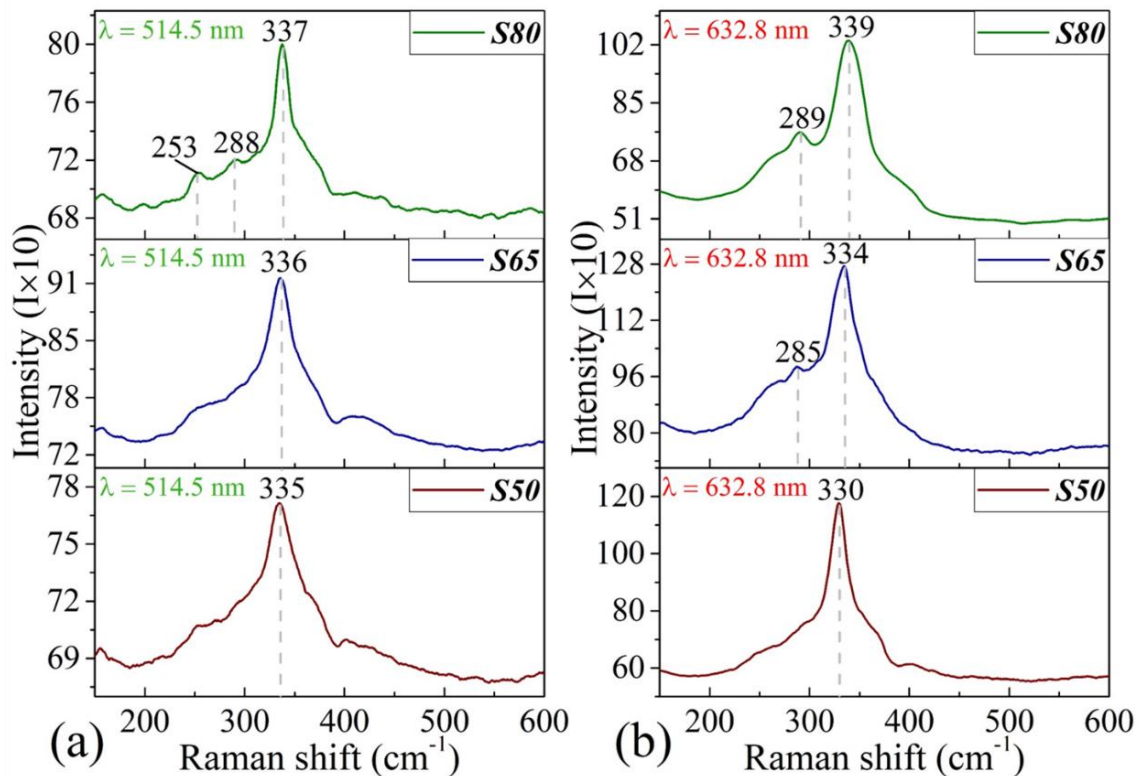


Рисунок 3.22 – Мікро-Раман аналіз зразків з різною концентрацією S; (a) – збудження зеленим лазером ($\lambda = 514,5$ нм); (b) – збудження червоним лазером ($\lambda = 632,8$ нм)

Рентгенограми від плівок CZTS (зразки 1-5), осаджених при надвисоких температурах представлено на рис. 3.23. Встановлено, що ТП мають тетрагональну кристалічну структуру з фазою типу кестериту для CZTS. Зміни температури осадження від 723 K до 823 K мають сильний вплив на кристалічну структуру.

З розрахунків, які представлені в таблиці 3.9, було встановлено, що параметри решітки (a , c) поступово зменшуються зі збільшенням температури і, відповідно, зменшується об'єм кристалічної ґратки. Це вказує на те, що в кристалічній решітці з'являються дефекти, а саме відбувається ефект усадки решітки. Однак обчислені значення ОКР збільшуються, що вказує на те, що

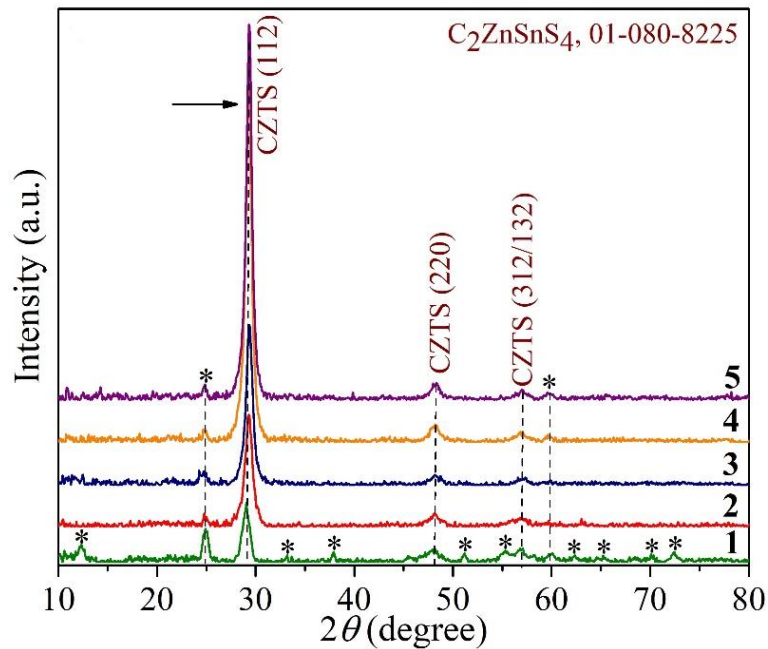


Рисунок 3.23 – Рентгенограми від плівок CZTS, осаджених при температурах:

1- 723 K, 2-748 K, 3-773 K, 4-798 K, 5-823 K

плівки, осаджені при більш високій температурі, мають меншу концентрацію дислокацій порівняно з іншими плівками у цьому дослідженні. Як показано на рис. 3.23, зі збільшенням температури відбувається зміщення положення піку (112) та частково піків (220), (321)/(132) у напрямку більших значень кутів 2θ . Слід зазначити, що мульти-фазна структура, що містить вторинні фази, спостерігається на дифрактограмах від зразка 1. Пікова інтенсивність (112) значно зростає зі збільшенням температури. Розрахунки полюсної густини P_i наведено на рис. 3.24.

Було визначено, що зростання осьової текстури відбувається переважно у напрямку (112). На вставці (рис. 3.24) показана залежність орієнтаційного фактора f від температури осадження. Як видно, підвищення температури збільшило коефіцієнт орієнтації, вказуючи на поліпшення якості текстури тонких плівок.

Зміна параметрів решітки (a і c) сполуки CZTS при зміні температури осадження представлена на рис. 3.25.

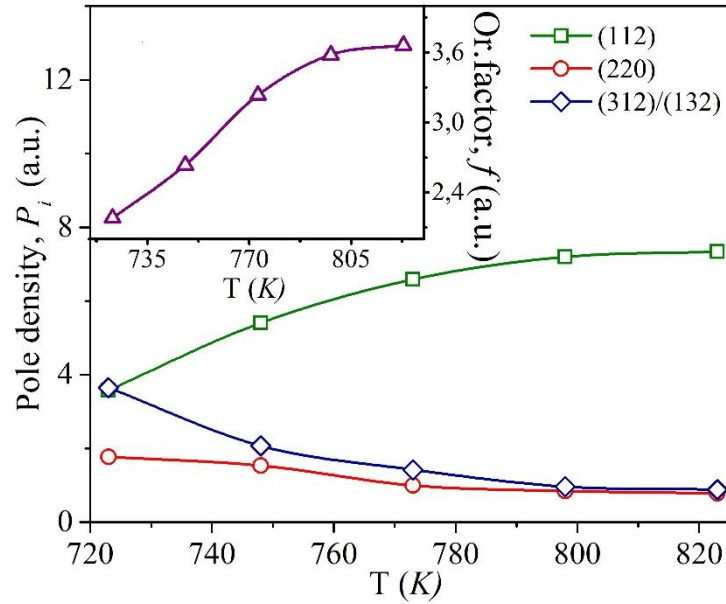


Рисунок 3.24– Залежність параметрів P_i і f (вставка) від температури осадження

Таблиця 3.9 – Розрахунок структурних параметрів тонких плівок CZTS

Зразок	Параметри решітки та розміри кристалів						Полісна густина, P_i			Орієнтаційний фактор, f
	a (нм)	c (нм)	$c/2a$	V (нм ³)	$L_{(B-X)}$ (нм)	$\varepsilon_{(B-X)} \times 10^{-3}$	(112)	(220)	(312) / (132)	
1	0,5365	1,0462	0,9751	0,3011	6,5	-	3,58	1,77	3,65	2,18
2	0,5337	1,0318	0,9667	0,2939	8,8	-	5,40	1,53	2,07	2,63
3	0,5332	1,0295	0,9654	0,2927	10,6	0,67	6,59	0,99	1,42	3,23
4	0,5341	1,0340	0,9680	0,2949	10,7	1,1	7,19	0,84	0,96	3,58
5	0,5336	1,0317	0,9667	0,2938	10,5	-	7,34	0,78	0,88	3,66
$a = 0,5434$ нм, $c = 1,0850$ нм, $c/2a = 0,9983$, $V = 0,3204$ нм ³ (ICDD картка № 01-080-8225)										

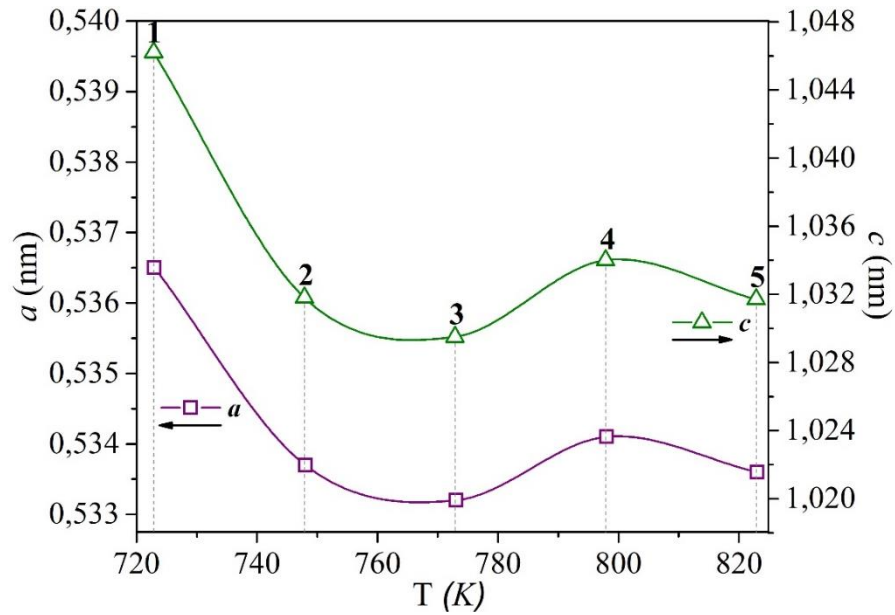


Рисунок 3.25 – Залежність параметрів решітки a та c сполуки CZTS від температури осадження

На рис. 3.26 представлені Раманівські спектри від ТП CZTS серії 1-5, отриманих при збудженні червоним лазером ($\lambda = 632,8$ нм). Червоний лазер був використаний для досягнення близьких до резонансу умов [84] і збільшення чутливості виявлення вторинних фаз [90].

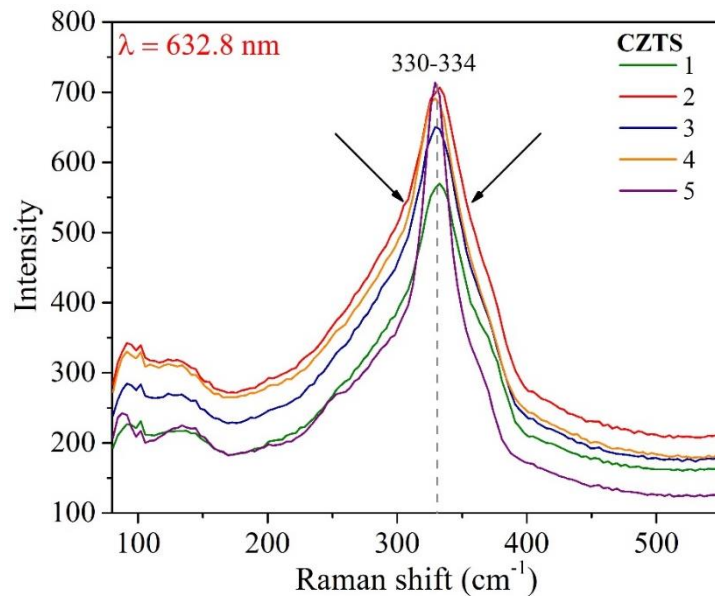


Рисунок 3.26 – Раманівські спектри від зразків 1-5 CZTS

З рис. 3.26 чітко видно, що на спектрах від усіх зразків у цьому досліді присутній головний пік від CZTS, що відповідає коливанням від фононної моди А і знаходиться в діапазоні від 330 cm^{-1} до 334 cm^{-1} . Даний результат добре узгоджується з довідниковими даними для даної сполуки [84-85]. Тим не менш, на спектрах, представлених на рис. 3.11 можна чітко побачити тенденцію до збільшення інтенсивності головного піка та зменшення його напівширини зі збільшенням температури осадження від 723 K (зразок 1) до 823 K (зразок 5). Такий результат свідчить про поліпшення якості плівок CZTS, отриманих при більш високих температурах [87]. Слід зазначити, що на спектрах відсутні будь-які інші піки від вторинних фаз.

3.3 Оптичні властивості плівок CZTS та CZTGeS

Для надійного визначення оптичної ширини забороненої зони за спектрами пропускання і відбивання розраховувалися спектри поглинання матеріалу і будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рисунок 3.27).

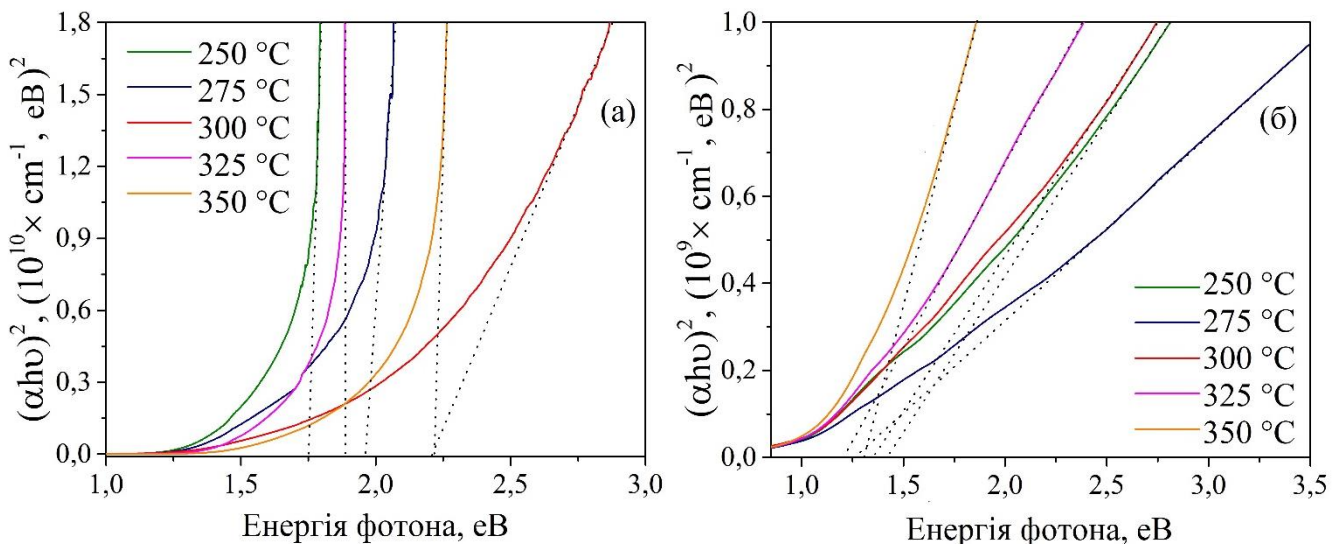


Рисунок 3.27 – Оптична ширина забороненої зони зразків CZTS до (а) і після (б) лазерної обробки

Значення ширини забороненої зони опромінених зразків добре корелюють з літературними даними [97-98] для плівок, отриманих хімічними методами осадження. Проте ці величини значно вищі довідникових даних для неопромінених зразків ($T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), що пов'язано з малим розміром зерен зразка, близьким до радіусу Бора [15]. Для визначення коефіцієнту поглинання α були досліджені спектри пропускання осаджених плівок CZTGeS при різних температурах підкладки у діапазоні довжин хвиль 340-1000 нм. Результати представлені на рис. 3.28.

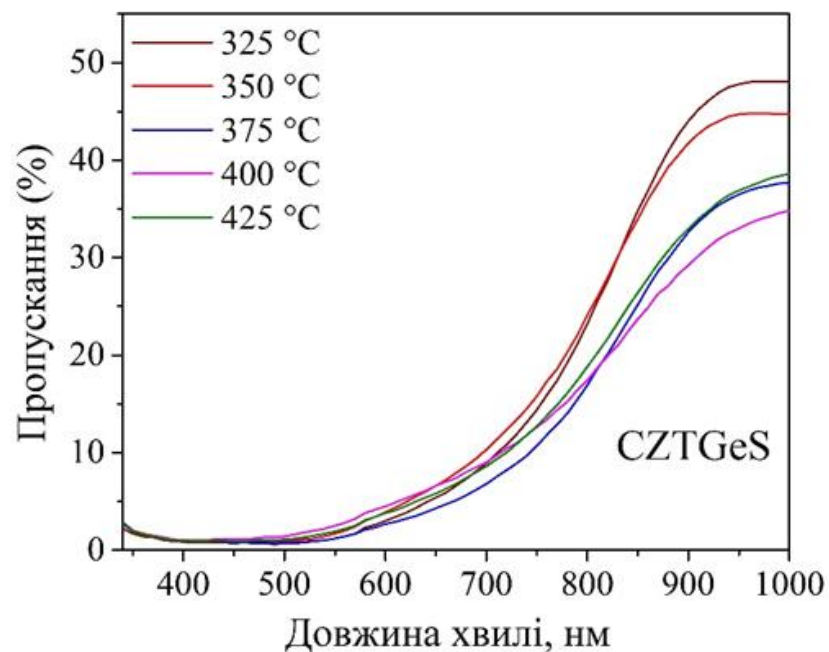


Рисунок 3.28 – Спектри пропускання плівок CZTGeS

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

Залежність $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ була побудована для надійного визначення оптичної ширини забороненої зони. Відповідні криві наведені на рис. 3.29.

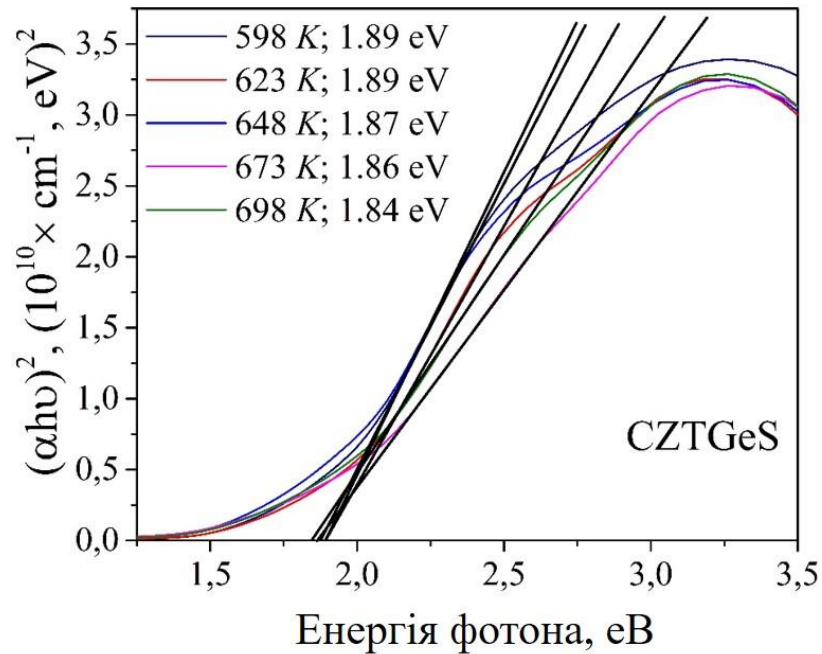


Рисунок 3.29 – Графік $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для визначення оптичної ширини забороненої зони ТП CZTGeS

Було встановлено, що оптична ширина забороненої зони зменшується з 1,89 еВ до 1,84 еВ з підвищенням температури осадження. У нашому випадку, ефект усадки решітки не збільшує ширину забороненої зони для плівок, нанесених при $T=400\text{ }^\circ\text{C}$ та $T=425\text{ }^\circ\text{C}$, всупереч висновкам, описаними іншими авторами [73]. Це пов'язано з невеликою зміною значень параметрів решітки (тільки на третьому знаку після коми), що підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями (таблиця 3.4). Оцінений діапазон 1,84-1,89 еВ добре корелює з літературними даними для сполуки CZTGeS [99].

Оптичні властивості плівок CZTS вимірювали за допомогою фотоспектрометра UV-Vis-NIR. На рис. 3.30 представлені спектри пропускання від плівок CZTS, осаджених при надвисоких температурах (723-823 K).

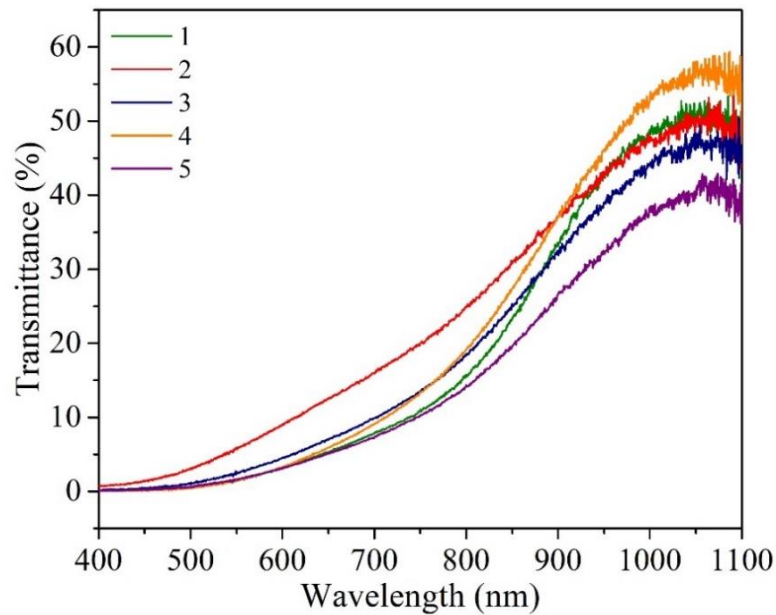


Рисунок 3.30 – Спектри пропускання ТП CZTS (зразки 1-5)

Як видно з рис. 3.30, спектри пропускання від усіх зразків не перевищують 60%, що показує на гарний потенціал цих зразків для використання в якості поглинаючого шару в СЕ. Зразок 5, осаджений при максимальній $T = 823\text{ K}$, показує найнижчі значення коефіцієнту пропускання, який не перевищує 42 %.

Аналогічні дослідження були проведені для зразків $\text{CZT}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$. Результати представлені на рис. 3.31. На рис. 3.31 можна спостерігати абсолютно іншу картину, аніж для зразків CZTS 1-5. При $X=0$ та $X=0,2$, коефіцієнт пропускання зразків близький до сполуки CZTS і складає 25-40 %, однак вже при $X=0,4$ і вище, він суттєво знижується. Це вказує на те, що ТП з більшою концентрацією атомів Ge мають кращі поглинальні властивості, що повинно позитивно вплинути на ефективність приладів на основі даної сполуки. Абсолютно мінімальні значення коефіцієнту пропускання у цьому експерименті має зразок $X = 1$, що фактично відповідає чистій сполуці CZGeS.

Для зразків CZTS 1-5 були проведені додаткові дослідження спектрів абсорбції. Отримані результати показані на рис. 3.32. Тенденція до зменшення абсорбції з збільшенням температури осадження плівок, показана на рис. 3.32.

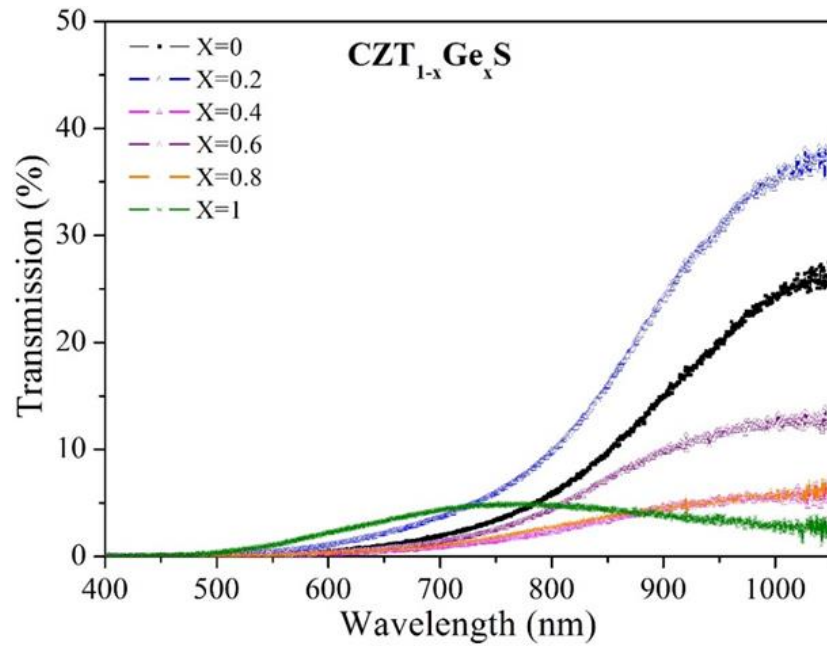


Рисунок 3.31 – Спектри пропускання ТП CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn та Ge

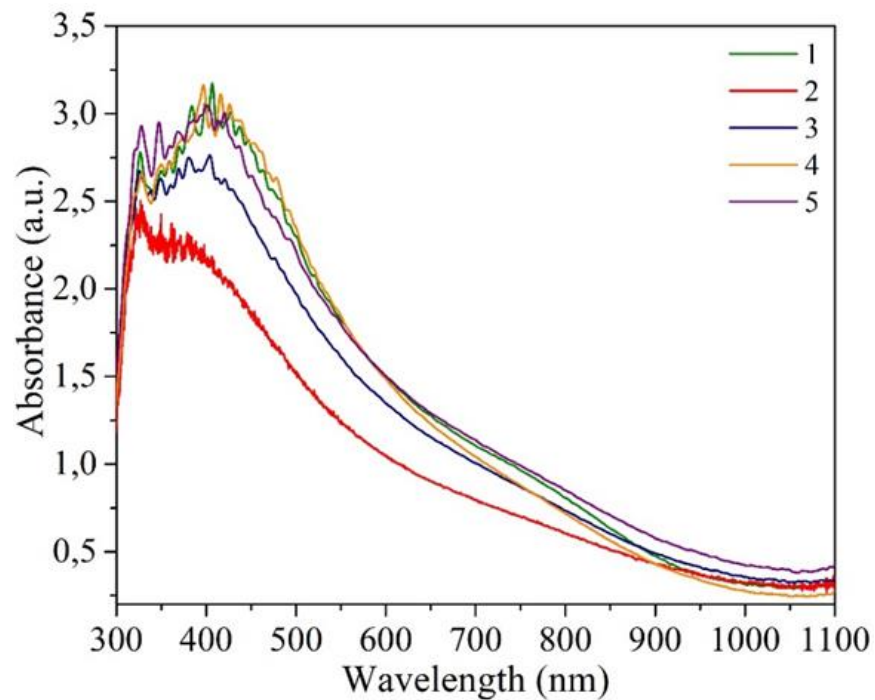


Рисунок 3.32 – Спектри поглинання ТП CZTS (зразки 1-5)

схожа з тенденцією на рис. 3.30 для аналогічних плівок. Однак в даному випадку найнижчі значення абсорбції має зразок 2, отриманий при $T = 748 \text{ K}$. Його максимальні значення не перевищують 2,5 умовних одиниць, в той час як для всіх інших зразків у цьому досліді максимальні значення абсорбції знаходяться в діапазоні від 2,75 до 3,25 умовних одиниць.

Хоча більшість плівок CZTGeS мають енергію ширини забороненої зони в діапазоні 1,82–2,3 eV, визначення енергії зазору смуги для плівок CZTGeS з $X=0,6$, $X=0,8$ та $X=1,0$ важко, тому що спектри пропускання від кристалізована речовини CZTGeS не мають відповідних умов для побудови графічної залежності $(ah\nu)^2$ як функцію від енергії фотона $(h\nu)$. В той же час, розраховані значення ширини забороненої зони для зразків 1-5 CZTS знаходяться в межах 1,56 – 1,64 eV, що відповідає повідомленим теоретичним та експериментальним значенням [79-99].

3.4 Фотолюмінесценція ТП CZTS та CZTS+Ge

Низькотемпературні вимірювання фотолюмінесценції є потужним інструментом для дослідження структури дефектів у різних напівпровідникових матеріалах [100-101]. Він дає змогу визначити природу та енергетичні рівні як внутрішніх дефектів, так і залишкових домішок, а також відносної концентрації дислокацій у напівпровідникових матеріалах [102]. Слід також зазначити, що екситонні лінії фотолюмінесценції дуже чутливі до різних дефектів напівпровідників. Енергія збудження вільних екситонів трохи менша, ніж енергія незв'язаного електрона і дірки, тобто енергія забороненої зони напівпровідника. Екситонні сигнатури в низькотемпературних спектрах фотолюмінесценції напівпровідникових сполук високої оптичної якості зазвичай постають як інтенсивні лінії, викликані екситонами, пов'язаними до нейтральних (або іонізованих) донорських та акцепторних центрів, тобто пов'язаних екситонів. У цьому випадку рівні енергії пов'язаних екситонів рухаються вниз від рівня вільного екситону на величину, рівну їх енергетичній

зв'язці. Ця енергія залежить від характеру домішок або внутрішніх дефектів. Тому енергетичне положення пов'язаних екситонів дозволить визначити характер дефектів, що беруть участь у формуванні екситонних комплексів. Для напівпровідникових сплавів відбуваються коливання поля потенціалу кристала, викликані випадковим розподілом компонентів сплаву [103]. Екситонні стани локалізуються при цих коливаннях. Це пов'язано з локалізацією, або як цілий екситон, або як дірка з електроном, зв'язаним з ним кулонівською взаємодією. Також можуть виникати хвости низької енергії в щільності екситонних станів [104]. При низьких температурах локалізовані екситони займають у цих хвостах найнижчі енергетичні стани. При підвищенні температури локалізовані екситони збуджуються до станів вищої енергії. Слід зазначити, що енергетичне положення локалізованих екситонів зміщується в область нижчої енергії відносно енергії вільних екситонів на величину, що відповідає енергії приблизно $1/2$ повної ширини при половині максимуму локалізованої екситонної смуги.

Таким чином, для напівпровідникових твердих розчинів (монокристалів або плівкових зразків) екситони локалізуються як в дефектах поблизу точки, так і в коливаннях поля потенціалу кристала, що відображає неоднорідність складу сплаву. Локалізовані екситони зустрічаються в низькотемпературних спектрах фотолюмінесценції напівпровідникових кристалів, і їх прояв досить добре вивчений для монокристалів групи $I_2-II-IV-VI_4$. У той же час лінії екситонів фотолюмінесценції для тонких і товстих напівпровідникових плівок зазвичай ідентифікуються лише як лінії пов'язаних екситонів, викликаних викидом екситонів, пов'язаних з донорними або акцепторними центрами. Таким чином, локалізація екситонів, пов'язана з наявністю сильної неоднорідності при розподілі катіонів Zn і Cu, не враховується. Аналіз спектрів фотолюмінесценції, представлений нижче, враховує наявність у сполуках CZTS та CZTGeS як пов'язаних так і локалізованих екситонів.

На рис. 3.33 представлені спектри фотолюмінесценції зразків CZTS 1-5, отриманих при $T = 4 K$. Зі спектрів від усіх зразків (рис. 3.33) присутній лише

один яскравий пік з енергією 1,61 eV, що може бути викликано рекомбінацією екситонів пов'язаних на нейтральному акцепторі (лінія $A^{\circ}X$) за участю вакансій Cu (V_{Cu}). Наявність цього піку на спектрах фотолюмінесценції вказує на провідність p -типу зразків CZTS, а висока інтенсивність лінії екситонів свідчить про досить хорошу оптичну якість досліджуваних напівпровідникових плівок. Тим не менш, цей пік яскраво виражений лише на спектрі від зразку 3. В усіх інших випадках він майже не проявляється, що може бути пов'язано з наявністю великої кількості дефектів на цьому енергетичному рівні.

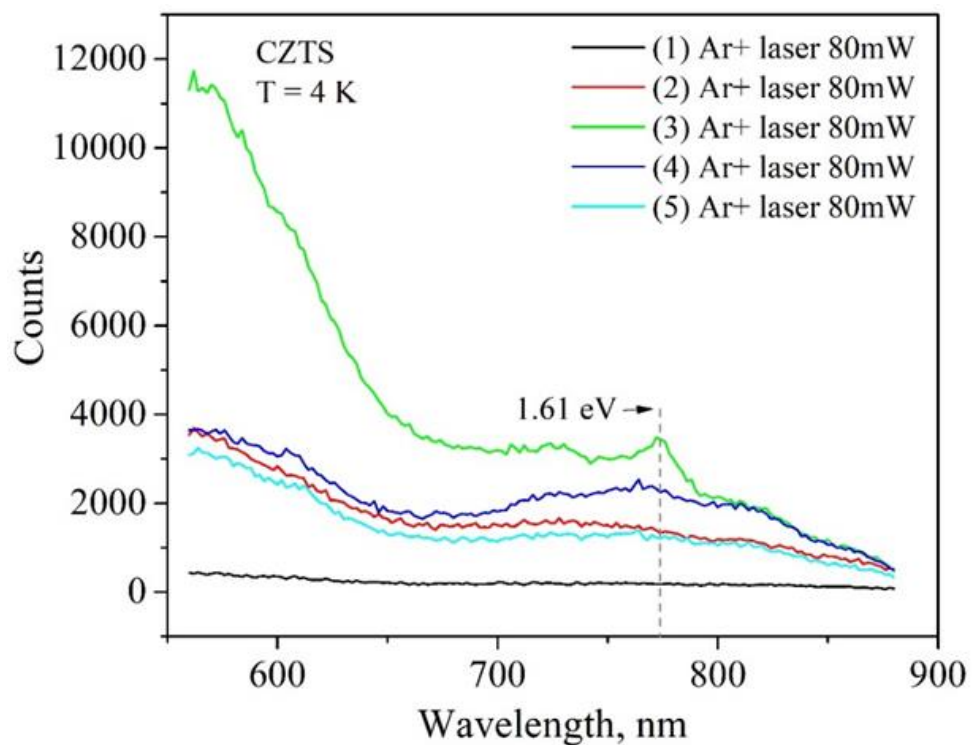


Рисунок 3.33 – Спектри фотолюмінесценції зразків CZTS 1-5 при $T = 4 K$

З метою покращити отриманий результат, представлений на рис. 3.33, було проведено додаткові вимірювання спектрів фотолюмінесценції для вибірки зразків CZTS з використанням іншого лазера з довжиною хвилі 405 нм. Отримані результати представлені на рис. 3.34. Як видно з рис. 3.34, спектри мають схожий характер поведінки зі спектрами на рис. 3.33. Тим не менш, можна спостерігати незначний зсув положення піку з 1,62 eV до 1,64 eV при збільшенні потужності лазерного випромінювання.

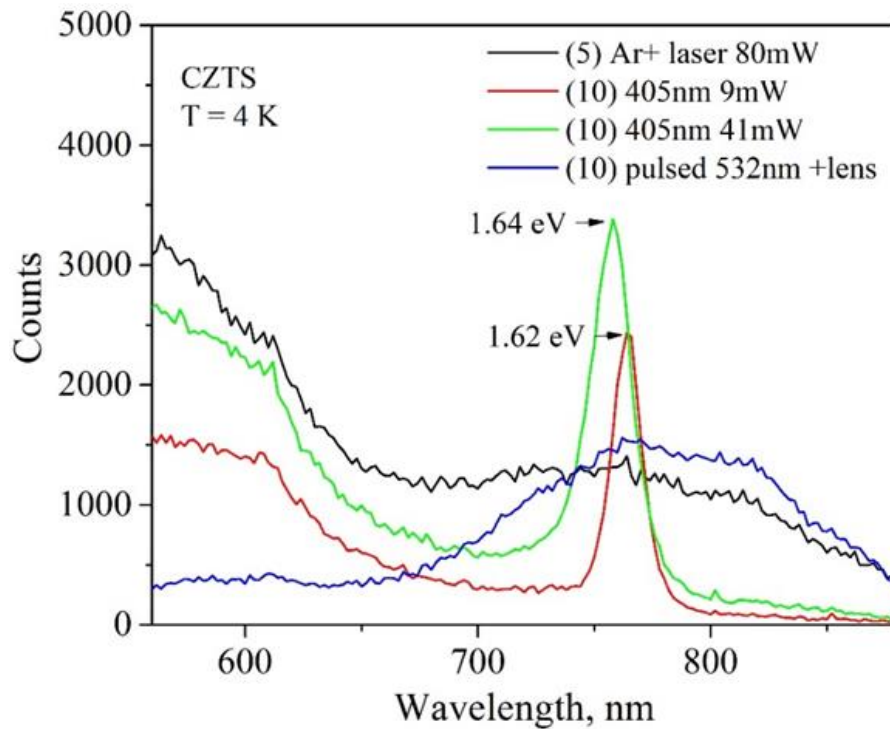


Рисунок 3.34 – Спектри фотолюмінесценції зразків 5 і 10 CZTS з використанням лазерів з різною довжиною хвиль

Аналогічні дослідження фотолюмінесценції були проведені для плівок CZTS легованих атомами Ge. З усієї вибірки зразків спектри фотолюмінесценції мав лише зразок 5. Результати цього дослідження, отримані при використанні лазера 405 нм при $T = 4\text{ K}$ представлені на рис. 3.35. Як видно з рис. 3.35, на спектрах присутні 2 інтенсивні піки з енергією 1,78 еВ та 1,79 еВ. При збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання збільшується також інтенсивність піків, однак їх положення залишається незмінним. На відміну від сполуки CZTS, наявність 2 піків з дещо більшою енергією вказує на те, що при етапі легування атоми Ge частково вбудувалися в кристалічну структуру, замінивши в ній атоми Sn, тим сами зменшивши її розміри. Наявність цих піків, як і випадку CZTS, вказує на р-тип провідності сполуки. Слід зазначити, що форми $A^{\circ}X$ -лінії практично симетричні. Однак його низько енергетичне плече (пік 1,78 еВ) трохи підтягнуте в результаті невеликої інтенсивності

випромінювання вільних екситонів (лінія X) та екситонів, пов'язаних з нейтральним донором (лінія D⁰X).

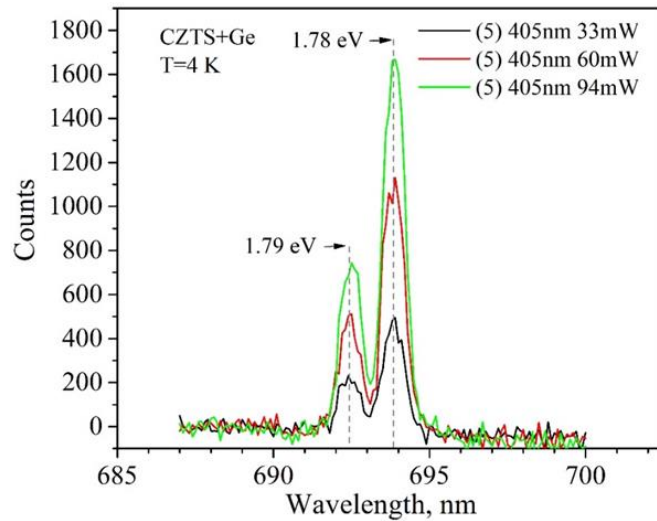


Рисунок 3.35 – Спектри фотолюмінесценції зразків CZTS легованих атомами Ge при збудженні 405 нм лазером з різною інтенсивністю

На рис. 3.36 представлена температурна залежність положення і інтенсивності піків від зразка 5 CZTS+Ge. Як видно з рис. 3.18, при зменшенні температури від 77 K до 4 K спостерігається незначне збільшення інтенсивності піків, однак їх положення залишається незмінним, що вказує на відсутність сильної залежності енергії ширини забороненої зони від температури.

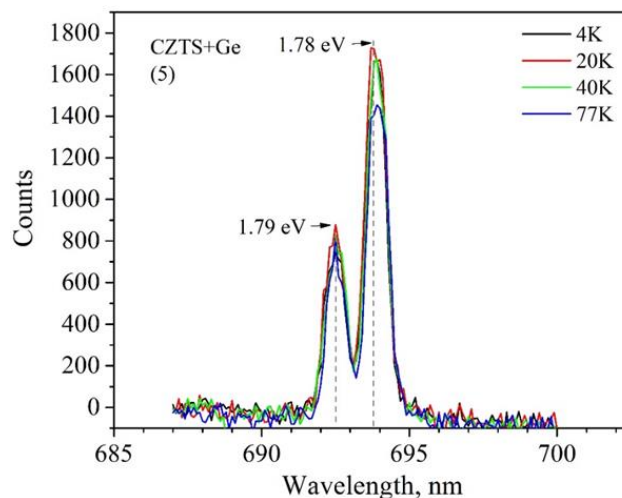


Рисунок 3.36 – Спектри фотолюмінесценції зразків CZTS легованих атомами Ge, отриманих при температурах 4 K, 20 K, 40 K і 70 K

3.5 Електричні властивості плівок CZTS та CZTGeS

Для дослідження потенціалу використання плівки CZTS до і після лазерної обробки в якості поглинаючого шару фотовольтаїчних перетворювачів, ми вивчали світлові і темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) зразка, отриманого при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.37 (а, б)) при інтегральному освітленні та монохроматичному освітленні. Щоб уникнути утворення бар'єру Шотткі у зразку і, як результат, неправильної інтерпретації ВАХ, необхідно створити омичні контакти до сполуки. З літературних даних відомо [105-106], що робота виходу електрона (ϕ_m) для CZTS становить 4,5 еВ, тому Ag з $\phi_m = 4,3$ еВ може бути чудовим варіантом для створення омичного контакту до матеріалу. Зокрема, такі омичні контакти до CZTS були отримані в роботах [107-108]. Однак при використанні срібної пасти може спостерігатися погана адгезія контакту до плівки та збільшення відповідного контактного опору [109]. Для зменшення приповерхневих контактних бар'єрів звичайно проводять дифузію атомів Ag [110], що зменшує ширину збідненої області біля контактів і допомагає тунелюванню носіїв заряду через цю область. З цією метою після нанесення Ag пасти ми відпалювали зразки в вакуумній камері при температурі $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3.37 (в) показані світлові і темнові ВАХ неопроміненого та опроміненого зразка 5 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), отримані при інтегральному освітленні.

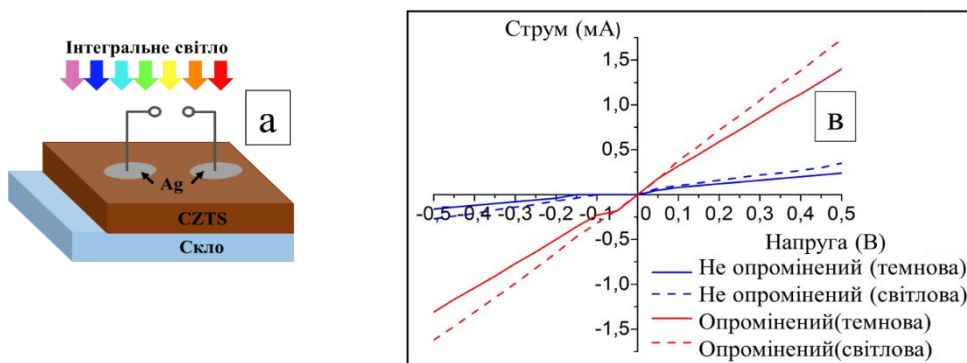


Рисунок 3.37 – Схема геометрії зразків для вимірювання (а) та їх ВАХ до і після опромінення (в).

Як можна бачити з рисунку, ВАХ структури є лінійною (омічною) в обох випадках, що вказує на відсутність електричних бар'єрів між CZTS і Ag. З цих залежностей було розраховано питомий опір (ρ) і питому провідність (σ) матеріалу. Отримані значення наведені у таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 - Електричні параметри плівок CZTS до і після лазерної обробки

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

Після лазерної обробки при інтегральному освітленні спостерігалось зменшення опору зразка у майже 6 разів, при цьому відносна світлочутливість,

яка розраховується за відношенням $I_{\text{темнова}}/I_{\text{світлова}}$, збільшилась з 1,25 до 1,30. Ці розрахунки добре узгоджуються з даними структурного аналізу і свідчать про те, що лазерна обробка дійсно приводить до заліковування дефектів у ТП CZTS.

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

На основі розроблених 3-х модельних зразків сонячних перетворювачів зі структурою «substrate» і змінною концентрацією сірки, а саме підкладка/Mo/CZTS/Ge/CdS/i-ZnO/AZO, були проведені вимірювання параметрів V_{oc} , FF та ефективності фотоперетворення (η %). Схематична структура та загальний вигляд отриманих СЕ на основі осаджених ТП CZTGeS зі змінною концентрацією сірки (50, 80 та 60 ммоль, для зразка 1, 2 та 3, відповідно) представлені на рис. 3.38.

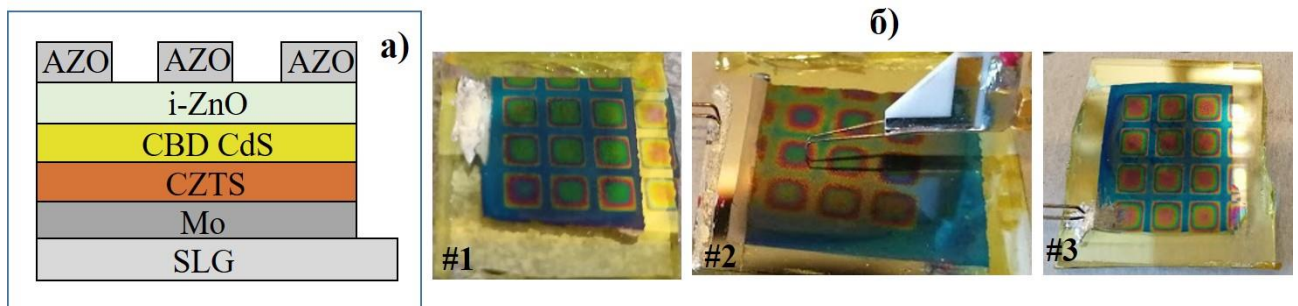


Рисунок 3.38 – Схематична структура а) та реальний зовнішній вигляд пристрою на основі сполуки CZTGeS зі змінною концентрацією

На рис. 3.39 представлені результати вимірювання напруги холостого ходу модельних СЕ. Як видно з рис. 3.39, значення параметра V_{oc} показують сонячні чарунки зразка №2 сполуки CZTS/Ge (концентрація сірки 80 ммоль). Такий результат може бути пов'язаний з тим, що у зразку під час процесу осадження не виникає дифіциту сірки, що у свою чергу не створює додаткових умов для формування дефектів.

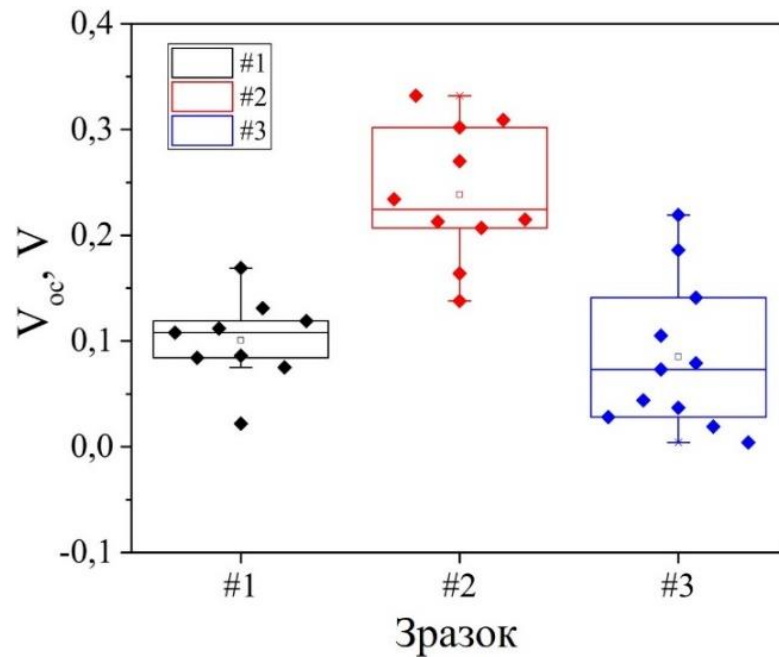


Рисунок 3.39 – Напруга холостого ходу модельних СЕ на основі CZTS/Ge

На основі отриманих даних напруги холостого ходу та темнових/світлових ВАХ були побудовані криві для параметра FF та загальної ефективності фотоперетворення модельних СЕ для всіх 3-х зразків. Отримані графіки представлені на рис. 3.40 та рис. 3.41. Незважаючи на те, що коефіцієнт заповнення FF має найвищі значення 26-32 % у зразку 1 (рис.3.40), максимальну ефективність фотоперетворення показав зразок 2, де сонячна чарунка площею 0,09 мм² досягала значень 0,11 % (рис.3.41). Відносно низька величина фотоперетворення пояснюється, в першу чергу, наявністю структурних дефектів, які виникають під час процесу росту ТП.

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

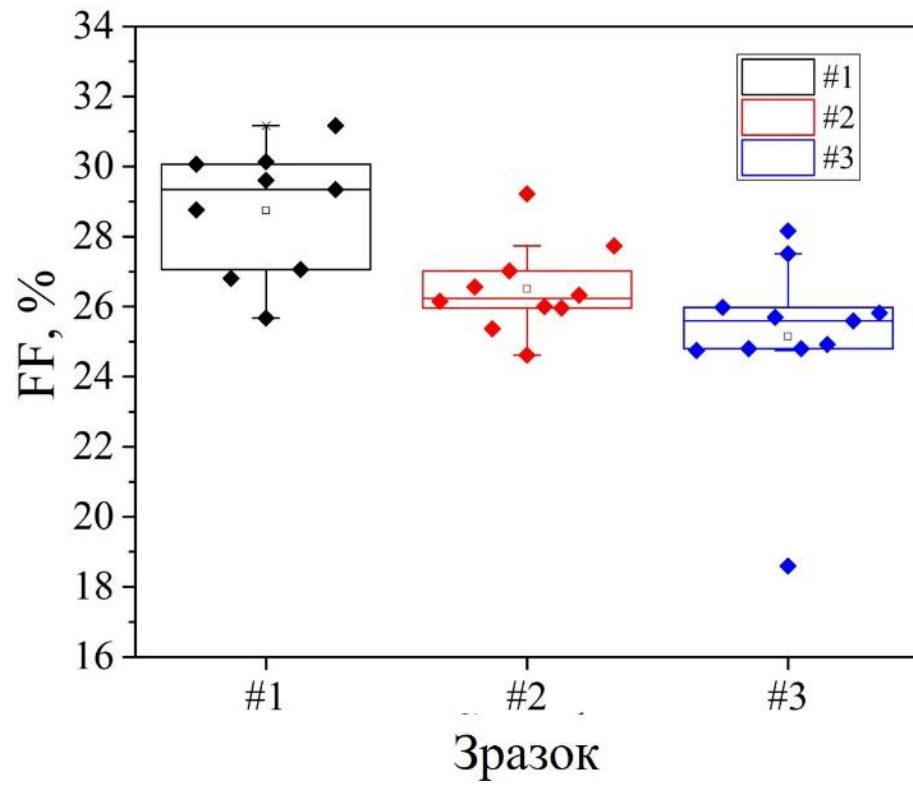


Рисунок 3.40 – Коефіцієнт заповнення SE

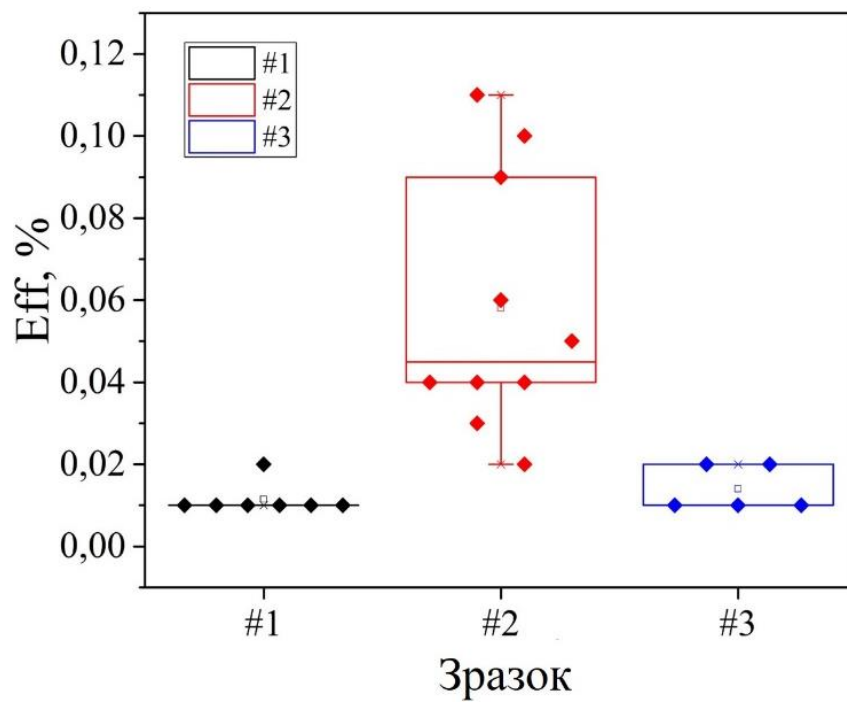


Рисунок 3.41 – ККД фотоперетворення модельних SE на основі CZTS/Ge

За допомогою вимірювання ефекту Холла були визначені різні електричні властивості плівок CZTS та CZTGeS, такі як об'ємна концентрація носіїв заряду (N_A), рухливість (μ) та опір (ρ). Отримані результати представлені в таблиці 3.11 (для CZTS) і таблиці 3.12 (для CZTGeS).

Таблиця 3.11 – Електричні властивості плівок CZTS

Зразок	Питомий опір ($\Omega \times \text{см}$)	Рухливість ($\text{см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$)	Концентрація основних носіїв заряду, N_A , (см^{-3})
1	640	~17	$5,8 \times 10^{14}$
2	470	~14	$9,3 \times 10^{14}$
3	630	~2	$4,4 \times 10^{15}$
4	610	~9	$1,1 \times 10^{15}$
5	600	~5	$2,1 \times 10^{15}$

Таблиця 3.12 – Електричні властивості плівок CZTGeS

Зразок, X	Питомий опір ($\Omega \times \text{см}$)	Концентрація Холла, ($\text{см}^3 \times \text{с}^{-1}$)	Рухливість, ($\text{см}^2 \text{V}^{-1} \text{с}^{-1}$)	Концентрація основних носіїв заряду, N_A (см^{-3})
0	28	1800	~65	$3,4 \times 10^{15}$
0,2	6	160	~3	$3,9 \times 10^{17}$
0,4	0,18	1,6	~9	4×10^{18}
0,6	1,6	1,3	~1	$4,7 \times 10^{17}$
0,8	1,4	4,1	~3	$1,5 \times 10^{18}$
1	0,006	0,004	~1	$1,5 \times 10^{21}$

Як показано в таблиці 3.11, концентрація об'ємних носіїв усіх плівок CZTS зростає з температурою осадження досягаючи свого максимуму для

зразка 3 ($T = 773 \text{ K}$). Після $T = 773 \text{ K}$ показники параметру N_A вирівнюються. Опір ТП CZTS має чітку тенденцію до зменшення з $640 \text{ Ом}\times\text{см}$ до $600 \text{ Ом}\times\text{см}$, за винятком зразка 2, що може бути пояснено наявністю проблем у контактних частинах вимірюваного зразка (дефект). Цей результат означає, що речовина CZTS добре кристалізується в міру підвищення температури осадження. Разом з опором зменшувалась і рухливість носіїв заряду, що є негативним явищем в зв'язку з використанням даної сполуки у СЕ.

Цікава ситуація спостерігається у зразках CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn і Ge. Як видно з таблиці 3.12, при одночасному збільшенні концентрації Ge та зменшенні концентрації Sn, концентрація основних носіїв заряду суттєво збільшувалась, показуючи максимальні значення для зразка $X=1$ (чиста сполука CZGeS). Цікавим моментом є те, що опір також знижувався, при чому його максимальні значення були на порядок нижчими в порівнянні зі сполукою CZTS (таблиця 3.3). Так, для зразка $X=1$ він складав всього $0,006 \text{ Ом}\times\text{см}$. Разом з опором поступово знижувались значення параметру концентрації Холла, що врешті решт вплинуло на зменшення рухливості носіїв заряду, де максимальні значення мав зразок $X=0$ (чиста сполука CZTS).

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 плівці, однак вирішення проблеми з їх низькими значеннями рухливості залишається відкритим. Зразки CZTS 5 CZTGeS $X=1$ мають кращі електричні характеристики, ніж інші у цьому досліді, для виготовлення тонкопліткових СЕ. Їх об'ємна концентрація, рухливість та опір склали $2,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\sim 5 \text{ см}^2\text{V}^{-1}\text{c}^{-1}$, $600 \text{ }\Omega\times\text{см}$ для CZTS та $1,5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $\sim 1 \text{ см}^2\text{V}^{-1}\text{c}^{-1}$, $0,006 \text{ }\Omega\times\text{см}$ для CZTGeS, відповідно, що є близькими до повідомлених значень, $1,03 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $1,98 \text{ см}^2\text{V}^{-1}\text{c}^{-1}$, і $0,307 \text{ }\Omega\times\text{см}$ авторів у роботі [66], які виготовили тонкопліткові СЕ із напругою холостого ходу (V_{oc}) 380 мВ та щільністю струму короткого замикання (J_{sc}) $2,4 \text{ мА/см}^2$,

використовуючи плівку CZTS, отриману методом спреї-піролізу. Більше того, автори у роботі [67] повідомили, що їх найкраща плівка CZTS, отримана методом спреї-піролізу, має такі електричні властивості: об'ємна концентрація, рухливість та опір склали $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $0,12 \text{ } \Omega \times \text{cm}$, відповідно. Ці результати означають, що наші зразки, як CZTS так і CZTGeS, можуть використовуватись для виготовлення тонкоплівкових СЕ.

На рис. 3.42 показані вольт-амперні характеристики (ВАХ) приладів на основі CZTS з різною концентрацією елементу сірки.

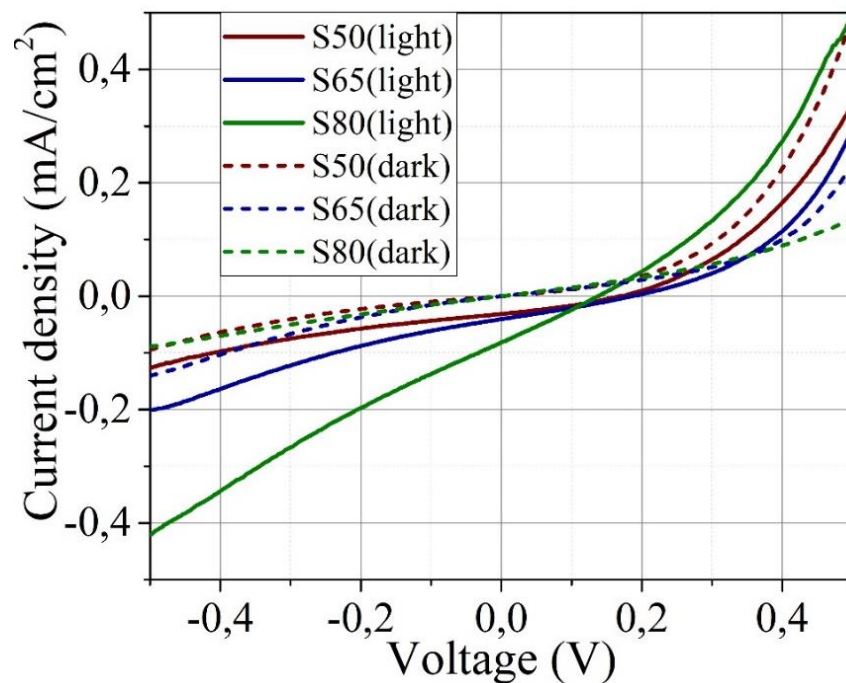


Рисунок 3.42 – ВАХ модельних зразків СЕ на основі CZTS

Відносно низькі значення V_{OC} та J_{SC} можна пояснити наявністю об'ємної рекомбінації в матеріалі, рекомбінації меж зерен, станів пасток інтерфейсу, несприятливого вирівнювання смуги та наявністю невеликої кількості вторинної фази Cu_2SnS_3 . Крім того, негативний вплив на ефективність сонячних елементів впливає наявність шару MoS_2 між інтерфейсом шарів CZTS та $\text{Mo}[111]$. Однак слід відмітити позитивну тенденцію покращення даних характеристик зі збільшенням концентрації S у ТП CZTS.

Отримані результати показують, що сполука CZTS легована атомами Ge має потенціал для використання в тонкоплівкових СЕ в якості шару поглинач з товщиною плівки від 750 нм до 1,5-2 мкм. Тим не менш, для зменшення центрів рекомбінації та структурних дефектів, які суттєво впливають на ефективність фотоперетворення, необхідно проводити післяростову обробку ТП.

3.6 Результати числового моделювання робочих характеристик СЕ

На Рис. 3.43 приведені результати числового моделювання світлових ВАХ СЕ зі структурою $\text{ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{S}_4/\text{Mo}$ під дією атмосферної маси AM-1,5G в залежності від відношення концентрації хімічних елементів Sn/Ge. Аналіз результатів моделювання показав, що при концентрації Ge/Sn ($X=0,2$) СЕ мав найгірші робочі характеристики з усієї серії, а саме: $\eta = 0,07\%$, $V_{oc} = 0,1553\text{ В}$, $J_{sc} = 1,655556\text{ мА/см}^2$ та $FF = 26,29\%$. Як добре видно, значення напруги холостого ходу та фактору заповнення є нижчими за експериментальні та базові модельні значення, однак значення густини струму короткого замикання є більшими, що можна пояснити наявністю порівняно більших кристалітів у плівці.

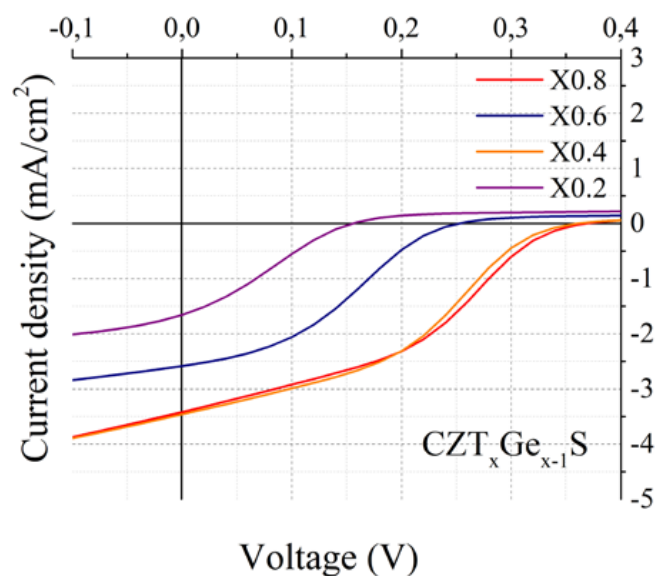


Рисунок 3.43 – ВАХ СЕ на базі структури $\text{ZnO:Al/n-i-ZnO/n-CdS/p-Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{S}_4/\text{Mo}$ під дією світлового опромінення.

При подальшому збільшенні концентрації до значення $X=0,4$ змодельований прилад показав одні з найбільших значень робочих параметрів СЕ: $\eta = 0,46 \%$, $V_{oc} = 0,3596 \text{ В}$, $J_{sc} = 3,460647 \text{ мА/см}^2$ та $FF = 37,18 \%$. Це означає, що дане концентраційне відношення має позитивний ефект на напругу холостого ходу, густину струму короткого замикання, та добре корелює з літературними даними [112]. Впровадження атомів Ge у структуру CZTS мінімізує дефектну активність, що призводить до зростання напруги холостого ходу. Отримані результати також підтверджуються спектральними залежностями квантової ефективності СЕ, які представлені на Рис. 3.44.

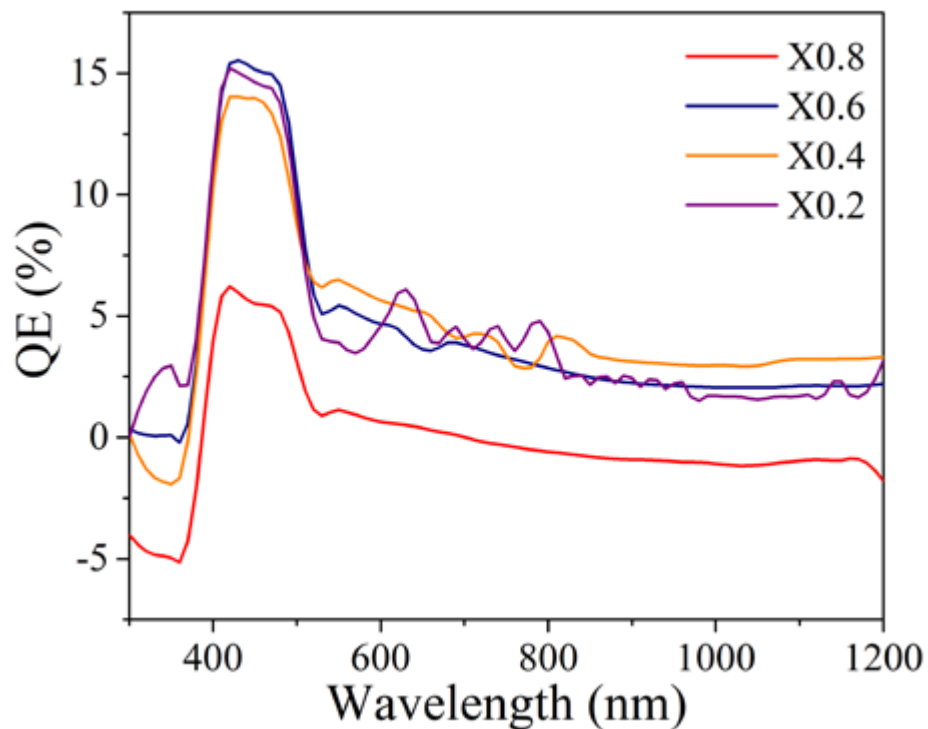


Рисунок 3.44 – Залежності квантової ефективності від концентрації Sn/Ge

Як добре видно з Рис. 3.44, досліджений СЕ показав найвираженішу фотоактивність у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 450 - 550 \text{ нм}$. Зразок X0,6 показав у порівнянні зі зразком X0,4 нижчі значення напруги холостого ходу, що може бути пов'язано з одночасною наявністю двох фазу одному матеріалі, наприклад CZTS та CZTGeS. Межі зерен у таких з'єднання можуть спричинити появу додаткових рекомбінаційних центрів носіїв заряду, розташованих на переході між поглинаючим шаром та струмопровідним контактом.

Зразок з концентраційним відношенням X0,8 показав найвищі значення напруги холостого ходу, але він мав дещо нижчі значення густини струму короткого замикання та фактору заповнення. Однак, даний прилад показав найвище значення ефективності фотоелектричного перетворення, яке складало 0,47 %. Отримані результати числового моделювання приладових структур приведені у Таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 – Вплив зміни концентрації Sn/Ge на характеристики СЕ

СЕ	V_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	FF, %	η , %
Експеримент	0,3078	1,083942	29,14	0,10
Модель	0,3078	1,084586	29,15	0,10
X0,2	0,1553	1,655556	26,29	0,07
X0,4	0,3596	3,460647	37,18	0,46
X0,6	0,2515	2,586113	34,01	0,22
X0,8	0,3673	3,417276	37,09	0,47

ВИСНОВКИ

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

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

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

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

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

4. Спектри пропускання показали, що підвищення температури осадження призводить до монотонного зменшення ширини забороненої зони від 1,89 eV до 1,84 eV.

Отримані результати показали, що лазерна обробка значно покращує морфологію поверхні, стехіометричний склад, структуру та кристалічну якість плівок CZTS. Цей процес надшвидкий і може бути використаний як альтернатива традиційній технології термічного відпалу або як процес поверхневої модифікації ТП CZTGeS для використання в якості поглинаючого шару в СЕ.

5. Була розроблена методика осадження однофазних плівок CZTS методом спреї-піролізу та розроблені технології їх легування атомами Ge для синтезу сполуки CZTGeS. Були проведені дослідження елементного складу, структурних, субструктурних, оптичних та електрофізичних характеристик плівок CZTS та CZTGeS, одержаних при різних температурах підкладки та з різною концентрацією атомів Sn/Ge, відповідно. В рамках даного етапу було досліджено вплив концентрації елементу сірки у початковому прекурсорі на основі диметилсульфоксиду на структурні властивості плівок CZTS після термічного відпалу та їх подальший вплив на ефективність фотоелектричних перетворювачів. Встановлено, що підвищення концентрації сірки відіграє значну роль у формуванні CZTS з високою кристалічною якістю і позитивно впливає на робочі характеристики приладів. Проведено детальний аналіз використання надвисоких температур ($T = 723-823 \text{ K}$) при осадженні плівок CZTS методом спреї-піролізу на хімічний склад, морфологію поверхні, структурні, оптичні та електричні властивості. В результаті було встановлено, що надвисокі температури сприяють утворенню структурованої полікристалічної плівки CZTS з переважною орієнтацією кристалітів у напрямі (112), з низьким рівнем структурних дефектів і дефектів у кристалічній ґратці, гарними електричними властивостями і гладкою поверхнею.

6. За результатами оптичних та електричних досліджень сполуки CZTGeS з різними концентраціями елементів Sn та Ge було встановлено, що при $X=0$ та $X=0,2$, коефіцієнт пропускання зразків близький до значень сполуки CZTS і складає 25-40 %, однак вже при $X=0,4$ і вище, він суттєво знижується. Це вказує на те, що ТП з більшою концентрацією атомів Ge мають кращі поглинальні властивості. Мінімальні значення коефіцієнту пропускання має зразок $X=1$, що фактично відповідає чистій сполуці CZGeS.

7. Були проведені дослідження спектрів фотолюмінесценції плівок CZTS та CZTGeS при низьких температурах (до 4 K) та з використанням лазерів з різною довжиною хвиль. На спектрах від зразків CZTS присутній лише один яскравий пік з енергією 1,61 eV, що може бути викликано рекомбінацією екситонів пов'язаних на нейтральному акцепторі (лінія $A^{\circ}X$) за участю вакансій Cu (V_{Cu}). Наявність цього піку на спектрах фотолюмінесценції вказує на провідність p -типу зразків CZTS, а висока інтенсивність лінії екситонів свідчить про досить хорошу оптичну якість досліджуваних напівпровідникових плівок. На спектрах ФЛ від CZTGeS присутні 2 інтенсивні піки з енергією 1,78 eV та 1,79 eV. При збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання збільшується також інтенсивність піків, однак їх положення залишається незмінним. Наявність цих піків, як і випадку CZTS, вказує на p -тип провідності сполуки. Форми $A^{\circ}X$ -лінії на піках практично симетричні, однак його низько енергетичне плече (пік 1,78 eV) трохи підтягнуте в результаті невеликої інтенсивності випромінювання вільних екситонів (лінія X) та екситонів, пов'язаних з нейтральним донором (лінія $D^{\circ}X$).

8. Результати електричних вимірювань показали, що зразки CZTS та CZTGeS, отримані методом спреї-піролізу з підібраними у дослідженні параметрами осадження і концентраціями елементів, можуть використовуватись для виготовлення тонкопліткових СЕ.

9. Сонячні елементи на основі CZTS легованих Ge у суперструктурній конфігурації, були виготовлені з буферним шаром CdS та контактами Mo в якості заднього контактного шару. Найкращі значення V_{oc} , J_{sc} і FF показав зразок з

найвищою концентрацією S. Отримані результати показали, що при осадженні плівок методом спреї-піролізу, збільшення концентрації S у вихідному розчині відносно стехіометричних значень, позитивно впливає на процес росту CZTS. Вирішення проблеми однорідності шару зможе підвищити ефективність сонячних клітин на базі спреї-осаджених CZTS. Отримані результати показують, що сполука CZTS легована атомами Ge має потенціал для використання в тонкопліткових СЕ в якості шару поглинача з товщиною плівки від 750 нм до 1,5-2 мкм. Тим не менш, для зменшення центрів рекомбінації та структурних дефектів, які суттєво впливають на ефективність фотоперетворення, необхідно проводити післяростову обробку ТП.

10. З використанням програмного пакету SCAPS-1D, була створена теоретична модель СЕ, виконаної на базі поглинаючого шару CZTGeS з різними концентраційними відношеннями Sn/Ge, яка включала в себе вхідні дані робочого зразка СЕ, оснований на базовому шарі CZTS, реальний спектр поглинання плівок CZTGeS та їх електрофізичні характеристики, досліджені нами раніше. Моделювання експлуатаційних характеристик досліджених СЕ на базі шару CZTGeS показали, що підвищення концентрації домішки Ge приносить позитивний вплив на значення напруги холостого ходу та густини струму короткого замикання.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 52) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Том 26, №7. – С. 427–436.
2. Katagiri H. Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells / H. Katagiri // Thin Solid Films. – 2005. – Том 480–481. – С. 426–432.
3. Woo K. Band-gap-graded Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ solar cells fabricated by an ethanol-based, particulate precursor ink route / K. Woo, Y. Kim, W. Yang[et al.] // Scientific Reports. – 2013. – Том 3. – С. 1–7.
4. Wang W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan[et al.] // Advanced Energy Materials. – 2014. – Том 4, №7. – С. 1–5.
5. Márquez J. Chemistry and dynamics of Ge in kesterite: toward band-gap-graded absorbers / J. Márquez, H. Stange, C. J. Hages[et al.] // Chemistry of Materials. – 2017. – Том 29, №21. – С. 9399–9406.
6. Mitzi D. B. Solar energy materials & solar cells the path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov[et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2011. – Том 95, №6. – С. 1421–1436.
7. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 51) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Том 26, №1. – С. 3–12.
8. 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.
9. 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.

10. Kumar M. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari[et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2015. – Tom 8, №11. – C. 3134–3159.

11. Sousa M. G. Effect of rapid thermal processing conditions on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cell performance / M. G. Sousa, A. F. Da Cunha, P. A. Fernandes[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Tom 126. – C. 101–106.

12. Olgar M. A. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing / M. A. Olgar, J. Klaer, R. Mainz[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2017. – Tom 628. – C. 1–6.

13. Chen R. Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells via surface treatment engineering / R. Chen, J. Fan, H. Li[et al.] // *Royal Society Open Science*. – 2018. – Tom 5, №1. – C. 171163.

14. Meadows H. J. Single second laser annealed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductors from electrodeposited precursors as absorber layers for solar cells / H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand[et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Tom 118, №3. – C. 1451–1460.

15. Voznyi A. Laser-induced $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ phase transition and surface modification in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016.

16. 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.

17. Simonds B. J. Pulsed uv laser annealing of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / B. J. Simonds, V. Palekis, M. I. Khan[et al.] // *Laser Material Processing for Solar Energy Devices II*. – 2013. – Tom Proc. SPIE, № 9. 2013. – C. 882607-.

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

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

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

21. Shu Q. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{Se}_4$ alloys as photovoltaic materials: structural and electronic properties / Q. Shu, J.-H. Yang, S. Chen[et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Tom 87, №11. – C. 115208.

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

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

24. Umehara M. Wide bandgap $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ fabricated on transparent conductive oxide-coated substrates for top-cells of multi-junction solar cells / M. Umehara, S. Tajima, Y. Takeda, T. Motohiro // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Tom 689. – C. 713–717.

25. 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[et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Tom 169. – C. 96–104.

26. 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, №January. – C. 154–157.

27. 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.

28. 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[et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Tom 29, №5. – C. 4089.

29. 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, R. Poolla // Vacuum. – 2019. – Tom 159. – C. 341–345.

30. 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.

31. 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.

32. Diwate K. Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cell applications / K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde[et al.] // Energy Procedia. – 2017. – Tom 110, №December 2016. – C. 180–187.

33. 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.

34. Sanchez T. G. Obtaining phase-pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by annealing vacuum evaporated $\text{Cu}_2\text{S}/\text{SnS}_2/\text{ZnS}$ stack / T. G. Sanchez, X. Mathew, N. R. Mathews // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Tom 445. – C. 15–23.

35. Pogrebnjak A. D. Effect of Cu negative ion implantation on physical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films / A. D. Pogrebnjak, A. P. Shypulyenko, H. Amekura[et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2013. – Tom 123, №5. – C. 939–942.

36. Orletskyi I. G. Structural, optical and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared from a non-toxic DMSO-based sol-gel and synthesized in low vacuum /

I. G. Orletskyi, M. M. Solovan, V. V. Brus[et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – Tom 100. – C. 154–160.

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

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

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

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

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

42. Giraldo S. Large efficiency improvement in cu₂znsnse₄ solar cells by introducing a superficial ge nanolayer / S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff[et al.] // Advanced Energy Materials. – 2015. – Tom 5, №21. – C. 1–6.

43. Thersleff T. Chemically and morphologically distinct grain boundaries in ge-doped cu₂znsnse₄ solar cells revealed with stem-eels / T. Thersleff, S. Giraldo, M. Neuschitzer[et al.] // Materials and Design. – 2017. – Tom 122. – C. 102–109.

44. Giraldo S. Cu₂ZnSnSe₄ solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with ge superficial nanolayer / S. Giraldo, T. Thersleff, G. Larramona[et al.] // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2016. – Tom 24, №10. – C. 1359.

45. Vigil-Galán O. Processing pathways of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{Se}_4$ based solar cells: the role of cds buffer layer / O. Vigil-Galán, M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu[et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – Tom 67, № 5. – C. 14.
46. Nelson A. J. Scanning photoelectron microscopy study of the laser-induced transformations of polycrystalline cdte films / A. J. Nelson, M. Danailov, L. Gregoratti[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2000. — Tom 87, №7. — C. 3520–3525.
47. Simonds B. J. Laser processing for thin film chalcogenide photovoltaics: a review and prospectus / B. J. Simonds, H. J. Meadows, S. Misra[et al.] // *Journal of Photonics for Energy*. — 2015. — Tom 5, №1. — C. 050999.
48. Vanalakar S. A. A review on pulsed laser deposited czts thin films for solar cell applications / S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, S. W. Shin[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Tom 619. — C. 109–121.
49. 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 1. – C. 1658.
50. Lin P. Numerical simulation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cells with In_2S_3 buffer layers by SCAPS-1D / P. Lin, J. Yu. Lin, S. Cheng[et al.] // *Journal of Applied Sciences and Engineering*. – 2014. – Tom 17, № 4. – C. 383–390.
51. Mebarkia C. The role of buffer layers and double windows layers in a solar cells SZTS performances / C. Mebarkia, D. Dib, H. Zerfaoui [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Tom 402. – C. 104–108.
52. Nimeergeers A. Numerical modeling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells / A. Nimeergeers, M. Burgelman // *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaics Specialists Proceedings*. – 1996. – C. 901–904.
53. 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. – C. 522-528.

54. Decock P. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells / K. Decock, P. Zabierowski, M. Burgelman // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Tom 111, № 4. – C. 043703.

55. S. Adachi, *Earth-Abundant Materials for Solar Cells*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

56. Lisco F. The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering / F. Lisco // *Thin Solid Films*. – 2015. - Tom 582. - C. 323–327.

57. Ferdaous M.T. Elucidating the role of interfacial MoS₂ layer in Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by numerical analysis / M.T. Ferdaous // *Solar Energy*. – 2019. - Tom 178. - C. 162–172.

58. H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide*, Wiley Libr. Wiley, 2009.

59. J. Zhang, Y.-G. Jung, Eds., *Advanced Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2018.

60. Adewoyin A.D. Development of CZTGS/CZTS tandem thin film solar cell using SCAPS-1D / A. D. Adewoyin, M. A. Olopade, O. O. Oyebola [et al.] // *Optik*. – 2019. - Tom. 176. - C. 132–142.

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

62. Apostolopoulou A. Novel development of nanocrystalline kesterite Cu₂ZnSnS₄ 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

63. Gurav K. V. Cu₂ZnSnS₄(czts)-based room temperature liquefied petroleum gas (lpg) sensor / K. V. Gurav, S. W. Shin, U. M. Patil[et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. — 2014. — Tom 190. — C. 408–413.

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

65. 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.

66. 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.

67. 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.

68. 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[et al.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Tom 7, №1. — C. 1–12.

69. 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.

70. 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. Fadavieslam, S. Keshavarz // *Applied Physics A*. — 2018. — Tom 124, №2. — C. 163.

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

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

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

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

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

76. 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.

77. Mariappan R. Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A. Chandra Bose[et al.] // *Superlattices and Microstructures*. — 2014. — Tom 65. — C. 184–194.

78. 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.

79. Waseda Y. X-ray diffraction crystallography / Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. — ISBN 978-3-642-16634-1.

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

81. 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.

82. 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.

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

84. Guc M. Polarized raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals / M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar[et al.] // *Scientific Reports*. — 2016. — *Tom* 5, №December 2015. — C. 19414/1-7.

85. 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.

86. Caballero R. Non-stoichiometry effect and disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by flash evaporation: raman scattering investigation / R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino[et al.] // *Acta Materialia*. — 2014. — *Tom* 65. — C. 412–417.

87. Scragg J. J. S. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — *Tom* 104, №4. — C. 041911.

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

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

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

91. 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.

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

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

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

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

96. 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.

97. Daranfedi W. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis / W. Daranfedi, M. S. Aida, N. Attaf[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Tom 542. — C. 22–27.

98. 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.

99. 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.

100. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and multiphonon resonant raman scattering in Ni- and Co-doped $Zn_{1-x}Mn_xTe$ crystals / Y. P. Gnatenko, O. A. Shigil'chev, E. Rutkovskii[et al.] // *Physics of the Solid State*. – 1998. – Tom 40, №4. – C. 564.

101. Garcia J. A. Annealing-induced changes in the electronic and structural properties of znte substrates / J. A. Garcia, A. Remón, V. Muñoz, R. Triboulet // *Journal of Materials Research*. – 2000. – Tom 15, №7. – C. 1612–1616.

102. Furyer M. S. Study of the photoluminescence and photoelectric properties of $Pb_{1-x}Cd_xTe$ alloys / M. S. Furyer, P. A. Skubenko, P. M. Bukivskij[et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Tom 108, №10. – C. 103711.

103. Ouadjaout D. Localized excitons in ii-vi semiconductor alloys: density-of-states model and photoluminescence line-shape analysis / D. Ouadjaout, Y. Marfaing // *Physical Review B*. – 1990. – Tom 41, №17. – C. 12096–12105.

104. Kanehisa M. A. Effect of disorder on exciton binding in semiconductor alloys / M. A. Kanehisa, R. J. Elliott // *Physical Review B*. – 1987. – Tom 35, №5. – C. 2228–2236.

105. Patel M. Enhancement of output performance of Cu_2ZnSnS_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.

106. Zhang H. Effect of $Zn(O,S)$ buffer layer on Cu_2ZnSnS_4 solar cell performance from numerical simulation / H. Zhang, S. Cheng, J. Yu[et al.] // 2017. — Tom 20, №1. — C. 39–46.

107. Tombak A. Materials science in semiconductor processing electrical and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 grown by a thermal co-evaporation method and its diode application / A. Tombak, Y. Selim, M. Fatih // 2014.

108. Ananthoju B. Cation / anion substitution in Cu_2ZnSnS_4 for improved photovoltaic performance / B. Ananthoju, J. Mohapatra, M. K. Jangid, D. Bahadur // *Nature Publishing Group*. — 2016. — №September. — C. 1–11.

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

110. Sharma B. L. Ohmic contacts to iii-v compound semiconductors / B. L. Sharma // 1981. — Tom I.

111. Bosson C. J. Crystal structure and cation disorder in bulk $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using neutron diffraction and X-ray anomalous scattering / C.J. Bosson, M.T. Birch, D.P. Halliday, K.S. Knight, C.C. Tang, A.K. Kleppe, P.D. Hatton //Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd. – IEEE, 2016. – C. 0405-0410.

112. 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.