

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРИЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Фазовий склад та сенсорні властивості наноструктурних плівок молібдену

Здобувача групи ЕІ-01ск3б

(шифр групи)

Пичика Олега Ігоровича

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Олег ПИЧИК

(Ім'я та ПРИЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Викладач к.ф.-м.н., Максим ІВАЩЕНКО

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРИЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРИЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є структурно-фазовий стан та фізичні властивості плівок молібдену.

Мета роботи полягає у систематизації знань про фізичні властивості, характеристики і методи дослідження плівок молібдену.

При виконанні роботи використовувалися методи аналізу літературних джерел стосовно фізичних властивостей, методик одержання та дослідження напівпровідникових сенсорів на базі молібдену.

У результаті проведених досліджень встановлено, що плівки Мо можна отримати із застосування широкого ряду як фізичних так і хімічних методик..

Робота викладена на 36 сторінках, список цитованої літератури із 32 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Мо, ОСАДЖЕННЯ, НАПІВПРОВІДНИК, СЕНСОР.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК Мо	5
1.1 Розробка масивних матеріалів напівпровідникових плівок (Mo) на основі сірки (S).....	5
1.2 Розробка масивних матеріалів, що відносяться до халькопіритової системи для фотоелектричних застосувань на основі германію	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК	12
2.1 Отримання плівок хімічним методом SILAR.....	12
2.2 Осадження тонких плівок кестеритів Мо Технологія спінового покриття для застосування сонячних батарей... ..	23
2.3 Зростання тонких плівок Мо шляхом послідовного електроосадження та серпілювання.....	28
РОЗДІЛ 3 ВИКОРИСТАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК Мо	30
3.1 Тонкоплівкові сонячні батареї (панель) на основі (Mo)	30
ВИСНОВКИ	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	34

ВСТУП

Останнім часом увагу приділяють плівки Мо, що містять мембрани, як активні шари у дешевих тонкоплівкових структурах. Додаткове число елементів у цих четвертинних з'єднаннях щодо бінарних та трійкових напівпровідників призводить до збільшення гнучкості властивостей матеріалу. І навпаки, може також сформуватися велика різноманітність внутрішніх дефектів ґраток, що мають важливий вплив на їх оптичні та електричні властивості, а отже, і їхню фотоелектричну ефективність. Експериментальна ідентифікація цих дефектів в даний час обмежена через низьку якість зразка. Тут розглянуті нещодавні теоретичні дослідження з формування дефектів та іонізації в матеріалах міді, на основі нових систематичних розрахунків, а також порівняно з кращими для вивчення халькопїритними матеріалами CuGaSe_2 та CuInSe_2 . Виявлено та висвітлено чотири особливості: (i) сильний фазовий зріз між мембранами та суміжними вторинними сполуками; (ii) внутрішня р-типу провідність, визначена високою популяцією акцепторів CuZn антисайтів та Cu вакансій, а також їх залежність від співвідношення $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Se})$ та Zn / Sn ; (iii) роль кластерів дефектів, компенсованих заряду, таких як $[\text{2CuZn} + \text{SnZn}]$, $[\text{VCu} + \text{ZnCu}]$ та $[\text{ZnSn} + \text{2ZnCu}]$ та їх внесок в нестехіометрію; (iv) ефект захоплення електронів рясними кластерами $[\text{2CuZn} + \text{SnZn}]$, особливо в $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Розрахункові властивості пояснюють експериментальне спостереження, що низькі Cu і Zn багаті умови ($\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) \approx 0,8$ та $\text{Zn} / \text{Sn} \approx 1,2$) призводять до найвищої ефективності сонячної батареї, а також свідчать про обмеження ефективності в $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ ґраток, коли композиція S висока.

Отже, мета роботи полягає у порівнянні структурних характеристик плівок нанесених хімічним і вакумним методом, оптимізації з'єднання Мо.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ МО

1.1. Розробка масивних матеріалів плівок на основі молібдену (Mo)

Мідний цинковий олов'яний сульфід (МО) являє собою четвертинний напівпровідниковий з'єднання, яке з початку 2000-х років набуває все більший інтерес для застосування в сонячних батареях. Клас пов'язаних матеріалів включає в себе інші $I_2-II-IV-VI_4$, такі як селенід олова міді (МОе) і сіро-селеновий сплав MOSe. МО пропонує сприятливі оптичні та електронні властивості, подібні CIGS (селенід галію міді індій), що робить його добре підходить для використання в якості тонкопленочного шару поглинача сонячних елементів, але на відміну від CIGS (або інших тонких плівок, таких як CdTe), МО складається тільки з рясні і нетоксичні елементи. Стурбованість ціною і доступністю індію в CIGS і телур в CdTe, а також токсичність кадмію були великим стимулом для пошуку альтернативних матеріалів тонкоплівкових сонячних елементів. Недавні поліпшення матеріалів для МО підвищили ефективність до 12,6% в лабораторних камерах, але для їх комерціалізації потрібно більше роботи.

МО - четвертинна сполука $I_2-II-IV-VI_4$. З структури CALS халькопіриту можна отримати МО шляхом заміщення тривалентного In / Ga із двовалентним Zn та IV-валентним Sn, який утворює в мембрані структуру.

Деякі літературні доповіді ідентифікують МО у структурі структури стронції, але умови, за яких структура станніту може мати місце, ще не зрозуміла. Розрахунки першого принципу показують, що енергія кристала становить лише 2,86 MeV / атом вище для станіта, ніж містерітна структура, що дозволяє припустити, що обидві форми можуть співіснувати. Структурне визначення (за допомогою таких методів, як рентгенівська дифракція) перешкоджає розладу катіонів Cu-Zn, які є найбільш поширеним дефектом, як це

передбачено теоретичними розрахунками та підтверджено розсіюванням нейтронів. Майже випадкове упорядкування Cu та Zn може призвести до неправильної ідентифікації структури.

Концентрація носіїв та коефіцієнт поглинання МО подібні до CIGS. Інші властивості, такі як тривалість носія (і відповідна довжина дифузії), низькі (нижче 9 нс) для МО. Цей період низької якості носія може бути пов'язаний з високою щільністю активних дефектів або рекомбінацією на межі зерен.

Багато вторинних фаз можливі в четвертинних з'єднаннях, таких як МО, і їх присутність може впливати на продуктивність сонячної батареї. Вторинні фази можуть забезпечувати пучки шунтирования струму через сонячну батарею або діяти як центри рекомбінації, що призводить до зниження продуктивності сонячних батарей. З літератури видається, що всі вторинні фази мають шкідливий вплив на продуктивність МО, і багато хто з них важко виявляти і часто присутні. Загальні фази включають ZnS, SnS, CuS і Cu_2SnS_3 . Ідентифікація цих фаз є складною традиційними методами, такими як рентгенівська дифракція (XRD), що обумовлена піковим перекриттям ZnS та Cu_2SnS_3 з МО. Досліджуються інші методи, такі як комбінація розсіювання комбінацій, які допомагають характеризувати МО.

МО був підготовлений різноманітними вакуумними та невакуумними методами. Вони в основному відображають те, що було успішно з CIGS, хоча оптимальні умови виготовлення можуть відрізнятися. Методи можуть бути класифіковані в широкому сенсі як вакуумне осадження проти методів реакції без вакууму та одноступеневих проти сульфурованих / селенізуючих реакцій. Вакуумні методи є домінуючими в поточній промисловості CIGS, однак протягом останніх десятиліть зростає інтерес та прогрес у невакуумних процесах завдяки їх потенційним зниженням капітальних витрат та гнучкості в покритті великих площ.

Особливий виклик для виготовлення МО та суміжних сплавів є волатильність деяких елементів (Zn і SnS), які можуть випаруватися в умовах реакції. Коли МО утворюється, волатильність елемента є меншою проблемою, але

навіть тоді МО розкладеться на бінарні та трійні сполуки у вакуумі при температурах вище 500°C . Ця нестабільність і складність підготовки однофазного матеріалу привели до успіху багатьох традиційних вакуумних методів. В даний час найкращі пристрої МО були досягнуті за допомогою певних хімічних методів, що дозволяють утворювати МО при низьких температурах, уникаючи проблем з нестабільністю. Процес безперервного потоку з використанням етиленгліколю в якості розчинника був розроблений в Університеті штату Орегон, який може бути придатним для масового виробництва в промислових масштабах.

CIGS і CdTe - це два найбільш перспективних тонкоплівкових сонячних елементів, і останнім часом спостерігається зростання комерційного успіху. Незважаючи на триваюче стрімке скорочення витрат, було порушено занепокоєння щодо матеріальних цін та наявності, а також токсичності. Хоча поточні матеріальні витрати є невеликою часткою загальної вартості сонячних батарей, подальше швидке зростання тонкоплівкових сонячних елементів може призвести до збільшення цін на матеріали та обмеженої пропозиції.

Процес безперервного потоку з використанням етиленгліколю в якості розчинника був розроблений в Університеті штату Орегон, який може бути придатним для масового виробництва в промислових масштабах.

Мотивація розвитку CIGS і CdTe - це два найбільш перспективних тонкоплівкових сонячних елементів, і останнім часом спостерігається зростання комерційного успіху. Незважаючи на триваюче стрімке скорочення витрат, було порушено занепокоєння щодо матеріальних цін та наявності, а також токсичності. Хоча поточні матеріальні витрати є невеликою часткою загальної вартості сонячних батарей, подальше швидке зростання тонкоплівкових сонячних елементів може призвести до збільшення цін на матеріали та обмеженої пропозиції.

Для CIGS індій підлягав підвищенню попиту через швидке розширення індійського оксиду олова (ITO), що використовується на плоских екранах та мобільних пристроях. Попит разом з обмеженою пропозицією

допомогла швидко подорожчати до більш ніж 1000 доларів за кг до глобальної рецесії. Хоча обробка та капітальне обладнання становлять більшу частину витрат на виробництво сонячних батарей CIGS, ціна на сировину є нижньою межею майбутніх витрат і може стати обмежувальним чинником протягом десятиліть, якщо попит продовжувати зростати з обмеженими пропозиціями. Індій в основному існує у родовищах низької концентрації руди, і тому виходить головним чином як побічний продукт із видобутку цинку.

Прогнози зростання на основі багатьох припущень дозволяють припустити, що постачання індію може обмежити виробництво CIGS до діапазону 17-106 ГВт / рік в 2050 році. Телурі навіть дещо менше, ніж індій, хоча попит також був історично нижчим. Велика кількість телуру в земній корі аналогічна кількості золота, а прогнози майбутньої доступності - від 19 до 149 ГВт / рік у 2050 році. MO (Cu_2ZnSnS_4) пропонує зменшити суттєві вузькі місця, присутні в CIGS (та CdTe). MO подібний до халькопіритової структури CIGS, але використовує лише земні багаті елементи. Сировина приблизно в п'ять разів дешевша, ніж ціна для CIGS, а оцінка світових матеріальних резервів (для Cu, Sn, Zn і S) показує, що ми можемо виробляти достатню кількість енергії, щоб забезпечити світові лише 0,1% доступних сировинних ресурсів. Крім того, MO не токсичний, на відміну від CdTe та меншою мірою CIGS (хоча селен іноді легує з MO, і іноді CdS використовується як партнер n-типу).

MO вперше був створений в 1966 р. і пізніше було показано, що він демонструє фотоелектричний ефект у 1988 році.¹ У 1997 році було зареєстровано сонячні елементи MO з продуктивністю до 2,3%, а також пристрої MOe. Ефективність сонячних батарей в MO була збільшена до 5,7% в 2005 році шляхом оптимізації процесу осадження. Останнім часом в 2014 році який може виробляти фотоструму по обидва боки від світла, був описаний двофакторний пристрій на 3.4%, який використовував матеріал поглинача в заміщеному MO (CZTIS) та прозорий провідний зворотний контакт; пізніше, ефективність роботи пристрою на основі цієї двофайкової конфігурації була збільшена до 5,8% в 2016 році. Крім того, було продемонстровано, що натрій має підвищений вплив на

структурні та електричні властивості поглинаючих шарів МО. Ці поліпшення, поряд з початком виробництва CIGS в комерційному масштабі в середині 2000-х років, каталізують дослідницький інтерес до МО та споріднених сполук.

З 1988 року МО розглядається як альтернатива CIGS для комерційних систем сонячних батарей. Перевагою МО є відсутність відносно рідкого і дорогого елемента індію. Британський список ризику геологічних досліджень 2011 року дав індію "відносному індексу ризику постачання" у 6,5, де максимальний показник становив 8,5.

У 2010 році ефективність пристрою перетворення сонячної енергії на близько 10% була досягнута. Технологія МО зараз розробляється кількома приватними компаніями. У серпні 2012 року IBM оголосила про розробку сонячної батареї МО, здатної перетворити 11,1% сонячної енергії на електроенергію.

У 2013 році Раджесмон і співавт. повідомили про ефективність 1,85% на спрей піролізували сонячну батарею МО / In_2S_3 .

У листопаді 2013 року японська тонкоплівкова сонячна компанія Solar Frontier оголосила про те, що в спільних дослідженнях з IBM та Токуо Ohka Kogyo (ТОК) вони розробили сонячну батарею MOSe із світовою рекордною ціною, яка має 12,6% ефективності перетворення енергії.

Девід Мітзі - американський учений, який працює над сонячними батареями МО після роботи в IBM. Він є найбільш визнаним вченим, який має кілька рекордних показників ефективності сонячних батарей МО, включаючи останні досягнення 12,6% камери в IBM

Як альтернатива сплави змішаного аніона $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, сплави змішаних катіонів $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{Se}_4$ та $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{Se}_4$ можуть також охоплювати діапазон зони, що відповідає вимогам сонячного поглинач клітинного світла. Проте матеріальні властивості цих сплавів як функції складу сплаву x не добре відомі. У роботі, використовуючи розрахунки першого принципу, ми вивчаємо структурні та електронні властивості цих сплавів. Ми виявили, що (i) сплави $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{Se}_4$ сильно змішуються з низькими ентальпіями утворення,

тоді як сплави $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{Se}_4$ менш змішуються; (ii) зонний проміжок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{Se}_4$ збільшується практично лінійно з 1,0 еВ до 1,5 еВ, оскільки склад Ge x збільшується з 0 до 1, тоді як зона смуги $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{Se}_4$ охоплює більший діапазон від 1,0 еВ до 2,4 еВ і показує трохи більший схил; і (iii) розрахункові зсуви смуги показують, що збільшення смуги пропускання сплавів з додаванням Ge або Si відбувається в основному внаслідок зсуву зсуву провідності, тоді як зсув валентної смуги становить менше 0,2 еВ. Виходячи з цих результатів, ми очікуємо, що синтезовані компоненти-однорідні і зсунуті з смуги проміжні сплави $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{Se}_4$ і $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{Se}_4$ і мають підвищену ефективність фотоелектричної енергії.

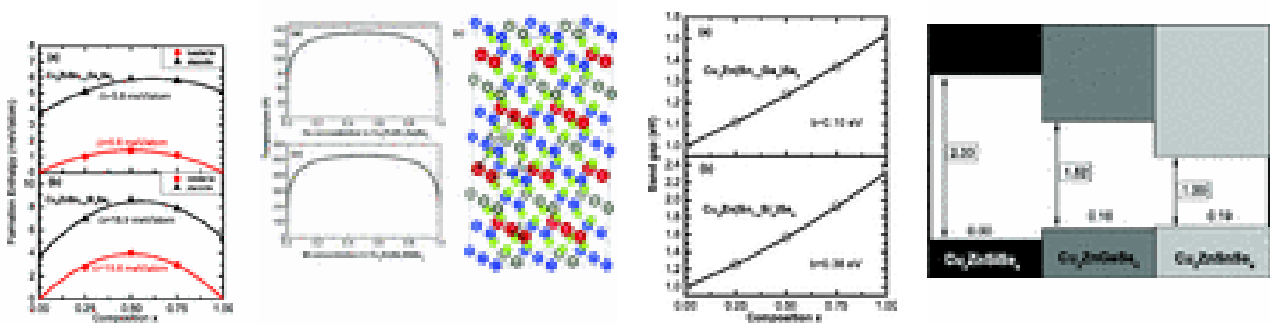


Рис.1.1. Схематичні характеристичні позначення МО структур кристалу

1.2. Дизайн масивних матеріалів для фотоелектричних використання

У сфері фотоелектрики сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) буде альтернативним рішенням для традиційних тонкоплівкових сполук, які базуються на дорогих або токсичних елементах. Окрім розриву 1,5 еВ і коефіцієнта поглинання 10^4 cm^{-1} , він складається з доброякісних і рясних елементів, що зменшить вартість кінцевої клітини. Це викликає особливий інтерес і, хоча досягнуто повернення 12,6%, залишається незрозумілим щодо впливу його властивих властивостей на його фотоелектричну продуктивність. Через нестабільність сірки можна відмітити відхилення від стехіометрії, що робить синтез однієї фази дуже складною. Другі фази навряд чи неминучі, вони створюють перешкоду для формування фази

CZTS, що ускладнює фіксацію розриву та збільшує швидкість рекомбінації носіїв заряду. В контексті цієї тези, серія сполук CZTS синтезували шляхом реакції в твердому та рідкому стані з надлишками сірки, щоб компенсувати втрати, пов'язані з хімічним розкладом та еволюцією складу на фазовій діаграмі. Cu-Zn-Sn-O. Висвітлено вплив сірки на кристалічність, чистоту та порядок у сітці. Визначено однофазний домен та було показано, що можна отримати сполуки високої чистоти. Морфологія за допомогою світлової мікроскопії виявила гранульовані полікристали з відторгненням вторинних фаз в межах зерен. Композиція $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) може знаходити застосування в фотоелектриці та оптоелектроніці. Додавання олова може значно покращити кінетику реакції та кристалічність, отже, інтерес до вивчення сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ ($x = 0$ до 1). Кристалографічний аналіз XRD показав структурний перехід від мембрани CZTS до орторомбічної для CZGS. З'єднання $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$ являє собою твердий розчин з розчином змішування від 0 до 20% германію.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК МОЛІБДЕНУ

2.1 Отримання плівок хімічним методом SILAR

Оптичні властивості тонких плівок виявили велику кількість розрізнених застосувань в науко-технологічних покриттях. В останні роки інтерес до плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) викликав великий інтерес із-за того, що її оптичне властивість є оптимальним (1,4-1,5 eV) для фотогальванічного застосування. CZTS є напівпровідником р-типу, який має оптимальну смугу пропускання, а великий коефіцієнт оптичного поглинання ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) робить його альтернативним потенційним кандидатом для тонкоплівкових сонячних елементів.

Останнім часом Noriko Moritake et al. повідомили про створення тонкоплівкових сонячних елементів CZTS методом золь-гель шляхом сульфурізації попередників. Структура сонячних елементів була підкладкою з Al / ZnO: Al / CdS / CZTS / Mo / Soda Lime Glass, а ефективність перетворення енергії (PCE) в осередку становила 1,61%. Sudip K. Saha et al. підготували гібридні р-n-з'єднання CZTS-фулеренів сонячними елементами за допомогою методу гарячої ін'єкції і повідомили 0,9% PCE. Jin Woo Cho et al. повідомив про PCE 3,02% для тонкоплівкових плівок CZTS з плівковим покриттям. Subramaniam et al. повідомили про 1,34% PCE для плівки CZTS, обложеної методом хімічного осадження ванни. Suryawansi et al. підготував CZTS методом SILAR і отримав PCE близько 3,81%. Представлені експериментальні дослідження показали, що PCE плівки CZTS значно варіюється по методам приготування, таким як RF-розпорошення, випаровування електронного пучка, термічне випаровування, розпорошення піролізу, спінові покриття, імпульсна лазерне осадження, процес електроосадження і метод SILAR. Основним недоліком цих методів є те, що вони вимагають сульфурізації для утворення плівки CZTS, в якій для відпалу потрібно

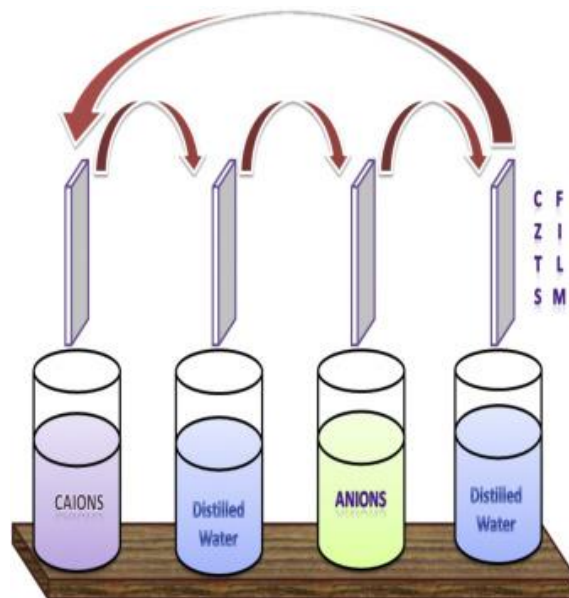
або атмосфера N_2 , або $H_2 S$, Щоб подолати цей недолік, кращим є метод послідовного іонного шару адсорбції і реакції (SILAR), який дуже простий, дешевий і підходить для створення однорідних тонких плівок великої площі. Цей метод SILAR є відносно новим і менш дослідженим методом. Крім того, цей метод також підходить для сульфїду металу, селенидов, теллуридів і оксидів.

У цьому методі тонкі плівки отримують шляхом занурення субстрату безпосередньо в аніонні і катіонні попередники і ополіскування між кожним зануренням в дистильовану воду. З іншого боку, дослідження літератури показує, що є лише кілька повідомлень доступний по синтезу тонкої плівки CZTS з використанням маршруту SILAR. Автори вивчили його структурні, оптичні та ДВК дослідження тонкоплівкових плівок CZTS на основі SILAR. Отже, метою роботи є внесення тонкої плівки CZTS на прозору скляну підкладку і вивчення її структурних, оптичних та електричних властивостей.

У цьому дослідженні тонку плівку CZTS наносять на скляну підкладку з використанням методу SILAR при кімнатній температурі. AR-клас попередників $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $SnCl_2$ і $Na_2 S$ без будь-якої модифікації. Очищення субстрату грає важливу роль четвертий стакан містить подвійну дистильовану воду для видалення порошкоподібного осаду або осаду на субстраті. У цьому методі кінетика зростання процесу тонкопленочного осадження включає іон-іонну осадження в місцях зародкоутворення на занурених поверхнях. При типовому осадженні субстрати занурювали окремо в розчин катіона і аніона-попередника з одночасним промиванням з використанням дистильованої води між кожним зануренням, щоб уникнути осадження. Спочатку ультразвукова очищена підкладка занурювалася вертикально в катіонний розчин-попередник протягом 30 с, в якому іони катіонів адсорбувати на скляній підкладці. Отже, субстрат, промитий дистильованою водою протягом 10 с для видалення слабосвязаних іонів, знову занурювали в розчин аніонного попередника протягом 30 с, де аніони взаємодіяли з попередньо адсорбованими катіонами з утворенням шару CZTS на скляній підкладці і, нарешті, промивали дистильованої води протягом 10 з для видалення непрореагировавших іонів катіонів, аніонів та слабосвязаних

порошкоподібних частинок CZTS. Вищевказані чотири кроки (Малюнок 1) утворюють один цикл SILAR. Аналогічним чином було вироблено 70 циклів SILAR для осадження тонкої плівки CZTS. Обложені плівки відпалювали при 250°C протягом 2 год в повітряній атмосфері. в підготовці тонких плівок, і процес очищення був прийнятий відповідно до більш раннім доповіддю.

Експериментальний процес складається з чотирьох склянок: перший стакан містить змішаний катіонний розчин-попередник (40 мл) $0,1\text{ M CuSO}_4$, $0,05\text{ M ZnSO}_4$ і $0,05\text{ M SnCl}_2$, другий стакан має достатню кількість дистильованої води для видалення вільно адсорбованих катіонів з субстрату третій стакан складається з $0,2\text{ M}$ розчину аніонного попередника Na_2S , а



Мал. 2. 1.1. Схематичне зображення тонкої плівки CZTS, обложеної методом SILAR.

Товщина плевки определялась з використанням стандартної процедури і було встановлено, що она составляет 177 нм. Структурные характеристики пленок были охарактеризованы с использованием источника монохроматического излучения $\text{Cu K}\alpha$ (PANalytical X'Pert Pro Powder diffractometer) ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$. Морфологию поверхности пленки регистрировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (модель JEOL SEM JEM-5610 LV). Спектр оптичної абсорбції реєструвався з використанням спектрофотометра

JASCO UVIDECS-650 UV-Vis, а електричні властивості плівки вимірювалися з використанням установки AUT85670.

На малюнку 2.2 показана рентгенівська картина тонкої плівки CZTS, яка вказує на характеристичний пік (2 2 0) і (1 1 2), відповідний структурі кестеріта [JCPDS card no. 26-0575]. Аналогічним чином Р. Лідія і П. Сідхара Редді підготували наночастинки CZTS з основним піком уздовж (2 2 0) шляхом спільного осадження. Широкий пік від $2\theta = 10-30^\circ$ може бути віднесений до скляної підкладки.

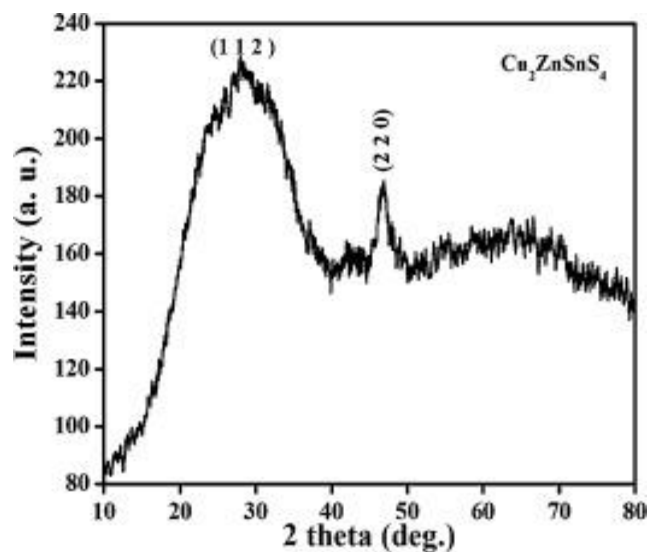


Рис. 2. 1. 2. XRD тонкої плівки CZTS.

Розмір кристалітів оцінювали за формулою Шеррера

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

де β - повна ширина при половинному максимумі (FWHM), λ - довжина хвилі джерела рентгенівського випромінювання, θ - кут Брегга. Отримана плівка CZTS є полікристалічний за своєю природою і, отже, велика кількість зерен з різними відносними положеннями та орієнтаціями викликають зміни різниці фаз між хвилею, що розсіюється одним зерном та іншими. Повна інтенсивність, розсіяна усіма зернами, являє собою суму індивідуальних інтенсивностей, розсіяних кожним зерном. З іншого боку, напруги є одним з

найбільш важливих несприятливих факторів, що впливають на структурні властивості, які можуть виникнути в результаті геометричного невідповідності на кордонах між кристалічними ґратами плівок і підкладки, Ці напруги можуть викликати мікротріщини (ϵ) в плівках. Мікронапруги може бути розрахована по такому співвідношенню

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

Дислокація - це недосконалість в кристалі, пов'язане з неправильним розумінням решітки в одній частині кристала з тієї, що в іншій частині. На відміну від вакансій і міжвузлових атомів дислокації не є рівноважним недосконаlostями. Регулярні закономірності перериваються дислокаціями або кристалографічними дефектами.

Щільність дислокацій (δ) оцінювалася за формулою

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Імовірність помилки укладання α - це частка шарів, що піддаються збоїв послідовності стекирования в даному кристалі, і, отже, очікується, що одна помилка буде виявлена в шарах $1 / \alpha$. Наявність дефектів укладання призводить до зрушення в пікових положеннях різних відображень щодо ідеальних положень ненаголошеного добре відпаленого зразка. Ймовірності помилок укладання обчислювалися за зміщення рентгенівської лінії плівки з посиленням (база даних JCPDS № 26-0575) з використанням співвідношення між ймовірністю помилки укладання α і піковим зрушенням $\Delta(2\theta)$.

$$\alpha = \left[\frac{2\pi^2}{45\sqrt{3} \tan \theta} \right] \Delta(2\theta)$$

Розмір кристалів, щільність дислокацій, мікронапруги і ймовірність помилки укладання виявляються як 142 нм, 5×10^4 ліній/м², $2,4 \times 10^{-3}$ і 0,00214 відповідно.

Рис. 2.1.3 показує SEM зображення обложени CZTS тонкої плівки, що вказує на те, обложени CZTS тонкі плівки є однорідними, без тріщин або отворів і добре

покриті на скляній підкладці Рис 2.1.4. Спостерігаються великі агломеровані зерна Рис 2.1.5, що вигідно для фотовольтаїчному застосувань, так як рекомбінація фотогенеріруемого електрона буде зменшена.

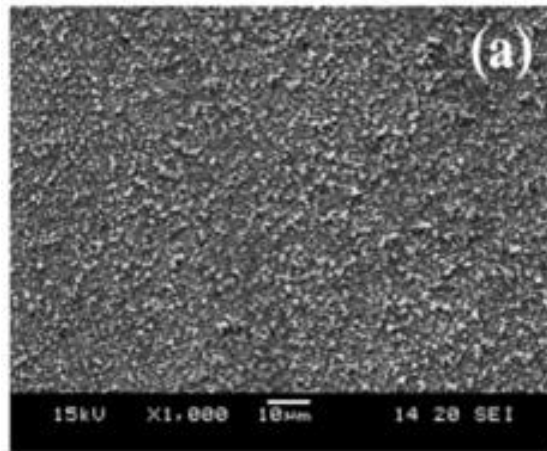


Рис. 2.1.3. SEM-зображення тонкої плівки CZTS площиною 10нм.

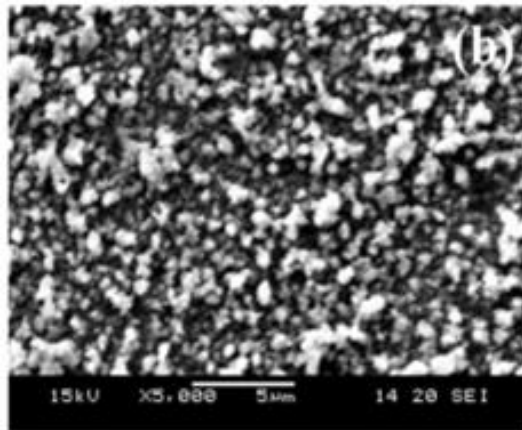


Рис 2.1.4. SEM-зображення тонкої плівки CZTS площиною 5нм.

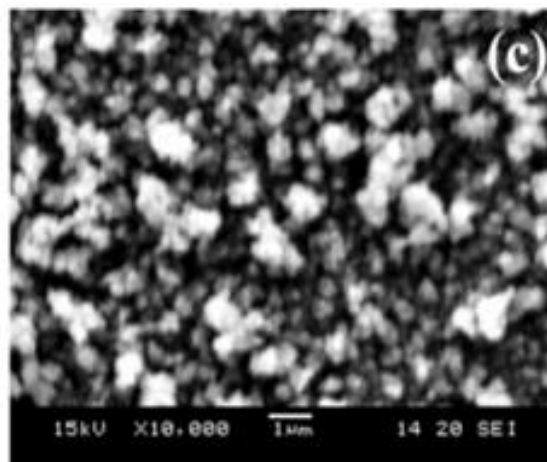


Рис 2.1.5. SEM-зображення тонкої плівки CZTS площиною 1 нм.

На Рис 2.1.5 показаний ультрафіолетовий спектр тонкої плівки CZTS. З спектра видно, що тонка плівка CZTS володіє високим поглинанням світла у видимій області, що вказує на її поглинає матеріал. Коефіцієнт поглинання у видимій області перевищує 10^4 cm^{-1} і узгоджується з більш раннім повідомленням.

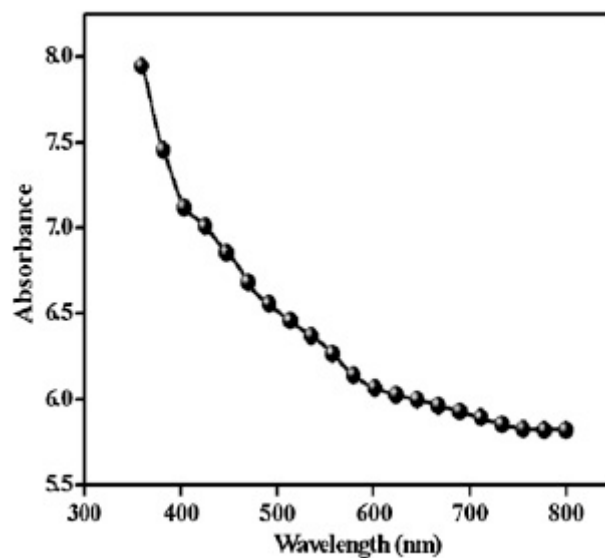


Рис. 2.1.6. UV-Vis спектр тонкої плівки CZTS.

Вивчення матеріалу за допомогою оптичного поглинання забезпечує простий спосіб пояснення деяких особливостей, що стосуються зонної структури матеріалу. Енергія оптичного забороненого зонда розраховується з використанням рівняння Бардіна, як описано в попередній доповіді. Енергія оптичних заборонених зон між прямими переходами оцінювалася за графіком Рис. 2.1.6. і виявилася рівною 1,54 еВ. Результат добре узгоджується з попередньою доповіддю. Смуговий зазор плівки близький до оптимальної ширині смуги, необхідної для сонячних елементів, що вказує на перспективний матеріал або альтернативний кандидат для застосування в тонкоплівкових сонячних елементах.

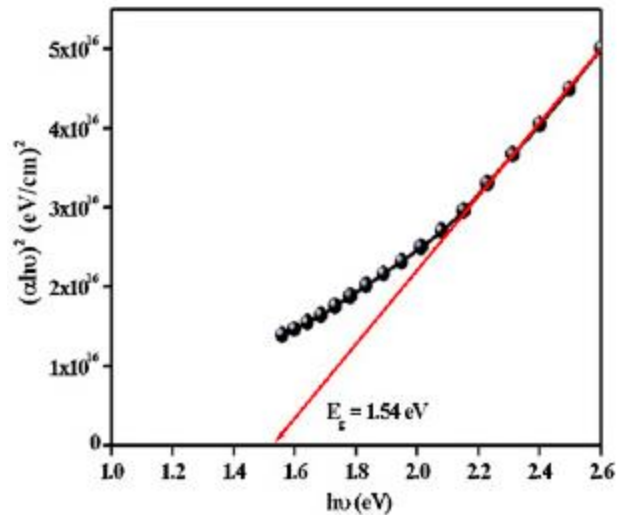


Рис. 2. 1.7. E_g графік тонкої плівки CZTS.

Показник заломлення (n) і діелектрична постійна (ϵ) напівпровідникових матеріалів дуже важливі для визначення оптичних і електричних властивостей плівки, яка необхідна для проектування гетероструктурних лазерів в оптоелектронних пристроях, а також в цілях сонячних елементів. Показник заломлення безпосередньо пов'язаний з зазором основною енергетичною зони (E_g) рівнянням Мосса

$$E_g n^4 = k$$

де k - константа зі значенням 108 еВ. Інша співвідношення між показником заломлення і енергією забороненої зони представлено Ерве і Вандамм. Ставлення Херві і Вандамм дається наступним рівнянням

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2}$$

де A і B - числові константи зі значеннями 13,6 і 3,4 еВ відповідно, і результат показаний в таблиці 1. Діелектричне поведінку твердих речовин важливо для декількох властивостей електронного пристрою. Для всіх плівок були оцінені як статичні, так і високочастотні діелектричні постійні. Високочастотний діелектрична постійна (ϵ_∞) була розрахована за наступним рівнянням співвідношення

$$\epsilon_{\infty} = n^2$$

де n - показник заломлення. Статична діелектрична проникність (ϵ_0) плівок була розрахована з використанням співвідношення, що виражає залежність ϵ_0 від ширини забороненої зони для напівпровідникових сполук в наступному вигляді: рівняння

$$\epsilon_{\infty} = 18.52 - 3.08E_g.$$

Таблиця 2.1

Розраховані значення n , ϵ_{∞} і ϵ_0 плівок CZTS представлені в таблиці 1.

E_g (eV)	ϵ_0	Рівняння	N	ϵ_{∞}
1,58	13,653	Відношення Мосса	2,875	8,265
		Відношення Ерве и Вандамме	2,907	8,4506

Таблиця 2.1 . Показник заломлення (n), оптична статична діелектрична постійна (ϵ_0) і оптична високочастотна діелектрична постійна (ϵ_{∞}) значення тонкої плівки CZTS.

На Рис. 2.1.9 показані характеристики $I - V$ тонкої плівки CZTS. Провідникові поведінку і лінійне поведінку спостерігалися на кривій $I - V$ тонких плівок CZTS. Опір листа і питомий опір можна розрахувати, використовуючи формули.

$$R_{\text{Sheet}} = 4.53 \left(\frac{V}{I} \right)$$

$$\rho = R_{\text{Sheet}} t$$

де R_{Sheet} - опір листа, V - напруга, I - струм і V / I взято з нахилу прямої, t - товщина плівки, ρ - питомий опір. Обчислений R - лист і ρ виявилися рівними 143

Ом і $2,53 \times 10^{-3}$ Ом см ($0,253 \times 10^{-2}$ Ом см) відповідно. Результат добре узгоджується з попереднім повідомленням тонкої плівки CZTS, отриманої методом хімічного осадження ванни.

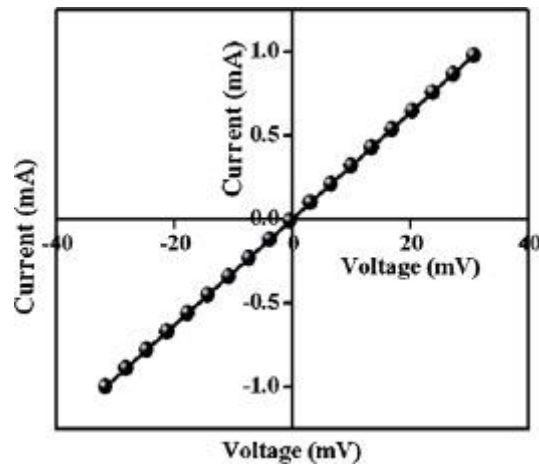


Рис. 2.1.9. *I* - *V* тонкої плівки CZTS.

В цілому, CZTS тонка плівка була нанесена методом Šilar і характеризувався XRD, SEM, UV-VIS та *I* - *V* характеристика. Зразок XRD підтверджує освіту тонкоплівкових плівок типу кестеритов CZTS і узгоджується з іншими депонованими методами. Зображення SEM показує однорідну і однорідну поверхню з'єднання. Виявлено, що ширина забороненої зони і показник заломлення становлять близько 1,54 eV і 2,85 відповідно. Значення електроопору плівки складає $\sim 10^{-2}$ Ом см при кімнатній температурі. Подальша робота просувається для виготовлення сонячних елементів р-п для підвищення ефективності осередки (ячейки).

Автори вдячні UGC-BSR, Нью-Делі за надання стипендій і DST-FIST і UGC-SAP, Нью-Делі за фінансову підтримку факультету фізики Університету Манонманама Сундаранара, і автори вдячні професору і Завідувач відділом фізики Університету Аннамалай для запису зображень SEM. Автор Дж. Генрі визнає Комісію по грантам університетів (UGC), Нью-Делі, за надання фінансової підтримки через стипендію «Базові наукові дослідження» (BSR).

2.2 Осадження тонких плівок кестеритів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Технологія спінового покриття для застосування сонячних батарей

Тонкі плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) успішно депоновані на содовому вапняному склі методом спінового покриття. Плівки CZTS були підготовлені спинним покриттям розчину, одержаного розчиненням хлориду міді, цинку хлорид, олово хлорид і тиомочевина в 2-метоксіетанолі. Рентгенівські дифракційні дослідження показали формування мембранної фази з піками, що відповідають площинам. Рамановий спектр вказав наявність основного пилу месьєтериту при 333 cm^{-1} . Дослідження SEM показало, що поверхня плівки CZTS була рівномірною. Електричні вимірювання показали провідність р-типу, питомий опір ~ 0 -см з концентрацією носіїв $\sim 7.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, а рухливість $\sim 5.43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при кімнатній температурі. Плівка CZTS показала оптичний поглинання 104 cm^{-1} з оптичною забороненою зоною 1,5 eV. Таким чином, плівки CZTS можуть бути виконані за допомогою простої технології обертання, але. Поліпшення властивостей плівок шляхом постового осадження необхідно зробити для отримання фотоелектричних якісних плівок.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) є одним з найбільш перспективних матеріалів поглинаючого шару для недорогих тонких плівок сонячних клітин за рахунок напівпровідникових властивостей, таких як провідність р-типу, пряма смуга пропускання і високе поглинання (4 cm^{-1}), а також земні рясні і нетоксичні складові елементи. Це напівпровідникова плівка може розглядатися як альтернатива матеріалами CНД та CIGS, в яких надзвичайно дорогий і обмежений ресурсом Індій замінений дешевим і рясним цинком (Zn) і оловом. CZTS фільми були депоновані методами фізичного осадження парів, таких як нагнітання пучка атомів, теплові випаровування, розпилення та послідовне випаровування, спаровування, багатоступеневе випаровування та імпульсний лазерний осадження. Також застосовуються методи хімічного осадження, такі як фотохімічне осадження, соль гелю, спрей піроліз та парову фазу сульфурації E-V випарених попередників. В цій роботі ми повідомляємо про підготовку тонких

плівки CZTS методом обертання покриття на підкладці содового вапняного скла. По цей недорогий процес поглинальний шар CZTS можна легко приготувати, що може бути корисним для сонячного світла клітинне додаток.

Тонкі плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ осідали методом спиного покриття, починаючи з неводного розчину що містять хлорид міді (2M), хлорид цинку (1M), хлорид олова (1M) і тіомочеві (8M), розчинений у 2-метокси етанолі та додавали кілька крапель моноетоналаміну (MEA). Ясний жовтий соль-гель був утворюється після перемішування при 50°C протягом декількох хвилин. (Milmfns spin coater-300) був використаний для депонування Плівка CZTS на належним чином очищеному содового вапняного скляного субстрату. Процес виготовлення плівки CZTS за допомогою спіну Технологія нанесення покриттів показана блок-схемою.

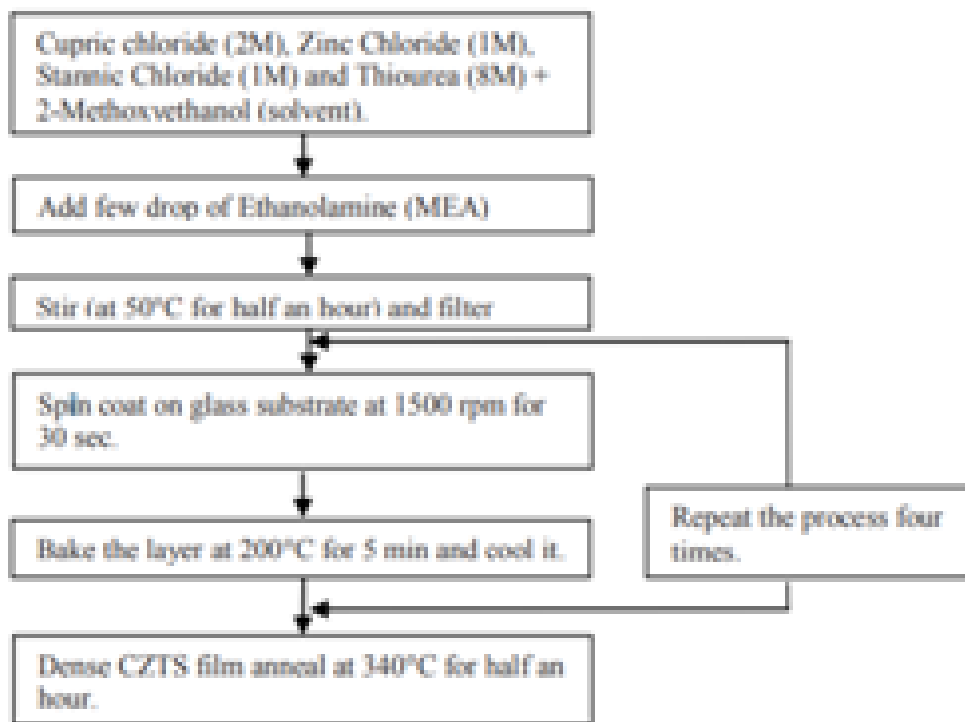


Рис. 3.2.1. Схема потоку експериментального процесу

Плівки досліджували шляхом вивчення їх складу, структурних, оптичних та електричних властивостей. Рентгенівський дифрактометр (Phillips XPERT PRO) був використаний для запису рентгенівські дифракційні (XRD) шаблонифільми Коефіцієнт пропускання плівок був записаний в діапазоні довжин

хвиль 400 - 1500 нм за допомогою Перкін Елмер Лямбда 1050 UV-VIS-NIR спектрофотометр. Мікроструктура і поверхня морфологію спостерігали за допомогою скануючого електронного мікроскопу Zeiss EVO-50 (SEM). Елементарний композицію визначали за допомогою енергетично дисперсійного спектрометра (ЕДС), прикріпленого до СЕМ. Електричний питомий опір плівок при кімнатній температурі визначали за допомогою Escoria HMS-5000 Vander Система вимірювання ефекту Рауш Hall та спектра комбінаційного балансу зафіксували при кімнатній температурі клітинним мікроскопом Renishaw InVia, що працював при збудженні 514,5 нм фотонами іонного аргону потужністю 50 мВт лазер від фізики спектру.

Зображення СЕМ плівки CZTS показано на рисунку 2, що вказує на те, що плівка має однакові характеристики поверхні по всій площі.

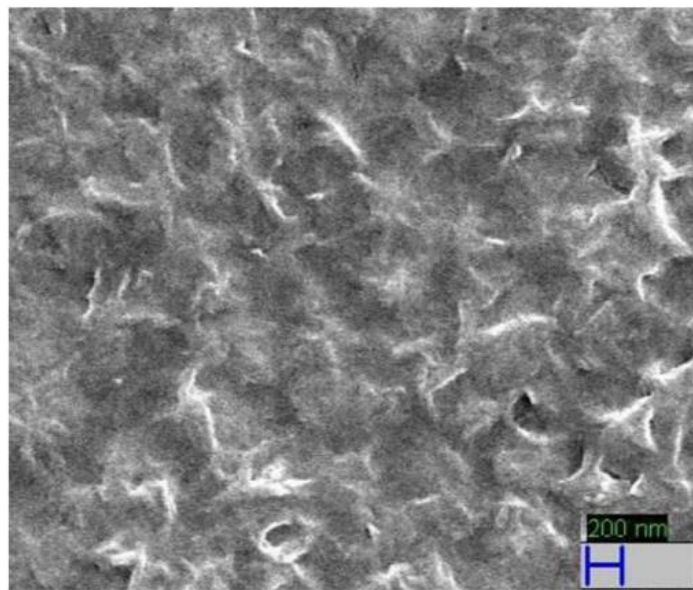


Рис. 3.2.2. Поверхнева морфологія тонких плівок CZTS

Спектр XRD, показаний на (Рис. 3.2.3. (а)), з піками, що відповідають площинам, та підтверджує утворення фази CZTS без присутності інших сульфідних сполук. Існування місеритової плівки також підтверджується радикальним піком (333 cm^{-1}), показаним у (Рис. 3.2.3. (б)). Отже як XRD, так і рамановські дослідження підтверджують формування фільму високої якості CZTS.

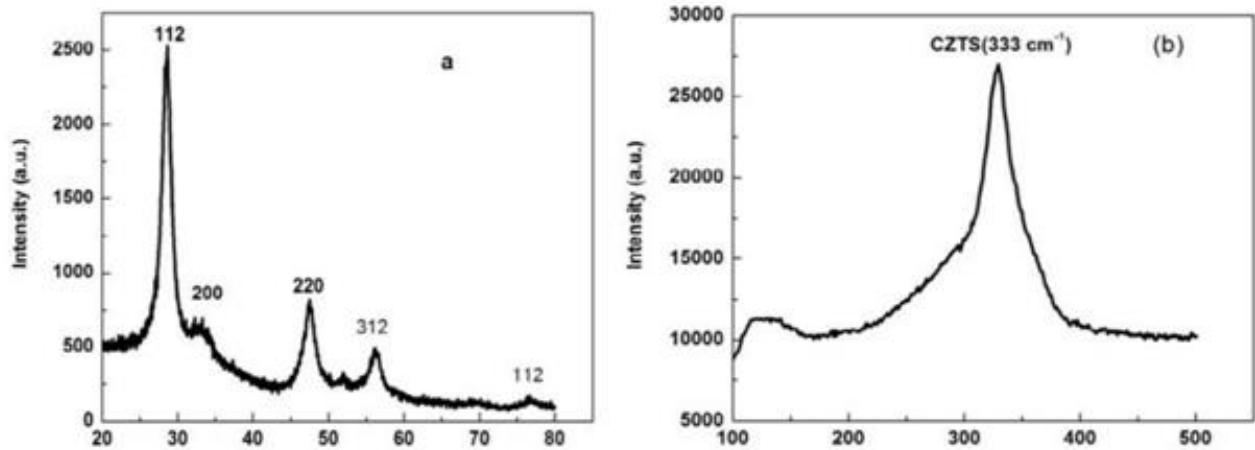


Рис. 3.2.3. (а) шаблон XRD; (б) Рамановий спектр плівки CZTS

Результати EDX, наведені в таблиці 1, підтверджують належний елементний склад у плівці, що покрита спиною. Для досягнення поліпшення в композиційній та структурній властивості.

Таблиця 2.2

Елементарний склад плівок CZTS з обертанням

Element	Atomic%
Cu	32.28
Zn	15.49
Sn	13.89
S	38.34

Спектр пропускання плівок, утворених на скляній підкладці, аналізується для отримання поглинання коефіцієнт і енергія забороненої зони.

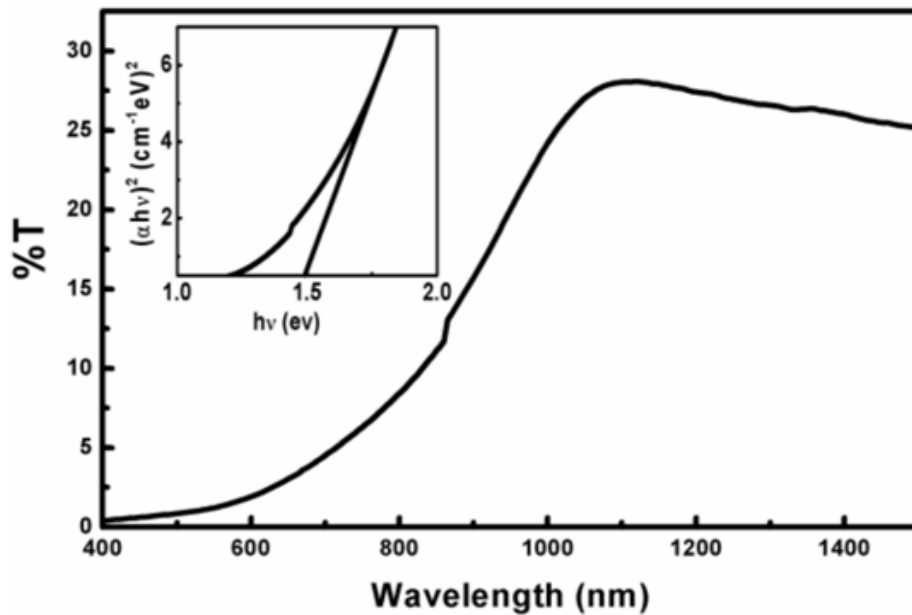


Рис. 3.2.4. Передача плівок CZTS, нанесених спинним покриттям

Коефіцієнт поглинання поблизу кордону основного поглинання становить $\sim 10^4 \text{cm}^{-1}$. Діапазон енергетичних розривів 1,5eV виходить шляхом екстраполяції прямої частини серії 2-го. Ці оптичні властивості показують, що плівки CZTS, що обертаються, добре підходять для застосування сонячних батарей.

Вимірювання Вандера Паува вказують на те, що тонкоплівка CZTS демонструє провідність р-типу з питомим опором \sim -см, концентрація носіїв $\sim 7,9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ і рухливість $\sim 5.43 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ при кімнатній температурі

Тонка плівка $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ була успішно виготовлена з використанням методу спиного покриття. Результати показали, що формується високоякісна полікристалічна структура местериту. Пленка типу CZTS з питомим опором \sim -см, концентрація носіїв $\sim 7,9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ і рухливість $\sim 5.43 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ при кімнатній температурі високий коефіцієнт поглинання - 0,014 см, досягнутий за допомогою цього методу синтезу. Оптична енергія заборона зразка зразка CZTS складає близько 1,5 eV, що дуже близька до оптимальної вартості для сонячної батареї. Ці результати показують, що фільми CZTS можуть бути легко підготовлені за допомогою цієї технології для сонячної батареї заявка.

2.3 Зростання тонких плівок CuZnSnS шляхом послідовного електроосадження та серпілювання

Мідний цинковий сульфід (CuZnS) є перспективним новим матеріалом поглинача для застосувань сонячних батарей. Дійсно, цей матеріал дуже привабливий для недорогих прикладних програм завдяки великій кількості і низькій вартості вражаючих матеріалів. Зовсім недавно на сонячній батареї на основі CuZnS з матеріалом віконного матеріалу In₂S₃ було повідомлено, що V_{oc} становить 0,41 В, J_{sc} 10,6 мА / см², FF 45% та Це початкове виявлення довело можливість розробки цього матеріалу як матеріалу сонячної енергії. Серед методів підготовки CuZnS електроосадження є привабливою технікою через її простоту, низьку вартість та можливість виготовлення великих тонких плівок. У даному дослідженні досліджено можливість росту тонких плівок CuZnS шляхом сірчаної обробки електророзкладаних шарів Cu та Zn із використанням порошку S. Тонка плівка Cu була нанесена електродом на субстрат Ti при температурі -700 мВ Vs Ag / AgCl протягом 15 хв в електрохімічній клітці, що містить 0,05 М ацетату натрію та 0,005 М ацетату міді. Осадження тонкої плівки Zn на Ti / Cu електродів проводили при -1,2 V Vs Ag / AgCl протягом 1 хвилини в електрохімічній клітці, що містить 0,2 М ZnSO₄. Параметри осадження Cu та Zn були отримані вольтампелограмами. Набір ідентичних тонкоплівкових електродів Ti / Cu / Zn, що мають співвідношення Cu / Zn ~ 3,2, отримували шляхом підтримки відповідних тривалостей осадження Cu та Zn для вивчення процесу серцепоглинання. Для вирощування CuZnS тонкоплівкові електроди Ti / Cu / Zn відпалювали при різних температурах (400 ° С, 450 ° С, 500 ° С, 550 ° С та 600 ° С) з різним вмістом S (10 мг, 20 мг, 30 мг, 40 мг та 50 мг) протягом 60 хв. Тонкі плівки CuZnS характеризувалися вимірюванням температури та світлового струму в ДЕС, що містив 0,1 М ацетату натрію, для отримання кращого стану сульфуровання. Темні та світлові IV характеристики показали, що плівки, відпалені при 600 оС, зі вмістом S від 10 до 20мг, демонструють фотоактивність. Крім того, фототок завжди був катодом, що підтверджує утворення тонких плівок p-CuZnS. У цьому попередньому дослідженні було

виявлено, що найкращі фотоактивні плівки можуть бути отримані, коли плівки відпалюють при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 60 хвилин при вмісті 20 мг S. Ми виявили, що фотоактивні тонкі плівки p-CuZnS можуть бути вирощені за допомогою методу відпалювання електроосаджених шарів Cu та Zn, використовуючи порошок S. Співвідношення Cu / Zn шарів стеків може бути визначальним параметром при визначенні структури, типу електропровідності та питомого опору плівок CuZnS, і тому методологія, розроблена в цьому дослідженні, може бути додатково досліджена для розробки матеріалу для широкого застосування.

РОЗДІЛ 3

ПРИЛАДОВЕ ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК МОЛІБДЕНУ

3.1 Тонкоплівкові сонячні батареї (панель) на основі (CZTS)

Тонкоплівкові сонячні батареї - вважаються найбільш дешевим варіантом з усіх існуючих видів батарей. Це досить чітко відображено на попиті даного виду батарей у споживачів. Цей вид батарей можна встановлювати в будь-якому місці, найбільш зручному для Вас, це може бути стіна будівлі, дах або ж земельна ділянка. На відміну від монокристалічних батарей, тонкоплівковим сонячним батареям не потрібні прямі промені сонця. За потужністю вони також більш зручні, ніж інші види, тому що навіть при похмурій погоді вони втрачають потужність всього на 10 - 15%. Єдине що можна назвати мінусом для даного виду сонячних батарей це займана площа, практично в 2,5 рази більше, ніж у інших. Застосовуються вони в основному для більш великих систем електропостачання, рідко для побутових потреб.

На сьогоднішній день на ринку збуту переважають в основному три види сонячних батарей - це тонкоплівкові, монокристалічні і полікристалічні сонячні панелі. Найбільш популярними серед покупців є монокристалічні сонячні батареї. Цей тип батарей складається з величезної кількості силіконових осередків. Силіконові осередки виконують функцію перетворення електричної енергії з сонячних променів, що потрапляють на їх поверхню. Найбільш оптимальною кількістю осередків у монокристалічних батареях вважається 36. Це досить добре відбивається на виробленні електроенергії. Монокристалічні батареї досить легкі й компактні, здатні трохи згинатися. Завдяки цій властивості, не складе особливих труднощів установка даних батарей на нерівних поверхнях, де складно буде домогтися правильного кута нахилу.

Батареї з монокристалів мають надійний і міцний склопластиковий корпус. Завдяки йому всередину установки волога не проникає, тому дані установки можна використовувати на кораблях далекого плавання. Більш надійними і довговічними сонячні батареї робить відсутність рухомих елементів. Сфера застосування монокристалічних сонячних батарей досить широка, це може бути і зарядка акумуляторів, електроживлення для садових насосів, забезпечення живлення бортового обладнання корабля, освітлення садових і присадибних ділянок, живлення сигналізації і засобів зв'язку, і так далі. У даного виду сонячних батарей максимальна потужність досягається за умов, якщо небо буде ясным, температура повітря - 25 градусів Цельсія, панелі будуть направлені прямо на сонці. Значно знизити потужність установки може навіть невелика хмарність (близько 70%), а в разі сильної хмарності можна вважати що робота сонячної батареї блокована, так як потужність знижується на 90%. Для того щоб отримати оптимальну потужність, діапазон температур повітря повинен коливатися в рамках 15 - 25 градусів Цельсія. Для наших широт зміна сонячної енергії, безпосередньо залежить від сезону. Для того щоб не змінювати постійно, напрямком панелей рекомендується встановити їх у напрямку до екватора, відхилення має дорівнювати широті місцевості.

Полікристалічні сонячні батареї також вважаються альтернативним варіантом монокристалічних батарей. У їх будові застосовано полікристалічний кремній, що має яскраво синій колір. Полікристалічні сонячні батареї широко застосовані для освітлення дворів, парків, вулиць, шосе, лікарень, кафе, шкіл, приватних будинків, засобів зв'язку, а також для енергопостачання газопроводів і нафтопроводів, зарядки акумуляторів.

Недоліки сонячних панелей. Термін служби кристалів, з яких виконуються батареї, не залежить від типу, він повністю залежить від непроникності і надійності конструкції. Кристали ж, при цьому абсолютно байдужі до вологи або інших несприятливих факторів, вони є інертними матеріалами. При порушенні

герметичності поверхні, можуть піддатися іржавіння доріжки, що з'єднують кремній, за рахунок попадання вологи на доріжки між пластинами зникнуть струмопровідні контакти. Тільки з цієї причини панель може вийти з ладу.

Сонячна батарея (панель) є фотоелектричним генератором, принцип роботи якого заснований на фізичних властивостях напівпровідників. Термін служби сонячної батареї в основному досягає 25 років.

ВИСНОВОК

На даному етапі проведеної роботи можна зробити наступні висновки:

1. Структурні характеристики напівпровідникових плівок з'єднання $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ неварта уваги, оскільки на даному етапі розвитку електроніки германій майже невикористовується, оскільки повсемірно були впроваджені технології з використанням сірки $\text{Cu}_2\text{ZnS}_4\text{Se}_4$.
2. Найкращим методом нанесення плівки є методика Šilar оскільки характеризується найкращими характеристиками, а саме: а середній розмір кристалітів, ширина забороненої зони і показник заломлення.
3. Оптимізацію структурних характеристик напівпровідникових плівок з'єднання $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ можна провести за рахунок формування високоякісних полікристалічних структур (плівок) типу кестерітов, і їх діагностиці за допомогою РЕМ.
4. Дане дослідження призначене для покращення характеристик сонячних батарей, а саме Терміну служби кристалів, непроникності і надійності конструкції.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. www.oxfordscholarship.com. - Metaphysics of Nature: Laws and Properties, Alexander Bird, Print the publication: 2007
2. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov> - Журнал ListInt J Ment Health Systv.8; 2014
3. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.87.115208> - PHYSICAL REVIEW B cover the physics of condensed matter and materials. Qiang Shu, Ji Hui Yang, Shi Chen, Bin Huang, Hongjun Xiang, Xin-gao Gong and Su-Huai Wei. 115208 - Posted on March 27, 2013
4. <http://repository.kln.ac.lk/handle/123456789/15695> - Fernando, WTRS; Jayatyakela, KMDC; Wizhsandera, RP; Syrupala, - Posted in 2016
5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115208> - Nesterov A.L. Design of the control system: Methodical manual. Book 2. - SPb .: Publishing House of Dean, 2009. - 944 p
6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076415300245> - Obtaining the film-chemical method of SILAR Y. Henry K. Moharanda March 2016
7. 10.1016/0022-4596(80)90457-0 - Guen, L .; Glasinger, Sun (1980). "Electrical, magnetic and EPR studies of quartz chalcogenides $Cu_2 A II B IV X_4$ prepared by transporting iodine." Journal of Solid State Chemistry. 35: 10-21. Bibcode: 1980JSSCh..35 ... 10G.
8. 10.1143 / JJAP.48.090202 - . Ichimur, Masaya; Nakasima, Yuki (2009). "Analysis of atomic and electronic structures of $Cu_2 ZnSnS_4$ on the basis of calculation of the first principle". Japanese Journal of Applied Physics. 48 (9): 090202. Bee Code: 2009JaJAP..48i0202I.
9. 10.1016 / S0927-0248 (00) 00088-X . - Kagagiri, Chironori; Saito, Cat; Vashio, Tsukas; Shinohara, Hiroyuki; Kurumadani, Tomomi; Miyajima, Shinsuke (2001). "Development of thin-film solar cells based on thin films of $Cu_2 ZnSnS_4$ ". Solar power and solar panels. 65: 141-148

10. Bibcode:2009JaJAP..48i0202I. doi:10.1143/JJAP.48.090202. - Ichimura, Masaya; Nakashima, Yuki (2009). "Analysis of Atomic and Electronic Structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Based on First-Principle Calculation". *Japanese Journal of Applied Physics*. **48** (9): 090202.
11. 10.1016/S0927-0248(00)00088-X - Katagiri, Hironori; Saitoh, Kotoe; Washio, Tsukasa; Shinohara, Hiroyuki; Kurumadani, Tomomi; Miyajima, Shinsuke (2001). "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **65**: 141–148. .
12. Bibcode:2005JMatS..40.2003M. doi:10.1007/s10853-005-1223-. Matsushita, H.; Ichikawa, T.; Katsui, A. (2005). "Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds". *Journal of Materials Science*. **40** (8): 2003–2005.
13. 10.1039/C3EE42541J. - Winkler, M. T.; Wang, W.; Gunawan, O.; Hovel, H. J.; Todorov, T. K.; Mitzi, D. B. (2013). "Optical designs that improve the efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ solar cells". *Energy & Environmental Science*. **7** (3): 1029–1036.
14. Bibcode:2009ApPhL..94d1903C. doi:10.1063/1.3074499. - Chen, S.; Gong, X. G.; Walsh, A.; Wei, S.-H. (2009). "Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights" (PDF). *Applied Physics Letters*. **94** (4): 041903.
15. <https://doi.org/10.1063/1.4953349> - K. Rudisch, Y. Ren, C. Platzer-Björkman, J. Scragg, "Order-disorder transition in B-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and limitations of ordering through thermal treatments", *Applied Physics Letters* 108:23 (2016)
16. "Antifreeze, cheap materials may lead to low-cost solar energy". - Oregon State University. July 3, 2013.
17. 10.1016/j.rser.2009.05.001. - Fthenakis, V. (2009). "Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **13** (9): 2746–2750.
18. Bibcode:2009EnST...43.2072W. doi:10.1021/es8019534. PMID 19368216. - Wadia, C.; Alivisatos, A. P.; Kammen, D. M. (2009). "Materials Availability Expands

the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment". *Environmental Science & Technology*. **43** (6): 2072–7.

19. 10.1016/0022-0248(67)90009-7. - Nitsche, R.; Sargent, D. F.; Wild, P. (1967). "Crystal Growth of Quaternary I(2)II-IV-VI(4) Chalcogenides by Iodine Vapor Transport". *Journal of Crystal Growth*. **1** (1): 52–53. Bibcode:1967JCrGr...1...52N.

20. Bibcode:1988JaJAP..27.2094I. doi:10.1143/JJAP.27.2094 - Ito, K.; Nakazawa, T. (1988). "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films". *Japanese Journal of Applied Physics*. **27**: 2094–2097.

21. Friedlmeier, T. M.; Wieser, N.; Walter, T.; Dittrich, H.; Schock, H.-W. (1997). "Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films". *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*.

22. . doi:10.1016/j.tsf.2008.11.002. - Katagiri, Hironori; Jimbo, Kazuo; Maw, Win Shwe; Oishi, Koichiro; Yamazaki, Makoto; Araki, Hideaki; Takeuchi, Akiko (2009). "Development of CZTS-based thin film solar cells". *Thin Solid Films*. **517** (7): 2455–2460. Bibcode:2009TSF...517.2455K

23. 10.1021/am505980n. - Ge, J.; Chu, J.; Jiang, J.; Yan, Y.; Yang, P. (2014). "Characteristics of In-substituted CZTS thin film and bifacial solar cell". *ACS Applied Materials & Interfaces*. **6** (23): 21118–21130.

24. 10.1002/cssc.201600440. - Ge, Jie; Yu, Yue; Ke, Weijun; Li, Jian; Tan, Xingxuan; Wang, Zhiwei; Chu, Junhao; Yan, Yanfa (2016). "Improved performance of electroplated CZTS thin-film solar cells with bifacial configuration". *ChemSusChem*. **9** (16): 2149–2158.

25. <https://www.10.1016/j.solmat.2010.12.012>. - Prabhakar, Tejas; Nagaraju, J. (2011). "Effect of sodium diffusion on the structural and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **95** (3): 1001–1004.

26. Risk list 2011. A new supply risk index for chemical elements or element groups which are of economic value. Minerals UK

27. <https://www.10.1002/adma.200904155>. -Todorov, T. K.; Reuter, K. B.; Mitzi, D. B. (2010). "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber". *Advanced Materials*. **22** (20): E156.
28. "Solar Frontier and IBM Sign Agreement to Develop CZTS Solar Cell Technology". Archived from the original on 2010-11-06. Retrieved 2012-08-23.
29. Todorov, Teodor; Mitzi, David. "Shedding light on new frontiers of solar cell semiconductors". IBM. Retrieved 22 August 2012.
30. <https://www.10.1016/j.jallcom.2012.11.106> -.Rajeshmon, V.G.; Poornima, N.; Sudha Kartha, C.; Vijayakumar, K.P. (2013). "Modification of the optoelectronic properties of sprayed In_2S_3 thin films by indium diffusion for application as buffer layer in CZTS based solar cell". *Journal of Alloys and Compounds*. **553**: 239–244.
31. <https://www.10.1002/aenm.201301465>. - Wang, W.; Winkler, M.T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. (2013). "A 12.6% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe) solar cell is presented with detailed device characteristics". *Advanced Materials*. **4** (7): 1301465.
32. <https://www.10.1002/aenm.201301465>. - Wang, W.; Winkler, M. T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. (2013). "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency". *Advanced Energy Materials*.