

УДК 621.311.243, 621.311.243  
УКПП  
№ держреєстрації № 0119U100398  
Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет (СумДУ)  
40007, м. Суми, вул. Римського–Корсакова, 2  
тел.: (0542) 39–23–72, факс: (0542) 68–77–64  
тел/факс(0542) 33-40-58, e-mail: kanc@sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
д-р. фіз.–мат. наук, професор

\_\_\_\_\_ А.М. Чорноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**СИНТЕЗ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СОНЯЧНИХ  
ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ ,  
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ДРУКУ З ВИКОРИСТАННЯМ  
НАНОЧОРНИЛ  
(остаточний)**

Науковий керівник НДР  
д-р. фіз.–мат. наук, професор

А.С. Опанасюк

2021

Рукопис закінчено 12 грудня 2021 р.

Результати роботи розглянуто Науковою радою СумДУ, протокол від 23.12.2021 р., № 7

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: головний науковий співробітник, доктор. фіз.-мат. наук, професор	(12.12.2021)	А.С. Опанасюк (вступ, висновки, підрозділи 1.4, 2.3, 2.4, 3.1, 4.2)
Науковий співробітник доктор. фіз.–мат. наук, професор	(12.12.2021)	О.Г. Пономарьов (1.2, 2.5, висновки)
Науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(12.12.2021)	О.А. Доброжан (підрозділи 1.3, 2.2, 3.3, 4.1, 4.2, перелік посилань)
Науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(12.12.2021)	Д.І. Курбатов (підрозділ 3.2, 3.6)
Науковий співробітник, канд. хім. наук	(12.12.2021)	Р.М. Пшеничний (підрозділ 2.1, 3.4, 4.2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(12.12.2021)	О.В. Д'яченко (підрозділи 2.6, 3.2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(12.12.2021)	А.В. Шамардін (підрозділи 2.6, 3.7, 5.2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(12.12.2021)	М.М. Іващенко (підрозділи 4.1, 5.1)
Молодший науковий співробітник	(12.12.2021)	С.І. Кахерський (підрозділи 3.5, 4.2, 5.1, перелік посилань)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 145 стор., 62 рис., 19 табл., 153 джерел.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ, ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ,  
НАНОЧАСТИНКИ, ЧОРНИЛА, ДРУК, ПЛІВКИ, СТРУКТУРА,  
СУБСТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ,  
РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ, СОНЯЧНІ  
ЕЛЕМЕНТИ

**Об'єкт досліджень:** Процеси фазо- і структуроутворення у напівпровідникових плівках, нанесених методом двовимірного друку наночорнилами при різних фізико-хімічних умовах, їх вплив на оптичні, електричні та фотоелектричні властивості одно- та багатошарових систем на їх основі.

**Предмет досліджень:** Структурні, субструктурні, оптичні, електричні та фотоелектричні характеристики плівок ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), отриманих друком принтером за допомогою суспензій наночастинок у екологічно безпечних розчинниках, з'ясування особливостей фізичних властивостей таких шарів у порівнянні з отриманими вакуумними методами.

**Мета роботи:** Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками плівок сполук ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  та багатошарових структур на їх основі, отриманих за допомогою друку наночорнилами при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті будуть створені модельні прототипи сонячних перетворювачів на основі гетеропереходу  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  на різних підкладках.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
1 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК $ZnO$ , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$	10
1.1 Основні фізичні властивості оксиду цинку	11
1.2 Основні фізичні властивості кестеритних сполук $Cu_2ZnSnS_4$ , $Cu_2ZnSnSe_4$ , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ та їх використання	17
1.3 Методи отримання плівок кестеритних сполук	21
1.4 Сонячні елементи на основі плівок твердих розчинів $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ з різним складом	29
1.5 Проблеми створення сонячних елементів на основі кестеритних сполук	33
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	42
2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі	42
2.2 Дослідження морфології та елементного складу матеріалу наночастинок та плівок	47
2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень	48
2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів	50
2.5 Методика дослідження оптичних властивостей плівок	53
2.6 Методика дослідження Раманівських спектрів	55
3 МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК $ZnO$ , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ ( $x = 0, 1$ )	56
3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок та плівок $ZnO$	56
3.2 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок $ZnO$	62
3.3 Вплив термічних відпалів на властивості плівок $ZnO$ , отриманих методом друку на поліїмідних підкладках	66

3.4 Фазовий склад, структурні і субструктурні характеристики наночастинок та плівок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ( $x = 0, 1$ ), синтезованих з використанням сірко- та селеномочевини у прекурсорі	74
3.5 Фазовий склад, структурні і субструктурні характеристики наночастинок та плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованої з використанням аморфного селену у прекурсорі	80
3.6 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та плівок нанесених методом розприскування чорнил	87
3.7 Електричні характеристики плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	92
4 СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$	94
4.1 Структурні характеристики наночастинок та плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$	94
4.2 Структурні характеристики плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$	101
5 ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОТОТИПІВ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ОПТИМІЗАЦІЯ	1099
5.1 Розрахунок оптичних втрат в сонячних елементах з конструкцією скло/ $n$ -ZnO:Al/ $n$ -ZnO/ $n$ -CdS/ $p$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ /Mo	1099
5.2. Основні робочі характеристики модельних зразків сонячних елементів на основі плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	119
ВИСНОВКИ	123
ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗВІТУ	127
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	131

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

ФЕП – фотоперетворювачі

ОКР – області когерентного розсіювання

ВАХ - вольт-амперні характеристики

ПВП – полівінілпіролідон

DEG - діетіленгліколь

TEG - триетіленгліколь

CIGS -  $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$

ІТО –  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} - (\text{SnO}_2)_{0,1}$

FTO –  $\text{ZnO:F}$

TCO - transparent conducting oxide

EDX - метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

$T_s$  – температура підкладки

$E_g$  – ширина забороненої зони матеріалу

## ВСТУП

**Актуальність теми.** У наш час для перетворення сонячної енергії у електричну найбільше використання знайшли сонячні елементи, що базуються на кремнієвих технологіях (перше покоління сонячних елементів), однак останнім часом все частіше почали застосовуватися плівкові фотоперетворювачі (ФЕП) на основі гетеропереходів з поглинальними шарами CdTe, GaAs, InP,  $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$  (CIGS), перовскітів ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , де X, як правило, йод чи бром/хлор) та віконними і фронтальними струмознімальними шарами з різних широкозонних матеріалів (ITO, ZnO:Al, CdS, ZnS, ZnSe...), які відносяться до другого покоління таких приладів. Для цих ФЕП сьогодні одержані ККД, що сягають 21,0% (CdTe), 29,1% (GaAs), 24,2% (InP), 23,35% (CIGS) та 22,6% ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ), наближаючись до теоретичного максимуму Шоклі-Квайзера (30,6-33,8% для різних умов освітлення). Але, такі недоліки як висока вартість Ga, In і Te, токсичність Cd, дають поштовх до пошуку нових матеріалів поглинальних шарів та конструкцій сонячних елементів третього покоління для широкомасштабного наземного використання. Як поглинальні шари ФЕП третього покоління у наш час запропоновані такі матеріали як тверді розчини  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення енергії сонячного світла шириною забороненої зони (33) цих сполук, високим коефіцієнтом поглинання світла ( $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ), *p*-типом електропровідності матеріалів, великим часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються сьогодні, як поглинальні шари плівкових сонячних елементів, ці сполуки не містять рідкісних і екологічно небезпечних компонентів, елементи, що входять до їх складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку відносно невисока. Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену у твердому розчині  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  можна змінювати ширину забороненої зони матеріалу від  $E_g = 1,0 \text{ eV}$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) до  $1,5 \text{ eV}$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) тонко підлаштовуючи її до максимуму Шоклі-Квайзера.

Разом з тим, одержання плівок твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  пов'язане з певними складнощами, оскільки його компоненти мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності матеріалу є досить вузькою. В результаті для одержання якісних монокристалів і плівок потрібні високотемпературні відпали, як правило, у парі сірки або селену. Як наслідок, шари кестеритів часто містять кілька вторинних фаз з різною шириною забороненої зони, а процес одержання зразків є екологічно небезпечним, багатоетапним, громіздким та дорогим. Тому у наш час йде пошук нових методів синтезу цих напівпровідникових матеріалів, які відрізняються економічністю, відсутністю вакууму при одержанні, можливістю ефективного керування фізичними властивостями тонких шарів.

Оксид цинку завдяки своїм унікальним оптичним та електричним властивостям, хімічній та термічній стабільності, нетоксичності є перспективним матеріалом для створення приладів прозорої електроніки та їх струмознімальних шарів, газових детекторів, фотодетекторів ультрафіолетового діапазону, фільтрів тощо. Він розглядається як альтернатива традиційним матеріалам віконних ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) та прозорих провідних шарів ( $\text{ITO}$ ,  $\text{FTO}$ ) тачпадів, тонкоплівкових сонячних елементів, сенсорів газів та інших приладів електроніки.

Оскільки  $\text{ZnO}$  має *n*-тип провідності, а тверді розчини  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  *p*-тип на їх основі можуть бути створені гетеропереходні сонячні елементи та інші електронні прилади, які не містять в своєму складі рідкісних і екологічно небезпечних елементів. Нами для цього використовується друк плівкових систем чорнилами, що містять наночастинки попередньо синтезованого матеріалу, з наступним термічним відпалом одержаних зразків у процесі друку або після нього.

Таким чином, актуальність виконання завдань, передбачених проектом визначається тим, що буде розроблений новий дешевий, безвакуумний метод нанесення напівпровідникових плівок вказаних вище сполук та багатошарових структур на їх основі з контрольованими властивостями.



Метою даного проекту є створення матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками плівок оксидних (ZnO) та кестеритних сполук ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ) та багатошарових структур на їх основі, отриманих за допомогою друку наночорнилами при різних фізико-технологічних умовах та їх оптимізація. У результаті будуть створені модельні прототипи сонячних перетворювачів на основі гетеропереходу  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  на різних підкладках.

## 1 ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК $ZnO$ , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$

Необхідність одержання екологічно чистої енергії є однією з основних проблем нашого часу, оскільки традиційні джерела, що донедавна використовувалися, такі як вугілля і нафта, обмежені та вичерпаються [1]. Вважається, що сонячні елементи, які перетворюють сонячне світло в електрику, є реальним інструментом виробництва такої енергії. Сонячна енергія чиста, практично невичерпна і безкоштовна. Технології створення сонячних елементів традиційно поділяють на три основні категорії, які називають поколіннями. Технологія сонячних елементів першого покоління заснована на технологіях, які є витратними та енергоємними [2]. Вона включає моно- та полікристалічні кремнієві сонячні батареї, які виготовляються на основі пластин, що містить лише один монокристал або полікристалічних. Максимальна ефективність перетворення енергії монокристалічного кремнієвого сонячного елемента у наш час становить 26,7%, тоді як полікристалічний має ККД 24,4% [3]. Сонячні елементи другого покоління виготовлені на основі тонких плівок  $\alpha$ -Si, mc-Si, CdTe, GaAs, InP, CIGS. Хоча сонячні батареї другого покоління менш ефективні, ніж першого покоління, їх вартість суттєво (на порядки) нижча; з іншого боку, вони більш придатні для використання в будівельних конструкціях і більш сумісні з гнучкими підкладками [4]. Сонячні батареї третього покоління включають нанокристалічні, органічні/гібридні сонячні елементи на фоточутливих барвниках, кестеритних і перовскітних матеріалах. Сонячні елементи третього покоління – це нові технології, які є економічно та енергоефективними, вони підходять для використання гнучких підкладок і можуть бути легко інтегровані. Однак, незважаючи на багато переваг, їх порівняно низька ефективність і проблеми стабільності є серйозними недоліками для комерціалізації.

## 1.1 Основні фізичні властивості оксиду цинку

Оксид цинку – широкозонний напівпровідник ( $E_g = 3,37$  eV), що має унікальні електрофізичні і оптичні характеристики та відноситься до групи прозорих провідних оксидів (англ. TCO, transparent conducting oxide) [5]. Він характеризується високою чутливістю електрофізичних властивостей до зміни стану навколишнього середовища, при цьому проявляє стабільність на повітрі, у водних і органічних середовищах.

Нелегований ZnO є напівпровідником n-типу провідності, що звичайно пояснюється відхиленням його складу від стехіометричного і / або наявністю водню, що неконтрольовано увійшов у його структуру при синтезі. Однак на наш час однозначно причина електронного типу провідності матеріалу і природа донорних дефектів (вакансії кисню, міжвузлові атоми цинку чи водень) остаточно не встановлена [6].

Оскільки оксид цинку не містить в своєму складі рідкісних матеріалів і може бути одержаний за допомогою недорогих хімічних та фізичних методів, він виступає розглядається як альтернатива традиційним матеріалам прозорих провідних та віконних шарів тонкоплівкових ФЕП і тачпадів, таких як ІТО і FTO [7]. Однак у чистому вигляді оксид цинку практично не використовується, оскільки є високорезистивним матеріалом. Низька провідність нелегованого ZnO ускладнює його застосування як функціонального матеріалу приладів електроніки, що ставить завдання зниження його питомого опору. Підвищення провідності оксиду звичайно досягається введенням в матеріал донорних домішок. Одним із способів збільшення провідності ZnO є його легування домішками елементів третьої групи таблиці елементів таких як Al, Ga, In. Вибір легуючої домішки звичайно проводиться на основі порівняння іонних радіусів цинку і тривалентного катіона. З усіх елементів третьої групи найбільш близькі значення ефективних іонних радіусів до радіусу  $Zn^{2+}$  мають  $Ga^{3+}$  і  $In^{3+}$ , які і використовуються найбільш часто на практиці для легування [8-10].

Донорними домішками також являються елементи VII групи таблиці елементів такі як хлор та йод, вони замінюють кисень в кристалічній ґратці матеріалу [8].

Для зміни ширини забороненої зони ZnO звичайно використовують ізовалентні домішки, такі як Be, Ca, Mg і Cd [5,6,8]. Легування кадмієм використовувалося багатьма авторами для зменшення ширини забороненої зони ZnO, а легування Mg - для її збільшення [5,6].

Надійне отримання ZnO *p*-типу провідності, для подальшого створення *p-n* переходів у цій сполуці, залишається складним завданням. Ця проблема обумовлена низькою розчинністю акцепторних домішок V групи (N, As, P) та їх компенсацією власними донорними домішками, які мають високу концентрацію. Подібна проблема має місце і для таких широкозонних напівпровідників як GaN та ZnSe [11]

Повна фазова діаграма бінарної системи Zn - O на цей час не побудована. В літературі наводяться окремі дані про деякі ділянки фазової діаграми, для (*T-x*) перерізів [12] і фазові переходи в оксиді під дією зовнішнього тиску [13]. Вперше (*T-x*) - переріз фазової діаграми системи Zn - O для конденсованого стану запропоновано в роботі [14] (рис. 1.1). Як видно з діаграми при температурі нижчій 200 °C крім ZnO існує ще одна сполука пероксид цинку ZnO<sub>2</sub> [14]. Вона має структуру піриту FeS<sub>2</sub> (просторова група Pa3, *a* = 0,4871 нм) [15]. Вище 200 °C стабільний тільки оксид цинку [14].

Положення границі області гомогенності оксиду Zn<sub>1+δ</sub>O визначено для кристалів, витриманих в парах цинку при температурах (700 – 1100) °C за допомогою прецизійних електрохімічних досліджень (прямий метод) і вимірювання ефекту Холла (непрямий метод) [16]. Встановлено, що величина δ має такі значення 5,9·10<sup>-6</sup> і 1,5·10<sup>-4</sup> при температурі 700 і 1100 °C, відповідно (рис. 1.2 а). Аналіз температурної залежності коефіцієнта Холла проведений для монокристалів оксиду цинку, отриманих методом хімічного газового транспорту, теж підтверджує наявність області гомогенності складу Zn<sub>1+δ</sub>O (рис. 1.2 б) [17].

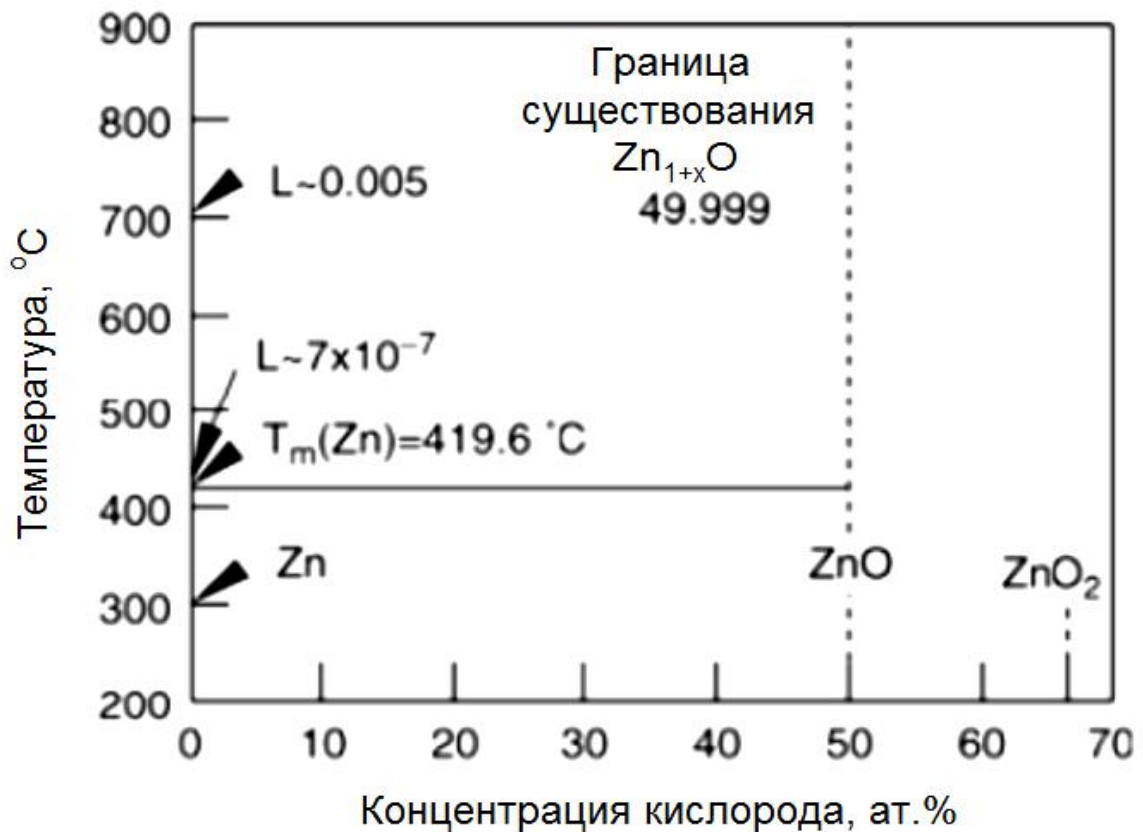


Рисунок 1.1 -  $(T-x)$  -переріз фазової діаграми бінарної системи Zn - O при тиску 0,1 МПа.  $L$  позначає розчинність кисню в Zn при різних температурах.

$T_m$  (Zn) - температура плавлення цинку (419,6 °C) [17]

Для температури плавлення ZnO в літературі наводяться різні значення  $1975 \pm 25$  °C [18],  $1957 - 1972$  °C [19],  $1969 \pm 25$  °C [18]. При нагріванні оксид цинку дисоціює за реакцією:  $\text{ZnO (тв.)} \Leftrightarrow \text{Zn (г.)} + 0,5\text{O}_2$  (г.), одночасно з цим процесом відбувається процес сублімації:  $\text{ZnO (тв.)} \Leftrightarrow \text{ZnO (г.)}$ .

Оксид цинку відноситься до бінарних сполук групи  $A_2B_6$ . Він кристалізується в наступних структурах (рис. 1.3):

1) структура вюрцита (W), структурний тип B4, просторова група  $R\bar{6}3m$ , координаційні числа (КЧ):  $\text{КЧ}_{\text{Zn}} = \text{КЧ}_{\text{O}} = 4$  (тетраедричне оточення);

2) структура сфалериту, або цинкова обманка (ZB), структурний тип B3, просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $\text{КЧ}_{\text{Zn}} = \text{КЧ}_{\text{O}} = 4$  (тетраедричне оточення);

3) структура кам'яної солі - NaCl, структурний тип B1, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ,  $\text{КЧ}_{\text{Zn}} = \text{КЧ}_{\text{O}} = 6$  (октаедричне оточення).

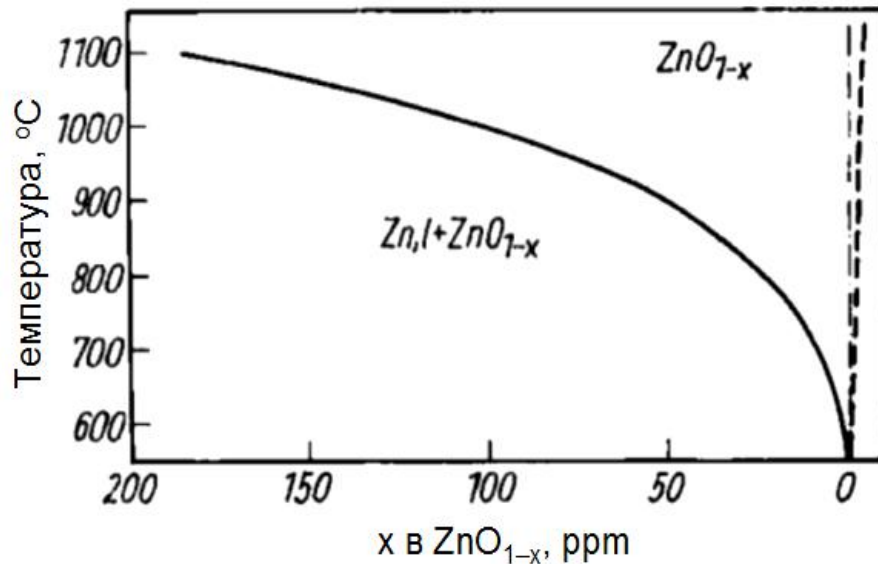
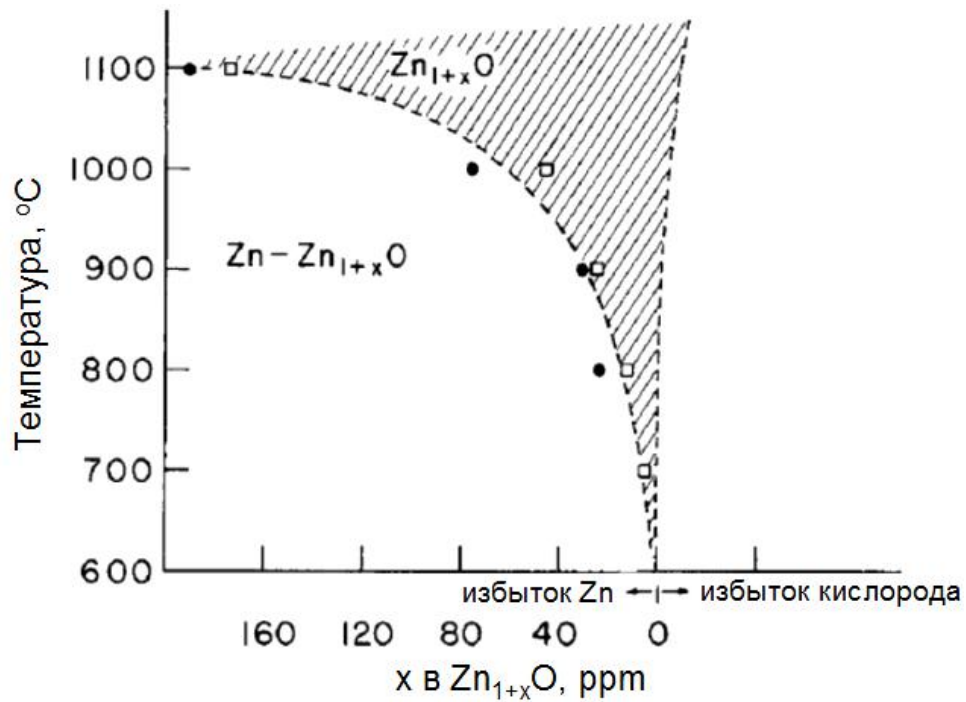


Рисунок 1.2 - Ділянки фазової діаграми Zn - O, що відповідають існуванню області гомогенності сполуки Zn<sub>1+δ</sub>O (а). Кружечки позначають дані, отримані з електрохімічних досліджень, квадрати - з вимірювання ефекту Холла; границю області гомогенності з боку кисню автори припустили, але не досліджували [16]; межа Zn - ZnO<sub>1-x</sub> побудована на підставі дослідження температурної залежності коефіцієнта Холла (б). Межі області гомогенності з боку кисню побудовані схематично [17]

Термодинамічно стабільною фазою, в якій кристалізується оксид цинку є вюрцит (рис. 1.3 а). Її можна представити як гексагональну найщільнішу упаковку аніонів, в якій катіони рівномірно займають половину всіх тетраедричних пустот. Координаційні числа цинку і кисню у цій ґратці дорівнюють 4 (тетраедрична координація). Відстані між атомами Zn - O вздовж осі  $c$  (0,190 нм [14], 0,196 нм [20]) відрізняються від таких між атомами цинку і іншими трьома сусідніми атомами кисню у інших напрямках (0,198 нм [20]).

Фаза оксиду цинку зі структурою сфалериту (рис. 1.3 в) є метастабільною, монокристали ZnO зі структурою сфелериту на цей час не отримані [20]. Однак ця фаза стабілізується при гетероепітаксійному рості плівок ZnO на підкладках, що мають кубічну структуру (ZnS, GaAs / ZnS, Pt / Ti / SiO<sub>2</sub> / Si) [20,21]. Фаза зі структурою кам'яної солі також є метастабільною, вона формується лише при високому зовнішньому тиску  $\sim 10$  ГПа (рис. 1.3 б).

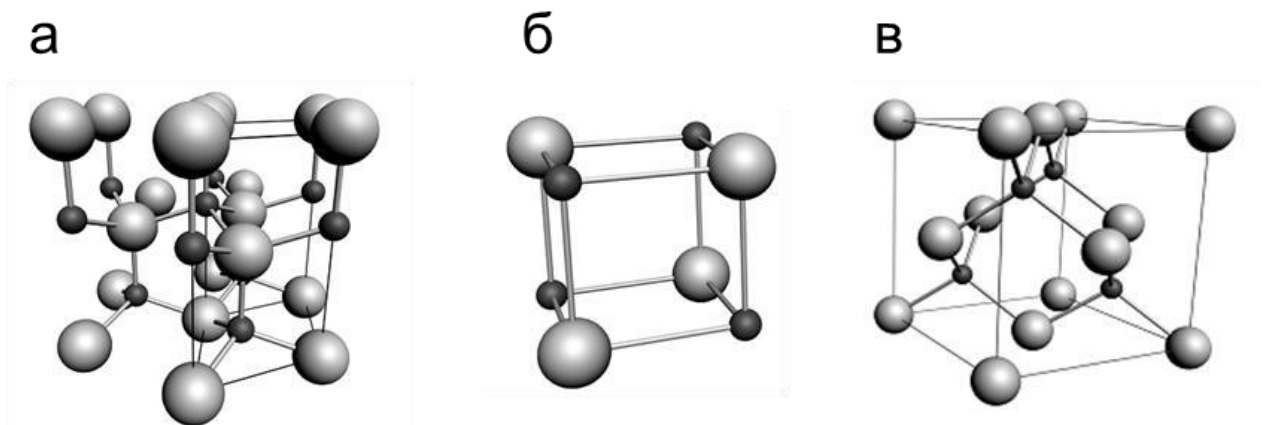


Рисунок 1.3 - Елементарні комірки кристалічних фаз ZnO: типу вюрциту (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (чорні сфери атоми Zn, сірі - O)

Наведені в літературних джерелах значення сталої елементарної комірки ZnO вюрцитної фази  $a$  зазвичай лежать в інтервалі від 0,32475 нм до 0,32501 нм, параметра  $c$  - від 0,52042 нм до 0,52075 нм [22]. Значення відношення  $c/a$  варіюється від 1,593 до 1,6035, що менше величини розрахованої для ідеального випадку структури вюрцита ( $c/a = 8/3 \approx 1,633$ ). Відхилення реального значення  $c/a$  від ідеального зазвичай пояснюють зміною ступеня іонності зв'язків в

сполуці [23]. Взагалі тетраедричне оточення характерне для ковалентного  $sp^3$  зв'язку, однак характер зв'язків в оксиді цинку знаходиться на межі між іонним і ковалентним [22]. Розрахунки, що базуються на термохімічних і спектроскопічних даних, визначають ступінь іонності ZnO як (50 – 60)% [24], 39% [22], що відповідає ефективному іонного заряду від 1,0 до 1,2. Заряд кисню в ZnO, розрахований за методом Сандерсона, становить -0,29 [23]. Густина оксиду цинку складає  $5720 \text{ кг/м}^3$ , що відповідає  $4,21 \cdot 10^{28}$  атомам ZnO в  $\text{м}^3$  [22], а об'єм елементарної комірки дорівнює  $V_{\text{ком.}} = (0,0462-0,0469) \text{ нм}^3$  [24].

Основні фізичні характеристики оксиду цинку систематизовані у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні фізичні характеристики оксиду цинку [22-24]

Характеристика	ZnO
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічно стабільна фаза), сфалерит, кам'яна сіль
Густина $\rho_0$ , $\text{кг/м}^3$	5605
Просторова група	P63mc (вюртцит) Fm3m (кам'яна сіль)
Стала ґратки $a$ , нм	0,3249 (вюртцит) 0,4600 (сфалерит) 0,42752 (кам'яна сіль)
Стала ґратки $c$ , нм	0,5207 (вюртцит)
Ширина забороненої зони $E_g$ , еВ (при $T_m = 300 \text{ K}$ )	3,37
Ефективна маса електронів $m_e^*$	0,24
Ефективна маса дірок $m_p^*$	0,39
Діелектрична стала $\varepsilon$	7,80
Температура плавлення $T_m$ , К	2248
Показник заломлення $n_D$	2,00
Модуль Юнга $E$ , $10^6 \text{ Н/см}^2$	12,80
Спорідненість до електрону $\chi$ , еВ	4,35



## 1.2 Основні фізичні властивості кестеритних сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ та їх використання

Сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  у наш час вважаються одними з найбільш перспективних матеріалів для використання у якості поглинальних шарів тонкоплівкових сонячних елементів. Це обумовлено  $p$ -типом провідності матеріалів, оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони сполук  $E_g = 1,0$  eV ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) та 1,5 eV ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), високим коефіцієнтом поглинання світла ( $\sim 10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ ), великим часом життя носіїв заряду та їх високою рухливістю [25-26]. На відміну від інших напівпровідників, які сьогодні використовуються з цією метою у сучасних тонкоплівкових ФЕП (CdTe, GaAs, InP, CIGS) [27], ці сполуки не містять рідкісних та екологічно небезпечних матеріалів, навпаки елементи, що входять у їх склад, широко поширені у земній корі та є недорогими у видобутку (рис. 1.4).

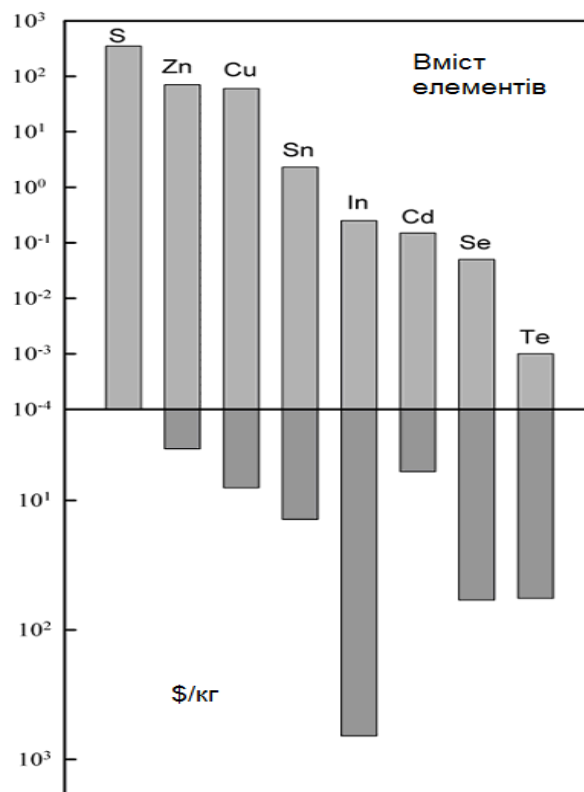


Рисунок 1.4 - Вміст деяких елементів у Земній корі та вартість їх видобутку

Чотирикомпонентні сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  як і їх твердий розчин кристалізуються у кристалічні ґратки станіту та кестериту з тетрагональною структурою. Вони відносяться до просторових груп  $I4_2m$  та  $I\bar{4}$  відповідно. Розташування атомів різних елементів у ґратках багатокомпонентних сполук наведено на рис. 1.5. Основною різницею між цими поліморфними модифікаціями є різний розподіл атомів міді та цинку в елементарній комірці матеріалу [28-29].

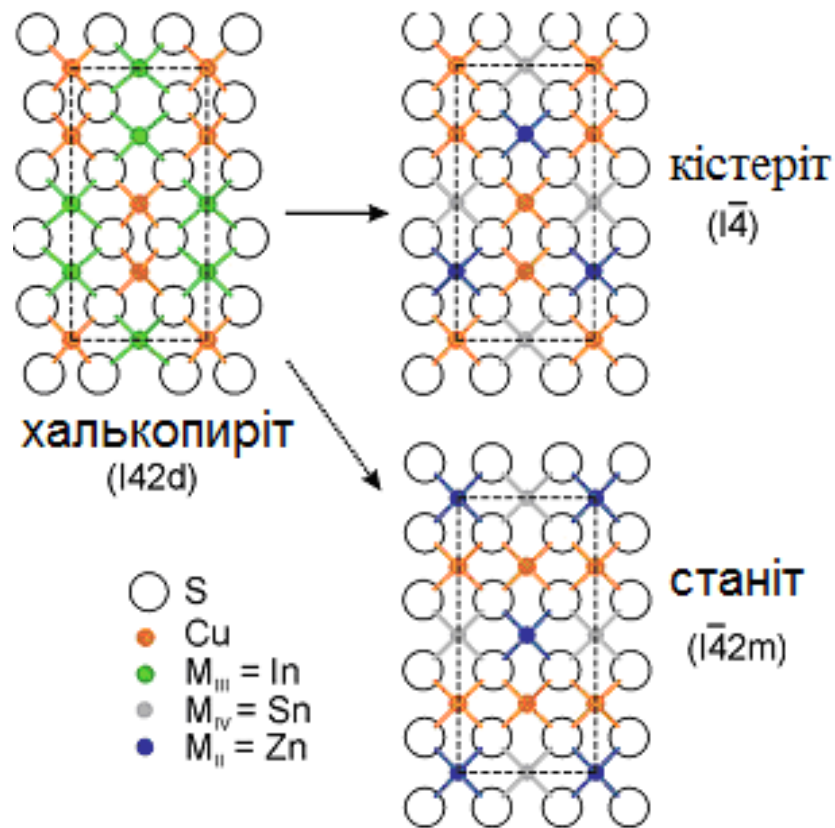


Рисунок 1.5 - Кристалічні ґратки кестериту та станіту сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  та їх порівняння з халькоперитами

Фази станіту та кестериту мають малу енергію перетворення (3-4 меВ/атом), що приводить до складнощів під час створення нанокристалів та плівок матеріалу з необхідним фазовим складом.

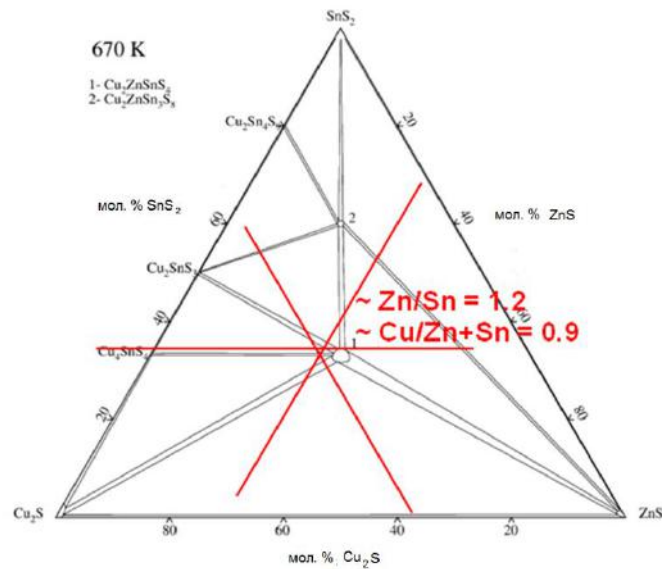
Таблиця 1.2 - Параметри ґратки та ширина забороненої зони кестеритних сполук різного складу

Сполука	$a$ , нм	$c$ , нм	$V_{\text{unit}}$ , нм <sup>3</sup>	$E_g$ , еВ	Посилання
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	0,5427	1,0848	0,3195	1,45	[29]
	0,5432	1,0840	0,3199	1,45	
	0,5435	1,0822	0,3197	1,51	
	0,5426	1,0810	0,3183		
$\text{CZT}(\text{Se}_{2,4}\text{S}_{1,6})$	0,5567	1,1168	0,3451	1,21	
$\text{CZT}(\text{Se}_{3,9}\text{S}_{0,1})$	0,5668	1,1349	0,3646	1,03	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0,5681	1,134	0,366	0,94	
	0,5684	1,1353	0,3668		
	0,5688	1,1338	0,3668		

Значення сталих кристалічної ґратки, об'єму елементарної комірки та ширини забороненої зони сполук наведено у таблиці 1.2. У наш час, на жаль, існує великий розбіг у значеннях цих величин, отриманих різними авторами. Параметри кристалічної ґратки багатокomпонентних сполук приймають наступні значення:  $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,542-0,548)$  нм,  $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,082-1,095)$  нм,  $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,998-1,001)$ ,  $V_{\text{ком. Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,317-0,329)$  нм<sup>3</sup>;  $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,565-0,569)$  нм,  $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,129-1,133)$  нм,  $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,996-0,999)$ ,  $V_{\text{ком. Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,345-0,352)$  нм<sup>3</sup> [30].

Порівняння електрофізичних характеристик сполук, що використовуються у сонячній енергетиці, таких як питомий опір, концентрація носіїв заряду їх рухливість наведені у таблиці 1.3. Легко побачити, що сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  мають малий питомий опір і відносно велику рухливість носіїв струму.

Слід відмітити, що область існування кестеритних сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  досить вузька (рис.1.6), що робить проблематичним одержання однофазних зразків, особливо у вигляді наночастинок та плівок.

Рисунок 1.6 - Область існування сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 

Таблиця 1.3 - Деякі електрофізичні характеристики сполук, що використовуються як поглинальні шари тонкоплівкових ФЕП

Сполука	Концентрація носіїв, $\text{см}^3$	Рухливість, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Питомий опір, Ом см	Посилання	Коментарі
CIGS	$2,0 \cdot 10^{16}$	25	25	[31]	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	$2,0 \cdot 10^{17}$	1.6	18	[29]	Параметри суттєво залежать від співвідношення Zn/Sn
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$3,9 \cdot 10^{16}$	30	5,4	[29]	Плівки збагачені Zn та збіднені Cu
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$8,0 \cdot 10^{18}$	6	0,13	[29]	Висока конц. нос. може бути пов'язана з присутністю фази CuS

Робочі характеристики сонячних елементів і термоелектричних перетворювачів суттєво залежать від конфігурації та параметрів енергетичних зон матеріалів функціональних шарів приладів. Енергетична зонна структура сполук  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  представлена на рис. 1.7. З рисунку видно, що верх валентної зони ( $E_v$ ) та дно зони провідності ( $E_c$ ) цих матеріалів

розташовані в точці  $\Gamma$  зони Брілюена, оскільки вони є прямозонними. Валентна зона ZnO утворена енергетичними рівнями Zn 3*d* та O 2*p*. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація рівнів атому цинку, яка відповідає стану Zn 3*s* [32].

Валентна зона сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  складається зі станів Cu 3*d*, S 3*p*, Zn 3*d* та Sn 5*s*, Se *p*, в той час як зона провідності – з 5*s* Sn та 3*p* S [33].

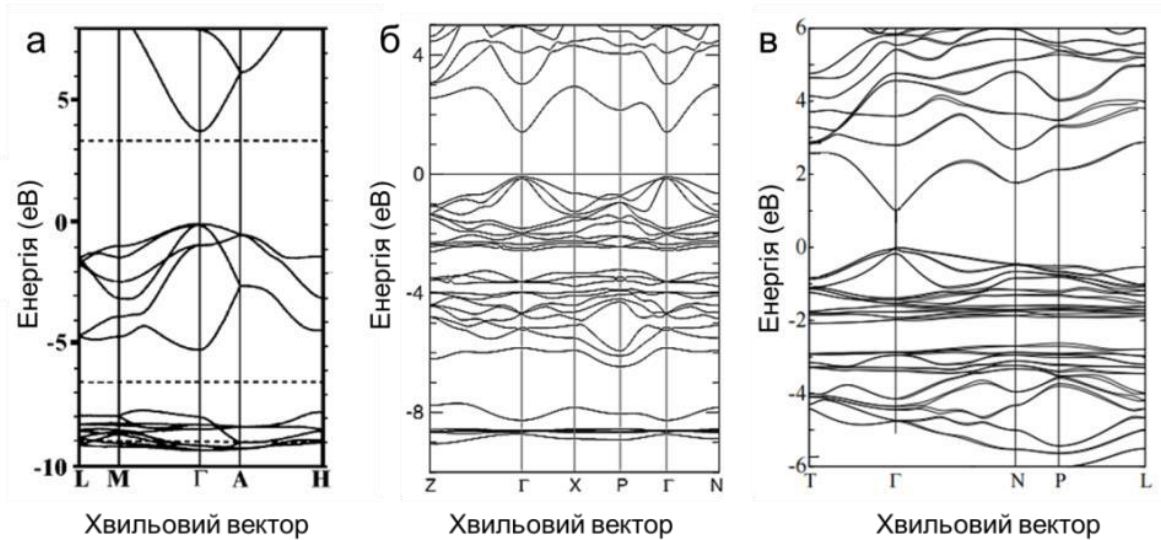


Рисунок 1.7 - Енергетична структура сполук ZnO (а),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (б) та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (в) [32-33]

### 1.3 Методи отримання плівок кестеритних сполук

Для нанесення плівок кестеритних сполук, у наш час, використовуються різноманітні методи [34-44], які можна поділити на вакуумні та безвакуумні. При нанесенні сполук у вакуумі використовують розпилення (магнетронне та пучками іонів) та нанесення з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-променеве, термічне та інше, як складових сполук так і самих сполуки). До хімічних належать метод осадження з водних розчинів, електроосадження, нанесення з рідкої фази, метод піролізу та ін. [33-44]. При цьому необхідно зазначити, що одержані плівки в залежності від методу нанесення мають суттєві відмінності в структурних, оптичних та електрофізичних властивостях. Вказані

методи також суттєво відрізняються затратами на створення тонких шарів, тому необхідно провести вибір методу який наряду з технологічністю та невеликою вартістю забезпечить якісний контроль характеристик нанесених плівок.

Через велику кількість елементів, що входять до складу кестеритних сполук при їх синтезі може виникати багато вторинних фаз (рис. 1.8). Найбільш ймовірним є утворення фаз ZnS (ZnSe), що було експериментально підтверджено у роботі [45-48]. Навіть при тому, що ці сполуки мають велику ширину забороненої зони і питомий опір, що не приводить до зменшення напруги холостого ходу та шунтувального опору сонячного елемента, їх присутність, однак, може бути відповідальною за високий послідовний опір приладів [47]. З цієї точки зору вміст фаз з малою шириною забороненої зони є більш несприятливим внаслідок їх високої провідності [48]. Це веде до шунтування сонячних елементів та зниження їх напруги холостого ходу. Таким чином, необхідно щоб поглинальні шари ФЕП мали однофазну структуру.

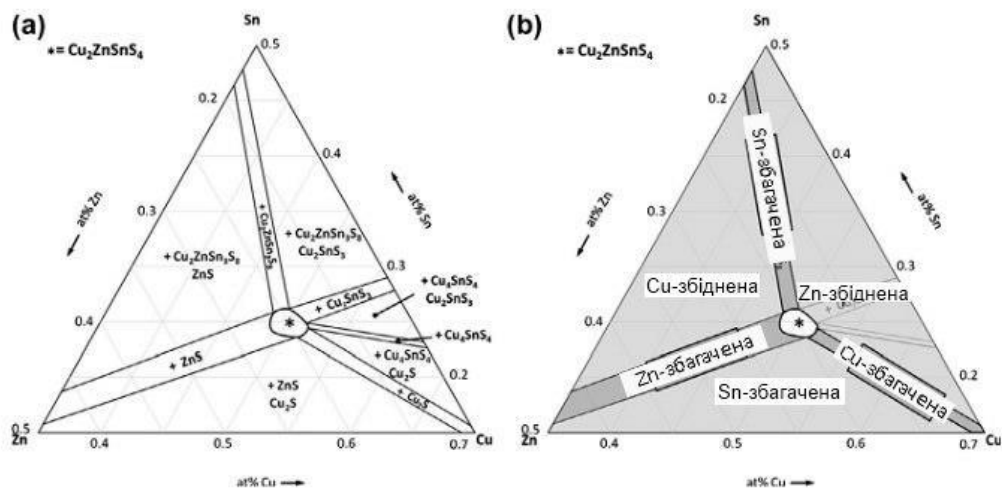


Рисунок 1.8 - Вторинні фази, які можуть виникати при одержанні сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  з нестехіометричним складом

Найчастіше чотирикомпонентні сполуки, одержують з використанням двохстадійного процесу першим етапом якого є послідовне нанесення плівок металів з наступною сульфідізацією (селенізацією) та відпалом багат шарової структури [45]. Звичайно для синтезу цих сполук потрібна температура відпалу (773-873) К [45].

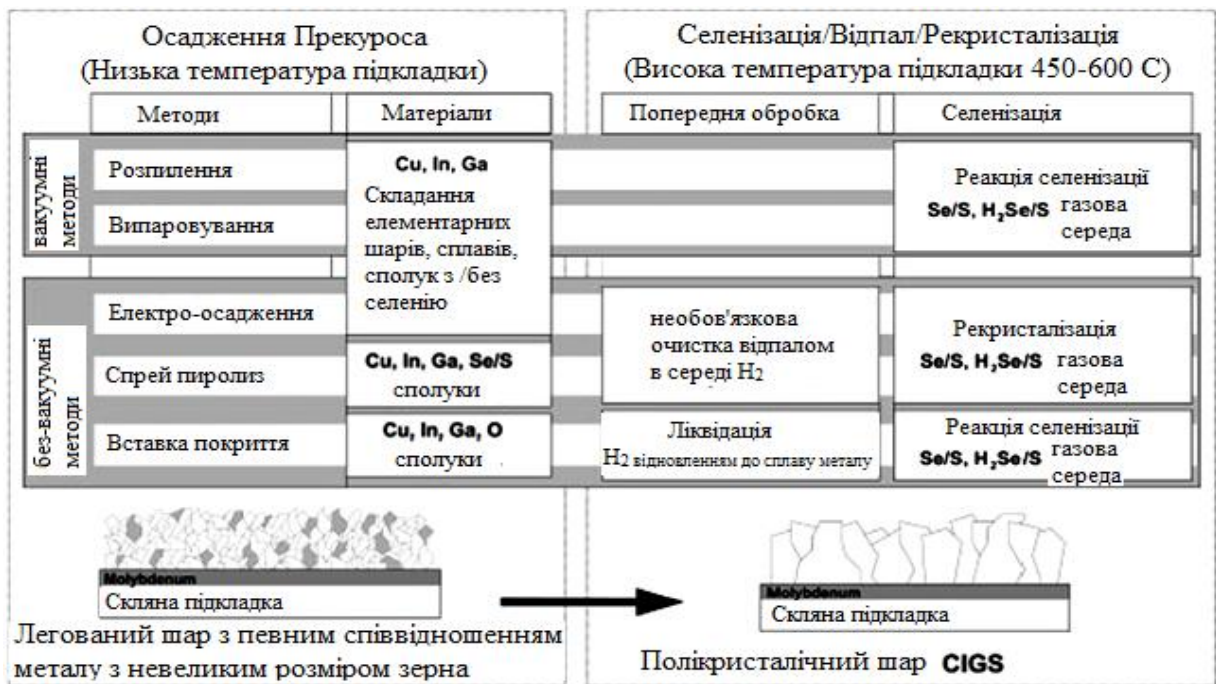


Рисунок 1.9 - Послідовності процесу нанесення та сульфурізації / селенізації багатшарових структур металів для створення поглинаючих шарів сонячних елементів на основі сполуки CIGS. Ці ж процеси можуть бути використані для одержання сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Різні послідовності процесу сульфурізації/селенізації прекурсорів для отримання плівок CIGS та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  наведені на рис. 1.10.

Більш докладно розглянемо деякі вакуумні методи нанесення, які дозволяють отримати плівки кестеритів високої якості та чистоти. При виготовленні плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  у роботах [39,49] був використаний метод спільного співвипаровування елементів для випаровування Cu, Zn, Sn і Se. Нанесення плівок проводилося на скляні підкладки. Швидкість випаровування селену була трохи вищою стехіометричних вимог для складу матеріалу для того, що б компенсувати його втрати внаслідок повторного ревіпаровування з підкладки. Для того, що б забезпечити однорідність складу плівок під час випаровування, підкладкотримач обертався за допомогою спеціального поворотного механізму. Для дослідження впливу температури підкладки  $T_s$  на ріст плівок авторами, були одержані зразки при  $T_s = 523, 573, 623$  і  $673$  К. Зразу

після нанесення, тонкі шари відпалювали в атмосфері селену при повільному збільшенні температури підкладки із швидкістю  $10 \text{ K хв}^{-1}$  до температури 723 К. При цій температурі плівки витримувалися протягом 1 години і потім повільно охолоджувалися до кімнатної температури [49]. Це дозволило одержати шари високої якості.

Останнім часом завдяки можливості суттєвого зниження вартості нанесення плівок кестеритних сполук все більшу увагу привертають безвакуумні хімічні методи. Більш того з'ясувалося, що максимальний ККД мають сонячні елементи (12,6%) отримані саме з використанням таких плівок [49]. До цих методів належать метод спіно-коатінгу, осадження з водних розчинів, нанесення з рідкої фази, метод піролізу тощо.

Аналіз результатів з ефективності ФЕП на основі кестеритних сполук свідчать, що сонячні елементи мають високу ефективність, якщо плівки були отримані в області складів збагачених Zn та збіднених Cu [50]. Карта найбільш ефективних створених у наш час сонячних елементів на основі шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , виготовлених різними методами (невакуумними і вакуумними), наведена на рис.1.10-1.11. На рисунку 1.11 діаметр кола пропорційний коефіцієнту корисної дії ФЕП. Як видно з цього рисунку оптимальним є склад поглинального шару при якому відношення концентрацій Zn/Sn складає 1,1-1,2, а  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,80-0,85$ . Однак при відхиленні від стехіометричного складу у зразках обов'язково виникають вторинні фази. Очікувані вторинні фази у областях сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  з різною стехіометрією наведені на рис. 1.8. [46,47].

Як свідчить рисунок, в області складів найбільш придатних для отримання високоефективних сонячних елементів (збагачених цинком та збіднених міддю) крім основної фази можуть утворюватися такі вторинні фази як ZnS (ZnSe),  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ),  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{Se}_8$ ) і CuS (CuSe).



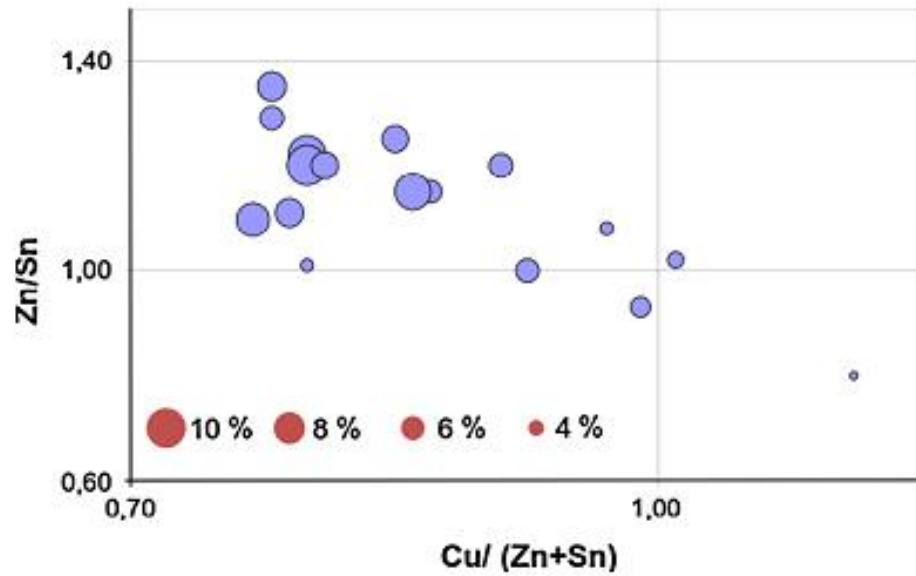


Рисунок 1.10 - Карта найбільш ефективних на цей час сонячних елементів на основі поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  виготовлених різними методами.

Діаметр кола пропорційний коефіцієнту корисної дії ФЕП

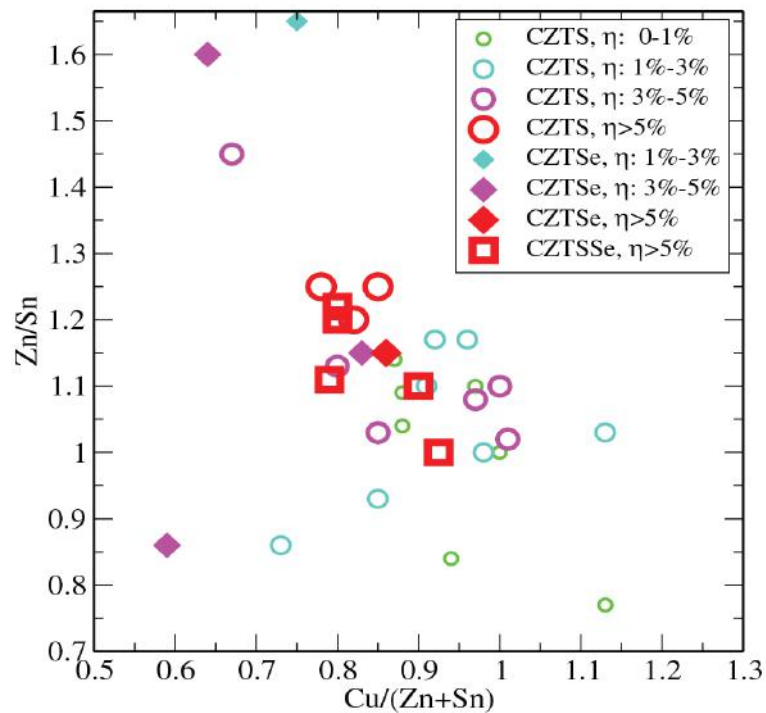


Рисунок 1.11 - Вплив відношення концентрацій елементів ( $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ ) та  $\text{Zn}/\text{Sn}$ ) на ефективність сонячних елементів на основі сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ .

Слід відзначити, що ідентифікація вторинних фаз у кестеритних сполуках традиційними методами рентгендифрактометрії утруднена у зв'язку з тим що найбільш інтенсивні лінії у спектрах усіх можливих фаз практично співпадають (рис.1.12). Це привело до необхідності розвитку інших методів виявлення небажаних вторинних фаз, серед яких основним у наш час є метод раманівської спектроскопії [51-55].

Відповідні раманівські дослідження проведені у роботах [47,56]. На рис. 1.13 а наведено раманівський спектр сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  з вказівкою положень максимумів як основної так і деяких вторинних фаз. Типові спектри для твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  наведені на рис. 1.13 б. Верхній спектр відповідає сполуці  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , в той час як нижній -  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Як свідчать літературні данні, на раманівських спектрах від чистої сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  спостерігаються піки при частотах  $(172-173) \text{ cm}^{-1}$ ,  $(195-196) \text{ cm}^{-1}$ ,  $231 \text{ cm}^{-1}$ , в той час як для спектрів від сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  характерними є піки при частотах  $287 \text{ cm}^{-1}$ ,  $338 \text{ cm}^{-1}$  та  $368 \text{ cm}^{-1}$ . В твердому розчині  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  піки займають проміжне положення між вказаними вище значеннями.

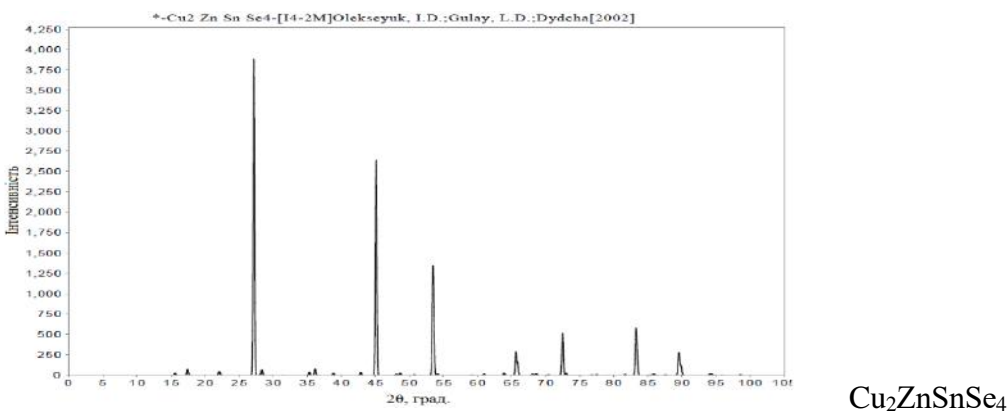
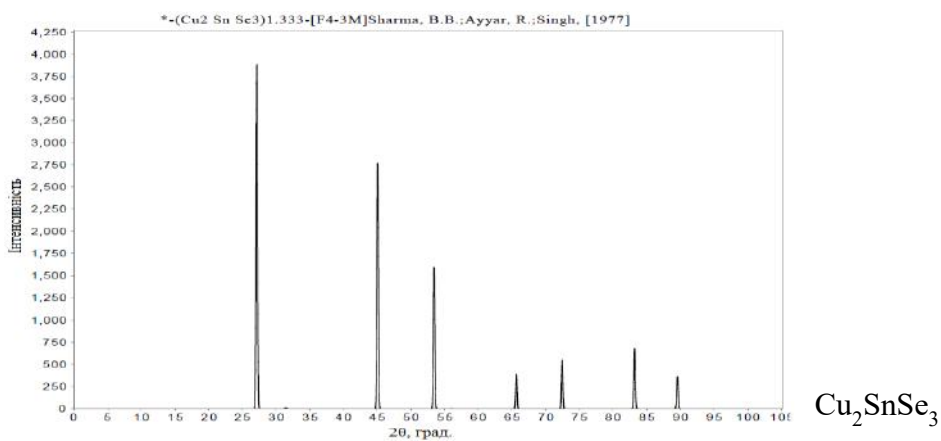
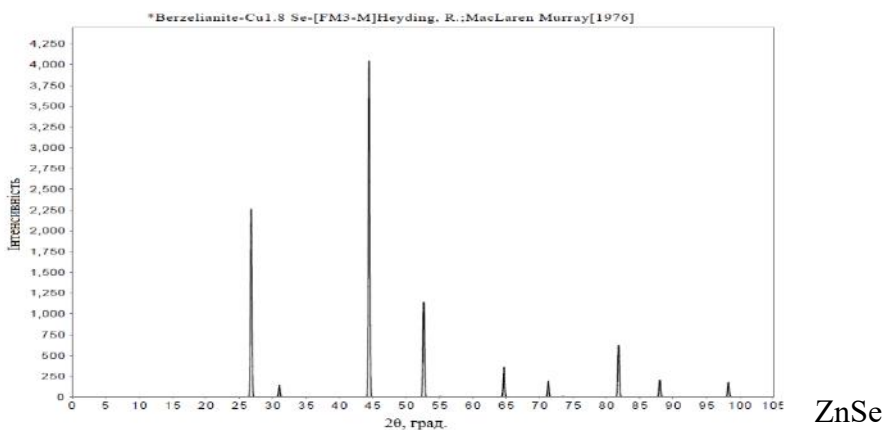
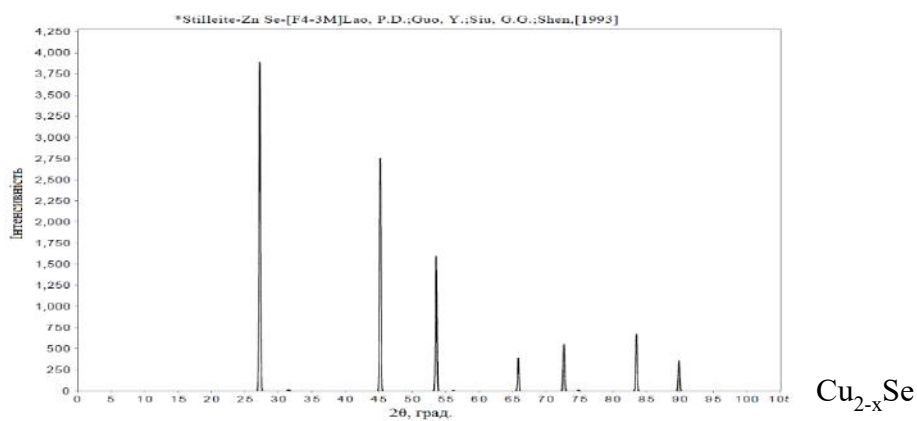


Рисунок 1.12 - Дифрактограми від основної та вторинних фаз, що виникають при синтезі сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

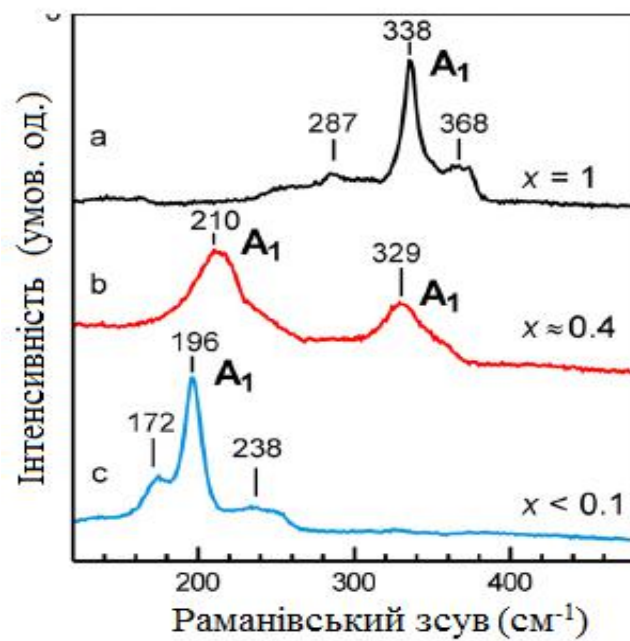
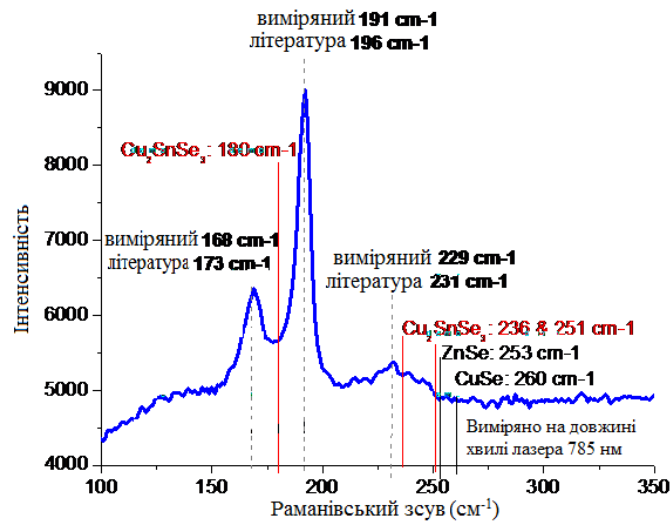


Рисунок 1.13 - Раманівський спектр від сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  з вказівкою положень максимумів основної і деяких вторинних фаз (а) та твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , де  $x = \text{S}/(\text{S} + \text{Se})$ , тоді при  $x = 1$  маємо сполуку  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , в той час як при  $x < 0,1$  –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

#### 1.4 Сонячні елементи на основі плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним складом

Перші сонячні елементи з поглинальними шарами  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  були виготовлені лише у 1998 р. і мали ефективність лише 1,6%, при цьому напруга їх холостого ходу складала  $U_{oc} = 500$  мВ, а густина струму короткого замикання –  $J_{sc} = 7,9$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  [57]. Сьогодні ККД приладів на основі плівок сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  досягає 10,0% ( $U_{oc} = 708,3$  мВ,  $J_{sc} = 21,77$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF = 65,1$ ), а на основі твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  – 11,3% ( $U_{oc} = 533,3$  мВ,  $J_{sc} = 33,57$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF = 63,0$ ) [36,42]. Звичайно вони мають конструкцію представлену на рис. 1.14. Потрібно відзначити, що поглинальні шари цих сонячні елементи одержані не вакуумним методом [26,42]. Другий результат 9,15% був одержаний на шарах нанесених співвипаровуванням прекурсорів у вакуумі [27]. Еволюція рекордної ефективності сонячних елементів на основі поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  виготовлених з використанням різних технологічних процесів за роками наведена на рис.1.15-1.16.

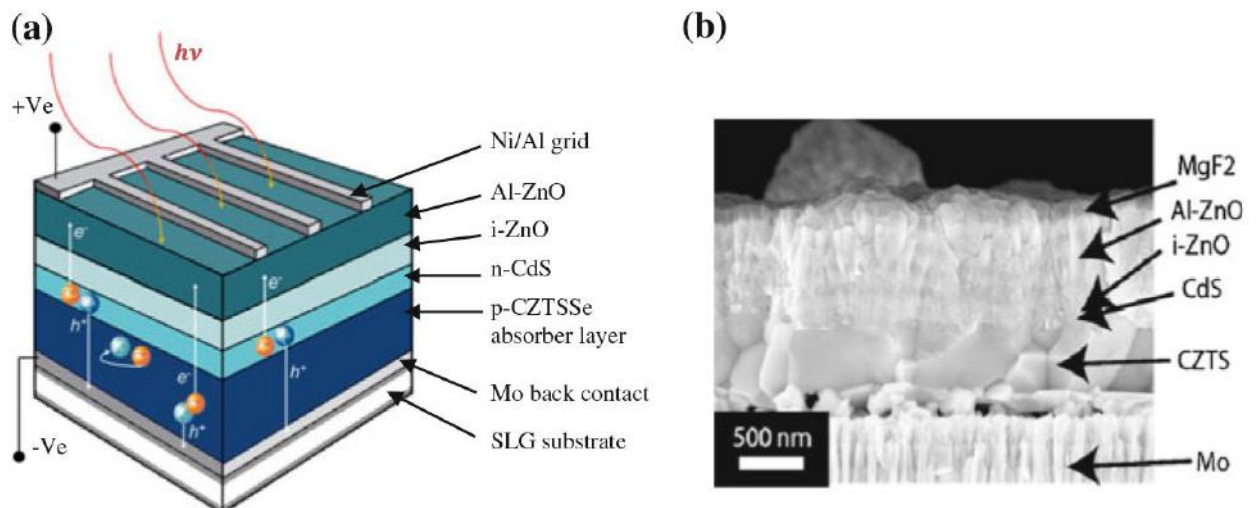


Рисунок 1.14. - Схематична структура типового тонкоплівкового сонячного елемента на основі поглинального шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (a), SEM зображення поперечного перерізу, що показує всі шари приладу (b)



Рисунок 1.15 - Еволюція рекордної ефективності сонячних елементів на основі поглинаючих шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  виготовлених з використанням різних технологічних процесів

Карта ефективності сонячних елементів створених на основі поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , побудована для різних відношень елементного складу сполуки  $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$  та  $\text{Zn} / \text{Sn}$  та ефективність відповідних приладів, нанесена на фазову діаграму сполуки представлені на рисунку 1.17. Як вже вказувалося, максимальний ККД мали сонячні елементи поглинальний шар яких був збагачений цинком ( $\text{Zn}/\text{Sn} \sim 1,1-1,2$ ) та збіднений міддю ( $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0,80-0,85$ ) [27].

Сонячні елементи з ефективністю фото перетворення 12,6 % на основі плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  були отримані D. Mitzi та ін. [58] у 2012 році. Цей прилад мав наступну конструкцію:  $\text{Mo}$  (700 нм) /  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (2 мкм) /  $\text{CdS}$  (25 нм) /  $\text{ZnO}$  (10 нм) /  $\text{ITO}$  (50 нм). На поверхню провідного оксиду в якості анти відбивного покриття був нанесений шар  $\text{MgF}_2$  (110 нм) а зверху решітчастий верхній металевий контакт  $\text{Ni}/\text{Al}$  (2 мкм). Площа сонячного елементу з рекордними показниками складала  $0,42 \text{ cm}^2$ . Робочий пристрій мав наступні характеристики:  $V_{oc} = 513 \text{ mV}$ , густина струму короткого замикання  $J_{sc} = 35,2 \text{ mA/cm}^2$ , коефіцієнт заповнення  $FF = 69,8\%$ . Слід зазначити, що в цій роботі плівки поглинаючого шару були виготовлені безвакуумним методом з використанням розчину токсичного гідразину і післяростового відпалу у парі селену.

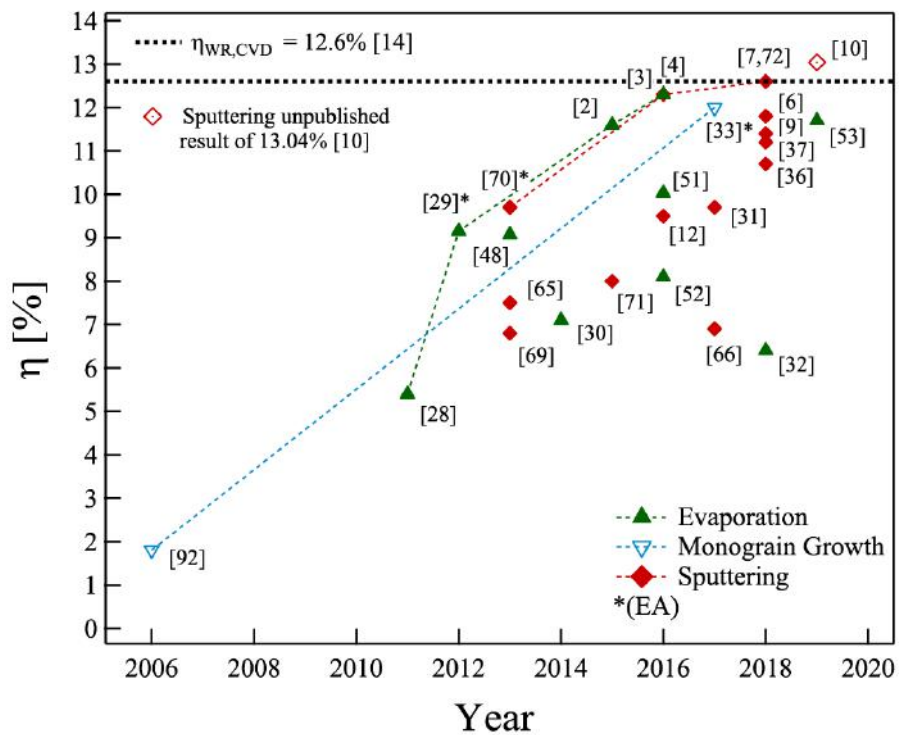
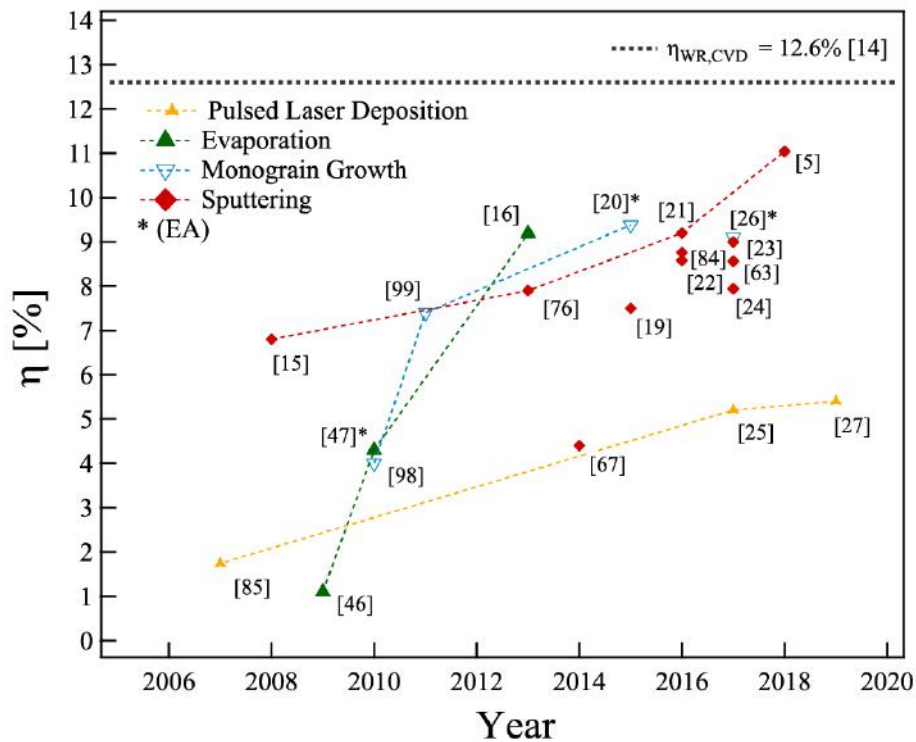
(b)  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 

Рисунок 1.16 - Еволюція максимальної ефективності  $\eta_{max}$  [%] сонячних елементів на основі сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (а) та твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (б). На рисунку горизонтальна лінія позначає світовий рекорд, а ЕА - ефективну область



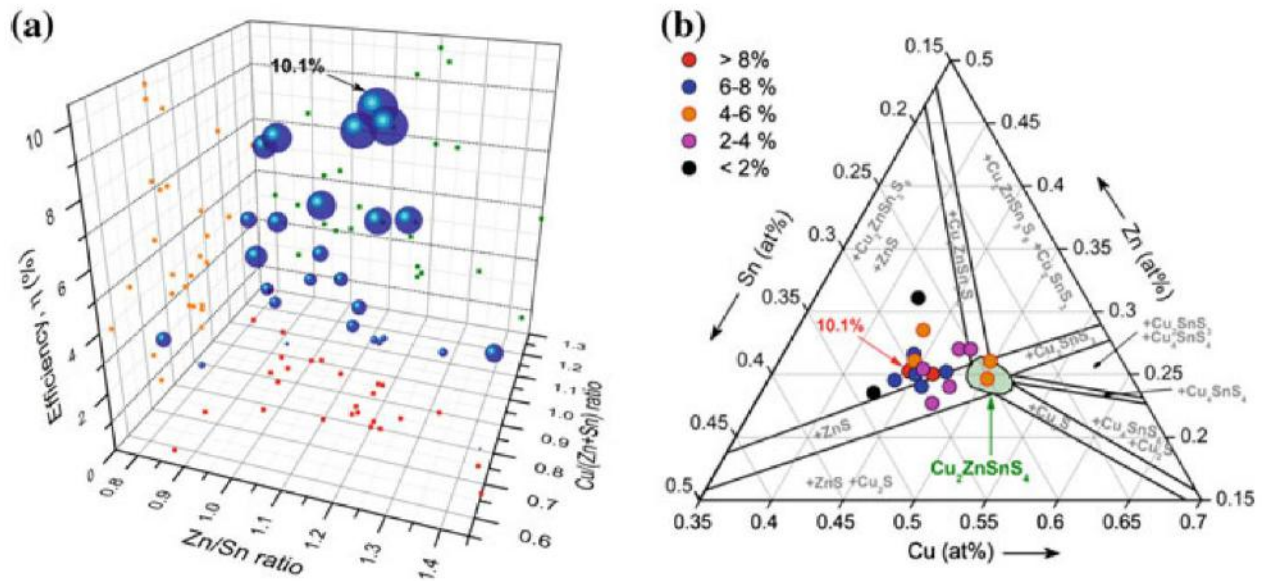


Рисунок 1.17 Карта ефективності сонячних елементів створених на основі поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , побудована для різних відношень елементного складу  $\text{Cu} / (\text{Zn}+\text{Sn})$  та  $\text{Zn} / \text{Sn}$  (a) та ефективність відповідних приладів, нанесена на фазову діаграму сполуки (b) [59]

Сонячні елементи, створені за допомогою методу спреї-піролізу на основі плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [60] та  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  [61] показали ефективність фотоперетворення 8,1% та 11,0 %, відповідно. В цих роботах прилади мали наступні конструкції і параметри:  $\text{Al}/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ , площа приладу  $0,030 \text{ cm}^2$ ,  $V_{oc} = 670 \text{ мВ}$ ,  $J_{sc} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 61,0\%$ ;  $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/\text{ITO}/\text{Ni-Al}$ , площа  $0,11 \text{ cm}^2$ ,  $V_{oc} = 583 \text{ мВ}$ ,  $J_{sc} = 33,6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 55,9\%$ .

Як видно з літературного огляду, вищеписані сонячні елементи мають достатньо високу густину струму короткого замикання, однак нижчу, ніж очікувалося для відомої ширини забороненої зони кестеритної сполуки, напругу холостого ходу і коефіцієнт заповнення. Наприклад, прилад на основі поглинального шару CIGS з ККД 21,7 % має такі значення робочих характеристик  $V_{oc} = 746 \text{ мВ}$ ,  $J_{sc} = 36,6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 79,3\%$  [62], що значно ближче до теоретичних розрахунків, аніж у ФЕП на основі плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .



## 1.5 Проблеми створення сонячних елементів на основі кестеритних сполук

Однією з причин низького ККД сонячних елементів на основі кестеритних шарів є вузька область гомогенності сполук, що зумовлює появу великої кількості дефектів і вторинних фаз під час росту плівок, та, як результат, їх низьку структурну якість. Вторинні фази що виникають в кестеритних сполуках можуть мати різну ширину забороненої зони і відповідно питому провідність. Значення цих величин для найбільш ймовірних вторинних фаз, що можуть утворюватися у сполуках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  узагальнено у таблиці 1.4. Якщо така фаза має ширину забороненої зони меншу, ніж поглинальний шар, вона обмежує напругу холостого ходу сонячного елемента внаслідок його шунтування. Наявність матеріалу з  $E_g$  меншою всього на 100 меВ ніж основна речовина зменшує максимально можливу ефективність перетворювача на 8% [63]. Вторинні фази із  $E_g$  меншими за відповідну фазу кестериту позначені у таблиці 1.4 червоним кольором. Видно, що у сполуці  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  є три такі вторинні фази:  $\text{SnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , тоді як у  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  лише одна:  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Це свідчить про те, що вторинні фази є менш шкідливими у випадку поглинальних шарів з селенідної сполуки, ніж з сульфідної. Фази з більшою шириною забороненої зони менш шкідливі для хорошої роботи ФЕП, однак вони можуть блокувати перенесення носіїв заряду [64] або, принаймні, збільшувати послідовний опір приладів [65], зменшуючи тим самим їх ефективність. Таким чином, бажано щоб поглинальні шари сонячних елементів та інших приладів електроніки мали однофазну структуру.

Ще однією причиною низького ККД сонячних елементів є те що ці прилади успадкували свою конструкцію від попереднього покоління ФЕП на основі сполуки CIGS, тому вона повинна бути удосконалена з урахуванням періодів ґратки, положення енергетичних зон нових віконних і поглинальних шарів та ансамблю власних дефектів сімейства кестеритових матеріалів. Зонна

Таблиця 1.4 – Ширина забороненої зони найбільш ймовірних вторинних фаз у сполуках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  червоним позначені фази, які мають меншу ширину, ніж відповідна кестеритова

Сполука	Ширина забороненої зони, $E_g$ , eВ	Посилання
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	1,0	[66]
ZnSe	2,7	[67]
$\text{SnSe}_2$	1,0-1,6	[68]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	0,8	[69]
$\text{Cu}_2\text{Se}$	1,2	[70]
SnSe	1,3	[71]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1,5	[72]
ZnS	3,7	[73]
$\text{SnS}_2$	~2,5	[74]
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	1,0	[75]
$\text{Cu}_2\text{S}$	1,2	[76]
SnS	1,0 непряма; 1,3 пряма	[77]

структура сонячного елемента на основі поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  з конструкцією, що найчастіше застосовується, наведена на рис. 1.18.

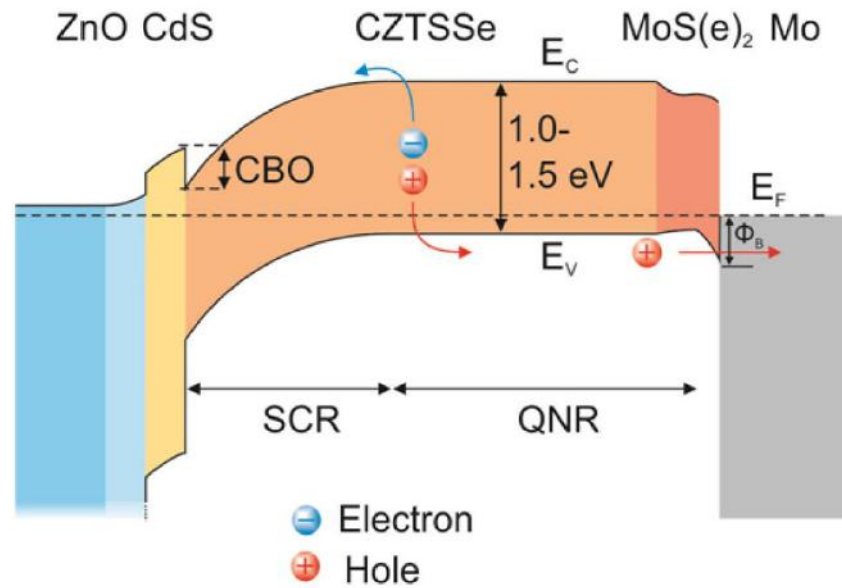


Рисунок 1.18 - Зонна діаграма сонячного елемента з конструкцією  $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{MoS}_2/\text{Mo}$

Традиційним буферним шаром ФЕП на основі кестеритних матеріалів є CdS. Як альтернативні матеріали таких шарів розглядаються сполуки ZnS і InS, а також оксиди і гідроксиди індію нанесені хімічним методом або методом пошарового атомного осадження [78]. Аналіз літературних даних однак свідчить, що сполука ZnS не є підходящим буферним шаром до кестеритних матеріалів через занадто високий зсув зони провідності [79], однак хороші результати продемонстрували прилад з буферними шарами ZnS(O/OH) та  $\text{In}_2\text{S}_3$  [80].

Сполука ZnO у якості буферного шару створює від'ємне зміщення зон контактуючих матеріалів, яке зменшує  $V_{oc}$  приладу, тому цей шар можна використовувати лише як віконний [81]. Зміщення зони провідності між  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і CdS знаходиться в діапазоні (0,34-0,50) eV (рис.1.9.) [82], що дещо перевищує оптимальний діапазон (0-0,4) eV. Для інтерфейсу  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge})\text{SnS}_4/\text{CdS}$  зміщення зони ще більше і залежить від ширини забороненої зони кестериту, яка визначається концентрацією Ge [83]. Це приводить до зниження ефективності таких сонячних елементів [85]. Краща

відповідність зонних діаграм поглинального і буферного шарів спостерігається у випадку використання таких сполук як  $\text{In}_2\text{S}_3$  та  $\text{ZnS(O/OH)}$ , що дозволяє підвищити ефективність ФЕП [85]. Хороше узгодження сталих ґратки поглинача та буферного шару може обмежити рекомбінацію на інтерфейсі, тим самим підвищивши ефективність роботи приладів [86]. Тим не менше, до цього часу найбільш ефективні сонячні елементи були отримані саме з буферним шаром CdS.

У роботі [87] автори з теоретичних розрахунків встановили, що ККД сонячних елементів на основі сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  можна підвищити до 16% при використанні  $\text{TiO}_2$  як віконного шару, однак як теоретичні так і експериментальні дані підтверджують, що в якості віконного шару все ж оптимальною є сполука ZnO [87].

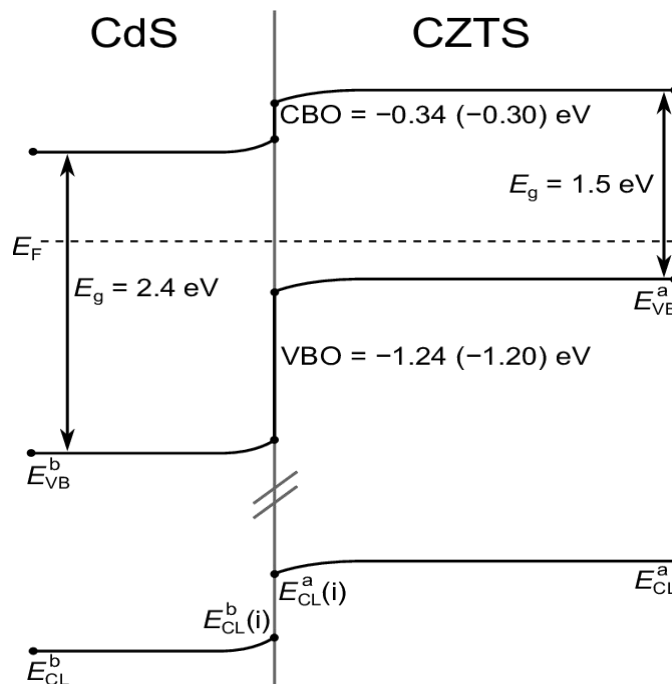


Рисунок 1.19 - Зонна діаграма інтерфейсу CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [88]

Однак, ключовим обмеженням ефективності приладів на основі сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  з різним складом залишається дефіцит напруги холостого ходу  $V_{oc}$  відносно ширини забороненої зони матеріалу. В об'ємі кестеритної

сполуки може виникати багато видів точкових дефектів, таких як  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{V}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$  і  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  тощо, які є донорами, акцепторами або рекомбінаційними центрами. Всі вони дають якісь рівні у забороненій зоні матеріалу. Глибина цих рівнів визначена експериментально та розрахована теоретично наведена на рис. 1.20-1.21. При цьому було встановлено, що дефекти, які створюють глибокі рівні та стани на хвостах дозволених зон є ключовими факторами цього.

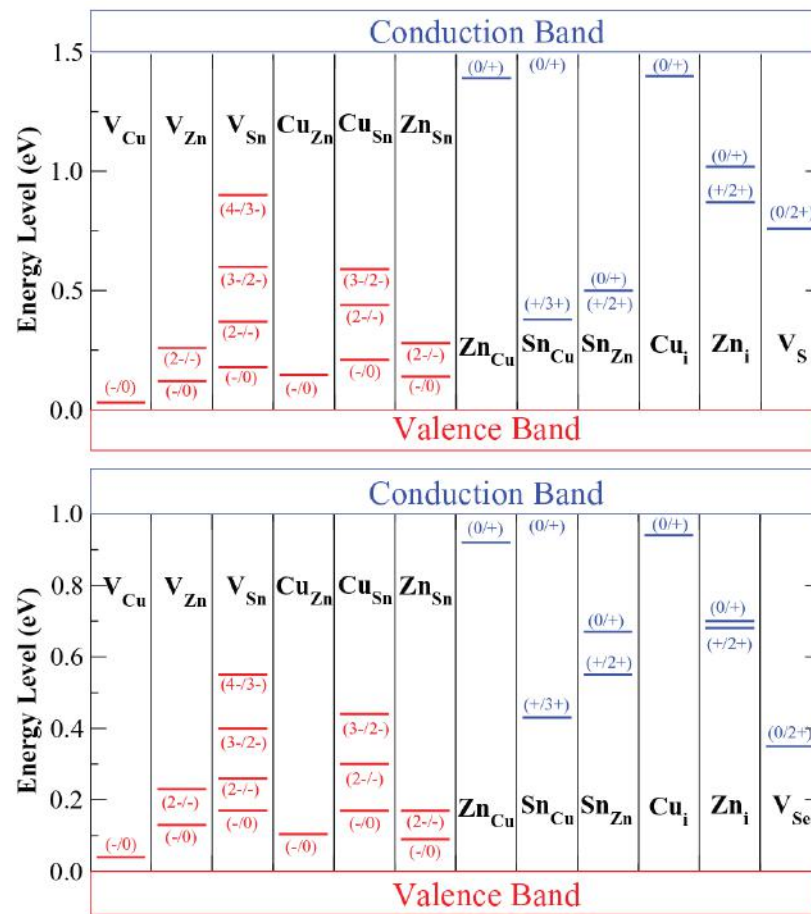


Рисунок 1.20 - Рівні іонізації власних точкових дефектів у забороненій зоні сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (зверху)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (знизу) Червоним відмічені положення рівнів донорів, а синім акцепторів, при цьому початкові і кінцеві стани заряду дефектів вказані в дужках

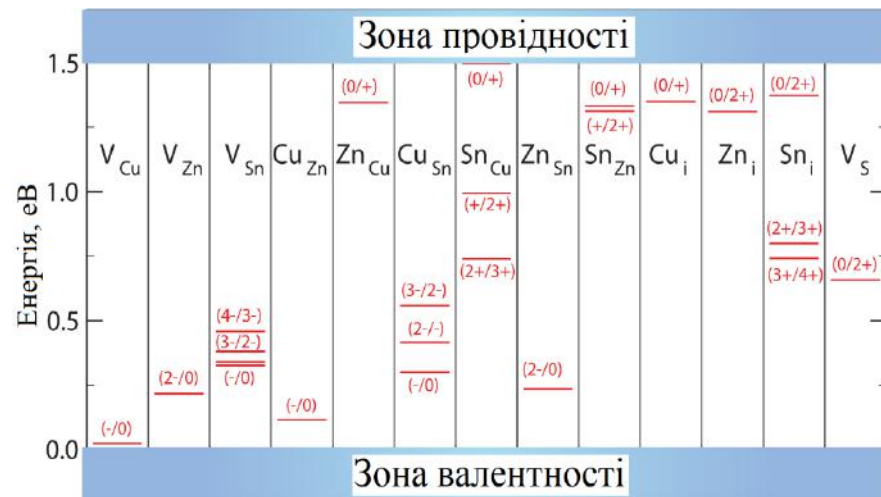


Рисунок 1.21 - Розраховані рівні енергії переходів власних дефектів в забороненій зоні сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [89]

Щоб зменшити дефіцит напруги холостого ходу і, зрештою, збільшити ефективність сонячних елементів на основі цих матеріалів, необхідно виявити дефекти у поглинальних шарах, що знижують ККД і надалі знайти відповідний спосіб їх пасивування. Спочатку дефекти, пов'язані з розупорядкуванням Cu-Zn, розглядалися як основна причина великого дефіциту  $V_{oc}$ . Вважалося, що саме низька енергія утворення дефектів  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  та  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  приводить до високої густини антиструктурних дефектів Cu/Zn у  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . У зв'язку з цим, низку стратегій було використано для зменшення розупорядкування Cu-Zn, наприклад, часткове заміщення іонів  $\text{Cu}^+$  на  $\text{Ag}^+$ , і навіть заміна іонів  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Cd}^{2+}$ . При цьому у ряді робіт був продемонстрований позитивний ефект катіонного заміщення для поліпшення фотоелектричних характеристик приладів.

Проте, нещодавно інші точкові дефекти ( $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ) були визначені як особливо шкідливі для величини  $V_{oc}$  сонячних елементів на основі шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . В подальшому було встановлено, що антиструктурні дефекти  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  не лише дають глибокі донорні стани у забороненій зоні матеріалу, але також утворюють дефектні комплекси з дефектами  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ , що мають високу концентрацію. Більш того, кластерний дефект, що утворюється  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ , вважається джерелом

станів на хвостах дозволених зон, які скорочують заборонену зону  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (рис. 1.22). Таким чином, пригнічення високої концентрації  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  дефектів є складним завданням та важливим кроком до створення високоефективних сонячних елементів на основі кестиритних сполук.

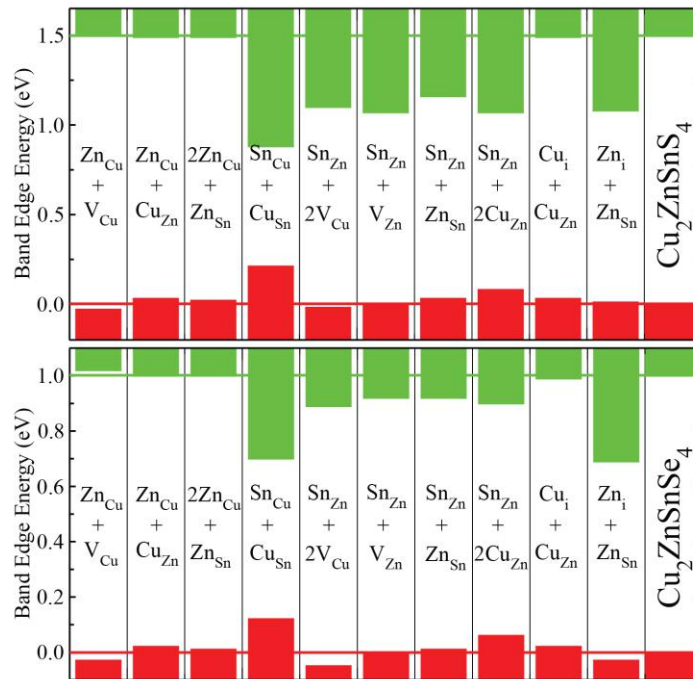


Рисунок 1.22 – Розраховані зміщення краю валентної зони та зони провідності, викликані різними кластерами дефектів у сполуках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (зверху) і  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (знизу). Червоні та зелені лінії показують положення валентної зони та зони провідності відповідно

Виготовлення плівок кестеритів з низьким вмістом Sn є відомим способом зменшення концентрації дефектів  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ , який, однак, серйозно погіршує кристалічну якість поглинального шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Тому було запропоновано придушувати антиструктурні дефекти  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  шляхом заміни Sn елементом тієї ж групи таблиці елементів (ізовалентним елементом) – Ge. Більше того, попередні дослідження показали, що введення Ge у  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  дозволяє легше утворювати крупнозернисті поглинальні шари сонячних елементів. Абсолютно новим методом контролю кількості дефектів у

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , запропонованим останнім часом, є заміна цинку на такі елементи як Mn, Mg, Fe, Ni. Це започатковує розробку нових напівпровідникових матеріалів з кестеритною структурою і новими унікальними властивостями, завдяки зниженню кількості структурних дефектів в сполуках.

На рис. 1.23 представлено елементи, які використовуються для легування (сині), а також – для утворення твердих розчинів (помаранчеві) у кестеритних сполуках.

Legend:

- Kesterite elements
- Described in this review: Dopants
- Alloying (> 1 at%)
- Other reported

1	2											18																							
1	2											2																							
3	4											10																							
5	6	7	8	9	10					11	12	13	14	15	16	17	18																		
13	14	15	16	17	18					19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36								
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																					
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																					

Рисунок 1.23 Елементи, які використовуються для легування (сині) та утворення твердих розчинів (помаранчеві) у кестеритних сполуках [90]

Значний вплив на ефективність сонячних елементів на основі кестеритних матеріалів має тильний контакт. Не зважаючи на проблему пов'язану з формуванням шару  $\text{MoS}_x$  на межі  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ , значна частина дослідників [91] сходиться на думці, що молибден все ж найбільш придатний контакт до цієї сполуки внаслідок близькості роботи виходу електрону з Mo до спорідненості до електрону  $\chi$   $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Згідно з теоретичними розрахунками, метали з більш високими роботами виходу, ніж у Mo, такі як Au, In, Ni, Co, Pd, Pt, Re та W,



можуть збільшити  $V_{oc}$ , [92], однак експериментальні [93] дослідження свідчать, що Мо є кращим контактом з точки зору ефективності перетворення енергії в ФЕП.

З метою зменшення оптичних втрат, фотоактивну частину приладів часто покривають тонким шаром сполуки  $MgF_2$ , яка виступає в ролі антивідбивного покриття [94]. Також значну роль у ефективності сонячних перетворювачів відіграє товщина поглинаючого шару. У роботах [96] було встановлено, що для приладового призначення оптимальною є товщина плівки  $Cu_2ZnSnS_4$ , яка складає (1-2) мкм. Таким чином, для зменшення рекомбінаційних втрат енергії та отримання високих значень ефективності сонячних елементів важливо зосередитись як на якості структури поглинального кестеритного шару, так і на якості інтерфейсів між поглиначем і буферним шаром та зворотним контактом.

## 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Методика синтезу наночастинок та чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних наночастинок з однаковою формою, розмірами та елементним складом є складним завданням. Перспективним та відносно дешевим способом створення чорнил на основі наночастинок напівпровідникових сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ,  $\text{ZnO}$  є поліольно-колоїдний метод, оскільки саме він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданими параметрами. В процесі такого синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солі металів та елементарної сірки (селену), в органічних сполуках (деценах, первинних амінах, ненасичених жирних кислотах, тощо) в інертній атмосфері та наступне нагрівання такої реакційної суміші до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення та подальший ріст наночастинок стабілізованих поверхнево-активними речовинами. Для утворення чорнил на основі колоїдних наночастинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 423 К - гексан, вода, спирти, ацетон), що дає можливість наносити наноматеріал на різні типи поверхонь, включаючи гнучкі, а сам процес накладання шарів зробити енергоощадним. Крім того, для контролю такого важливого параметру як в'язкість чорнил, перспективним є використання високомолекулярних сполук (наприклад, полівінілпіролідону) [96].

Для синтезу наночастинок поліольно-колоїдним методом нами використовувалася лабораторна установка, яка складається з реакційної колби, колбонагрівача з магнітним перемішувачем, лінії Шленка, мікроконтролерного блоку для регулювання температури в реакційній колбі, вакуумної пастки в колбі Дьюара, наповненої рідким азотом, форвакуумного насосу та балону з інертним газом (рис.2.1).

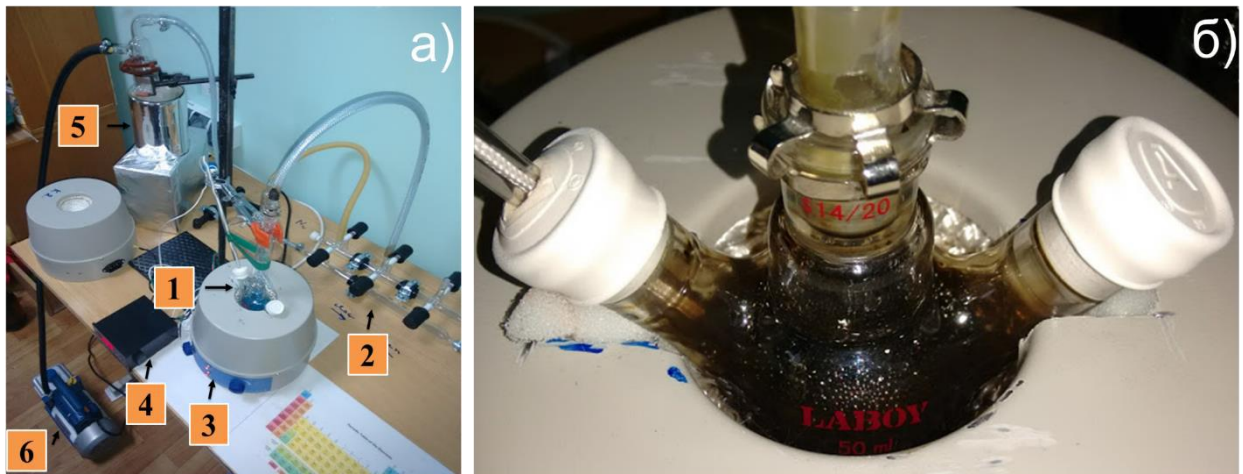


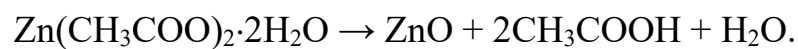
Рисунок 2.1 - Вигляд установки для колоїдного синтезу наночастинок (а), що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки в колбі Дьюара, заповненої рідким азотом (5) і форвакуумного насосу (6); вигляд реакційної системи (б) з синтезованими наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

В свою чергу реакційна система для синтезу наночастинок складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та поверхнево-активних речовин. В залежності від типу поверхнево-активних речовин синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, вода, етанол, ізопропанол) та неполярних (гексан, толуол, хлороформ) розчинниках. Подальший процес відокремлення наночастинок від розчинників методом центрофугування веде до утворення наноматеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапу росту частинок та процесу очищення їх суспензії.

Наночастинок ZnO були одержані методом поліольно-колоїдного синтезу. Як реакційне середовище використовували етиленгліколь. Синтез проводили з різною концентрацією вихідної солі. Наважку  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 моль) та 10 мл етиленгліколю помішали у тригорлу колбу на 50 мл. В центральному отворі розміщували зворотний холодильник, а в боковому терморпару з'єднану з терморегулятором колбонагрівача. Третій

отвір закривали гумовою пробкою та використовували для відбору проб на аналіз. Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тefлоною мішалкою. Після досягнення температури 160 °C суміш витримували 60 хв.

Аналогічно був проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цінку  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,01 моль в 10 мл етиленгліколю. Відбір проб наночастинок проводили з часом витримки 30, 60, 120, 180 хв. При синтезі в результаті реакції розкладання утворювалися наноструктуровані частинки ZnO за реакцією.



У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (етиленгліколю) за допомогою центрифугування. Залишки етиленгліколю відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинок ZnO сушили при температурі 333 К упродовж 24 год. Схематично процес одержання оксиду цинку можна представити наступним чином:



Наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  були синтезовані методом поліольного синтезу в інертній атмосфері аргону. Як середовище для синтезу використаний діетиленгліколь. Схема синтезу наночастинок представлена на рис.2.2.

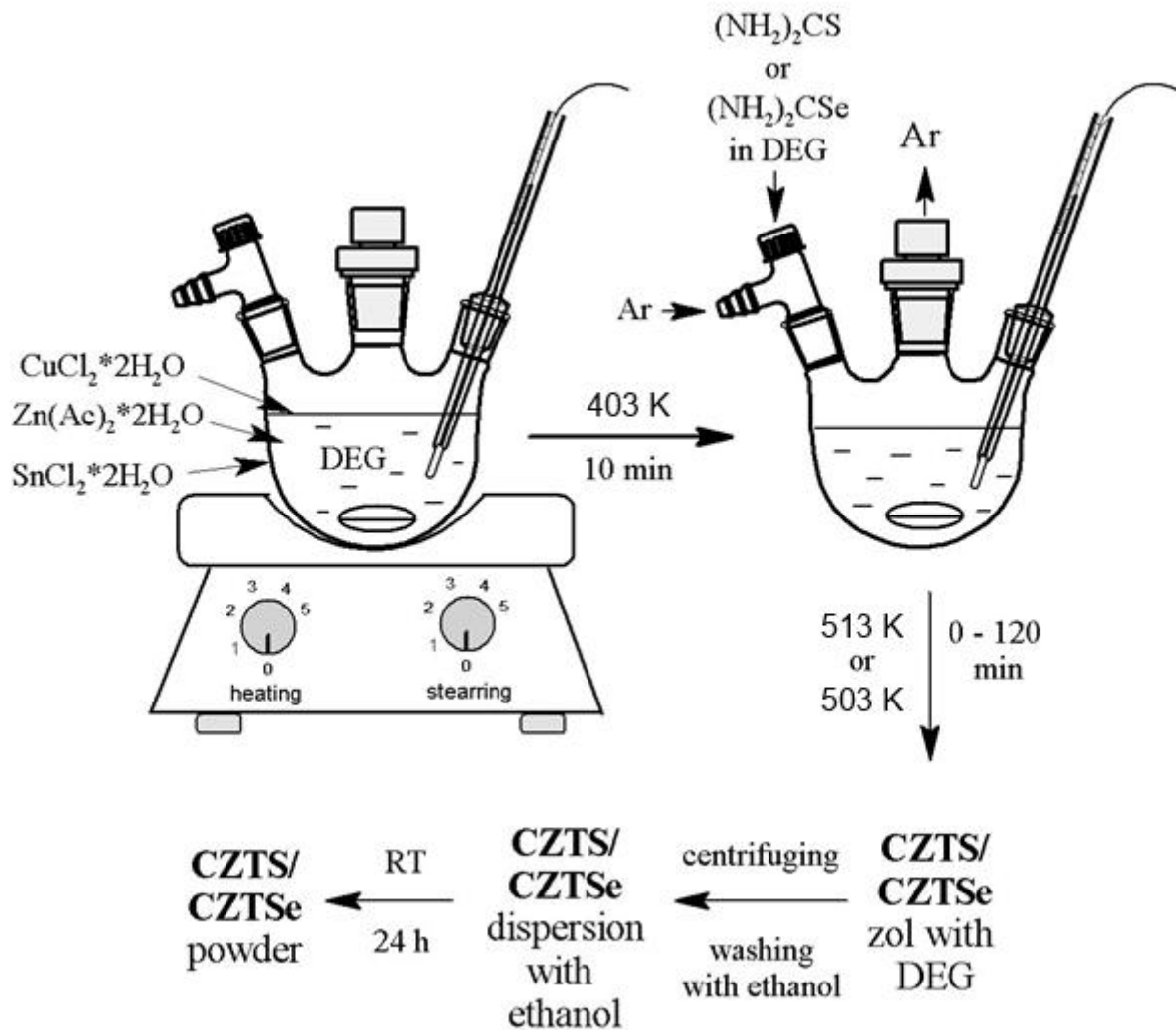


Рисунок 2.2 - Схеми синтезу наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Спочатку готувався розчин полівінілпіролідону у масовому відношенні до готового продукту 1:1 в 20 мл діетиленгліколю. Потім суміш солей – 2 ммоль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 ммоль  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 ммоль  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  додавали в утворений розчин та поміщали в тригорлу колбу на 50 мл, яку нагрівали за допомогою колбонагрівача з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури  $403 \text{ K}$  суміш витримували 10 хв. потім туди краплями додавали розчин 4 ммоль  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  або  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$  в 10 мл діетиленгліколю. Після цього починали продувку колби аргоном. Одержану реакційну суміш нагрівали до температури  $513 \text{ K}$  та витримували певний час.

В процесі синтезу були одержані наночастинки з інтервалом витримки при температурі реакційного середовища  $\tau = 0, 15, 30, 45, 60 \text{ хв}$ . У подальшому

суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (діетиленгліколю) за допомогою центрифугування. Залишки діетиленгліколю відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинки сушили при  $60^{\circ}\text{C}$  упродовж 12 год.

Для створення чорнил, синтезовані наночастинки були дисперговані у воді (ZnO) та гексані ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ). Для збільшення в'язкості та змочувальної здатності чорнил до утвореної суспензії наноматеріалів додавався етиленгліколь. Пробірки з щойно синтезованим розчином наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  і ZnO після заміщення поверхнево-активних речовин зображені на рисунку 2.3.



Рисунок 2.3 - Щойно синтезований розчин наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  після заміщення поверхнево-активних речовин та краплі чорнил  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ , CdS, ZnO на підкладці

## 2.2 Дослідження морфології та елементного складу матеріалу наночастинок та плівок

Морфологія синтезованих наночастинок та отриманих напівпровідникових шарів були вивчені з використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 К при робочій напрузі 90 кВ.

Середній розмір зерен ( $D$ ) в плівках розраховувався методом Джефріса за співвідношенням:

$$D = k \sqrt{S_0 / M^{-2} n_3} , \quad (2.1)$$

де  $k$  – коефіцієнт форми зерна;

$S$  – площа ділянки на мікрознімку;

$M$  – збільшення;

$n$  – число зерен на вибраній ділянці.

Вивчення хімічного складу матеріалів проводилося за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX) з використанням енергодисперсійного спектрометра AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc). Визначення концентрацій при цьому проводилися як мінімум у п'яти точках на поверхні плівки з подальшим усередненням даних. Для того щоб перейти від масової до атомної концентрації використовувалась наступна формула:

$$C_i (\% \text{ ат}) = \frac{C_i (\% \text{ мас})}{A_i \left( \sum_{i=1}^n \frac{C_i (\% \text{ мас})}{A_i} \right)} , \quad (2.2)$$

де  $A_i$  – атомна вага  $i$ -го елемента;

$C_i$  – атомні та масові концентрації  $i$ -го елемента.

Для оцінювання відхилення елементного складу наночастинок та плівок від стехіометричного матеріалу використовувалося відношення  $C_A/C_B$ .

### 2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження матеріалу наночастинок та плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому  $K_\alpha$  випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки:  $U = 30$  кВ;  $I = 20$  мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20$  до  $80^\circ$ , де  $2\theta$  – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження зразків з вюрцитною структурою (ZnO) – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку зразків з тетрагональною ґраткою ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ) – (112). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [97].

Якість текстури наночастинок та плівок оцінювалась за методом Харріса [98,99]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полосна густина визначалась за наступною формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.3)$$

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

$N$  – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.



Далі будувалися залежності  $P_i - (hkl)_i$  та  $P_i - \varphi$ , де  $\varphi$  – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах,  $(hkl)$ , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувалися для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [99]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення  $P_i$ .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.4)$$

Як еталон використовувалися довідникові данні для нетекстурованих зразків.

Розрахунок сталих ґратки  $a$  і  $c$  гексагональної фази та  $a$  кубічної проводився за положенням  $K_{\alpha 1}$  складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.5)$$

де  $\lambda$  – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.6)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.7)$$

де відношення  $c/a$  вважалося сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту  $c/a = 1,633$ .

Параметри  $a$  і  $c$  тетрагональної ґратки сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$   $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  були розраховані з використанням наступних виразів:

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

$$c_{\text{CZTS}} = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}, \quad (2.9)$$

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [100]. При цьому будувалися залежності  $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$  та  $a(c) - \cos^2 \theta$ .

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.6)–(2.7) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною ( $a/c$ ,  $c/a$ ) є мінімальним. Потім з графіків  $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$  знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$  і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення  $c/a$  ( $a/c$ ) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.6) та (2.7). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки одержані значення  $a$ ,  $c$  та  $c/a$  не переставали змінюватися.

## 2.4 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР  $L$  та рівня мікродеформацій  $\varepsilon$  у наночастинках та плівках досліджених матеріалів за півшириною дифракційних ліній. Для

розділення уширення, зумовленого фізичними ( $\beta$ ) та інструментальними ( $b$ ) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [101]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах  $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$  та  $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$ . Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення  $1/L$  у випадку апроксимації Коші та  $1/L^2$  – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [101].

Таким чином, задача дослідження субструктури матеріалів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі  $c$  кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути ( $21^\circ$  для площин (002)–(105)).

У випадку наночастинок та плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [102]. Параметри субструктури наночастинок та плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.10)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2\theta_1(cB_2 - tB_1)}, \quad (2.11)$$

де  $t = \frac{tg^2\theta_2}{tg^2\theta_1}$ ;  $c = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}$ ;  $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$ ;

$\theta_1$  та  $\theta_2$  – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

$B$ ,  $b$ ,  $\beta$  – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [103], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у наночастинках та плівках.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.12)$$

де  $n$  – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку.

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left( \frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.13)$$

де  $F$  – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

$d_0$  – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши  $n = F = 1$  за співвідношеннями (2.9), (2.10) можна оцінити нижню межу  $\rho_L$  та верхню межу  $\rho_\varepsilon$ .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [104]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.14)$$

Таким чином, співвідношення (2.9) – (2.11) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення  $K_\alpha$  дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

## 2.5 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження наночастинок та плівок проводилися на спектрофотометрі Lasany-722 у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = (300-1000)$  нм та Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль  $\lambda = (300-1500)$  нм. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття  $R(\lambda)$  та пропускання  $T(\lambda)$ . Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО–2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [105]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.15)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [106]

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{-(1-R^2) + \left( (1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.16)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{R^2} \left( -\frac{(1-R)^2}{2T} + \left( \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.17)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [107]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.18)$$

де  $A$  – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$  – енергія оптичних квантів.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони напівпровідника.

У випадку коли на одержаних залежностях  $T(\lambda)$  спостерігались мінімуми і максимуми інтенсивності пов'язані з інтерференцією випромінювання в плівках, вони були використані нами для визначення товщини шарів з використанням наступного співвідношення [107]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (2.19)$$

де  $\lambda_{12}$  – довжини хвиль сусідніх максимумів чи мінімумів на спектральних залежностях коефіцієнта пропускання;  $n$  – коефіцієнт заломлення матеріалу, взятий з довідникових даних [107]. Для розрахунку товщини плівок в усіх випадках брались значення перших двох інтерференційних максимумів.

## 2.6 Методика дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 (рис. 2.4) при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 514,5$  нм,  $\lambda = 633$  нм та  $\lambda = 785$  нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної одержаної плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань  $520 \text{ см}^{-1}$  від кристалу кремнію.

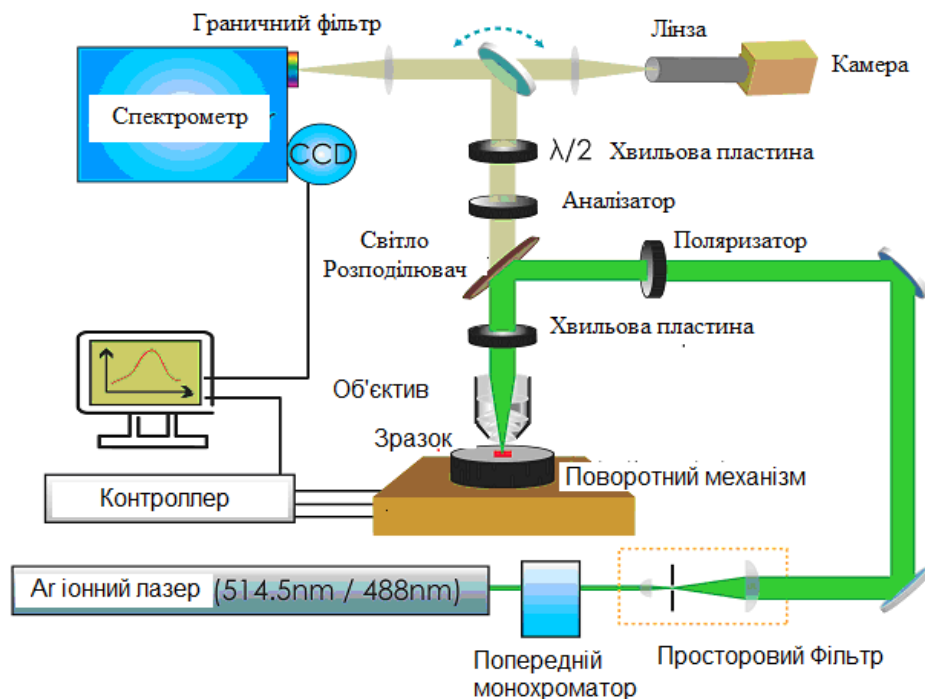


Рисунок 2.4 - Принципова схема пристрою, що використовувався для вимірювання спектрів раманівського розсіювання плівок

### **3 MORFOЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК $ZnO$ , $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ ( $x = 0, 1$ )**

#### **3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок та плівок $ZnO$ [2\*, 5\*, 6\*, 7\*, 22\*]**

У наш час на заміну класичній електроніці приходить посткремнієва електроніка, м'яка електроніка, прозора електроніка, гнучка електроніка на підкладках різного походження: тканині, папері, полімерах, шкірі (в тому числі. на людській), гнучких волокнах тощо. Це пов'язано з швидким прогресом у синтезі та дослідженнях властивостей наночастинок різних металевих і напівпровідникових матеріалів, на основі суспензій яких у подальшому були створені чорнила для друку приладів електроніки та їх компонентів.

Спільне застосування наночорнил з властивостями провідників, напівпровідників і діелектриків та сучасних поліграфічних платформ (струменевого, аерозольного, рулонного та ін. видів друку) дозволяє істотно знизити вартість виробів електронної техніки, знизивши енергоємність та збільшивши ефективність їх виробництва, створювати гнучкі прилади з поліпшеними робочими характеристиками, підвищеною надійністю і екологічною безпечністю.

Струменеві технології вигідно відрізняється від інших, що широко використовуються у наш час у виробництві електронних приладів (фотолітографії, товсто- та тонкоплівкової технологій та ін.) низькою вартістю і можливістю друку майже на будь-яких носіях (папері, пластику, текстилі тощо), при цьому підкладка не зазнає ніяких істотних змін в процесі друку. Таким чином, за допомогою даної технології можливе створення гнучких, прозорих електронних пристроїв при відносно низьких температурах і витратах.

Технологія одержання електронних приладів та їх компонентів друком звичайно двостадійна і включає сам друк та низькотемпературний відпал



одержаних структур, на відміну від традиційних багатостадійних технологій створення мікросхем за технологіями, які включають стадію високотемпературного відпалу. Це дозволяє використовувати у даній технології гнучкі підкладки, чутливі до нагрівання (папір, одяг, шкіра тощо).

Технологія друку чорнилами на основі металевих наночастинок дозволяє створювати розводку електричних схем, а використання різноманітних напівпровідникових сполук – пасивні та активні елементи приладових структур оптоелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики та сенсорики.

Для синтезу та друку чорнилами на основі наночастинок у нашій роботі були вибрані наступні напівпровідникові матеріали – ZnO та твердий розчин  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  зі складом  $x$ , що змінювався у широких межах. Напівпровідникова сполука ZnO завдяки оптимальним фізичним властивостям,  $n$ -типу провідності, високій термічній і хімічній стабільності, екологічності є перспективним матеріалом для створення віконних та струмопровідних шарів ФЕП, елементів прозорої електроніки, чутливих елементів сенсорів газів, рідин, УФ випромінювання, вологості, температури, тощо. Твердий розчин  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  є перспективними матеріалами  $p$ -типу провідності для створення поглинальних шарів тонкоплівкових сонячних елементів третього покоління, термоперетворювачів тощо. Також, необхідно відмітити, що оскільки оксидна і кестеритна сполуки характеризуються  $n$ - та  $p$ -типом провідності, на їх основі можуть бути створені гетеропереходні елементи електроніки, при цьому хімічні елементи, що входять до складу цих матеріалів є широко поширеними у природі, дешевими у видобутку та екологічно безпечними [108]. Однак чорнила на основі сполук ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  у світі на початок виконання проєкту не вироблялися, а відповідні багат шарові структури не друкувалися.

Таким чином, основною метою роботи було створення поліольно-колоїдним методом наночастинок ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , чорнил на їх основі та друк плівок цих напівпровідникових сполук з використанням принтерів,

вивчення деяких їх структурних та оптичних характеристик в залежності від умов друку та післяростового відпалу.

Електронно-мікроскопічні знімки та електроннограми від наночастинок ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв, одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис.3.1. Як видно з рисунку, зі збільшенням часу росту нанокристалів, спочатку їх розмір збільшується з  $(12,0 \pm 3,0)$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 30$  хв) до  $(17,3 \pm 3,0)$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 120$  хв), а потім дещо зменшується до  $(12,5 \pm 3,0)$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 180$  хв). На нашу думку, це пояснюється тим, що при часі  $t_{\text{рост.}} > 120$  хв наночастинки вступають у режим дозрівання Освальда. Слід відзначити, що на мікрознімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, об'ємні трикутні та іншої форми. Аналіз електроннограм показав, що незалежно від часу росту синтезовані наночастинки є однофазними, в подальшому це було підтверджено рентгенодифрактометричним методом.

Дослідження морфологічних характеристик зразків на основі наночорнил та плівок ZnO також проводилось за допомогою атомно-силової мікроскопії. Для цього крапля чорнил наносилася на поверхню підкладки з поліестеру та висушувалася. Як видно з рис. 3.2, наночорнила та щойно нанесені плівки ZnO містять нанокристали розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшується при збільшенні температури та часу відпалу матеріалу. Показники, що характеризують шорсткість поверхні одержаних плівок подані у табл. 3.1. Слід відзначити, що значення середньоарифметичного (середньо-квадратичного) відхилення профілю поверхні від серединної лінії  $R_{ms}$ , ( $R_a$ ) є відносно малими, що свідчить про малорозвиненість рельєфу плівок ZnO. При збільшенні температури та часу відпалу значення  $R_{ms}$  збільшуються від 10,5 нм до 43,2 нм ( $R_a$  від 8,8 нм до 32,7 нм). Це можна пояснити ростом розмірів нанокристалів та випаровуванням матеріалу органічної матриці із об'єму плівки при відпалах.

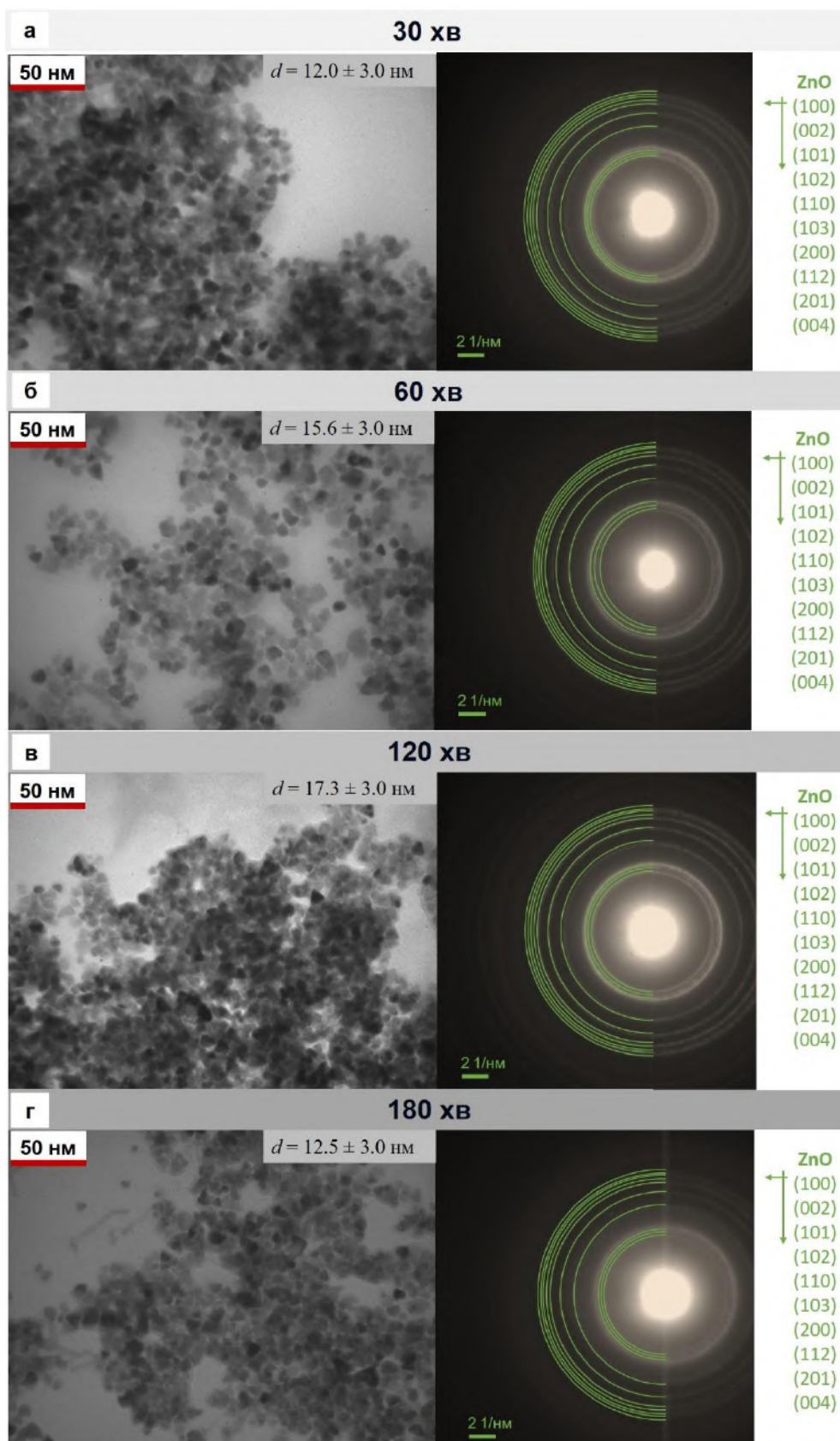


Рисунок 3.1 - Мікрознімки та електронограми одержані методом просвічуальної мікроскопії від наночастинок ZnO, синтезованих при часі росту 30 хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г)

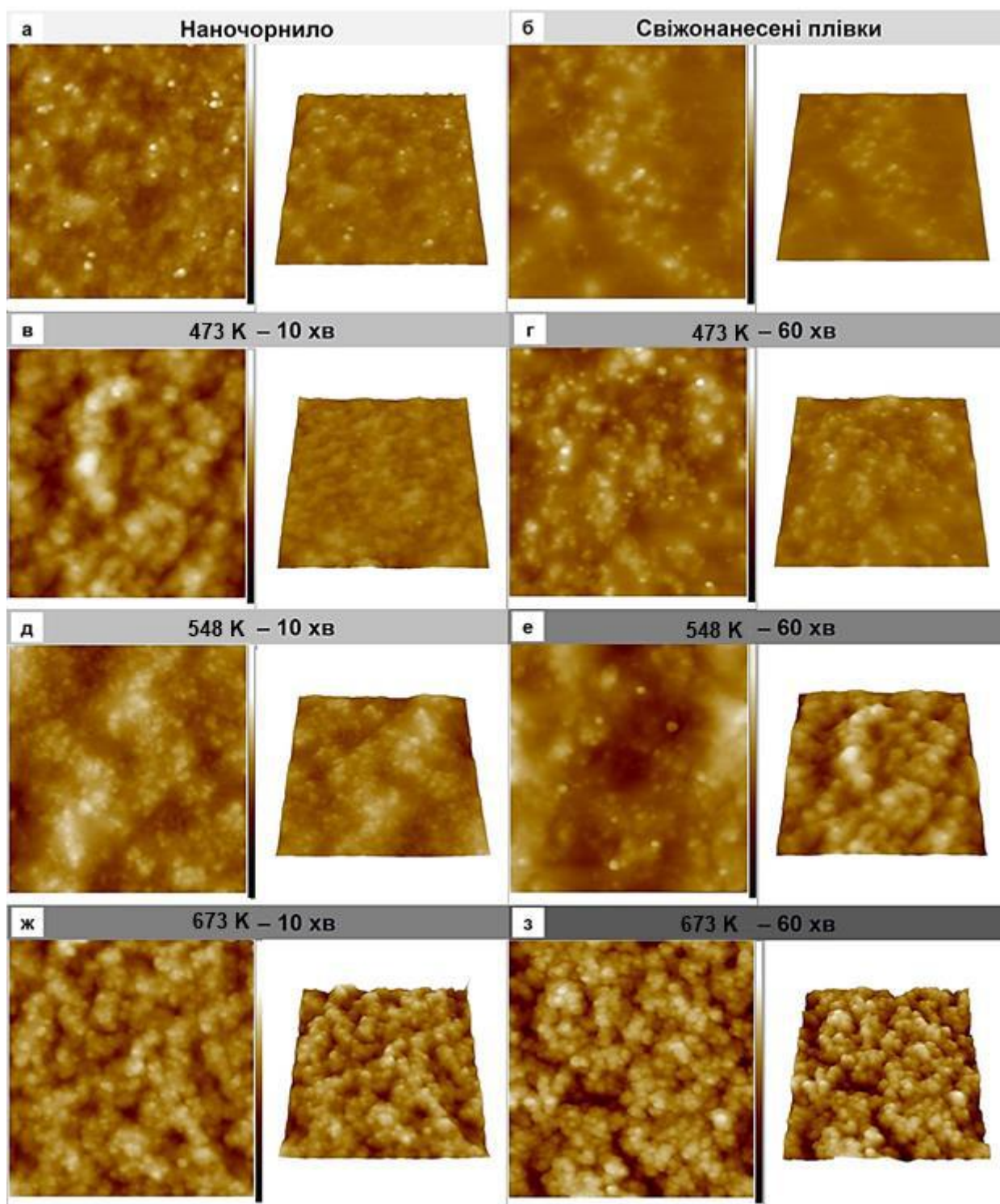


Рисунок 3.2 - Мікрознімки поверхні плівки ZnO, одержаної висушуванням наночорнил на підкладці з поліестеру (а), плівок щойно нанесених спреєм методом (б) та відпалених (в-з). Площа сканування поверхні становила 2 x 2 мкм. Використаний метод атомно-силової мікроскопії

Таблиця 3.1 - Шорсткість поверхні, хімічний склад, та оптичні характеристики зразків ZnO

Зразки	Шорсткість поверхні		$C_{Zn}$ , ат.%	$C_O$ , ат.%	$\gamma_{ZnO}$	$E_g$ , eV	$T$ , %	
	$R_{ms}$ (нм)	$R_a$ (нм)						
Висушені чорнила на підкладці з поліестру	12,1	8,9	42,50	57,50	0,74	$3,2 \pm 0,1$	70-85	
Щойно нанесені плівки	14,6	10,4	31,50	68,50	0,46			
Відпалені плівки, $T_{відп}$ , К; $t_{відп}$ , хв	473, 10	26,2	32,50	67,50	0,48			0,68
	473, 60	22,5	33,50	66,50	0,50			0,70
	548, 10	30,1	33,50	66,50	0,50			0,71
	548, 60	34,6	34,60	65,40	0,53			0,77
	673, 10	48,4	35,60	64,40	0,55	0,85		
673, 60	54,1	36,50	63,50	0,57	0,84			

Результати досліджень морфології поверхні та хімічного складу синтезованих наночастинок, щойно нанесених та відпалених плівок ZnO з використанням сканувальної електронної мікроскопії подані на рис. 3.3 та в табл. 3.1. Встановлено, що як вихідні так і відпалені плівки були наноструктурованими. Було показано, що вони залишалися суцільними навіть після 50 згинань в області знімання морфології поверхні 10x10 мкм. Середня товщина шарів складала  $2 \pm 0,4$  мкм. Такі характеристики дозволяють використовувати створені плівки у приладах електронної техніки, включаючи термоелектричні та фотоелектричні перетворювачі, сенсори, тощо.

Слід відзначити, що синтезовані наночастинок, нанесені та щойно відпалені плівки ZnO містили надлишок кисню, який частково пов'язаний з присутністю у матеріалі органічних домішок. Збільшення температури та часу відпалу дозволило покращити стехіометрію матеріалу плівок  $\gamma_{ZnO}$  від 0,46 до 0,85. Це ми пов'язуємо зі збільшенням розмірів кристалітів та відповідно зменшенням активної площі адсорбції атомів кисню на їх поверхні та за межами зерен, видаленням з плівок вихідних прекурсорів, які містять кисень.

Картування розподілу хімічних елементів (рис. 3.3 г) дало можливість встановити, що атоми цинку та кисню рівномірно розподілені за поверхнею плівок ZnO.



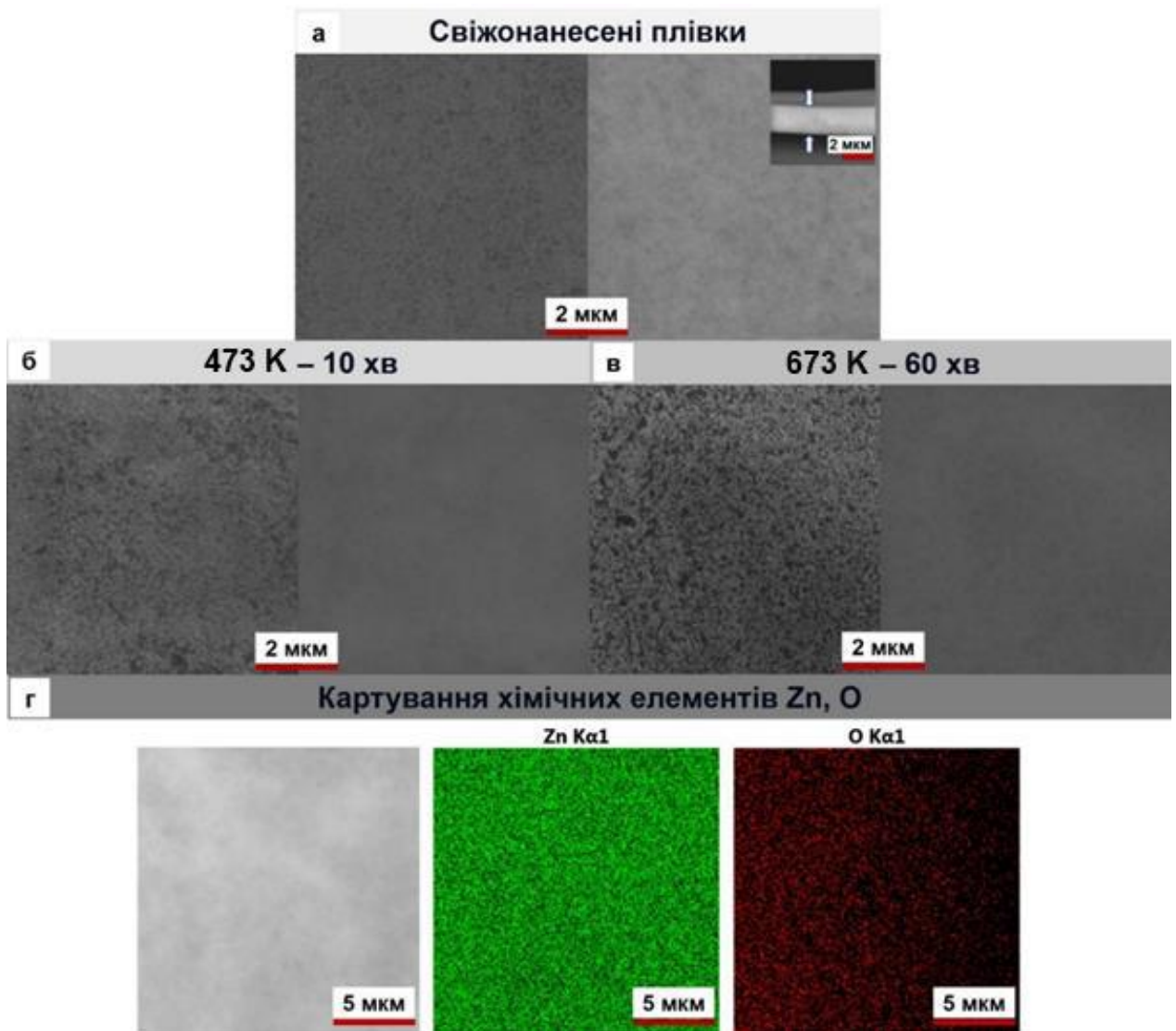


Рисунок 3.3 - СЕМ знімки щойно нанесених (а), відпалених (б, в) плівок ZnO та картування основних хімічних елементів у плівках (г)

### 3.2 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок ZnO [2\*, 5\*, 6\*, 7\*, 10\*, 22\*]

На рис. 3.4 представлені дифрактограми від наночастинок ZnO синтезованих при різному часі росту (а) та від щойно нанесених і відпалених плівок ZnO при різних режимах обробки (б).

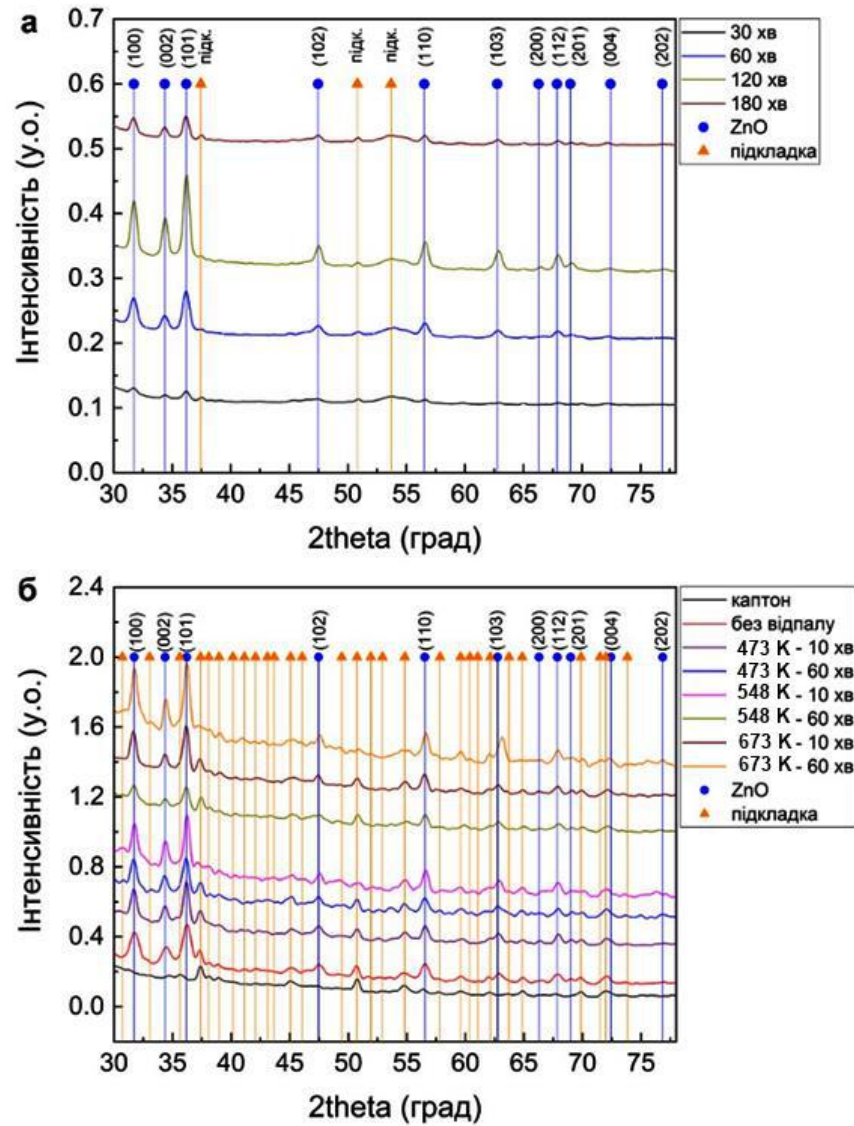


Рисунок 3.4 - Дифрактограми від синтезованих при різному часі росту (помаранчеві вертикальні лінії відповідають поліестровій підкладці, дані взяті із [109]) наночастинок ZnO (а) та від щойно нанесених та відпалених при різних температурі та часі плівок (сині вертикальні лінії відповідають карті ZnO з бази даних JCPDS №01-079-2205; помаранчеві вертикальні лінії – поліамідній підкладці, дані взяті із [110]) (б)

Крім цього, на рисунку наведені спектри від підкладок (поліестерової у випадку дослідження наночастинок та поліамідної у випадку плівок). Вертикальні сині лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної фази (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок взяті із літературних

джерел [109,110]. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що синтезовані наночастинки та утворені плівки мають однофазну кристалічну структуру оксиду цинку гексагональної модифікації. Вторинних фаз в одержаному матеріалі з точністю метода виявлено не було.

Аналіз інтенсивності та напівширини піків на дифрактограмах від оксиду цинку показав, що зі збільшенням часу росту наночастинок, кристалічна якість матеріалу покращується в інтервалі часу росту  $t_{рост.} = (30-120)$  хв, та погіршується при  $t_{рост.} > 120$  хв. Як вже вказувалося при збільшенні часу росту наночастинок вступають у стадію дозрівання Освальда, у якій відбувається десорбція атомів хімічних елементів з поверхні кристалів, та, як наслідок, розкид їх розмірів, одночасно збільшується кількості поверхневих дефектів у наноматеріалі. При цьому відбувається переважальне зменшення розмірів нанокристалів однієї фракції, при незначному збільшенні розмірів іншої, та, як наслідок, зменшення середнього розміру наночастинок. Така поведінка росту більш детально описана у роботі [111].

Для встановлення впливу режимів росту та відпалу на структурні особливості плівок ZnO визначалися їх текстура, сталі кристалічної ґратки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{грам.}$ ), розміри областей когерентного розсіювання ( $L$ ) та рівень мікродеформацій ( $\varepsilon$ ). Розрахунки полюсної густини  $P_i$  дозволили виявити у шарах ZnO, аксіальну текстуру росту [002] (рис. 3.5).



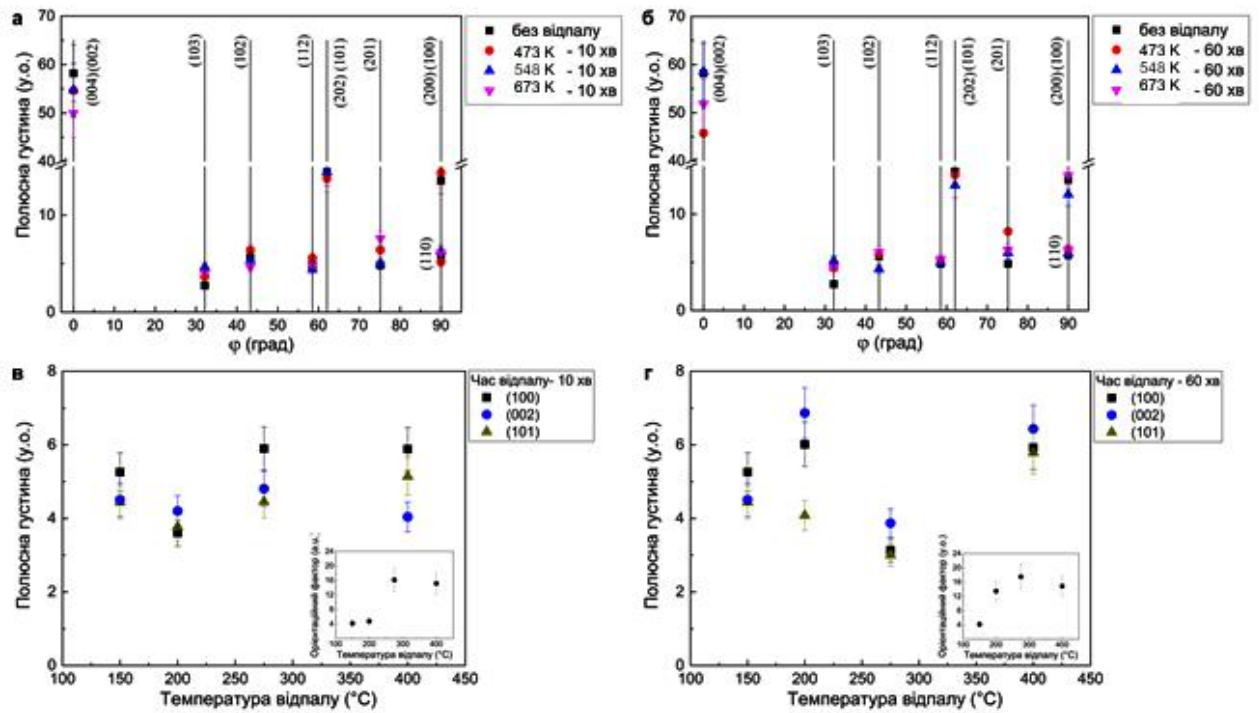


Рисунок 3.5 - Залежність полюсної густини  $P_i$  від кута  $\varphi$  між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої поверхні для плівок ZnO відпалених при різній температурі та часі  $t_{відп.} = 10, 60$  хв; залежність орієнтаційного фактору  $f$  від температури  $T_{відп.}$  (див. вставку)

Залежності орієнтаційного фактору  $f$  плівок від температури та часу відпалу представлені на рис. 3.5 (вставка). Як видно з рисунку, при збільшенні температури відпалу відповідне значення орієнтаційного фактору збільшується, як при часі відпалу 10 так і 60 хвилин. Це свідчить про деяке покращення якості текстури плівок при відпалах.

Період кристалічної ґратки матеріалу визначається стехіометрією матеріалу, присутністю домішок та мікро- і макродеформацій тощо, саме тому прецизійне визначення цих величин дає можливість визначення впливу фізико-технологічних умов одержання та післяростової обробки на важливі структурні характеристики зразків.

### 3.3 Вплив термічних відпалів на властивості плівок ZnO, отриманих методом друку на поліїмідних підкладках [5\*, 6\*, 7\*, 10\*, 19\*, 22\*]

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки оксиду цинку після 1-ї та 5-ї ітерації представлені в таблиці 3.2. На рис.3.6 представлені залежності сталих ґратки  $a$ ,  $c$  та їх відношення  $c/a_{ZnO}$  одержані після п'ятої ітерації для матеріалу плівок ZnO в залежності від умов їх відпалу.

Як видно з рис. 3.6 та таблиці 3.2, розраховане значення сталої ґратки  $a$  для наночастинок ZnO збільшується від 0,32454 нм (30 хв.) до 0,32588 нм (120 хв.) при збільшенні часу синтезу, наближаючись до довідникових даних ( $a = 0,32535$  нм), що пов'язано з покращенням стехіометрії матеріалу. При подальшому збільшенні часу синтезу це значення зменшується до 0,32502 нм. Слід відзначити, що значення параметру  $c$  при цьому змінюється у інтервалі  $c = (0,52105- 0,52221)$  нм.

Відношення  $c/a$  при збільшенні часу  $t_{відп}$  спочатку зменшується від 1,60801 до 1,59996 ( $t_{відп} = 120$  хв.), а після цього збільшується до 1,60673 (див. табл. 3.2). Значення об'єму елементарної комірки наночастинок  $V_{грам}$  монотонно збільшується при зростанні часу відпалу. Як свідчать результати досліджень, частинки одержані при часі синтезу 120 хв, мають найкращу стехіометрію, внаслідок чого і були вибрані для подальшого створення чорнил та нанесення плівок.

Матеріал щойно нанесених плівок мав такі параметри кристалічної ґратки  $a = 0,32487$  нм,  $c=0,52177$  нм,  $c/a = 1,60609$ ,  $V_{грам} = 0,04779$  нм<sup>3</sup>. При збільшенні температури відпалу стали  $a$ ,  $c$  збільшувалися, як і об'єм елементарної комірки (див. таблицю 3.2), наближаючись до даних характерних до стехіометричного матеріалу. Наближення складу відпалених плівок до стехіометричного підтверджується і результатами хімічного аналізу шарів (таблиця 3.1).

Результати розрахунку середнього розміру ОКР та рівня мікрореформацій трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202), (102)-(103) для плівок ZnO представлені в

Таблиця 3.2 - Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{\text{ґрат.}}$ ) наночастинок та плівок ZnO

Час росту (хв)	1ша ітерація			5та ітерація			$V_{\text{ґрат.}}$ нм <sup>3</sup>
	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	
30	0,32464	0,52156	1,60659	0,32454	0,52186	1,60801	0,04759
60	0,32476	0,52095	1,60412	0,32472	0,52105	1,60458	0,04760
120	0,32582	0,52157	1,60078	0,32588	0,52139	1,59996	0,04777
180	0,32509	0,52199	1,60567	0,32502	0,52221	1,60673	0,04795
Температура відпалу, (К)	Час відпалу 10 хв						
Щойно нанесені плівки	0,32525	0,52042	1,60006	0,32487	0,52177	1,60609	0,04779
473	0,32535	0,52169	1,60347	0,32527	0,52272	1,60703	0,04789
548	0,32534	0,52247	1,60592	0,32522	0,52335	1,60922	0,04856
673	0,32532	0,52251	1,60614	0,32523	0,52378	1,61049	0,04889
Температура відпалу, (К)	Час відпалу 60 хв						
Щойно нанесені плівки	0,32525	0,52169	1,60396	0,32522	0,52177	1,60437	0,04779
473	0,32538	0,52116	1,60169	0,32542	0,52106	1,60122	0,04778
548	0,32615	0,52236	1,60158	0,32619	0,52225	1,60106	0,04812
673	0,32525	0,52169	1,60396	0,32522	0,52177	1,60437	0,04779
Довідник	$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$ ; $V_{\text{ґрат.}} = 0,04781$ нм <sup>3</sup> , JCPDS № 01-080-0074						

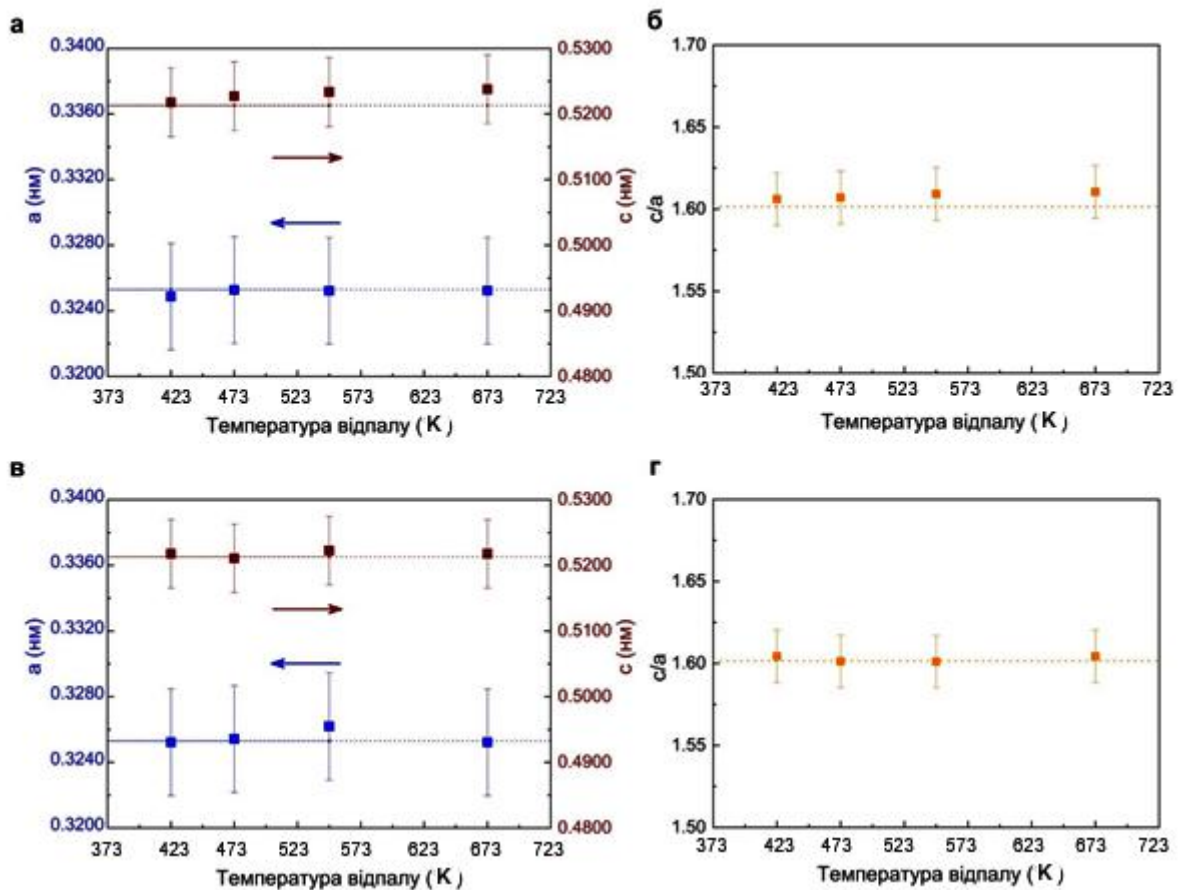


Рисунок 3.6 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на параметри кристалічної ґратки  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  при  $t_{відп.} = 60$  хв (в, г) (результати одержані після 5-тої ітерації)

таблиці 3.3. При цьому для апроксимації рентгенівських ліній використовувались або лише функції Коші, Гауса або і ті і інші (метод згортки). Слід відмітити, що субструктурні характеристики визначені за допомогою методу потрібної згортки є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, одержаних із аналізу уширення рентгенівських ліній. Оскільки, параметри субструктурних характеристик досліджених зразків, одержані методом згортки, є найбільш точними, обговорення результатів та додаткові розрахунки рівня мікронапружень, густини дислокацій у зразках проводилося саме за ними.

Таблиця 3.3 - Результати розрахунків розміру ОКР ( $L$ ) та рівня мікрдеформацій ( $\varepsilon$ ) у наночастинках та плівках ZnO

Наночастинки							
Час росту, хв	$(hkl)$ площини	$L$ , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ , у.о.		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
30	(100)-(200)	3,8	8,6	4,4	10,3	11,2	10,7
	(101)-(202)	3,1	7,0	5,6	7,4	8,3	7,9
	(102)-(103)	3,0	6,6	4,7	6,0	7,0	6,2
60	(100)-(200)	6,7	10,2	8,4	9,4	10,1	9,7
	(101)-(202)	6,2	9,8	7,8	6,4	7,3	6,7
	(102)-(103)	6,9	9,4	7,4	4,9	5,8	5,3
120	(100)-(200)	10,5	13,2	12,4	8,2	9,5	9,0
	(101)-(202)	10,3	12,4	12,0	5,6	6,8	6,4
	(102)-(103)	9,8	12,0	11,8	4,6	5,2	4,8
180	(100)-(200)	11,2	14,8	13,8	9,2	10,2	9,5
	(101)-(202)	10,9	13,6	13,5	6,9	7,8	7,4
	(102)-(103)	10,2	13,3	12,2	6,1	6,9	6,6
Плівки, час відпалу $t_{відн.} = 60$ хв							
Щойно нанесені	(100)-(200)	6,8	11,3	8,3	9,1	10,6	9,4
	(101)-(202)	5,2	9,3	7,4	6,2	7,1	6,7
	(102)-(103)	4,0	7,8	5,5	4,8	5,8	5,2
$T_{відн.} = 473$ К	(100)-(200)	9,6	13,6	10,4	8,4	9,1	8,7
	(101)-(202)	8,4	12,8	9,8	5,4	6,1	5,7
	(102)-(103)	7,9	10,4	8,3	3,7	4,6	4,2
$T_{відн.} = 548$ К	(100)-(200)	14,6	18,2	16,4	6,8	8,2	7,4
	(101)-(202)	13,3	16,3	14,6	4,2	5,9	5,0
	(102)-(103)	11,5	13,0	12,4	3,4	4,5	3,8
$T_{відн.} = 673$ К	(100)-(200)	15,7	17,8	16,8	6,0	8,2	7,2
	(101)-(202)	14,8	17,6	15,8	3,6	4,2	3,9
	(102)-(103)	13,5	16,3	14,8	3,0	3,9	3,5

Як видно з табл. 3.3 зміна часу росту з 30 хв до 180 хв приводить до збільшення розмірів нанокристалів у напрямі [100] з 4,4 нм до 13,8 нм ( $t_{рост.} = 180$  хв). Аналогічне зростання розмірів ОКР спостерігається також у напрямках [101] та [102]. Слід відзначити, що ці дані відповідають розмірам наночастинок, одержаних з використанням просвічувальної мікроскопії. Це свідчить про те що синтезовані нанокристали в основному складаються з однієї області ОКР.

Рівень мікродеформацій у наночастинках при зміні  $t_{\text{посм.}}$  у напрямі [100] спочатку зменшується з  $10,7 \cdot 10^{-3}$  до  $9,0 \cdot 10^{-3}$  ( $t_{\text{посм.}} = 120$  хв), а потім збільшується до  $\sim 9,5 \cdot 10^{-3}$  ( $t_{\text{посм.}} = 180$  хв). Подібні тенденції прослідковуються і для інших поверхнево-активних речовин площин (101)-(202), (102)-(103).

При нанесенні плівок розмір ОКР в них дещо зменшується порівняно з наночастинками (частинки оброблялися ультразвуком при створенні чорнил). Подальший відпал шарів приводить до збільшення розмірів нанокристалів у напрямі [100] з 8,3 нм до 16,8 нм ( $t_{\text{посм.}} = 180$  хв). Монотонне зростання розмірів ОКР спостерігається також у напрямках [101] та [102].

Рівень мікродеформацій у плівках при зміні часу їх відпалу у напрямі [100] зменшується з  $9,4 \cdot 10^{-3}$  до  $7,2 \cdot 10^{-3}$  ( $t_{\text{посм.}} = 180$  хв). Аналогічні тенденції прослідковуються і для кристалографічних напрямів [101], [102]. Зміни рівня мікронапружень у наночастинках та плівках подібні до тих, що спостерігаються для мікродеформацій.

В таблиці 3.4 та на рис. 3.7 наведено результати розрахунку концентрації дислокацій на межах кристалітів ( $\rho_L$ ), всередині ( $\rho_\varepsilon$ ) ОКР та загальної ( $\rho$ ) в плівках ZnO, одержані за даними визначення  $L$  і  $\varepsilon$  в різних кристалографічних напрямках. Досліджені шари ZnO характеризуються досить низькими значеннями  $\rho = (1,6-9,1) \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup> в порівнянні з результатами одержаними іншими авторами. Як видно з рис. 7 при збільшенні температури відпалу проявляється тенденція до зменшення значень  $\rho$  у різних напрямках у кристалічній ґратці матеріалу. В роботі [101] автори встановили, що у нанокристалічних плівках ZnO, нанесених при  $T_s = 473$  К, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, і складають  $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$  лін/м<sup>2</sup>.

Таблиця 3.4 - Результати розрахунків рівня мікронапружень ( $\sigma$ ), густини дислокацій на границях ( $\rho_L$ ), всередині ( $\rho_E$ ) та загальна концентрація дислокацій ( $\rho$ ) у щойно нанесених та відпалених ( $t_{відп.} = 60$  хв) плівках ZnO

Час росту, хв	( <i>hkl</i> )	$\sigma$ , МПа	$\rho_L$ , $10^{13}$ ліній/м <sup>2</sup>	$\rho_E$ , $10^{13}$ ліній/м <sup>2</sup>	$\rho$ , $10^{14}$ ліній/м <sup>2</sup>
Свіжо-нанесені	(100)	2,23	3,1	0,8	3,9
	(200)			6,0	9,1
	(101)	1,05	2,4	0,5	2,9
	(202)			0,6	3,0
	(102)	1,02	2,1	0,7	2,8
	(103)			0,5	2,6
$T_{відп.} = 473$ К	(100)	2,12	1,8	0,7	2,5
	(200)			5,2	7,0
	(101)	0,94	2,3	0,4	2,7
	(202)			0,3	2,6
	(102)	0,74	1,8	0,2	2,0
	(103)			0,6	2,4
$T_{відп.} = 548$ К	(100)	1,74	1,7	0,5	2,2
	(200)			4,2	5,9
	(101)	0,64	1,8	0,3	2,1
	(202)			0,4	2,2
	(102)	0,56	1,5	0,2	1,7
	(103)			0,8	2,3
$T_{відп.} = 673$ К	(100)	1,66	1,8	0,5	2,4
	(200)			3,8	5,6
	(101)	0,75	1,4	0,4	1,8
	(202)			0,2	1,6
	(102)	0,55	1,8	0,3	2,1
	(103)			0,2	2,0

Для виявлення залишкових домішок у наночастинках та плівках вимірювали спектри FTIR (рис. 3.8). Було виявлено, що поліамідний субстрат містить такі групи зв'язків: C-N, C-C, CCH-CH<sub>2</sub>, C-N + N-H, C-O, CH<sub>2</sub>, N-H [112].

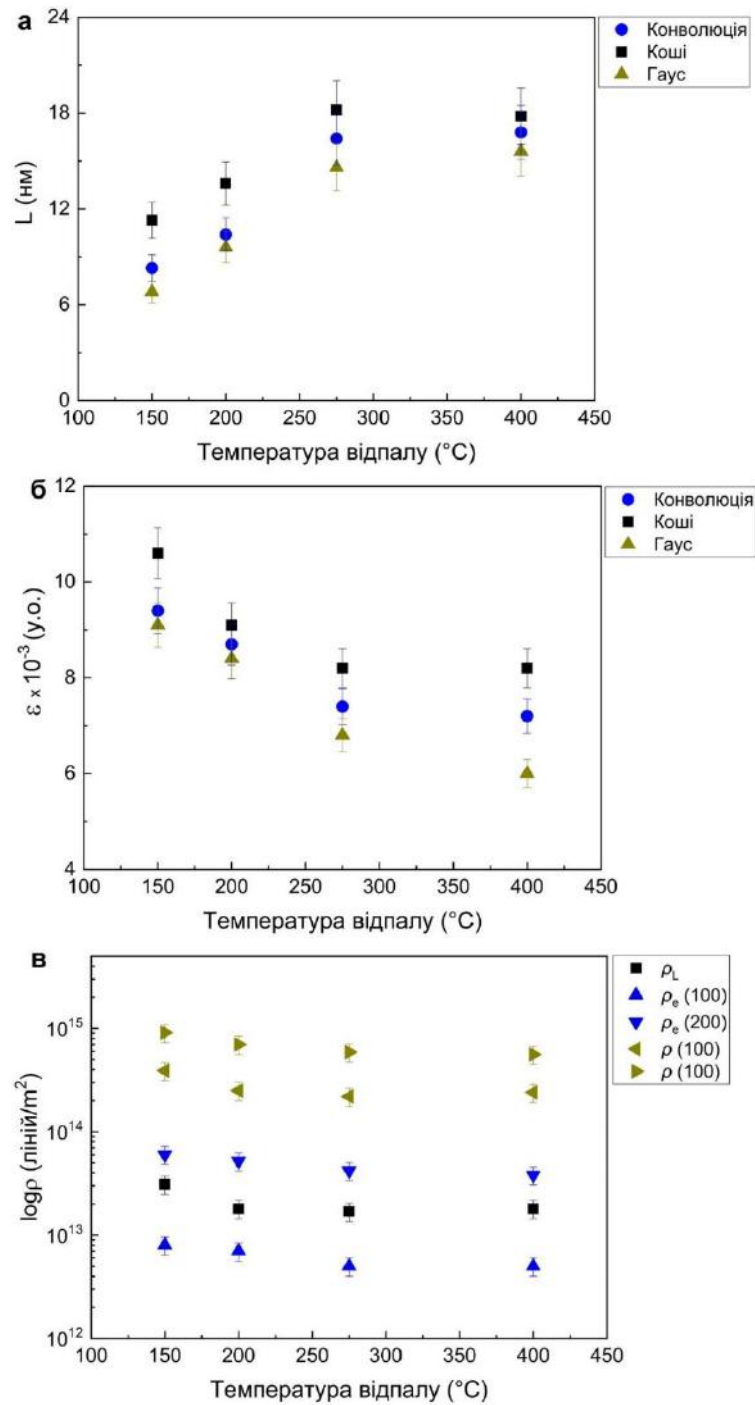


Рисунок 3.7 - Вплив температури відпалу плівок ZnO на розміри ОКР ( $L$ ), рівень мікродеформацій ( $\epsilon$ ), густину дислокацій ( $\rho$ ) на границях ( $\rho_L$ ), всередині ( $\rho_\epsilon$ ) та загальну густину ( $\rho$ ) для пари площин (100)-(200) при  $t_{відп.} = 60$  хв. Для апроксимації використовувались функції Коші, Гауса та метод потрійної згортки



Сліди молекул етиленгліколю та води (використовувані в процесі синтезу) були виявлені як в синтезованих наночастинках ZnO так і у щойно нанесених плівках, про що свідчать піки поглинання, пов'язані з молекулярними зв'язками: O-H, C-H, CH<sub>2</sub>, C-O-H, C-O, C-C [113]. Як видно з рисунка, відпал плівок приводять до значного зниження вмісту органічних сполук в матеріалі. Однак, слід зазначити, що такі зразки все ще містять залишки органіки (див. діапазон хімічних зв'язків до 2000 см<sup>-1</sup>). Такі залишки, на наш погляд, знаходяться поблизу підкладки та на границях зерен матеріалу, утворюючи органічну матрицю, яка посилює адгезію плівки до поверхні субстрату, утворюючи зв'язки з поліамідними молекулярними групами. Це призводить до того, що плівка залишається неушкодженою після температурного відпалу та багаторазового згинання підкладки.

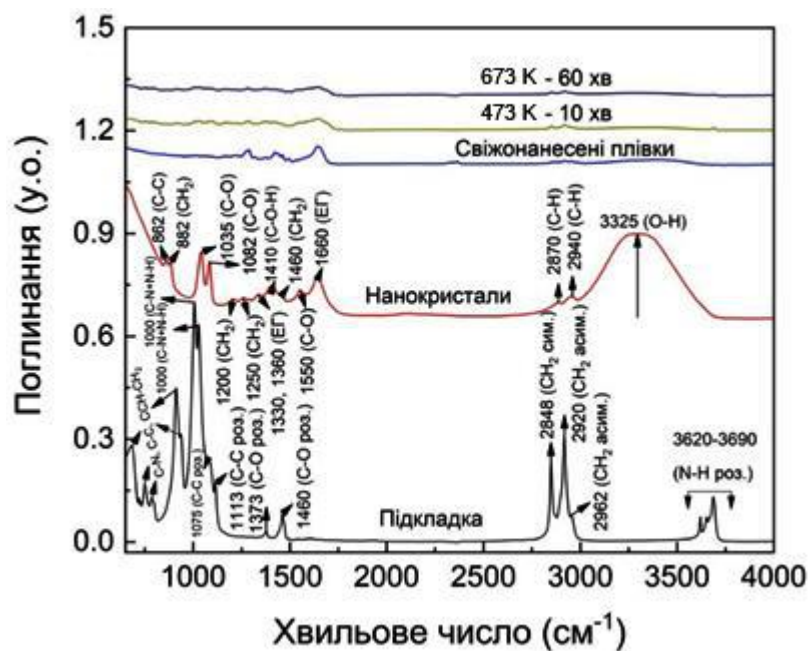


Рисунок 3.8 - Інфрачервоні (ІЧ) Фур'є спектри від поліамідної підкладки, наночастинок, щойно синтезованих та відпалених плівок ZnO

Вивчення оптичних характеристик дозволило визначити, що пропусальна здатність оксиду становила  $T = 75\text{-}85\%$ , а ширина забороненої зони матеріалу становила  $E_g = (3,2 \pm 0,1)$  eВ.

### 3.4 Фазовий склад, структурні і субструктурні характеристики наночастинок та плівок сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ( $x = 0, 1$ ), синтезованих з використанням сірко- та селеномочевини у прекурсорі [9\*, 11\*, 14\*, 15\*]

У наш час активно розвивається напрямок, пов'язаний з виготовленням електронних пристроїв і їх елементів з використанням 2D та 3D друку. Однак, на даний час невирішеною проблемою залишається синтез наночастинок різних матеріалів з контрольованими властивостями і створення екологічно безпечних колоїдних розчинів з необхідними реологічними властивостями для процесу друку [114].

Сьогодні такі багатокомпонентні сполуки, як  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , використовуються в якості поглиначів в сонячних елементах третього покоління [115]. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються на даний час, ці сполуки не містять рідкісних і екологічно небезпечних компонентів, навпаки, елементи, що входять до їх складу, широко поширені в земній корі, а вартість їх виробництва відносно невисока [116]. Крім того, варіюючи концентрацію сірки і селену в твердому розчині  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ , можна регулювати ширину забороненої зони матеріалу від  $E_g = 1,0$  eV ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) до 1,5 eV ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), підлаштовуючи її до максимуму теоретичної ефективності сонячних елементів Шоклі-Кайссера [117].

Однією з причин низької ефективності ФЕП на основі шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  є вузький діапазон гомогенності сполуки, що спричиняє при створенні кристалів і плівок виникнення великої кількості дефектів і вторинних фаз і, як наслідок, призводить до їх низької структурної якості. Ефективною стратегією осадження плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  з контрольованою кристалічною якістю і мінімальним вмістом вторинних фаз є їх одержання у три стадії: хімічний поліольно-колоїдний синтез наночастинок з наступним нанесенням суспензії частинок на підкладки з використанням невакуумних методів, наприклад, розпилення (спрей-методу), 2D або 3D друку і, нарешті, термічний відпал отриманих зразків після вирощування [118]. При цьому структурні

характеристики плівок, їх фазовий склад, параметри ґратки та розмір ОКР, які відіграють важливу роль у визначенні функціональних характеристик СЕ, в основному залежать від умов синтезу наночастинок, фізико-технологічних умов осадження плівок разом з їх післяростовою обробкою. У цьому розділі наведені результати проведення оптимізації процесу синтезу наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , досліджені його морфологічні і деякі структурні властивості в залежності від часу синтезу.

Наночастинки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  одержані методом поліольного синтезу в атмосфері інертного газу аргону. Як середовище для синтезу використовували діетиленгліколь (DEG).

На рис. 3.9 наведені дифрактограми від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , синтезованих при часі від 0 до 60 хвилин. На дифрактограмах від  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  можна побачити, що домінують за інтенсивністю є лінія на куті  $(28,60-28,85)^\circ$ , яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Також спостерігаються піки на кутах  $(47,60-47,85)^\circ$ ,  $(56,35-56,60)^\circ$ ,  $(76,60-77,15)^\circ$ , які відповідають відбиттям від кристалографічних площин сполуки (220), (312) та (332).

Відповідно на дифрактограмах від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  спостерігаються піки на кутах  $(27,25-27,30)^\circ$ ,  $(45,30-45,35)^\circ$ ,  $(53,60-53,65)^\circ$ ,  $(65,85-66,40)^\circ$ ,  $(72,65-72,75)^\circ$ , що відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази. Піки від сторонніх фаз на дифрактограмах не спостерігалися, що свідчить про те що в матеріалі їх концентрація не перевищувала виявної здатності рентгенівського методу (3-5 % за масою). В той же час слід відзначити, що згідно з літературними даними відбивання від деяких фаз, що можуть бути присутніми в напівпровідниковому матеріалі співпадають з відбиваннями від основної фази  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) [119-120], тому потрібні подальші дослідження наночастинок з використанням методу раманівської спектроскопії.

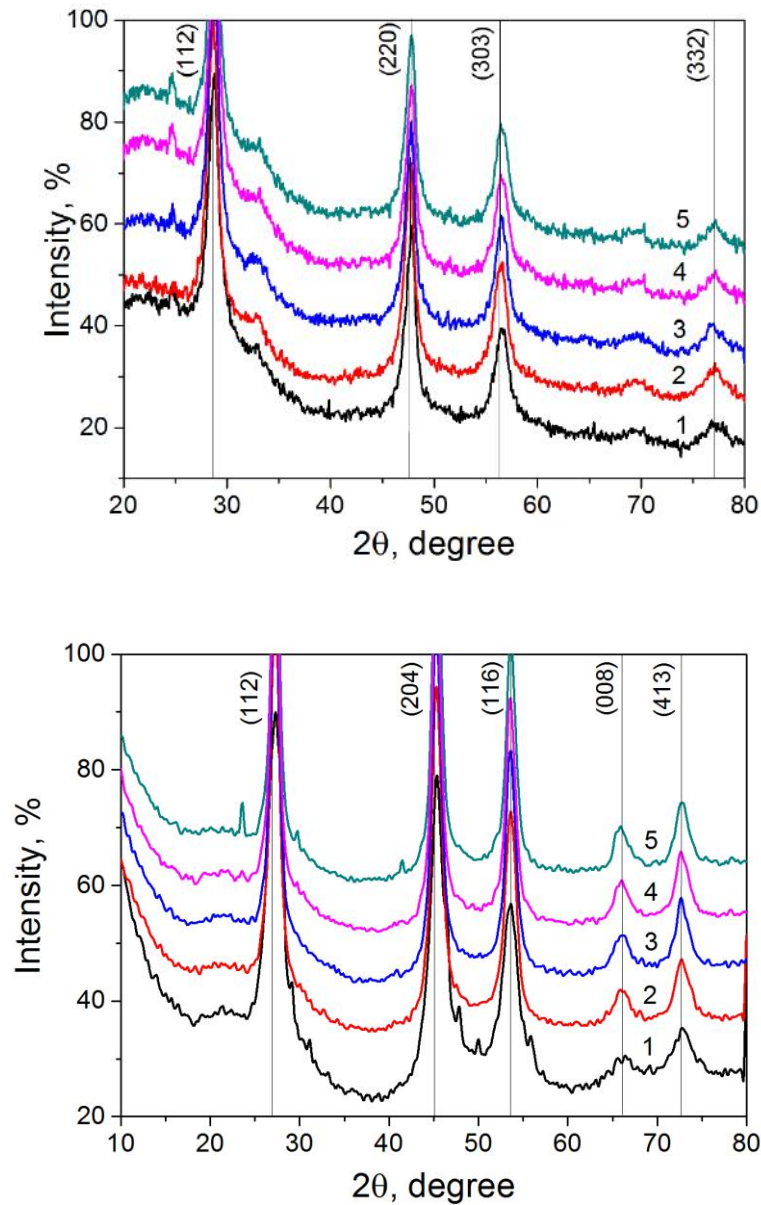


Рисунок 3.9 - Дифрактограми від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (а) та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (б) синтезованих при часі  $\tau$ , хв: 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5)

Для дифрактограм від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) були характерні деякі спільні риси: так при збільшенні часу їх синтезу суттєво зростає інтенсивність піків, що реєструвалися (наприклад, для площини (112) та часу синтезу 0 та 60 хвилин ця різниця досягала 2,1 рази), а їх півширина зменшується.

Для встановлення впливу часу росту на особливості структури наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) визначалися значення сталої кристалічної ґратки матеріалів ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{\text{реш.}}$ ), розміри областей когерентного розсіювання ( $L$ ) та рівень мікрдеформацій ( $\varepsilon$ ). Відповідні значення розрахованих фізичних величин наведені у таблиці 3.5, там же наведені значення сталих кристалічної ґратки вивчених сполук взяті з довідника.

Таблиця 3.5 - Структурні та субструктурні характеристики синтезованих наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$							
Час синтезу $\tau$ , хв	Півширина піку (112), $\beta$	$L$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/2a$	$V_{\text{unit}}$ , нм <sup>3</sup>
0	1,14	8,0	4,8	0,53659	1,04937	0,9778	0,302
15	1,08	8,5	4,6	0,53842	1,05974	0,9841	0,307
30	1,07	8,6	4,5	0,53750	1,05452	0,9810	0,305
45	1,05	8,7	4,4	0,53568	1,04429	0,9747	0,300
60	1,05	8,7	4,4	0,54026	1,07039	0,9906	0,312
Довідник	$a = 0,54270$ нм, $c = 1,0848$ нм, $c/2a = 0,9994$ , $V_{\text{ком}} = 0,3195$ нм <sup>3</sup> [JCPDS № 00-026-0575]						
Наночастинки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$							
0	1,92	4,7	8,2	0,56624	1,11545	0,9850	0,358
15	1,19	7,7	5,0	0,56624	1,11545	0,9905	0,358
30	1,07	8,6	4,5	0,56726	1,12134	0,9952	0,361
45	1,04	8,8	4,4	0,56726	1,12134	0,9884	0,361
60	0,96	9,5	4,1	0,56624	1,11545	1,0070	0,358
Довідник	$a = 0,56930$ нм, $c = 1,13330$ нм, $c/2a = 0,9957$ , $V_{\text{ком}} = 0,3673$ нм <sup>3</sup> [JCPDS № 00-026-0575]						

Результати визначення розміру ОКР  $L$  та рівня мікрдеформацій  $\varepsilon$  в наночастинках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , одержані за фізичним уширенням дифракційного піку (112), наведені на рис. 3.10. Встановлено, що зі збільшенням часу синтезу розмір ОКР частинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  збільшується від 8,0 нм ( $\tau = 0$ ) до 8,7 нм ( $\tau = 60$  хв), подібне збільшення  $L$  від 4,7 нм до 9,5 нм спостерігається і у випадку наночастинок сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Слід відзначити, що розмір ОКР

практично співпадає з розміром наночастинок кестеритів визначеним з використанням просвічувальної електронної мікроскопії. Це свідчить про те що ці частинки, як правило, складаються з однієї ОКР. Одночасно при збільшенні часу синтезу в частинках обох чотириккомпонентних сполук зменшується рівень мікрдеформацій від  $4,8 \cdot 10^{-3}$  ( $\tau = 0$  хв) до  $4,4 \cdot 10^{-3}$  ( $\tau = 60$  хв) для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та від  $8,2 \cdot 10^{-3}$  ( $\tau = 0$  хв) до  $4,1 \cdot 10^{-3}$  ( $\tau = 60$  хв) для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

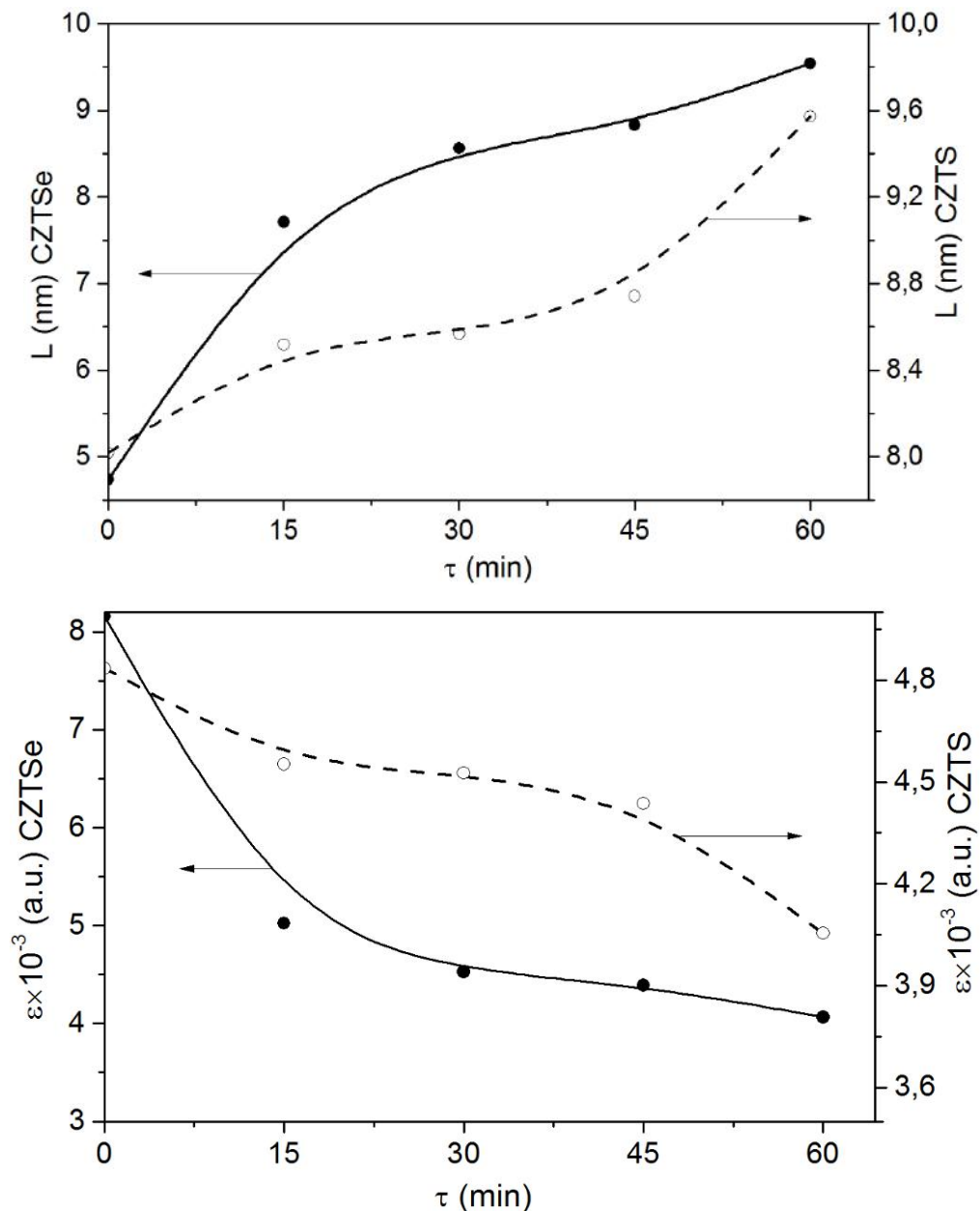


Рисунок 3.10 - Залежності розмірів ОКР  $L$  та рівня мікрдеформацій  $\varepsilon$  від часу синтезу наночастинок сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (а),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (б)

Період кристалічної ґратки напівпровідникового матеріалу є характеристикою дуже чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення, тощо, саме тому прецизійне визначення цієї величини дає можливість вивчати відповідні процеси.

Одержані значення параметрів кристалічної ґратки наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  наведені в таблиці 3.5. Аналіз цих результатів показує, що значення сталих ґратки сполук змінюються у інтервалі  $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,53568-0,54026)$  нм,  $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,04429-1,07039)$  нм,  $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$ ;  $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,11545-1,12134)$  нм,  $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,56624-0,56726)$  нм,  $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$ . Значення  $a$ ,  $c$  розраховані як для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  так і для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  виявилися меншими за довідникові, характерні для масивного матеріалу (таблиця 3.5). Виявлено, що період ґратки найближчий до монокристалічних матеріалів стехіометричного складу мають наночастинки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  синтезовані при часі  $\tau = 60$  хв. та частинки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , одержані при часі синтезу  $\tau = (30-45)$  хв. Аналогічні тенденції спостерігаються для відношення сталих кристалічної ґратки сполук  $c/2a$ .

Нами також розраховано об'єм елементарної комірки вивчених матеріалів. Показано, що його значення лежить в інтервалі  $V_{\text{unit}} = (0,300-0,312)$  нм<sup>3</sup> для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $V_{\text{unit}} = (0,358-0,361)$  нм<sup>3</sup> для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Ці значення також виявилися меншими ніж наведені у довіднику для масивного кестеритного матеріалу ( $V_{\text{unit}(\text{u}_2\text{ZnSnS}_4)} = 0,3195$  нм<sup>3</sup>, та  $V_{\text{unit}(\text{u}_2\text{ZnSnSe}_4)} = 0,3673$  нм<sup>3</sup>).

Відомо, що відношення інтенсивності деяких дифракційних піків від кристалографічних площин таких фаз як кестерит і станіт є різним. Так згідно [119] відношення  $n = I_{(112)}/I_{(204)}$  для фази кестерит складає  $n \sim 2,5$ , в той час як для фази станіт це відношення порядку 4. Відповідне відношення інтенсивності для піків фаз (112), (312) дорівнює 4 та 9. Таким чином, визначивши відповідні відношення, ми можемо встановити вид домінувальної фази у матеріалі. Для сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  розраховані значення відношення інтенсивності для площин (112) та (204) склали (1,31-1,21), для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  та площин (112) та (312) - (1,68-1,78). Ці величини є близькими до одержаних для

нелегованих плівок чотирикомпонентних сполук із кестеритною фазою [119]. Таким чином, досліджені наночастинки, скоріше за все, мають структуру кестериту. Цей висновок також підтверджується розрахунком відношення сталих кристалічної ґратки матеріалу  $c/2a$ : для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  воно склало  $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,97473-0,99062)$ ; для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$   $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,98838-1,00701)$ . Таке відношення близьке до одиниці є характерним для кестеритної фази [120]. Таким чином, аналіз отриманих дифрактограм свідчить, що в результаті синтезу нами одержані однофазні (з точністю методу) наночастинки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  тетрагональної сингонії (пр. гр. I-42m) зі структурою кестериту.

Для створення чорнил синтезовані та відмиті наночастинки розчиняли в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-полівінілпіролідон, створюючи колоїдний розчин. Зміна співвідношення компонент розчину дозволяла одержувати чорнила необхідної густини. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Таким чином, одержані чорнила підходять до друку плівок з використанням 3D принтерів, однак при друці струменевими 2D принтерами відбувається швидке «забивання» сопел, які мають розмір 20 мкм, агрегованими частинками. У цей час науковою групою проводяться роботи з забезпечення друку плівок струменевими принтерами.

### **3.5 Фазовий склад, структурні і субструктурні властивості наночастинок та плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ синтезованої з використанням аморфного селену у прекурсорі [9\*, 11\*, 14\*, 15\*, 16\*]**

Для синтезу сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ , як джерело селену найчастіше використовується селеномочевина  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$  [121-123]. Ця речовина є токсичною і достатньо коштовною. Для здешевлення процедури синтезу стехіометричної сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  з мінімальною кількістю вторинних фаз, контрольованим хімічним складом та структурою в умовах безпечних для людини нами запропоновано у якості джерела Se використовувати



аморфний селен. В цьому підрозділі викладені результати проведення процесу оптимізації синтезу наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , з метою подальшого синтезу п'ятикомпонентної сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , для чого досліджені їх морфологічні та деякі структурні характеристики в залежності від часу та температури синтезу, складу прекурсорів.

Наночастинки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  були одержані методом поліольного синтезу в реакційному середовищі триетиленгліколю (TEG) за методикою описаною раніше. Однак замість селеномочевини в тригорлу колбу додавали подрібнений в агатовій ступці аморфний селен.

Інтервал витримки реакційного середовища при різній температурі складав 120 хв. При цьому початкове мольне співвідношення використаних прекурсорів відповідало стехіометричному складу сполуки та складало  $\text{CuCl}_2:\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2:\text{SnCl}_2:\text{Se} = 2:1:1:4$ . Дифрактограми одержані від синтезованого осаду наведені на рис. 3.11.

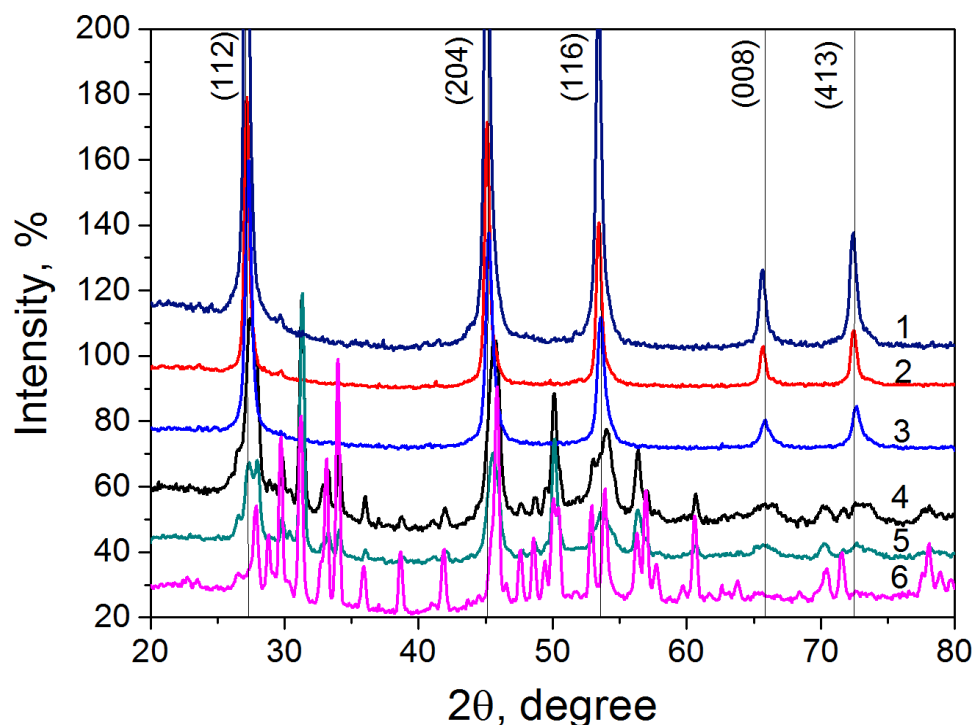


Рисунок 3.11 - Дифрактограми від нанокристалів сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , синтезованих за час  $\tau = 120$  хвилин та різній температурі  $T$  °C: 220 (6), 240 (5), 250 (4), 260 (3), 270 (2) 280 (1)

Як видно з рисунку, при температурі синтезу 220 °C на дифрактограмах спостерігається велика кількість ліній, що свідчить про те що утворюється суміш селенідів CuSe, Cu<sub>2-x</sub>Se, ZnSe, SnSe, SnSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> (крива б). Ці сполуки характеризуються існуванням у вигляді декількох поліморфних модифікацій. Але основною особливістю, яка ускладнює інтерпретацію результатів рентгенофазового аналізу є те, що фази Cu<sub>2-x</sub>Se, ZnSe, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> та Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> кубічної сингонії (просторова група F-43m) мають спектри дуже подібні до дифракційних спектрів сполуки Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> з тетрагональною ґраткою (пр. гр. I-42m) [124].

При збільшенні температури синтезу кількість піків на дифрактограмах зменшується (криві 4-5), а при температурах  $T \geq 260$  °C в реакційному середовищі утворюється продукт або суміш з ідентичним положенням піків та відношенням їх інтенсивностей (криві 1-3).

На дифрактограмах речовини, синтезованої при  $T = 260$  °C, спостерігались відбиття під кутами (27.05-27.30)°, (45.00 - 45.25)°, (53.30 -53.60)°, (65.60 - 65.90)°, (72.35 - 72.70)°, що відповідає відбиттям від кристалографічних площин (112), (204), (116), (008) та (413) тетрагональної фази Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>. Вторинні фази дифрактометрично не були виявлені, тобто їх концентрація не перевищувала виявної здатності методу (3-5 мас.%). Непрямим доказом того, що синтезовані наночастинки відповідали сполуці Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, було визначення хімічного складу осаду, результати якого наведені нижче на рис. 3.12.

Для встановлення оптимальних умов синтезу наночастинок при температурі 260 °C, коли формувався однофазний матеріал, відбирали зразки в різні часи синтезу реакційної суміші. Відповідні дифракційні картини із зразків, синтезованих за час  $\tau = 30, 60, 90$  та 120 хв, показані на рис. 3.13. Згідно з аналізом отриманих результатів оптимальний час синтезу наночастинок становить 120 хвилин (рис. 3.13, крива 4).

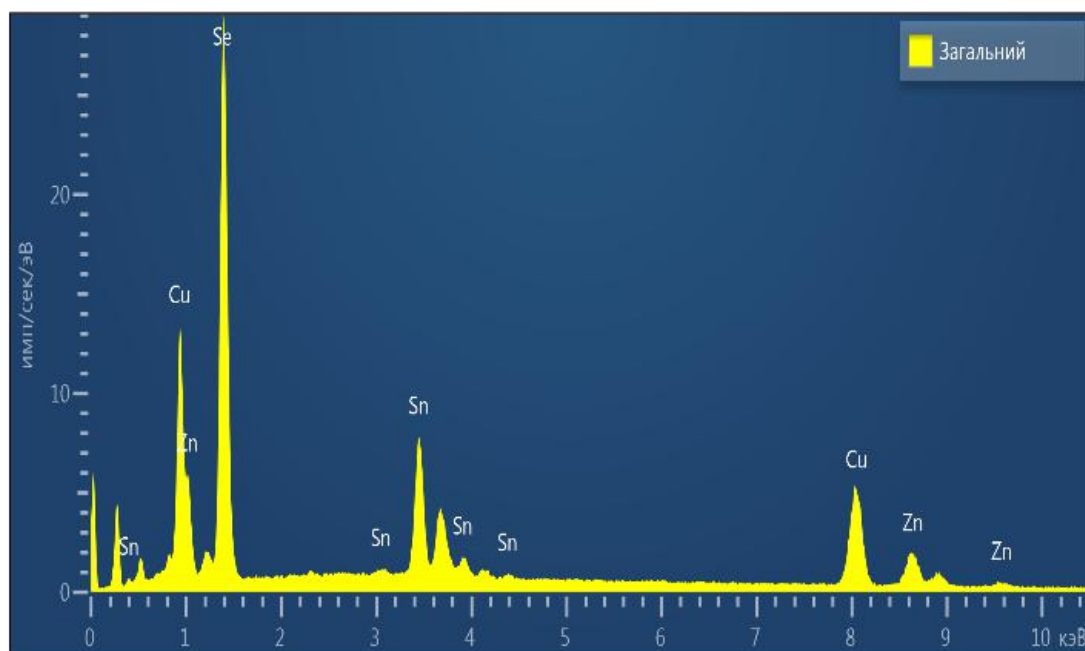


Рисунок 3.12 – Хімічний склад осаду наночастинок синтезованих при  $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , одержаний методом EDX

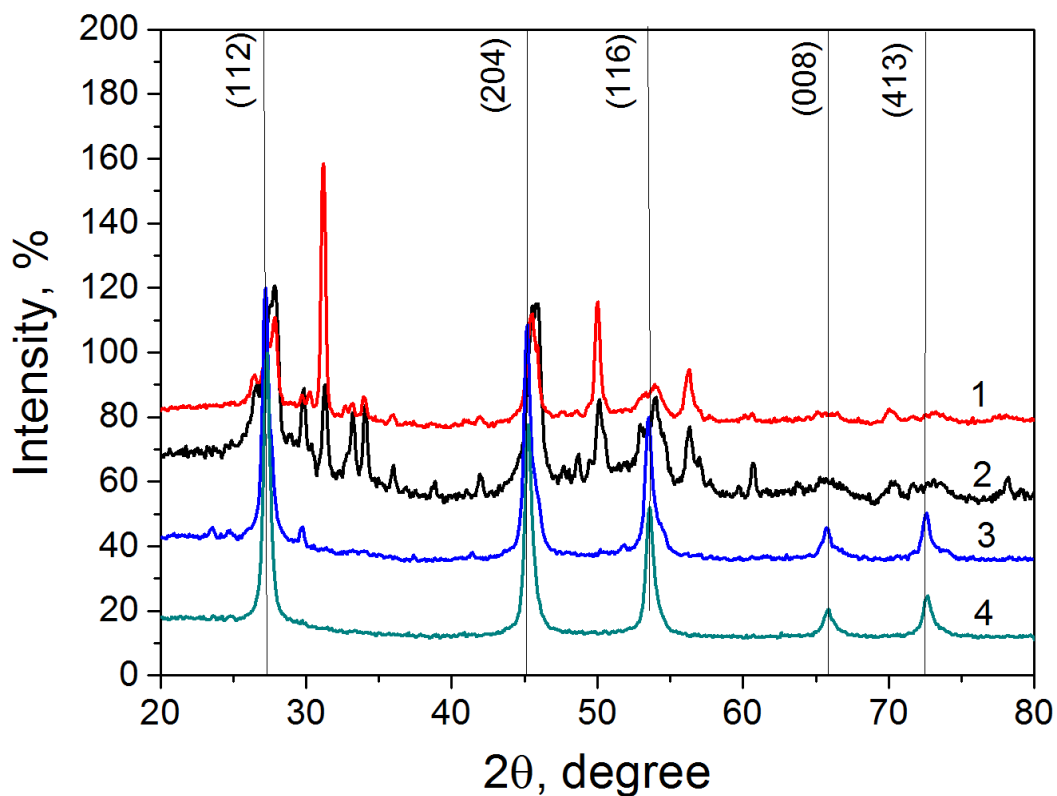


Рисунок 3.13 - Дифрактограми від нанокристалів сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , синтезованих при  $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$  в момент часу  $\tau$ , хвилин:

30 (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4)

Для вивчення елементного складу отриманого матеріалу був проведений енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз, який дозволив встановити його елементний склад. Теоретичне атомне відношення складових компонентів сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  має бути таким:  $C_{\text{Cu}}: C_{\text{Zn}}: C_{\text{Sn}}: C_{\text{Se}} = 25,0: 12,5: 12,5: 50,0$  (ат.%) (таблиця 3.6). Відповідно було обрано вміст компонентів сполуки в прекурсорі. Однак визначення складу отриманих зразків показує, що вбудовування різних елементів в наночастинки відбувається з різною швидкістю. Отже, при температурі синтезу  $260^\circ\text{C}$  і часі 30 хвилин з реакційного середовища сполуки цинку не кристалізуються (таблиця 3.6). У цьому випадку з прекурсорю з відношенням компонент 2:1:1:4, ймовірно утворюються фази  $\text{CuSe}$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , що підтверджується даними рентгенівської дифрактометрії. При збільшенні часу витримки наночастинок у реакційному середовищі до 120 хвилин вміст цинку в синтезованому продукті збільшується до 2 ат.%.

Таблиця 3.6 - Елементний склад наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , отриманих з розчину стехіометричним відношенням прекурсорів

Умови синтезу $T^\circ\text{C}; t$ хв, склад 2:1:1:4	Атомна концентрація, С					Відношення	
	$C_{\text{Cu}}$	$C_{\text{Zn}}$	$C_{\text{Sn}}$	$C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Se}}$	$C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$
260; 30	45.3	0	9.3	9.3	45.4	4.87	0
260; 60	33.6	1.6	15.5	17.1	49.4	1.97	0.10
260; 90	35.6	1.5	15.1	16.6	47.8	2.15	0.10
260; 120	35.8	2.0	15.8	17.8	46.4	1.97	0.13
270; 120	41.0	3.8	13.3	17.1	41.9	2.40	0.29
280; 120	33.3	8.2	12.9	21.1	45.7	1.58	0.64
Склад прекурсорю	25.0	12.5	12.5	25.0	50.0	1.00	1.00
Оптимальний склад матеріалу для використання у геліоенергетиці	<b>22.22</b>	<b>14.55</b>	<b>13.23</b>	<b>27.78</b>	<b>50.00</b>	<b>0.80-0.85</b>	<b>1.10-1.20</b>

Якщо ми підвищуємо температуру синтезу, то збільшується вміст цинку в продукті, так коли температура синтезу зростає до 270 °С і 280 °С, кількість цинку в зразках поступово зростає до 3,8 і 8,2 ат. %.. Оскільки експериментально отримане відношення складових атомів у матеріалі є нестехіометричним, можна стверджувати, що отриманий продукт складається з декількох фаз. Для отримання однофазного продукту під час синтезу при 280 °С та інтервалі витримки 120 хв концентрацію цинку в реакційному середовищі збільшували у 1,5 та 1,8 рази. При цьому вміст інших компонентів у прекурсорі залишався незмінним. Результати XRD аналізу показали, що спектри таких зразків подібні до отриманих раніше спектрів (рис. 3.14), характерних для однофазних зразків.

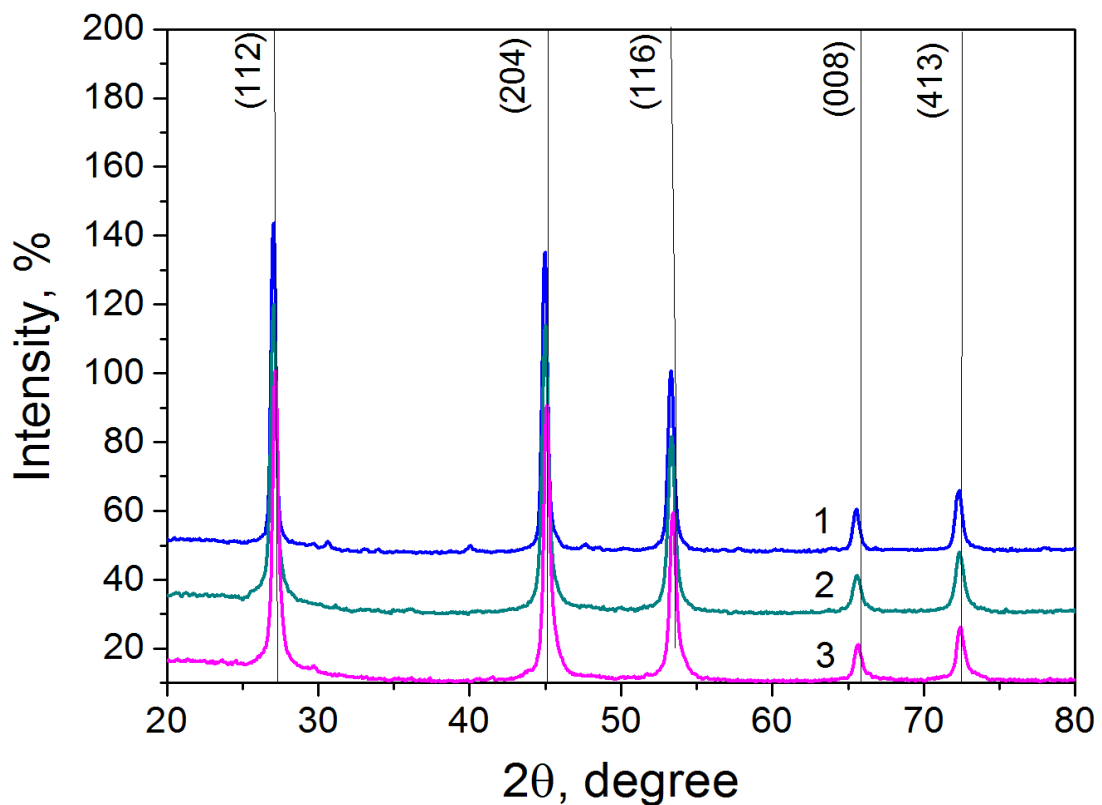


Рисунок 3.14 - Дифракційні структури нанокристалів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , синтезованих при  $T = 280^\circ\text{C}$  та часі  $t = 120$ , від попередників нестехіометричного складу: 2: 1: 1: 4 (1), 2: 1.5: 1: 4 (2), 2 : 1,8: 1: 4 (3)

Енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз показав, що оптимальним складом для синтезу сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  є мольне відношення складових у прекурсорі 2:1,5:1:4. У цьому випадку утворюється продукт, найближчий до стехіометричного складу (табл. 3.7). При подальшому збільшенні частки цинку в реакційній суміші до 1,8 спостерігається збільшення вмісту міді та олова у наночастинках до 32,7 і 13,2 ат. % при одночасному зниженні вмісту цинку та селену (таблиця 3.7).

Таблиця 3.7. - Елементний склад наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , синтезованих з різних прекурсорів та умов синтезу  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 120$  хвилин

Прекурсор	Атомна концентрація, С					Відношення	
	$C_{\text{Cu}}$	$C_{\text{Zn}}$	$C_{\text{Sn}}$	$C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Se}}$	$C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$	$C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}}$
2:1:1:4	33.3	8.2	12.9	21.1	45.7	1.58	0,63
2:1.5:1:4	29.0	12.1	12.7	24.8	46.2	1.17	0.95
2:1.8:1:4	32.7	11.0	13.2	24.2	43.2	1.35	0.83

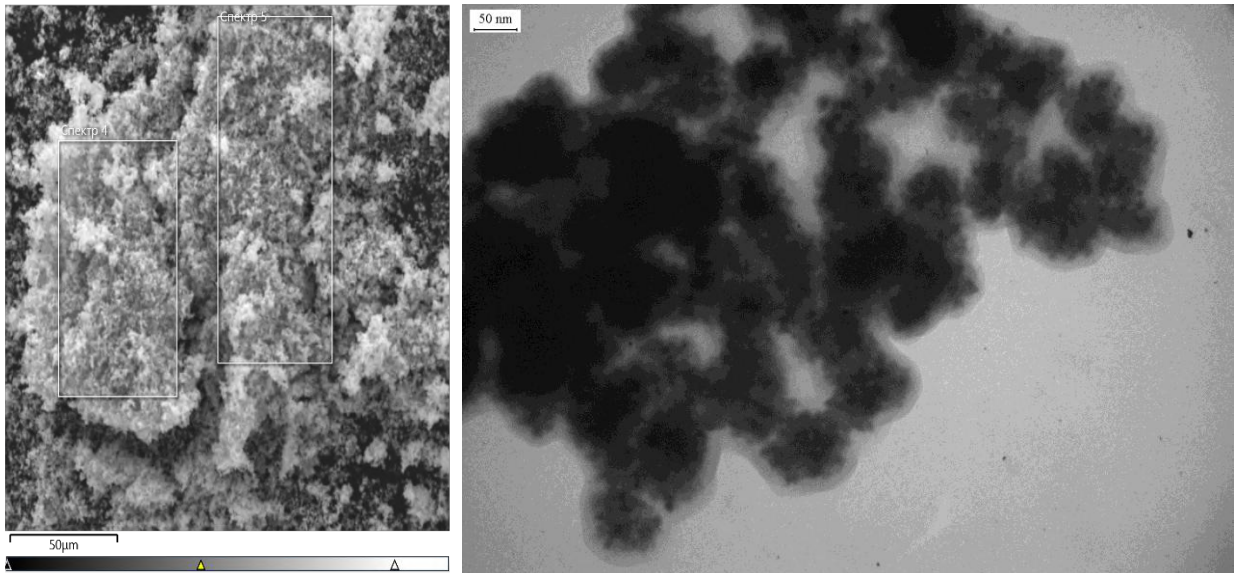


Рисунок 3.15 - SEM-зображення осаду (а) та наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (б), отриманих при  $T = 280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 120$  хв

Для виготовлення наночорнил синтезований в оптимальних умовах промиті наночастинки розчиняли в екологічно безпечній суміші води-спирту гліколю-полівінілпіролідону (ПВП), одержуючі колоїдний розчин. У результаті вдалося одержати стабільну у часі суспензію синтезованих наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Таким чином, одержані чорнила підходять до друку плівок з використанням принтерів.

### **3.6 Морфологія поверхні та хімічний склад наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , та плівок нанесених методом розприскування чорнил [1\*, 11\*, 14\*, 15\*, 17\*]**

Першим найважливішим завданням при формуванні плівок чотирикомпонентних сполук з контрольованими властивостями є розробка чорнил, що складаються з наночастинок, які мають малий розбіг за розмірами та однофазну структуру. Це може бути досягнуто шляхом точного контролю кінетичних і термодинамічних умов синтезу і росту наночастинок [125,126], що і було зроблено нами у попередніх розділах.

Для того щоб отримати плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  з використанням наночорнил, існує декілька широко відомих методів, таких як спін-коатінг, краплинне лиття, спрей метод, 2D та 3D друк, тощо. Метод спрей метод - це недорогий, не вакуумний і універсальний метод осадження плівок на підкладки великої площі з різних матеріалів, включаючи гнучкі [127].

На жаль, плівки нанесені розприскуванням наночорнил, як правило, складаються з дрібних кристалітів і містять ізолюючі молекули олеїламіну по межах зерен. Ці обставини призводять до появи високої концентрації рекомбінаційних центрів на межах зерен і, таким чином, перешкоджають перенесенню носіїв заряду в плівках, що погіршує фотогальванічні характеристики ФЕП. Для індукування росту зерна та видалення органічних домішок з плівок чотирикомпонентних сполук, а також для поліпшення їх кристалічної якості і, при необхідності, для введення додаткових легуючих

домішок в кристалічну ґратку матеріала, широко застосовують термічні відпали. Як правило, обробка відпалом плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  здійснюється в різних атмосферах ( $\text{H}_2\text{S}$ , Ar,  $\text{N}_2$ , тощо), це запобігає їх контакту з повітрям або вологою. Навпаки, як показано в [128], окислення може бути використане як ефективний засіб видалення вторинних фаз з поверхні плівок чотирикомпонентних сполук.

Як вже вказувалося, для одержання сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  використовують велику кількість як фізичних так і хімічних методів. Звичайно перші дозволяють отримувати плівки кращої якості, однак другі є більш простими та економічними, що знижує ціну ФЕП створених на основі таких тонких шарів. Метод друку, який відносять до розряду хімічних методів, є доступною, економічною, гнучкою та безвідходною технологією.

В представленому нижче матеріалі викладені результати оптимізації морфологічних та деяких структурних характеристик наночастинок і плівок в залежності від хіміко- і фізико-технологічних умов отримання та відпалу.

Електронно-мікроскопічні знімки та електронограми від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  синтезованих при різному часі росту, одержані з використання просвічувальної електронної мікроскопії, наведені на рис. 4.7.

Встановлено, що, зі збільшенням часу росту нанокристалів, їх розмір збільшувався від  $12,0 \pm 3,0$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 30$  хв) до  $17,3 \pm 3,0$  нм ( $t_{\text{рост.}} = 60$  хв). Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні та інші.

Результати дослідження морфології поверхні одержаних плівок методом сканувальної електронної мікроскопії (а-с) представлені на рис. 3.16. Встановлено, що щойно нанесені і відпалені плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  були наноструктурованими та вільними від тріщин навіть після 50 згинів підкладки у місті знімання. Плівки піддані більш тривалому відпалу, мали більш рівноважну кристалічну структуру, хоча розмір їх кристалітів при цьому майже не змінювався.



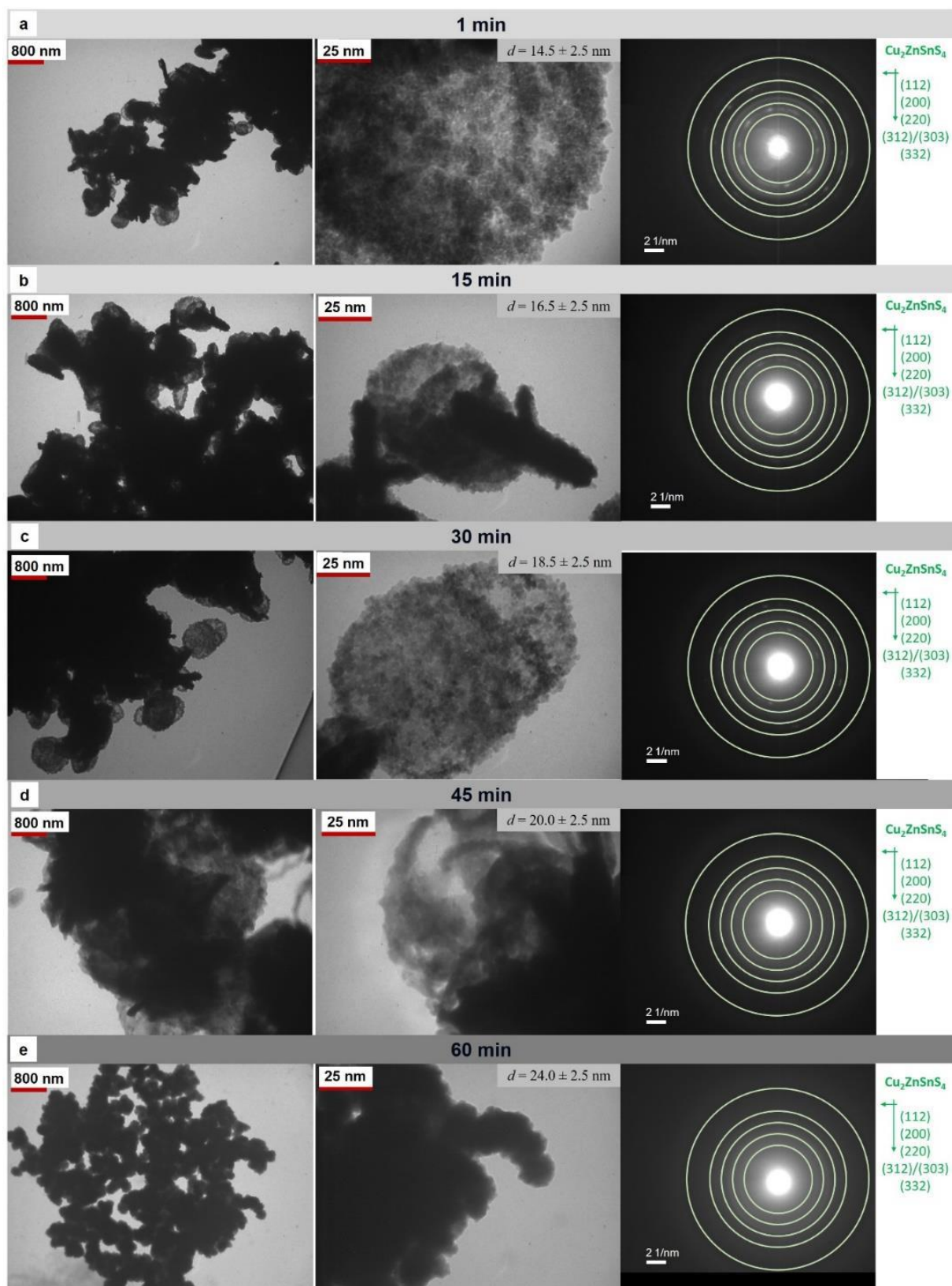


Рисунок 3.16 - Електронно-мікроскопічні знімки та електроннограми від конгломератів наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  синтезованих при різному часі, (хвилини): 1 (а), 15 (б), 30 (в), 45 (г), 60 (д)

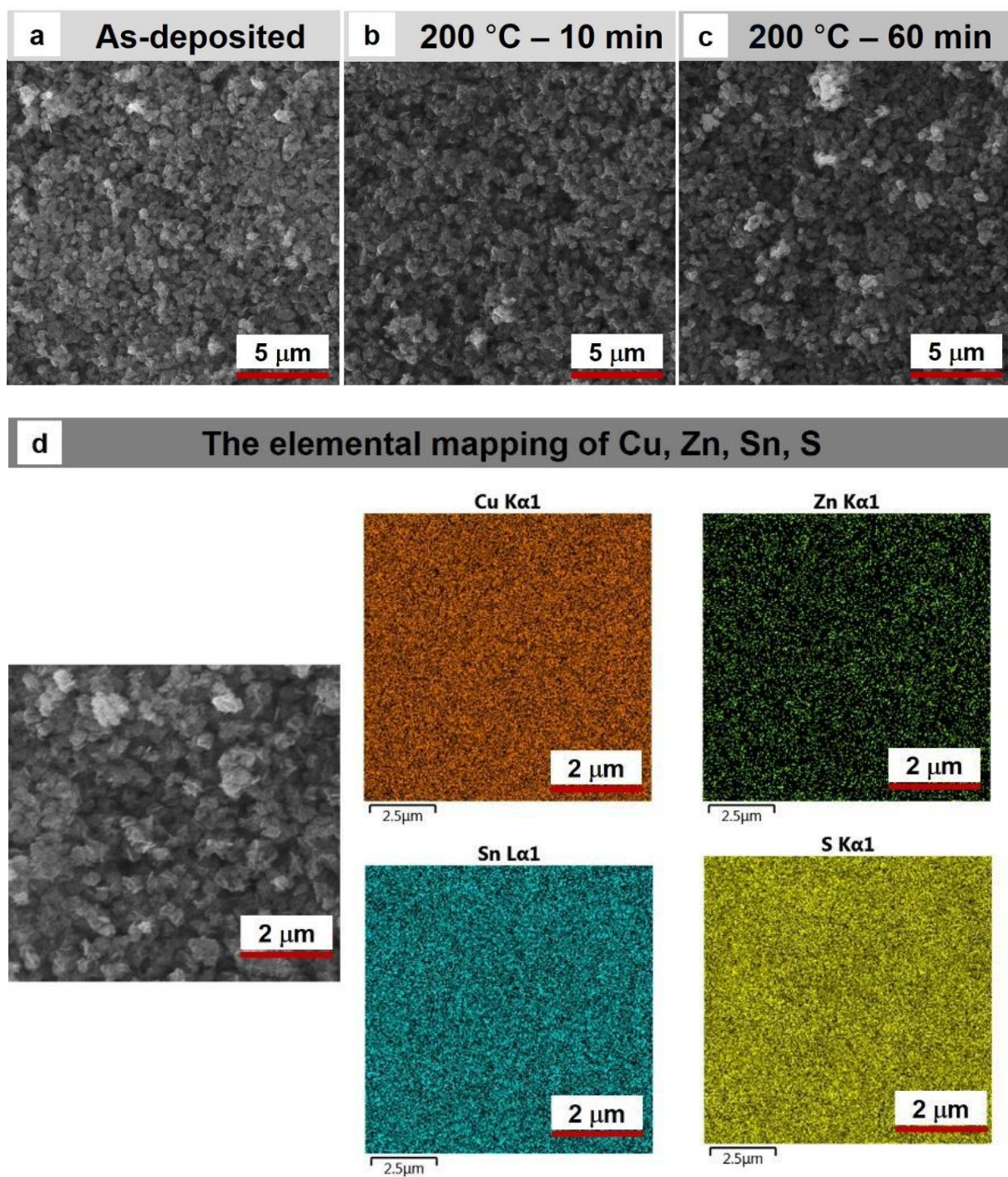


Рисунок 3.17 - Електронно-мікроскопічні знімки поверхні щойно осаджених (a) та відпалених (b, c) плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і карта розподілу елементів, що входять у склад сполуки за їх поверхнею (d).

В таблиці 3.8 наведені результати визначення хімічного складу наночастинок і плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  теоретичні значення атомної концентрації елементів, характерні для стехіометричної сполуки та склад матеріалу на основі якого створені найбільш ефективні на наш час СЕ. Окрім атомних концентрацій нами також розраховувалися їх відношення  $\gamma_1 = \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}}$ ,  $\gamma_2 = \frac{C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Sn}}}$ ,  $\gamma_3 = \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{S}}}$ , де  $C_i$  – атомна концентрація елементів.

Таблиця 3.8. - Хімічний склад синтезованих наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та щойно нанесених і термічно відпалених плівок

Елемент	Нано частинки ( $t_g = 60$ хв.)	Щойно нанесені плівки	Відпалені плівки, $T_a, t_a$			Теоретичний склад	Оптимальний склад ефективних сонячних елементів
			200 °C				
			10 хв	60 хв	120 хв		
C, ат. %							
Cu	27,0	26,0	25,6	25,5	25,3	25,0	22,2
Zn	8,5	8,4	8,4	8,4	8,4	12,5	14,6
Sn	12,5	12,6	12,3	12,1	12,0	12,5	13,2
S	52,0	53,0	53,7	54,3	54,3	50,0	50,0
$\gamma_1$	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	0,8-0,9
$\gamma_2$	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	1,1-1,2
$\gamma_3$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,45

Аналіз наведених результатів дозволяє помітити, що як наночастинок так і плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , порівняно зі стехіометричним складом сполуки, містять надлишок міді, сірки але мають дефіцит цинку. Найближчою до теоретичної в них є атомна концентрація олова. Огляд літератури показав, що дефіцит цинку у наночастинках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  є правилом, що пов'язано з слабким включенням цинку в кристаліти з прекурсорів в порівнянні з міддю і оловом в процесі їх

росту. Спроби уникнути цього, наприклад, за рахунок збільшення кількості солі цинку у прекурсорі до цього часу не мали успіху.

Виявилося, що вміст складових елементів сполуки в плівках практично співпадає з їх вмістом в наночастинках. Це дозволяє ефективно керувати хімічним складом плівок, нанесених розпиленням наночорнил, змінюючи вміст складових елементів сполуки в наночастинках через зміну їх концентрації в використаному прекурсорі.

Встановлено, що термічний відпал приводить до зменшення атомної концентрації міді (від  $C_{Cu} = 26,0$  ат.% до 25,3 ат.%) і олова (від  $C_{Sn} = 53,0$  ат.% до 54,3 ат.%) у плівках. При цьому кількість сірки в них зростала з 53 до 54,3 ат.%, а цинку була незмінною (8,4 ат.%). В цілому склад матеріалу при відпалах дещо наближувався до стехіометричного. Нажаль, отримати склад матеріалу оптимальний для створення ефективних сонячних елементів нам поки що не вдалося.

### 3.7 Електричні характеристики плівок $Cu_2ZnSnS_4$ [1\*, 16\*]

За допомогою вимірювання ефекту Холла були визначені електричні характеристики плівок  $Cu_2ZnSnS_4$ , такі як концентрація носіїв заряду ( $N_A$ ), рухливість зарядоносіїв ( $\mu$ ) та опір плівок ( $\rho$ ). Отримані результати представлені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9. Електричні характеристики плівок  $Cu_2ZnSnS_4$

$T_s, ^\circ C$	Питомий опір $\rho$ ( $\Omega \cdot cm$ )	Рухливість $\mu$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	Концентрація акцепторів $N_A$ ( $cm^{-3}$ )
450	640	17,2	$5,8 \cdot 10^{14}$
475	470	14,4	$9,3 \cdot 10^{14}$
500	630	2,3	$4,4 \cdot 10^{15}$
525	610	9,4	$1,1 \cdot 10^{15}$
550	600	5,1	$2,1 \cdot 10^{15}$

Як видно з таблиці, об'ємна концентрація носіїв у плівках  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  зростає при збільшенні температури осадження досягаючи свого максимуму при температурі осадження  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , після цього при подальшому збільшенні  $T_s$  вона дещо падає. Опір плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , за виключенням зразка нанесеного при  $475\text{ }^\circ\text{C}$ , має тенденцію до зменшення з  $640\text{ Ом}\cdot\text{см}$  до  $600\text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Тим не менш, ці значення надзвичайно великі з огляду на те, що ці плівки мають бути використані у сонячних елементах. Разом з опором при підвищенні температури осадження зразків зменшувалась і рухливість носіїв заряду. Найкращу рухливість носіїв мав зразок отриманий при  $T_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 17,2\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Одержані значення електричних характеристик плівок є близькими до наведених у літературі:  $1,03 \times 10^{19}\text{ см}^{-3}$ ,  $1,98\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , і  $0,31\text{ Ом}\cdot\text{см}$  для шарів отриманих методом спреї-піролізу [129]. На їх основі автори в подальшому виготовили тонкоплівкові сонячні елементи із напругою холостого ходу  $V_{oc} = 380\text{ мВ}$  та густиною струму короткого замикання  $2,4\text{ мА}/\text{см}^2$ . Автори роботи [130] повідомляли, що їх найкращі плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , отримані методом спреї-піролізу, мали наступні електричні характеристики:  $N_A = 4 \times 10^{19}\text{ см}^{-3}$ ,  $\mu \sim 4\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\rho = 0,12\text{ Ом}\cdot\text{см}$ , відповідно.



## 4 СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$

### 4.1 Структурні характеристики наночастинок та плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [21\*]

Головною проблемою, що виникає при синтезі наночастинок та нанесенні плівок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , є утворення багатофазної суміші різних за складом халькогенідів металів. Матеріали домішкових фаз, що утворюються, мають різну ширину забороненої зони, що негативно впливає на оптичні та електричні характеристики одержаних зразків, і, відповідно, приладів створених на їх основі. Звичайно синтез твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  передбачає використання високотемпературних відпалів в атмосфері високовартісних і шкідливих для організму людини реагентів, які є джерелами сірки та селену.

Нами розроблено метод синтезу наночастинок твердих розчини  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , де  $0 < x < 1$ , із контрольованим вмістом селену та сірки, заданою шириною забороненої зони і мінімальною кількістю забруднюючих фаз, з використанням безпечних для людини та дешевих вихідних реагентів. Синтезовані наночастинок в подальшому були використані для створення наночорнил, за допомогою яких були надруковані поглинаючі шари сонячних елементів на різноманітних підкладках, включаючи гнучкі.

Спосіб був реалізований наступним чином. Суміш солей  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для синтезу була взята в мольному співвідношенні 0,6:1:0,45 для забезпечення більшого вмісту Zn в кінцевому продукті, елементарні сірка і селен вводилися у різних мольних співвідношеннях, що сумарно складає 1,8 відносно інших використаних солей та ТЕГ. Всі речовини розміщувалися в тригорлій колбі і нагрівалися в електричному колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою

мішалкою. Як стабілізатор утворених наночастинок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  був використаний полівінілпіролідон (ПВП).

Після досягнення температури нагріву прекурсорю  $120\text{ }^\circ\text{C}$  з колби було відкачано повітря та напущений інертний газ аргон. При цій температурі суміш витримувалася 30 хв. для розчинення солей та ПВП, а потім швидко нагрівалася до температури синтезу. Після витримки при температурі синтезу суміш охолоджувалася до кімнатної температури та за допомогою центрифугування відділявся синтезований продукт від ТЕГ та розчиненого ПВП. Залишки органічних складових відмивалися з використанням етанолу при інтенсивному збовтуванні та диспергуванні в ультразвуковій ванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  сушили при температурі  $60\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 12 годин. В подальшому на їх основі створювалися чорнила для друку поглинальних шарів сонячних елементів та друкувалися самі плівки.

Дифрактограми від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  одержаних з прекурсорів, що містили різну кількість сірки та селену, наведені на рис. 4.1. Відбивання на дифрактограмах належать твердому розчину оскільки спостерігається зміщення положення дифракційних піків за кутами між положеннями характерними для сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  відповідно. Це добре ілюструє рис. 4.2 де наведено зміну положення кута дифракції від кристалографічної площини (112) (рис. 4.2 а) та  $(312)_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} / (116)_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}$  (рис. 4.2 б) твердого розчину. На дифрактограмах крім ліній кестеритної фази спостерігається декілька ліній малої інтенсивності від невідомих фаз, скоріш за все пов'язаних з залишковими домішками прекурсорю. Таким чином, нами були отримані наночастинок саме твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  у широкому інтервалі зміни складу. Це підтверджується і результатами визначення періоду ґратки сполуки, значення яких майже лінійним чином залежать від мольної частки сірки у прекурсорі та змінюється від значень характерних для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  до значень характерних для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (рис. 4.3).

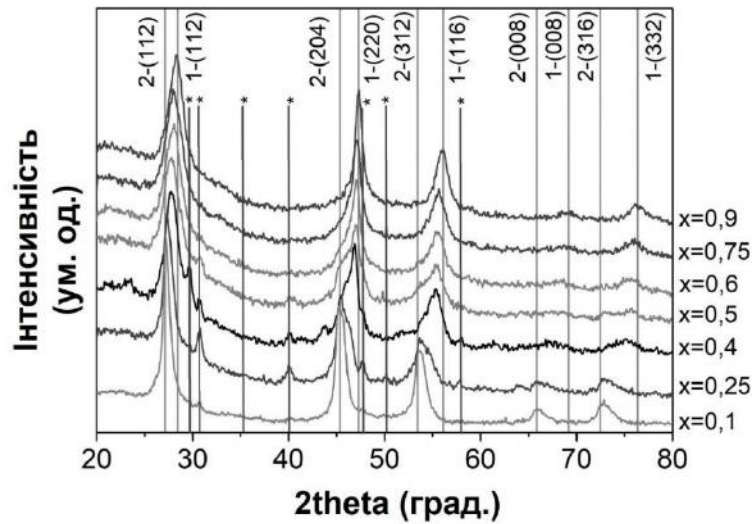


Рисунок 4.1 – Дифрактограми від наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  з різним вмістом сірки та селену (1 - фаза із S, 2 - фаза з Se). Відбивання від залишкових фаз позначені \*

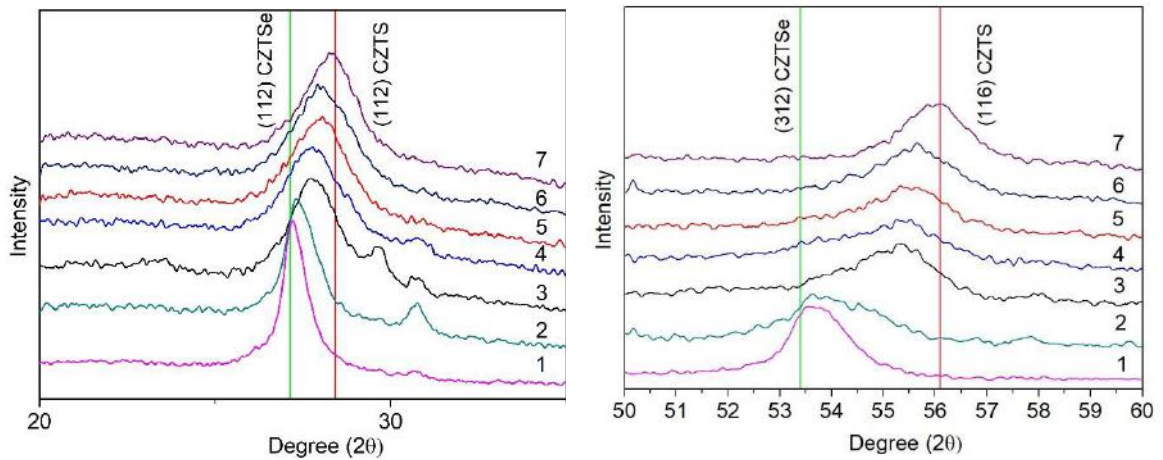


Рисунок 4.2 – Зміна кута дифракції від кристалографічної площини (112) (а) твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ; (312) $_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4}$ /(116) $_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}$  (b):  
 $x = 0,10$  (1);  $x = 0,25$  (2);  $x = 0,40$  (3);  $x = 0,50$  (4);  $x = 0,60$  (5);  
 $x = 0,75$  (6);  $x = 0,90$  (7)



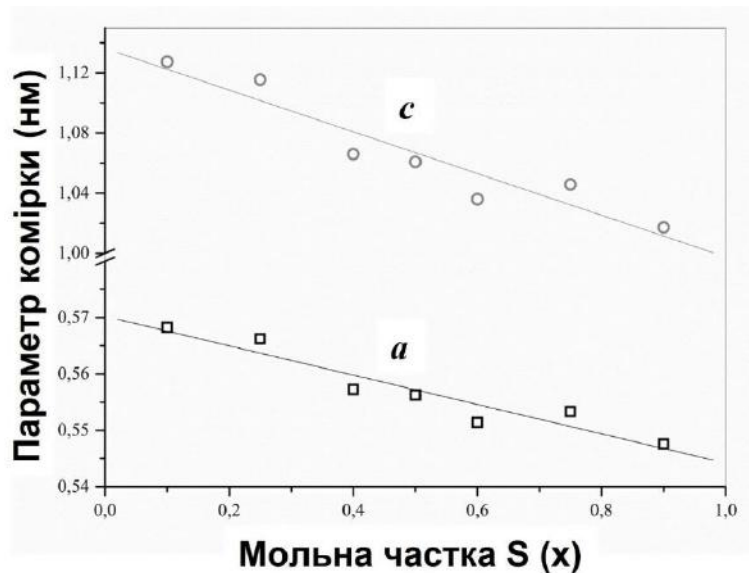


Рисунок 4.3 – Залежності сталих ґратки твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  від мольної частки сірки у прекурсорі

Результати дифрактометричних досліджень було підтверджено шляхом визначення хімічного складу наночастинок методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Відповідний спектр від наночастинок твердого розчину з розрахунковим складом  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$  наведено на рис. 4.4, а результати обробки одержаних для всіх досліджених зразків даних на рис. 4.5.

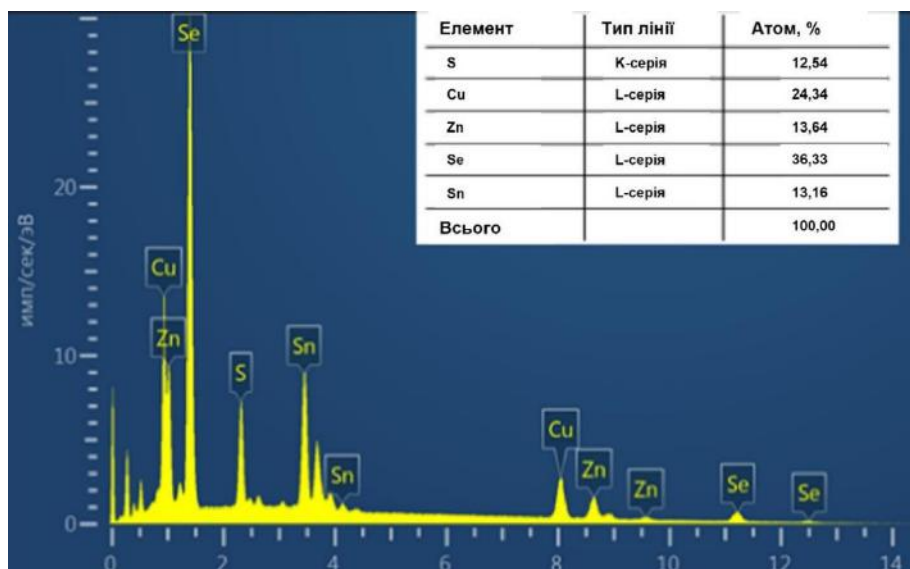


Рисунок 4.4 – Енергодисперсійний спектр від наночастинок твердого розчину з розрахунковим складом  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$

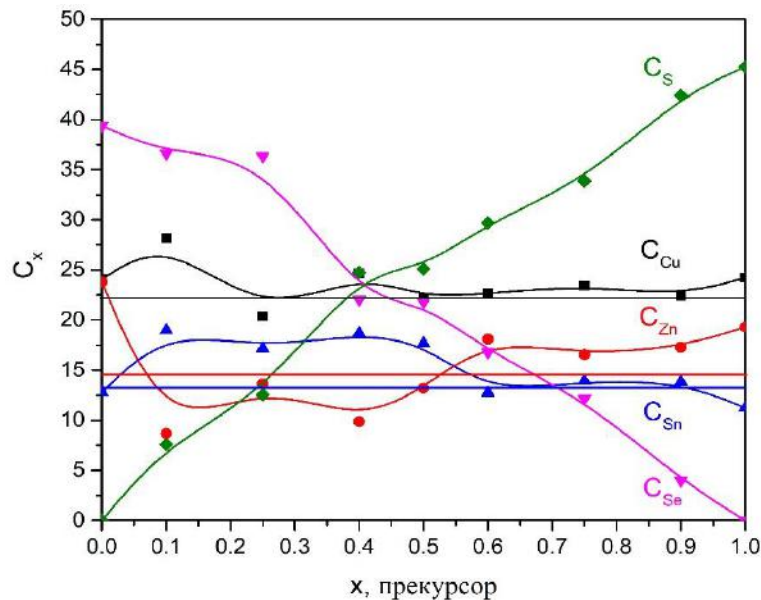


Рисунок 4.5 – Зміна концентрації елементів у наночастинках твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  в залежності від вмісту S і Se в прекурсорі

Як видно з рисунку 4.5, вміст S і Se у наночастинках  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  змінюється майже лінійно в залежності від концентрації цих елементів у прекурсорі. На графіку горизонтальними лініями також відмічені значення концентрацій міді, олова та цинку у стехіометричному кестеритному матеріалі. Як видно з рисунку, ефективність вбудовування цих елементів у наночастинки залежить від вмісту сірки і селену у прекурсорі. Це потрібно враховувати при подальших синтезах твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ . Однак в цілому нам вдалося отримати наночастинки матеріалу близького за складом до стехіометричного. Особливо важливим є те, що розроблений метод дозволив отримати частинки з високим вмістом цинку. Як відомо з літературних джерел [131] це є проблематичним.

Відомо, що утворення чистої кестеритної фази не може бути належним чином встановлене лише методом XRD, оскільки параметри ґратки сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і деяких можливих домішкових фаз, таких як тетрагональний  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , кубічний  $\text{ZnS}$  і  $\text{Cu}_x\text{S}$  подібні. Тому нами проводилися дослідження зразків з використанням методу Рамана.

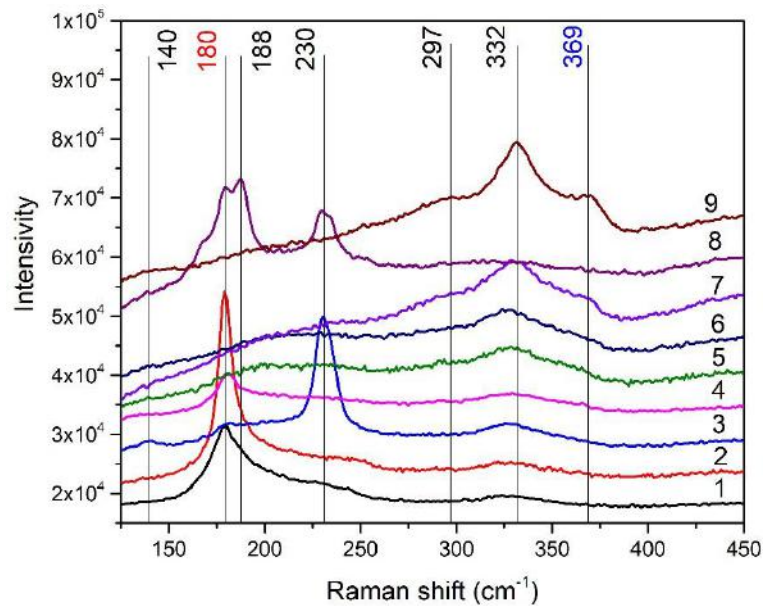


Рисунок 4.6 – Раманівські спектри від наночастинок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  для складів:  $x = 0,10$  (1);  $x = 0,25$  (2);  $x = 0,40$  (3);  $x = 0,50$  (4);  $x = 0,60$  (5);  $x = 0,75$  (6);  $x = 0,90$  (7);  $x = 0$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) (8);  $x = 1$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) (9)

На рис. 4.6 наведені раманівські спектри від наночастинок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ . На спектрах спостерігаються піки на частотах зміщення  $140\text{ cm}^{-1}$ ,  $180\text{ cm}^{-1}$ ,  $188\text{ cm}^{-1}$ ,  $230\text{ cm}^{-1}$ ,  $297\text{ cm}^{-1}$ ,  $332\text{ cm}^{-1}$  та  $369\text{ cm}^{-1}$ . Слід відзначити, що для зразка зі складом  $x = 1$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) (крива 9) одержаний спектр повністю відповідає наведеним в інших роботах. Відомо, що для об'ємної кестеритної сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  на раманівських спектрах в інтервалі частот  $(150-450)\text{ cm}^{-1}$  спостерігається такі три піки: найбільш інтенсивний (основний) за частот зміщення  $338-339\text{ cm}^{-1}$  і два меншої інтенсивності за частот  $(288-289)\text{ cm}^{-1}$  та  $(368-373)\text{ cm}^{-1}$  (таблиця 4.1).

Спектр сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  подібний до сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , він те ж містить три піки, але при інших частотах: найбільш інтенсивний (основний) пік розташований при  $(194-197)\text{ cm}^{-1}$  та два меншої інтенсивності при частотах  $(171-174)\text{ cm}^{-1}$  та  $(233-238)\text{ cm}^{-1}$  [].

Таблиця 4.1 – Експериментально визначені частоти раманівського зміщення для сполук що містять селен та сірку [133]

Сполука	Фаза	Раманівське зміщення, $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	кестерит / станіт	171-174, 194-197 (осн.), 230-233, 390
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	кестерит / станіт	288-289, 338-339 (осн.), 351, 368-373
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	кубічна	180, 200, 236, 251-252
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	кубічна	267, 303, 356
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	тетрагональна	297, 337, 352
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	ортогональна	318
$\text{ZnSe}$	вюрцит	200-206, 250-251
$\text{ZnS}$	сфалерит	352 (осн.), 275
$\text{SnSe}$	орторомбічна	33, 71, 108, 130, 150
$\text{SnS}$	ортогональна/ гексогональна	160, 190 (осн.), 219 (орт) 314 (гекс.)
$\text{SnSe}_2$	гексагональна	119, 185
$\alpha\text{-Se}$	аморфна	255
$\text{MoSe}_2$	гексагональна	168, 240, 258
$\text{MoS}_2$	гексагональна	288, 384, 410 (осн.)
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	кубічна / гексагональна	91, 260-270
$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	кубічна / гексагональна	262-264, 475 (осн.),
$\text{Se}_8$	тригональна	143, 237

Подібні три піки при частотах  $297 \text{ cm}^{-1}$ ,  $332 \text{ cm}^{-1}$  та  $369 \text{ cm}^{-1}$  присутні на спектрі від досліджених наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , що свідчить про однофазність такого матеріалу. Зміщення положення піків у спектрі очевидно пов'язане з нанорозмірною формою сполуки, присутністю мікрореформацій, тощо. Зразок зі складом  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  все ж містить якусь домішкову фазу, що дає пік за частоти  $180 \text{ cm}^{-1}$ . Такий максимум звичайно спостерігається у спектрах від трикомпонентної сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (див. таблицю 4.1) [133]. Але її можна видалити шляхом післяростових відпалів наночастинок та плівок.

Таким чином, запропонований нами метод синтезу наночастинок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , різного хімічного складу дозволяє одержати практично однофазний матеріал з контрольованим вмістом сірки та селену, що дозволяє покращити його оптичні та електрофізичні характеристики. Він дає можливість спростити процес нанесення поглинальних шарів сонячних елементів за рахунок відмови від післяростового відпалу плівок при температурах (500–650) °C в парі сірки або селену чи інших сполук, що містять ці елементи, зменшити собівартість синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні селен і сірку замість високо коштовних органоселенідів та органічних розчинників. Крім цього розроблений метод дозволяє проводити синтез з більш безпечними для здоров'я людини та екології прекурсорами - ТЕГ, селеном та сіркою.

#### **4.2 Структурні характеристики плівок твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$**

Як вже вказувалося збільшення напруги холостого ходу сонячних елементів на основі кестеритних матеріалів можливе шляхом зменшення концентрації власних дефектів у матеріалі. Це роблять шляхом легування сполук рядом домішок. Зважаючи на те, що запропоновані для легування кестеритних сполук елементи у більшості випадків є токсичними або можуть викликати небажані явища магнетизму у фотоелектричних приладах останнім часом особливу увагу до себе привернув Mg. Однак всього в декількох роботах повідомлялося про виготовлення плівок твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ . оскільки сполука  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  вважалася нестабільною. Проте недавні теоретичні та експериментальні роботи [134] показали, що вона може бути термодинамічно стабільним матеріалом придатним для фотоелектричного застосування.

У цьому розділі наведені результати дослідження деяких структурних характеристик та хімічного складу плівок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$

нанесених методом спреї-піролізу з прекурсорів з вмістом магнію 10; 20; 30; 40 ат. %.

Для оцінки кристалічної якості та виявлення наявності домішкових фаз, одержані нами плівки досліджувалися методом рентгеноструктурного аналізу. Дифрактограми від шарів нанесених з прекурсорів з різним вмістом магнію наведені на рис. 4.7. На них в основному спостерігаються інтенсивні відбивання на кутах  $(28,35-28,50)^\circ$ ,  $(47,15-47,50)^\circ$ ,  $(55,95-56,20)^\circ$ , які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (112), (220) (116) кестеритної фази (картка JCPDS № 01-075-4122). Встановлено, що заміна іонами  $Mg^{2+}$  іонів  $Zn^{2+}$  у вузлах кристалічної ґратки твердого розчину приводить до слабкого зміщення дифракційних піків за кутами. Крім дифракційних піків від твердого розчину  $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$ , піків вторинних фаз на рентгенограмах не виявлено, що вказує на те, що легування Mg не впливає суттєво на кристалічну структуру шарів сполуки.

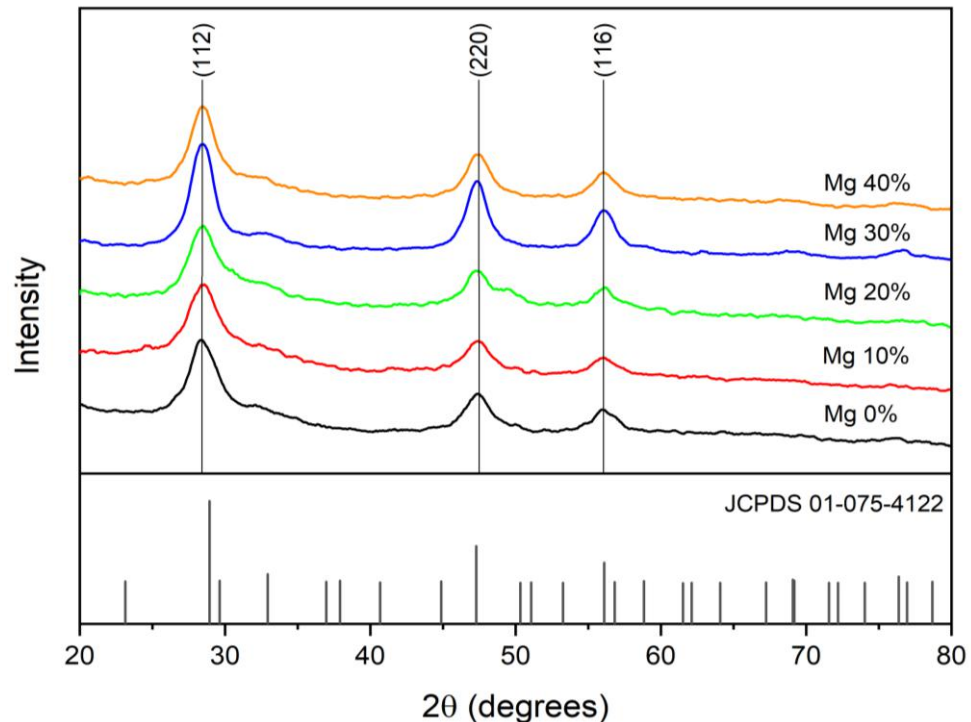


Рисунок 4.7 - Дифрактограми від плівок  $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$  одержаних з прекурсорів з різним вмістом магнію. Вертикальні лінії відповідають довідниковим даним (картка JCPDS № 01-075-4122).

На основі отриманих дифрактограм було розраховано деякі структурні характеристики плівок. Результати розрахунків сталих ґратки матеріалу ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ), об'єму елементарної комірки ( $V_{unit}$ ), розміру області когерентного розсіювання (ОКР) ( $L$ ) та рівня мікродеформацій ( $\varepsilon$ ) наведено в табл. 4.2. Було встановлено, що зі збільшенням вмісту магнію в зразках період ґратки  $a$  зменшується від значення  $a = 0,5453$  нм до значення  $a = 0,5449$  нм, аналогічне зменшення значень спостерігається для сталої  $c$  від  $c = 1,08851$  нм до  $c = 1,08327$  нм.

Таблиця 4.2 – Структурні характеристики плівок  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  з різним вмістом магнію [135]

Конц. Mg, ат. %	$a$ , нм	$c$ , нм	$a/c$	$V_{ком}$ , нм <sup>3</sup>	$\varepsilon_{(112)} \cdot 10^3$	$L_{(112)}$ , нм
0	0,5453	1,0885	0,5010	0,3237	8,3	4,7
10	0,5473	1,0861	0,5039	0,3253	8,5	4,6
20	0,5453	1,0837	0,5032	0,3222	7,9	4,9
30	0,5456	1,0861	0,5023	0,3233	7,7	5,0
40	0,5449	1,0833	0,5031	0,3217	4,6	8,4

Розрахунок значень рівня мікродеформацій та розмірів областей когерентного розсіювання проводився за фізичним уширенням дифракційного піку (112), який мав найбільшу інтенсивність на дифрактограмах для всіх зразків. Результати розрахунків свідчать, що при збільшенні вмісту магнію у зразках відбувається зменшення рівня мікродеформацій від  $\varepsilon = 8,31 \cdot 10^{-3}$  (0 ат. % Mg) до  $4,58 \cdot 10^{-3}$  (40 ат. % Mg). Зворотна тенденція спостерігається для розміру ОКР. При збільшенні вмісту магнію у зразках  $L$  зростає від 4,7 нм до 8,4 нм. Ці результати вказують на покращення структурних характеристик матеріалу при збільшенні рівня магнію в ньому.

Про входження магнію у кристалічну ґратку матеріалу свідчать данні визначення хімічного складу плівок одержані методом EDX. Енергодисперсійні

спектри від шарів твердих розчинів нанесених з розчинів різного хімічного складу (10 %, 20 %, 30%, 40 % Mg у прекурсорі) наведено на рис. 4.8, а результати їх обробки зведено у таблиці 4.3.

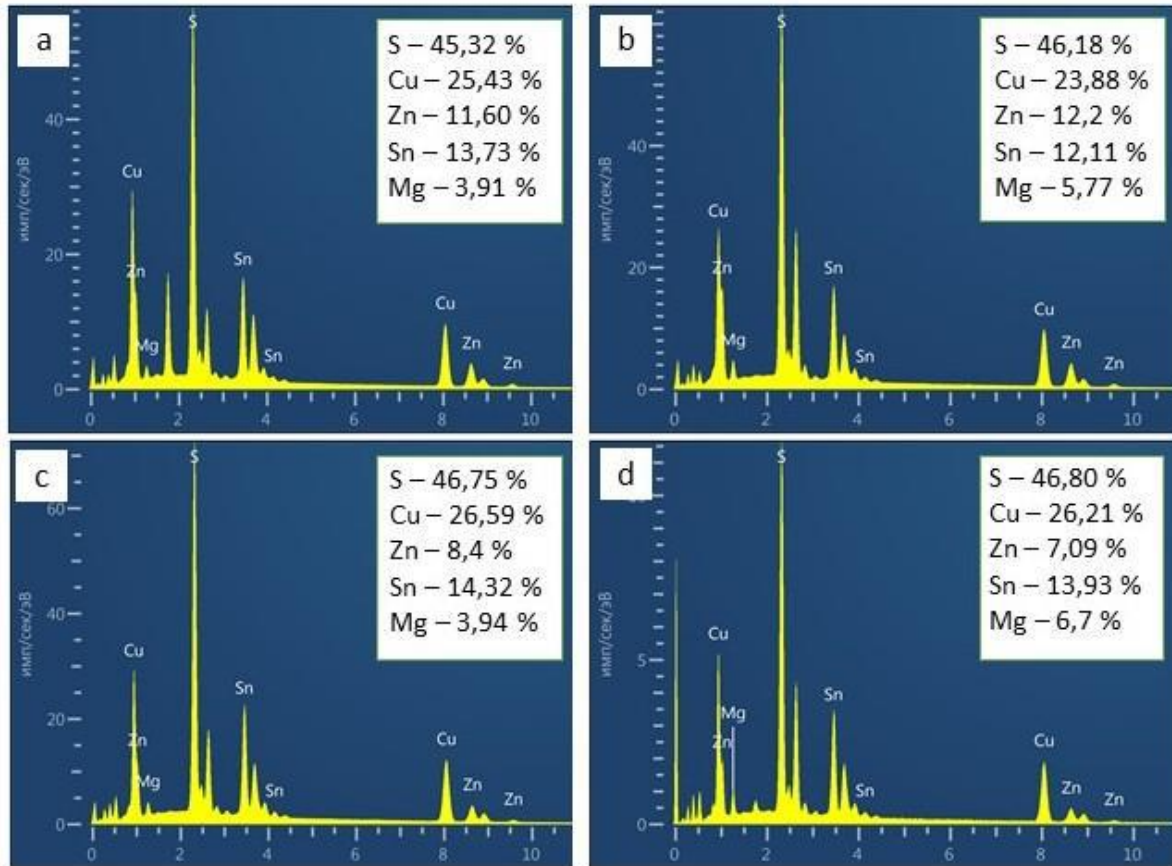


Рисунок 4.8 – Енергодисперсійний спектр від плівок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  одержаних з прекурсорю з 10 (a); 20 (b); 30 (c); 40 (d) ат.%

Таблиця 4.3 – Концентрація елементів у плівках твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$

Конц. ат. %	Mg,	Концентрація, ат. %, EDX				
		$C_{\text{Cu}}$	$C_{\text{Zn}}$	$C_{\text{Sn}}$	$C_{\text{Mg}}$	$C_{\text{S}}$
0		25,15	11,83	13,33	0	49,45
10		25,43	11,60	13,73	3,91	45,32
20		23,88	12,04	12,11	5,77	46,18
30		26,59	8,40	14,32	3,94	46,75
40		23,99	9,45	13,64	7,96	44,96



Як видно з таблиці, вміст магнію у плівках  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  змінюється майже лінійно при збільшенні концентрації цього елемента у прекурсорі. Він досягає значення 7,96 ат.% у шарах одержаних з прекурсору що містив 40% магнію. При цьому концентрація цинку в плівках монотонно зменшується від 11,83 до 9,45 ат.%. Це якраз свідчить про те що атоми магнію заміщують в гратці твердого розчину саме атоми цинку. Ефективність вбудовування таких елементів як Cu, Sn, S у гратку плівок  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  залежить від вмісту магнію та цинку. Для таких елементів як Cu, S вона поступово погіршується при збільшенні вмісту магнію в прекурсорі (див. таблицю). Це ефект буде більш детально розглянутий при подальших дослідженнях плівок  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ . Однак в цілому нам вдалося отримати матеріал близький за складом до стехіометричного. Особливо важливо, що розроблений метод дозволив отримати шари кестеритів з високим вмістом цинку.

Також нами було проведено картування вмісту елементів у плівці одержаної з прекурсору що містив 40% магнію. Знімки отримані в результаті дослідження наведені на рис. 4.9. Карти свідчать про рівномірний розподіл Mg за поверхнею зразків, що свідчить про успішне включення його у гратку кестериту. Інші елементи також за площею поверхні плівки розподілені рівномірно.

Як вже вказувалося, утворення чистої кестеритної фази не може бути належним чином встановлене лише методом XRD, оскільки параметри гратки сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і деяких можливих домішкових фаз подібні [130]. Судячи з усього це ж стосується і твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ . Тому для підтвердження утворення однофазних плівок з кестеритною структурою, зразки вивчали методом раманівської спектроскопії. На рис. 4.10 наведені спектри раманівського розсіювання від плівок нелегованої сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та отриманої з прекурсору що містив 40 ат.% магнію. Для визначення положень і півширини піків проводилося розділення спектру на складові з використанням методу Гауса.

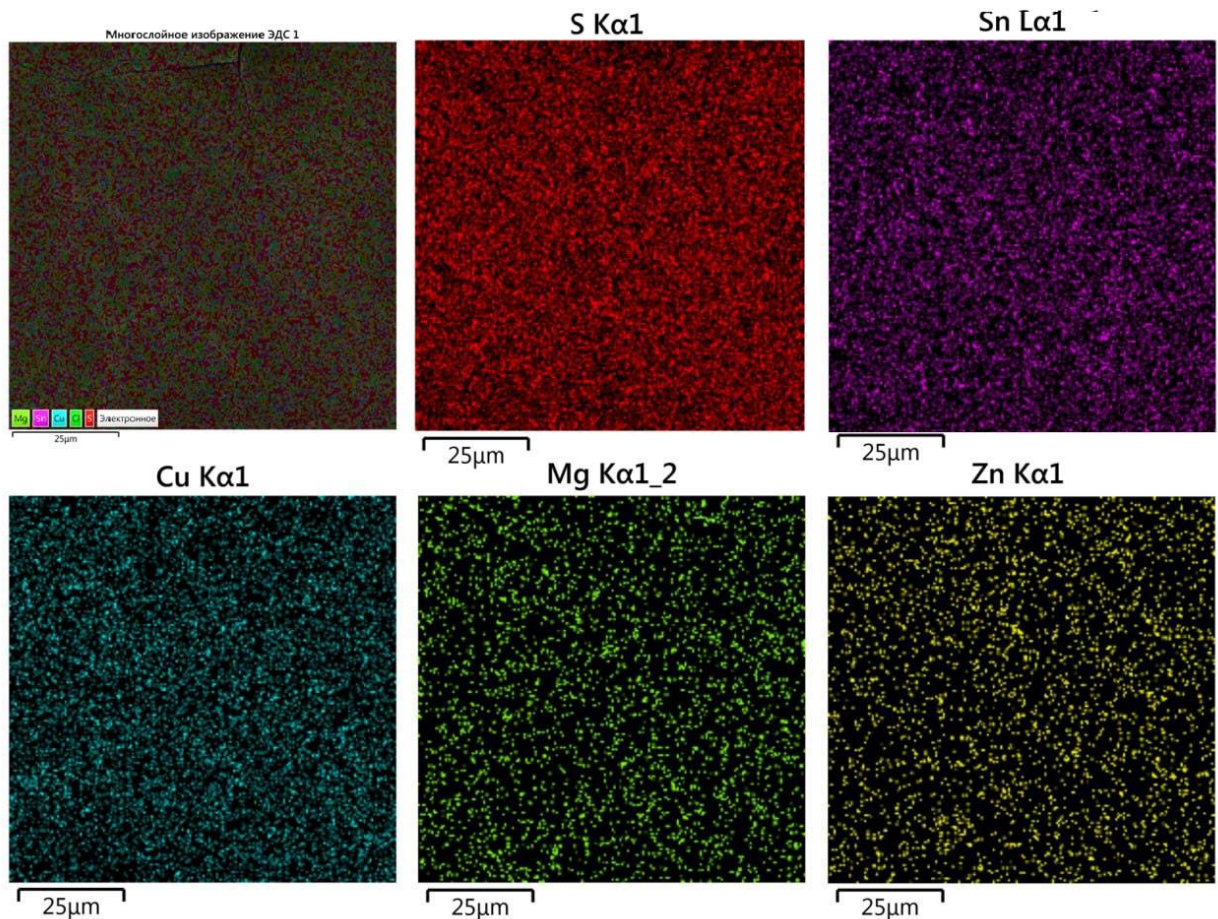


Рисунок 4.9 – Карты розподілу елементів за поверхнею плівки  $\text{Cu}_2\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{SnS}_4$  одержаної з прекурсору з 40 ат% Mg

Як видно з рисунку 4.10 (а), для зразка зі складом  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  форма спектру повністю відповідає довідниковій, однак внаслідок великої півширини ці піки перекриваються. Відомо [136], що для об'ємної сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  на раманівських спектрах в інтервалі частот  $(150 - 450) \text{ cm}^{-1}$  спостерігається три піки: найбільш інтенсивний при частотах зміщення  $338 \text{ cm}^{-1}$  і два менш інтенсивних при частотах  $287 \text{ cm}^{-1}$  та  $368 \text{ cm}^{-1}$ . Подібні за частотою зміщення піки при  $305, 340$  та  $366 \text{ cm}^{-1}$  присутні на спектрі від дослідженого зразка  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Ці раманівські піки звичайно відносять до мод коливань  $A_1, A_2$  і  $E$ , відповідно, атома S в кестеритній сполуці [137]. Пік при частоті  $642 \text{ cm}^{-1}$  обумовлений модою коливань  $2A$ , звичайно у масивних матеріалах вона спостерігається за частоти  $(663-664) \text{ cm}^{-1}$ . Одержані результати добре узгоджуються з тими, про які повідомлялося раніше в роботах [138]. Деяке

зміщення положення піків від тих що є характерними для масивного матеріалу може бути обумовлене плівковим станом зразків та присутністю в них мікродеформацій. Інших піків потрійних чи бінарних фаз ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) у спектрах раманівського розсіювання не спостерігалось.

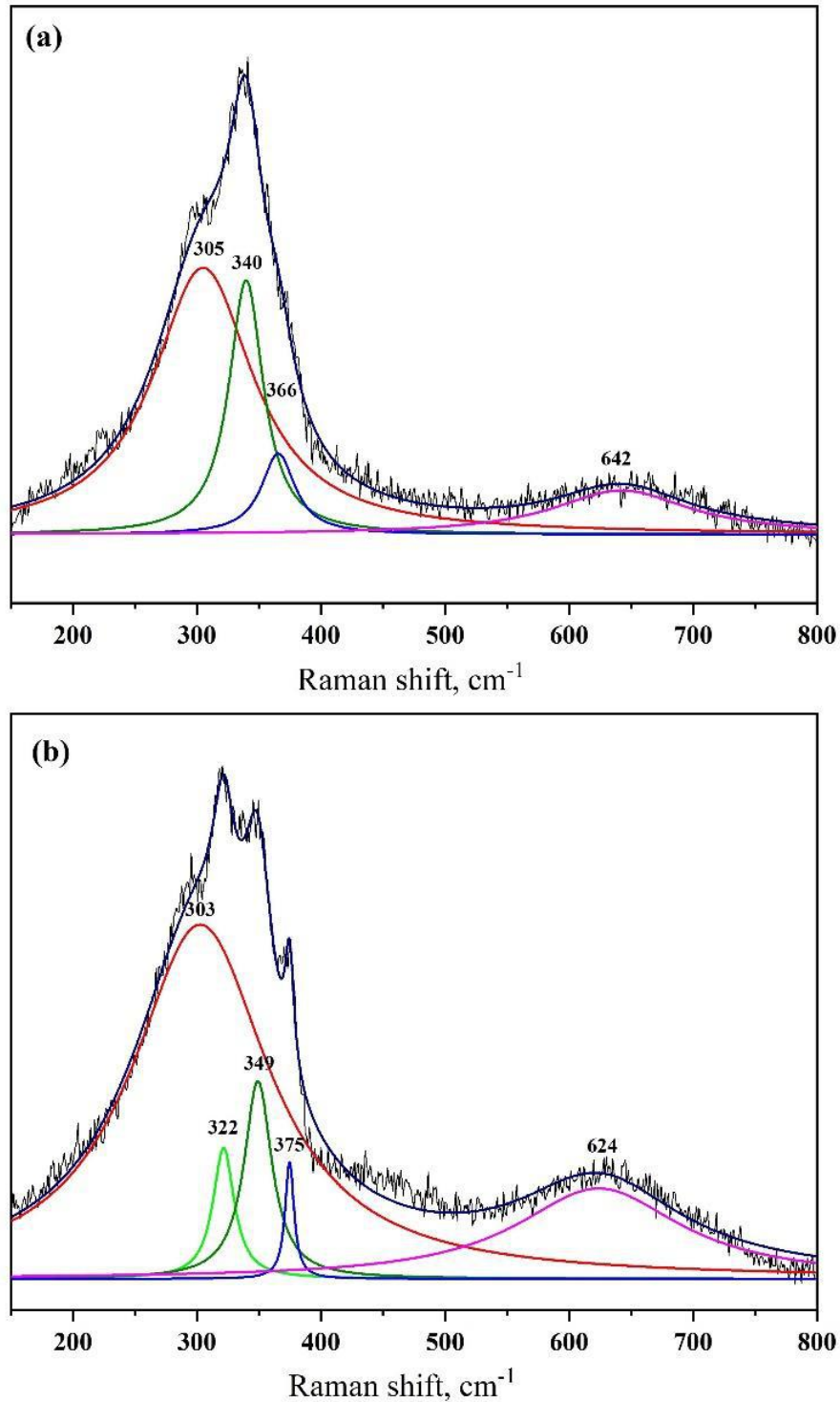


Рисунок 4.10 – Раманівські спектри від плівок твердих розчинів отриманих з прекурсорів з вмістом магнію

Як видно з рис. 4.10 б, зі збільшенням концентрації магнію у прекурсорі піки на спектрах раманівського розсіювання зазнають зміщення. Так пік, що відповідає режиму A1, зміщується від частоти  $340\text{ см}^{-1}$  до  $349\text{ см}^{-1}$ . Пік пов'язаний з фононою модою A2 у свою чергу слабо зміщується зі значень  $305\text{ см}^{-1}$  до  $303\text{ см}^{-1}$ . Одночасно пік що відповідає моді E зміщувався від значень  $366\text{ см}^{-1}$  до значень  $375\text{ см}^{-1}$ . У поєднанні з результатами рентгенографічних досліджень зміну положення піків можна пояснити перебудовою ґратки матеріалу через заміщення іонів  $\text{Zn}^{2+}$  іонами  $\text{Mg}^{2+}$  в твердому розчині  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ . Червоне зміщення в коливаннях ґратки звичайно пояснюють нижчою силою зв'язків Mg–S, ніж у Zn–S, внаслідок більшого ковалентного радіусу Mg ніж у Zn. Про подібний зсув раманівського піку, викликаного заміною іонів, повідомлялося раніше у дослідженні [139]. Природа піку на частоті  $322\text{ см}^{-1}$  залишилася невідомою.

Таким чином, нам вдалося отримати однофазні плівки твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  у широкому інтервалі зміни складу.

## 5 ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОТОТИПІВ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ОПТИМІЗАЦІЯ

### 5.1 Розрахунок оптичних втрат в сонячних елементах з конструкцією скло/ $n\text{-ZnO:Al}/n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{Mo}$ [4\*, 12\*]

Згідно з аналізом Шоклі-Квайссера, максимальна теоретична ефективність плівкових сонячних елементів з поглинаючим шаром твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  наближається до (30,4–33,8)% [115]. Однак підтверджена експериментальна ефективність таких приладів виміряна в умовах освітлення AM1,5 ( $1000 \text{ Вт/м}^2$ ) при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (IEC 60904-3: 2008 або ASTM G-173-03 global) становить лише 11,3% [140,141]. Різниця між теоретичними та експериментальними значеннями ефективності обумовлена оптичними, електричними та рекомбінаційними втратами, які мають місце в процесі перетворення сонячної енергії в електричну. Основні втрати енергії у сонячних елементах звичайно пов'язані з відбиттям світла від меж розділу шарів, що входять до складу приладів та його поверхні, проходженням частини випромінювання через перетворювач без поглинання, розсіюванням енергії фотонів, рекомбінацією згенерованих носіїв заряду тощо [142]. Для мінімізації цих втрат нами проведено моделювання процесів відбивання та поглинання світла в сонячних елементах на основі твердих розчинів кестеритів різного складу. При цьому визначалася товщина допоміжних шарів приладу, яка є оптимальною для перетворення сонячної енергії в електричну.

Типовий сонячний елемент на основі поглинаючого шару кестериту  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  є складною багатошаровою конструкцією (див. рис. 5.1). Як видно з рисунку, він складається з підкладки (скло або гнучка полімерна основа), тильного електрода (звичайно Mo), безпосереднього самого поглинаючого шару (плівки кестериту), буферного шару (тонкий шар CdS, ZnS, ZnSe або  $\text{In}_x\text{S}_y$ ), що створює гетероперехід з активним кестеритним шаром на межі  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS}$ , шар оптичного вікна ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ) та

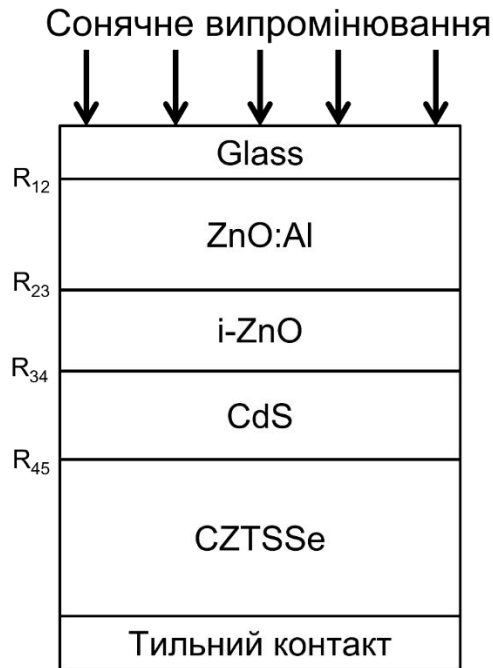


Рисунок 5.1 - Схематичне зображення сонячного елемента з конструкцією скло/ $n$ -ZnO/ $n$ -CdS/ $p$ -Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>*x*</sub>Se<sub>1-*x*</sub>)<sub>4</sub>/Mo

верхнього контакту з ZnO легованого алюмінієм (ZnO:Al). Кожен шар повинен мати певний набір властивостей, щоб забезпечувати нормальну роботу сонячного елемента. Оскільки оптичні властивості легованого (ZnO:Al) та нелегованого (i-ZnO) оксиду цинку практично не відрізняються, ці два шари при моделюванні розглядалися як один.

Склад поглинаючого шару Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>*x*</sub>Se<sub>1-*x*</sub>)<sub>4</sub> вибирався нами з наступних міркувань. Згідно з теоретичними розрахунками проведеними в [143] визначено максимальний ККД сонячних елементів в умовах освітлення AM1,5G та AM1,5D, AM0, тощо (рис. 5.2, таблиця 5.1).

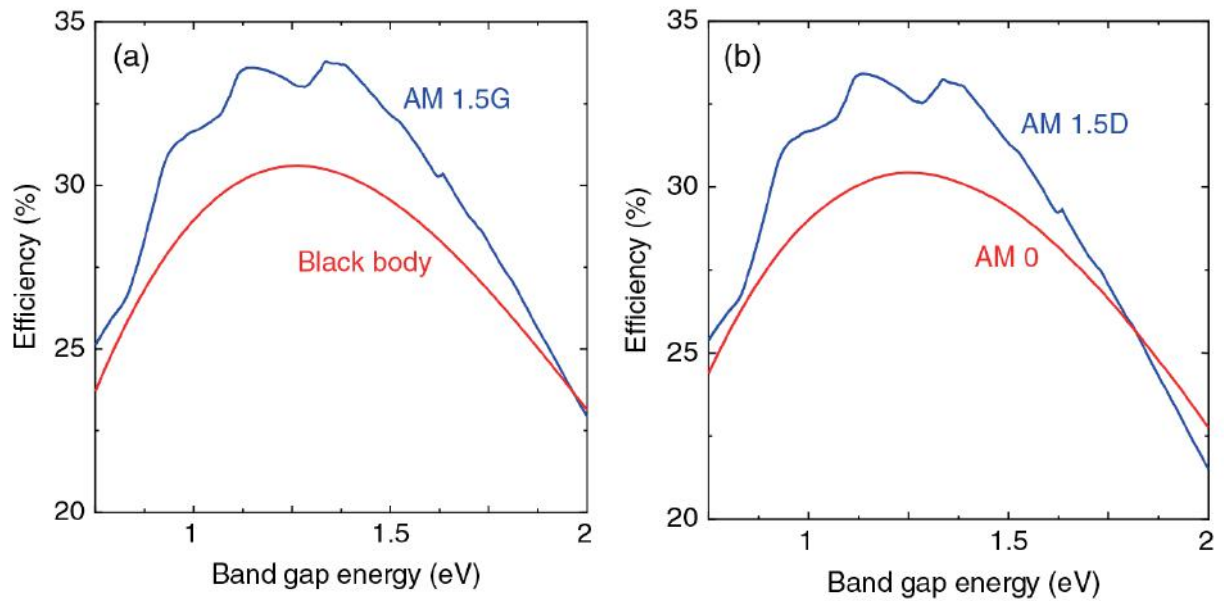


Рисунок 5.2 – Залежність теоретичного ККД сонячних елементів від ширини забороненої поглинального поглинального матеріалу для різних умов освітлення [144]

Таблиця 5.1 – Вплив умов освітлення на основні характеристики ідеального сонячного елемента за температури 300 К []

Умови освітлення	$J_{sc}$ , A / м <sup>2</sup>	$U_{oc}$ , В	$FF$ , %	$\eta$ , %	$E_{gmax}$ , еВ	$P$ , кВт/м <sup>2</sup>
AM1,5G	351	1,08	89,0	33,8	1,34	1.00
AM1,5D	387	0,89	87,2	33,4	1,14	0.90
AM0	469	0,99	88,2	30,4	1,24	1.35
Абсолютно чорне тіло	462	1,02	88,4	30,6	1,26	1.36

Відомо, що ширину забороненої зони ( $E_g$ ) твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  можна регулювати змінюючи в матеріалі вміст сірки та селену. Залежність  $E_g$  сполуки від її складу  $x$  була визначена авторами ряду робіт [143]. Її традиційно подають у вигляді:

$$E_g(x) = xE_g^{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} + (1-x)E_g^{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} + cx \cdot (1-x), \quad (5.1)$$

де  $c$  – параметр вигину прямої у законі Вегарда.



Параметри рівняння (5.1), були визначені у [142] експериментально для полікристалічних зразків, отриманих шляхом спікання порошків з різним складом. Ширина забороненої зони матеріалів визначена екстраполяцією лінійної ділянки залежностей  $ah\nu^2 - h\nu$  на горизонтальну вісь складала  $E_g = 1,50$  еВ (для сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $x = 1$ ),  $E_g = 0,96$  еВ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $x = 0$ ), при цьому параметр  $c$  дорівнював  $0,08$  еВ (вигин прямої Вегарда вгору). Експериментальні дані, одержані Levensco et al. при вивченні монокристалічних зразків твердих розчинів, які були вирошені методом хімічного перенесення пари з використанням хлориду йоду як транспортного агенту, також показали квадратичну залежність  $E_g$  від  $x$  []. При цьому параметри рівняння, що описують залежність  $E_g - x$  визначені методом EER виявилися такими, що дорівнюють:  $E_g = 1,46$  еВ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ),  $E_g = 0,94$  еВ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ),  $c = -0,19$  еВ (вигин прямої Вегарда вниз). Подібні результати отримані також у [146], де ширина забороненої зони сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  виявилася рівною  $E_g = 1,48$  еВ, а  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  -  $E_g = 1,09$  еВ. При цьому з'ясувалося, що залежність  $E_g - x$  при температурі  $300$  К описується наступним співвідношенням  $E_g = 1,48 - 0,61x + 0,22x^2$  (автори вважали, що склад розчину з  $x = 1$  відповідає сполуці  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ). Оскільки результати останньої роботи досить суттєво відрізняються від результатів попередніх робіт, в подальшому вони нами не використовувалися. Відповідні залежності одержані авторами [142,145,146] наведені на рис.5.3.



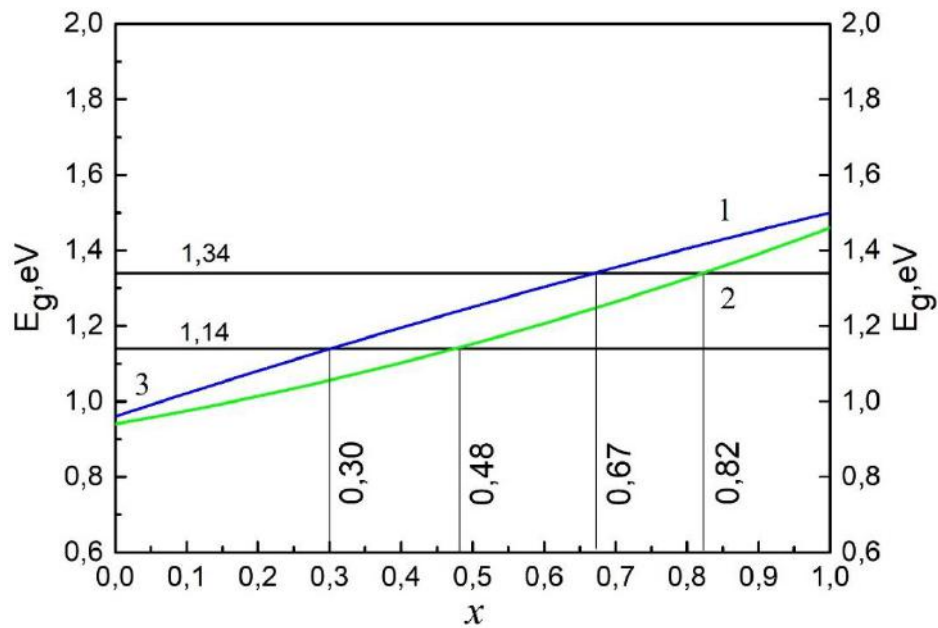


Рисунок 5.3. - Залежність ширини забороненої зони  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  від складу за даними літературних джерел [145] – 1, [146] – 2.

Наведені на рис.5.3 залежності були використані нами для визначення складу твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , що забезпечують максимальний ККД перетворення сонячної енергії в електричну за умов освітлення сонячних елементів на їх основі в умовах AM1,5D, AM1,5G, AM0. З використанням залежності наведеної у [142] ці значення виявилися таким, що дорівнюють:  $x = 0,302$  (AM1,5D,  $E_g = 1,14$  eV);  $x = 0,671$  (AM1,5G,  $E_g = 1,34$  eV);  $x = 0,482$  (AM0,  $E_g = 1,24$  eV). У випадку використання даних роботи [145] ( $E_g = 1,46$  eV,  $E_g = 0,94$  eV,  $c = -0,19$  eV) нами були одержані такі склади твердих розчинів:  $x = 0,476$  (AM1,5D,  $E_g = 1,14$  eV);  $x = 0,822$  (AM1,5G,  $E_g = 1,34$  eV);  $x = 0,659$  (AM0,  $E_g = 1,24$  eV). Оскільки склади твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , одержані з використанням різних даних, відрізнялися один від одного, але у деяких випадках і перекривалися, для подальшого моделювання нами вибрані такі склади:  $x = 0; 0,30; 0,48; 0,67; 0,82; 1$ .

Моделювання процесів втрати енергії світла у допоміжних шарах сонячних елементів було проведено при товщині шару CdS -  $d_{\text{CdS}}$ , що дорівнювала 25 нм, 50 нм, 75 нм та 100 нм, і товщині фронтального прозорого контакту та вікна  $d_{\text{ZnO}} = 100, 200$  нм. В якості матеріалу цього шару було вибрано ZnO [147]. Ці

значення товщини плівок відповідають значенням реально працюючих приладів [144]. Методика визначення оптичних втрат у сонячних елементах докладно викладена у наших роботах [148-150].

На шляху до поглинаючого шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , де пари електрон-дірка утворюються під дією світла, потік сонячної радіації проходить через допоміжні шари: скла, ZnO та CdS. У той же час на межах повітря/скло, скло/ZnO, ZnO/CdS, CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , завдяки відбиванню світла, виникають оптичні втрати сонячної енергії. Також в загальному випадку необхідно враховувати поглинання сонячного світла у допоміжних шарах сонячних елементів: склі, ZnO та CdS.

Спектральні залежності показника заломлення та ослаблення скла, шару ZnO та CdS, які використовувались під час моделювання наведені на рис. 5.4.

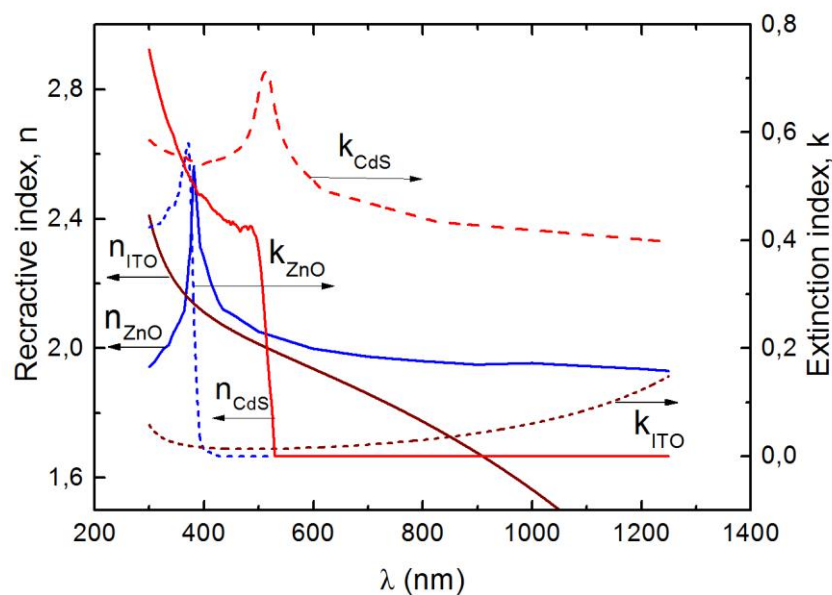


Рисунок 5.4. - Спектральні залежності коефіцієнтів заломлення ( $n$ ) і ослаблення ( $k$ ) плівок ZnO, CdS

Для повітря значення відповідних коефіцієнтів прийняті  $n = 1$ ,  $k = 0$ . Значення коефіцієнту ослаблення скла було взято рівним нулю ( $k = 0$ ), у зв'язку з тим, що у сонячному елементі, зазвичай, використовується спеціальне скло, яке має дуже малий коефіцієнт поглинання світла.

Для поглинаючого шару твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення були розраховані за відомими значеннями  $n$  і  $k$  сполук  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  [116] з використанням закону Веґарда. Отримані значення цих коефіцієнтів для  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  в залежності від  $x$  матеріалу наведені на рис 5.5.

Спектральні залежності коефіцієнта відбиття від поглинаючого шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  при його безпосередньому контакті з повітрям представлені на рис. 5.6. Як видно з рисунка, найменший коефіцієнт  $R$  спостерігався при складі поглинального матеріалу  $x = 0$ , тобто для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (крива 1), а найбільший при  $x = 1$  - для сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (крива 6).

Для точного аналізу оптичних втрат, необхідно враховувати як втрати на відбивання так і поглинання світла в допоміжних шарах сонячних елементів. Коефіцієнт пропускання багат шарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання можна розрахувати, використовуючи наступний вираз:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12}) \cdot (1 - R_{23}) \cdot (1 - R_{34}) \cdot (1 - R_{45}) \cdot (e^{-\alpha_1 d_1}) \cdot (e^{-\alpha_2 d_2}), \quad (5.2)$$

де  $\alpha_1, \alpha_2$  - коефіцієнти поглинання матеріалів провідного (ITO (ZnO)) і віконного (CdS) шарів;

$$d_1, d_2 - \text{їх товщини}; \alpha(\lambda) = 4\pi k / \lambda .$$

Для визначення оптимальної складу поглинаючого шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  для різних конструкцій сонячних елементів був розрахований так званий коефіцієнт втрат оптичної енергії [148].

$$\Delta = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda). \quad (5.3)$$

Отримані значення цього коефіцієнта з врахуванням поглинання світла у допоміжних шарах пристрою для кожної з конструкцій сонячних елементів представлені в таблиці 5.2.

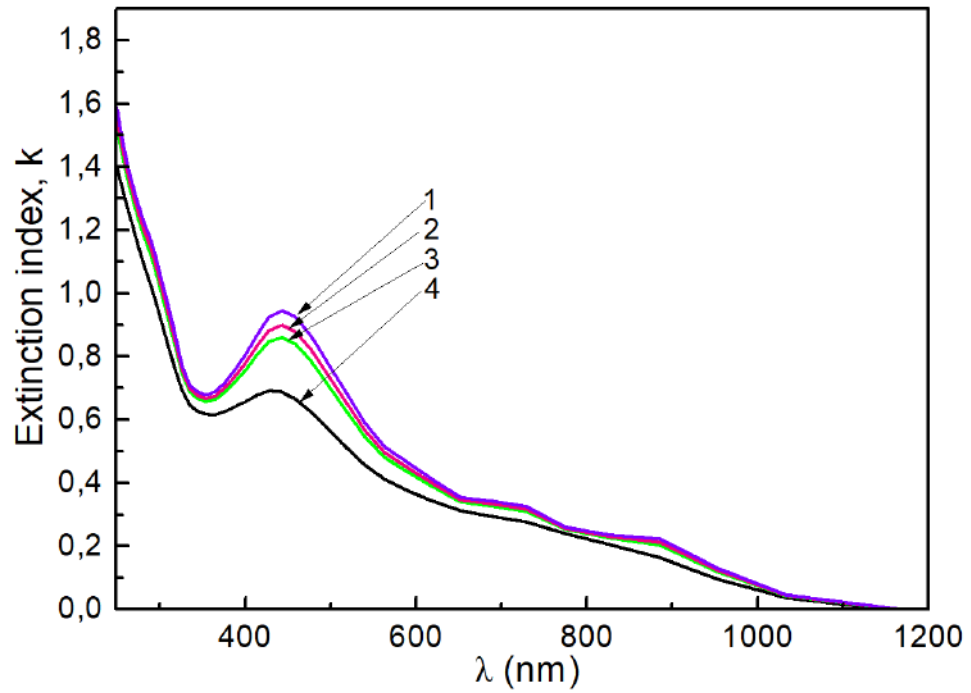
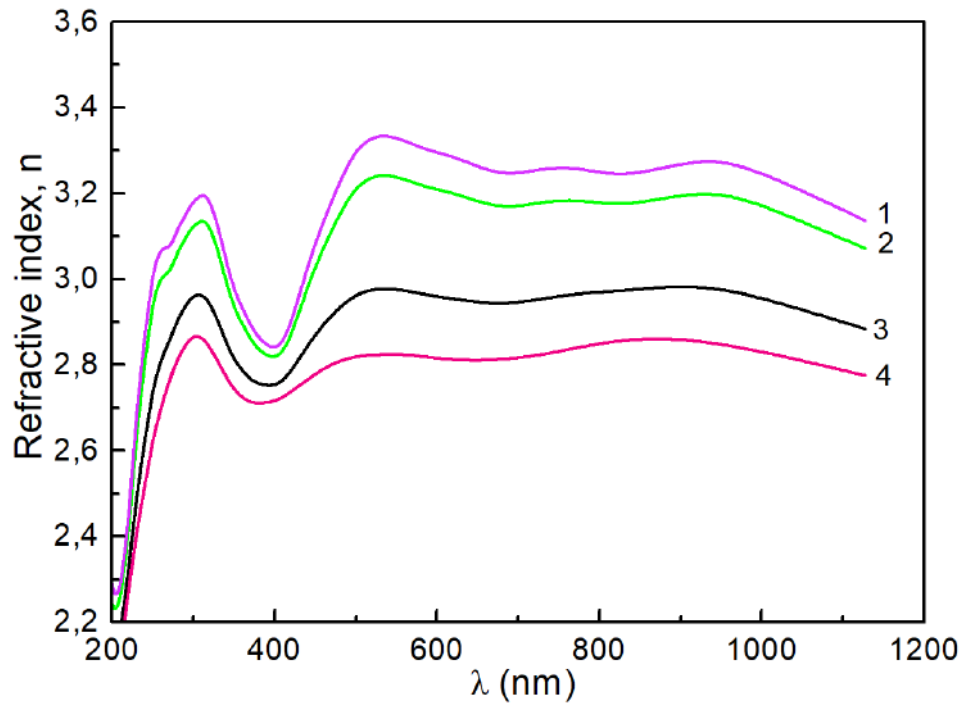


Рисунок 5.5 - Спектральні залежності коефіцієнтів заломлення ( $n$ ) (а) та ослаблення (екстинції) ( $k$ ) для шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ :  $x = 0$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) -

1;  $x = 0.48$  - 2;  $x = 0.67$  - 3;  $x = 1$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) - 4

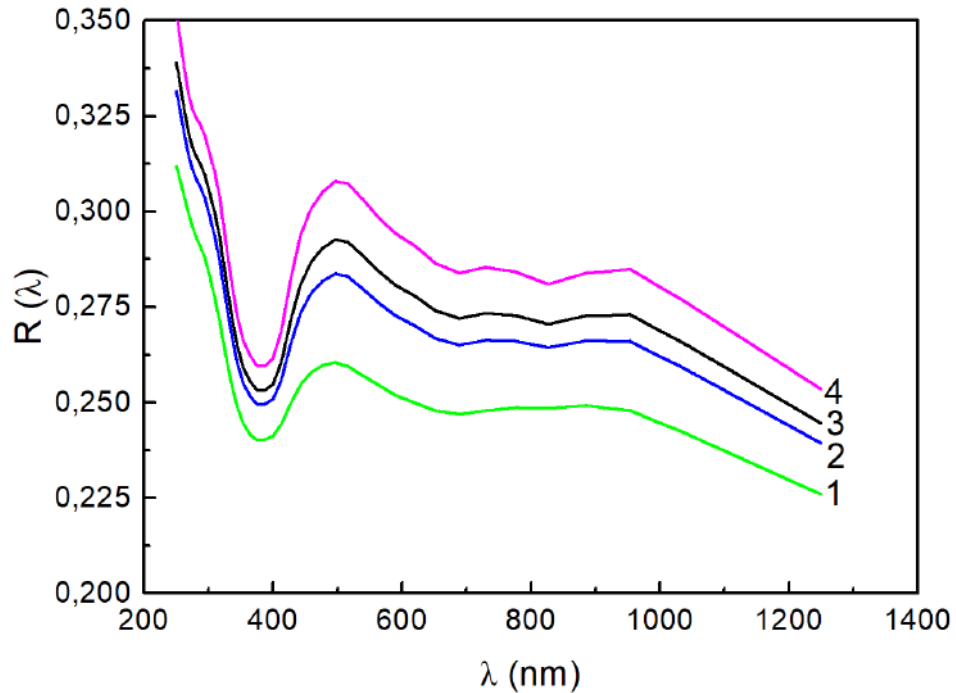


Рисунок 5.6 - Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання ( $R$ ) для меж повітря/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ :  $x = 0$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) - 1;  $x = 0.48$  - 2;  $x = 0.67$  - 3;  $x = 1$  ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) - 4

Таблиця 5.2 – Значення коефіцієнта втрат і поглинання світла для сонячних елементів різної конструкції

№	Конструкція сонячного елемента	Коефіцієнт втрат та пропускання світла							
		Коефіцієнт втрат ( $\Delta$ ), %				Коефіцієнт пропускання світла ( $T$ ), %			
		$d_{\text{ZnO}}/d_{\text{CdS}}$ , нм				$d_{\text{ZnO}}/d_{\text{CdS}}$ , нм			
		100/25	200/25	100/100	200/100	100/25	200/25	100/100	200/100
1	Скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ( $x = 0$ )	<b>12.29</b>	<b>12.41</b>	<b>12.67</b>	<b>12.79</b>	<b>87.71</b>	<b>87.58</b>	<b>87.33</b>	<b>87.21</b>
2	Скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ( $x = 0.30$ )	13.33	13.46	13.71	13.84	86.67	86.54	86.29	86.16
3	Скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ( $x = 0.48$ )	13.49	13.61	13.87	13.99	86.51	86.39	86.13	86.01
4	Скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ( $x = 0.67$ )	13.67	13.79	14.05	14.17	86.33	86.21	85.95	85.83
5	Скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ( $x = 0.82$ )	13.81	13.94	14.19	14.31	86.19	86.06	85.81	85.69
6	Скло/ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ( $x = 1$ )	<b>13.99</b>	<b>14.12</b>	<b>14.37</b>	<b>14.49</b>	<b>86.01</b>	<b>85.88</b>	<b>85.63</b>	<b>85.51</b>

Як видно з таблиці, коефіцієнт втрат світла для приладів з різною конструкцією змінюється в межах (12,29–14,49)%. Найменші втрати отримані для сонячних елементів скло/ZnO/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> зі складом  $x = 0$  (Cu<sub>2</sub>ZnSnSe), а найбільші для  $x = 1$  (Cu<sub>2</sub>ZnSnS).

Встановлено, що врахування втрат світла на поглинання в цих шарах навіть при їх найменшій товщині, що можна реалізувати технологічно ( $d_{\text{CdS}} = 25$  нм,  $d_{\text{ZnO}} = 100$  нм), зменшує коефіцієнт проходження світла до шару Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> на 12,29%, а до шару Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> на 13,99 %. Зі збільшенням товщини фронтального контакту коефіцієнт пропускання допоміжних шарів сонячних елементів погіршується, що є очевидним результатом. Той самий ефект викликає збільшення товщини віконного шару приладу. Аналіз отриманих результатів показує, що зі збільшенням товщини віконного шару CdS від  $d = 25$  нм до  $d = 100$  нм оптичні втрати в приладі зростають в середньому на (0.36-0.38)%. Тому, для збільшення ККД сонячних елементів, допоміжні шари приладу повинні мати мінімальну технологічно досяжну товщину.

Встановлено, що з врахуванням оптичних втрат енергії найоптимальнішу конструкцією з розглянутих має сонячний елемент скло/ZnO/CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> при товщині струмознімального та віконного шарів  $d_{\text{ZnO}} = 100$  нм;  $d_{\text{CdS}} = 25$  нм.

В подальшому нами розглянуто вплив оптичних втрат на максимально досяжний теоретичний ККД в умовах освітлення AM1,5G приладів різної конструкції. Для визначення ширини забороненої зони твердих розчинів Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> з різним складом нами, як вже вказувалося, використані данні робіт [1]. Для цих значень складів розраховані максимально можливі ККД сонячних елементів без врахування оптичних втрат (таблиця 5.3,  $\eta$ ) та з їх врахуванням (таблиця 5.3,  $\eta_{np}$ ). Розрахунки проведені для приладів з найкращими оптичними характеристиками ( $d_{\text{ZnO}} = 100$  нм;  $d_{\text{CdS}} = 25$  нм).

Таблиця 5.3 – Максимально можливий ККД сонячних елементів без врахування та з врахуванням оптичних втрат енергії

$x$	Сполука	$E_g$ , eV	$\eta$ , %	$T$ , ZnO	$\eta_{пр}$ , %
Умова освітлення AM1,5G					
Склад твердого розчину визначено за даними роботи [ ]					
0	$Cu_2ZnSnSe_4$	0,96	31,29	87,71	27,44
0,30	$Cu_2ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})_4$	1,14	33,57	86,67	29,09
0,48	$Cu_2ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})_4$	1,24	33,18	86,51	28,70
<b>0,67</b>	<b><math>Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4</math></b>	<b>1,34</b>	<b>33,76</b>	<b>86,33</b>	<b>29,14</b>
0,82	$Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4$	1,42	33,17	86,19	28,59
1	$Cu_2ZnSnS_4$	1,50	32,13	86,01	27,64
Склад твердого розчину визначено за даними роботи [ ]					
0	$Cu_2ZnSnSe_4$	0,94	31,05	87,71	27,23
0,30	$Cu_2ZnSn(S_{0,30}Se_{0,70})_4$	1,06	32,09	86,67	27,82
0,48	$Cu_2ZnSn(S_{0,48}Se_{0,52})_4$	1,14	33,60	86,51	29,07
0,67	$Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4$	1,25	33,12	86,33	28,59
<b>0,82</b>	<b><math>Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4</math></b>	<b>1,34</b>	<b>33,80</b>	<b>86,19</b>	<b>29,13</b>
1	$Cu_2ZnSnS_4$	1,46	32,67	86,01	28,10

Як свідчить аналіз отриманих результатів, якщо використані данні роботи [145] про залежність  $E_g$  -  $x$ , максимальний ККД в умовах освітлення AM1,5G мають сонячні елементи на основі твердого розчину складу  $Cu_2ZnSn(S_{0,67}Se_{0,33})_4$ , як без врахування оптичних втрат ( $\eta = 33,76\%$ ) так і з їх врахуванням ( $\eta_{пр} = 29,14\%$ ).

У випадку використання даних роботи [146] максимальний ККД 33,80% мають сонячні елементи з поглинальним шаром  $Cu_2ZnSn(S_{0,82}Se_{0,18})_4$ . Врахування оптичних втрат приводить до зниження цього коефіцієнту до 29,13%.

## 5.2. Основні робочі характеристики модельних зразків сонячних елементів на основі плівок $Cu_2ZnSnS_4$ [1\*, 3\*, 20\*]

На основі плівок  $Cu_2ZnSnS_4$ , одержаних з прекурсорів з різною концентрацією сірки в складі матеріалу, були створені модельні зразки сонячних елементів (S50, S65, S80) та зняті їх вольт-амперні характеристики

(ВАХ). На рис. 5.7 наведено темнові та світлові ВАХ приладів з конструкцією ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Ge/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. Як видно з рисунку, для усіх виготовлених зразків темнові ВАХ мають типовий діодний вигляд. Зі світлових ВАХ (рис. 5.7 (б)) нами були визначені основні робочі характеристики сонячних елементів. Відповідні результати вимірювання напруги холостого ходу ( $V_{oc}$ ), густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ), коефіцієнту заповнення ВАХ ( $FF$ ) (а) та ККД ФЕП ( $\eta$ ) представлені на рис. 5.8 у вигляді «Box Plot» діаграми. Тут кожна з точок, яка зображена на діаграмі, відповідає окремому приладу з ефективною площею 0,09 см<sup>2</sup>, а значення відповідних характеристик розраховані з їх світлових ВАХ. Нажаль, в умовах освітлення AM1,5G, створені прилади демонструють невеликий фото відгук.

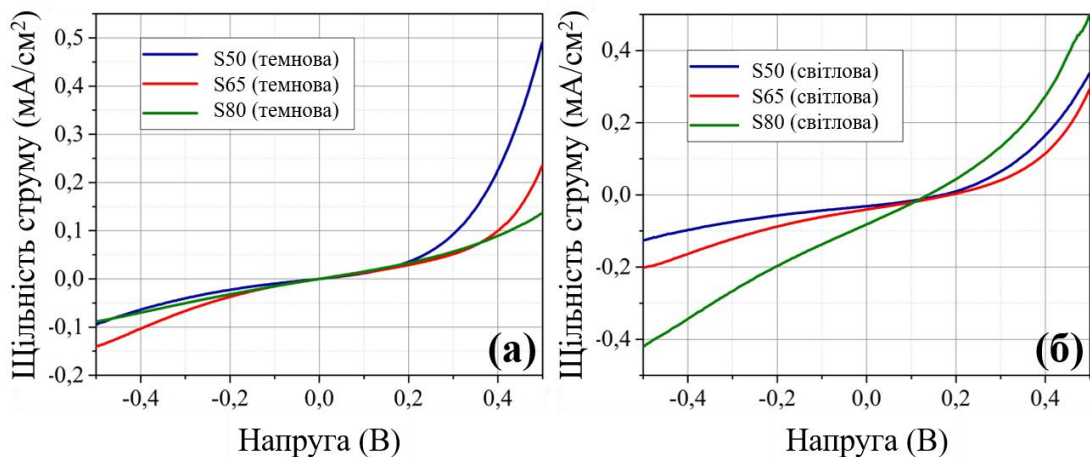


Рисунок 5.7. - Темнові (а) та світлові (б) ВАХ сонячних елементів на основі поглинальних шарів Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> з різною концентрацією сірки

Сонячні елементи на основі шарів Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> S50 та S65 показали ефективність фотоперетворення, яка не перевищувала  $\eta = 0,02\%$ , при цьому значення напруги холостого ходу ( $V_{oc}$ ), густини струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) і коефіцієнт заповнення ( $FF$ ), склали 0,169 мВ, 0,35 мА/см<sup>2</sup>, 31,17, та 0,186 мВ, 0,45 мА/см<sup>2</sup> та 27,51, відповідно. Коли концентрація сірки у шарах Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> зростала (зразок S80), параметри сонячного елементу значно покращувалися. Відповідний прилад показав ефективність перетворення сонячної енергії 0,11 %



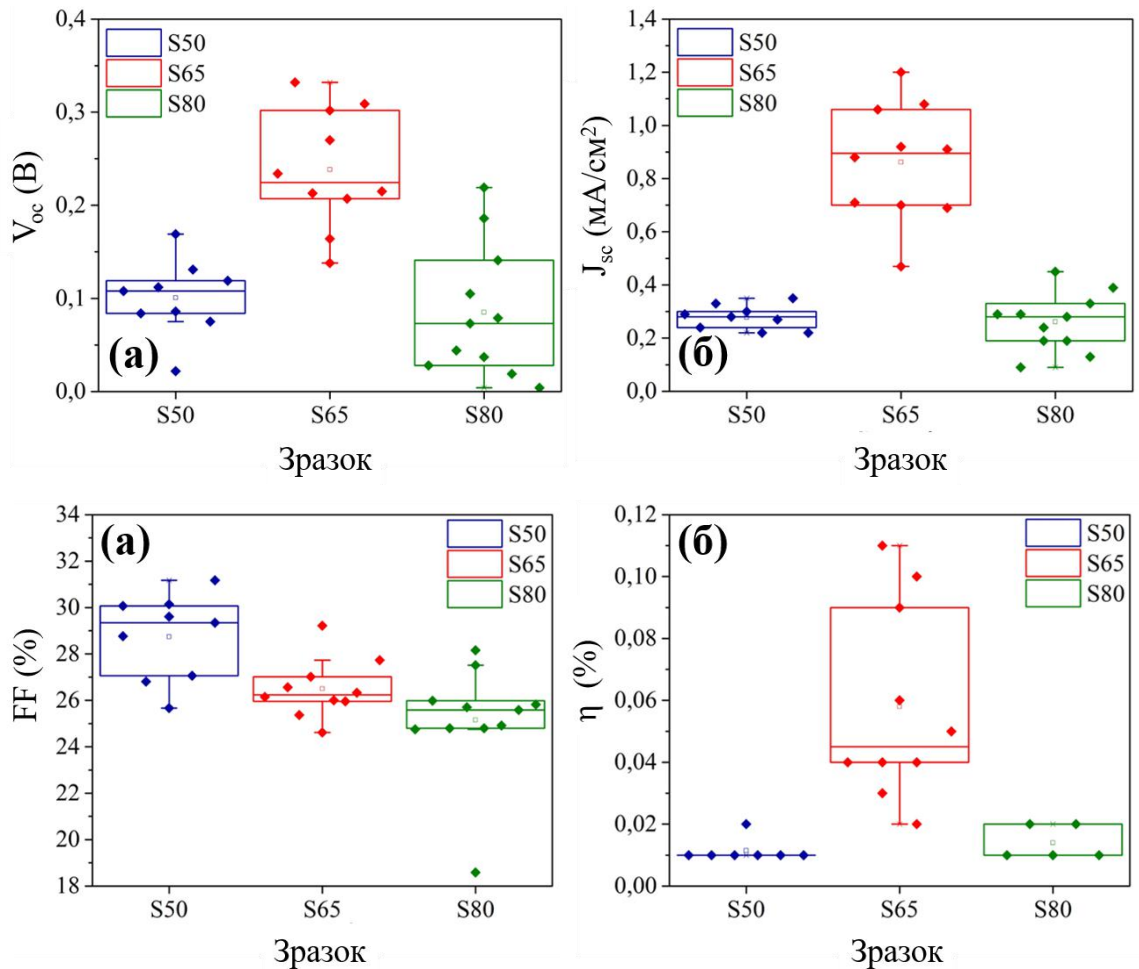


Рисунок 5.8. - Значення  $V_{oc}$  (а),  $J_{sc}$  (б),  $FF$  (в) та ККД ( $\eta$ ) (б) сонячних елементів на основі шарів  $Cu_2ZnSnS_4$

при густині струму короткого замикання  $1,08 \text{ mA/cm}^2$ , напрузі холостого ходу -  $308 \text{ мВ}$  і коефіцієнті заповнення ВАХ -  $29,14$ . Розрахунок ККД ФЕП показав що він збільшився приблизно в 5 разів.

Аналіз літературних джерел присвячених створенню сонячних елементів на основі плівок  $Cu_2ZnSnS_4$  свідчить, що параметрами приладів можна ефективно керувати шляхом зміни властивостей матеріалу поглинального шару, таких як ансамбль власних дефектів, молярне відношення вмісту складових елементів, товщина шару абсорбера тощо. Наприклад, у дослідженому Manthiram та ін. [151] сонячному елементі з конструкцією «superstrate»  $CdS/TiO_2/ITO/скло$  та поглинальним шаром  $Cu_2ZnSn(S_{1-x}S_x)_4$ , ефективність приладу виявилася рівною  $0,65\%$  при  $J_{sc} = 4,18 \text{ mA/cm}^2$ . Згідно з цим дослідженням, обмеження ефективності приладу пов'язано з присутністю

дефектних центрів і рекомбінацією носіїв на них. Щоб краще зрозуміти природу цих дефектів, Xiao та ін. [152] провели вивчення спектрів фотолюмінесценції шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Згідно з аналізом результатів, глибокі дефектні рівні акцепторного  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  і донорного  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  типів, що виникають внаслідок розупорядкування кристалічної ґратки, викликають великі флуктуації потенціалу в зонній структурі матеріалу поглинача. Отже, низька ефективність сонячних елементів на основі сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в першу чергу обумовлена великими втратами  $V_{oc}$ , що залежать від цих потенційних флуктуацій. З іншого боку, низька ефективність приладів обумовлена не тільки втратою напруги холостого ходу, але і низькими значеннями струму короткого замикання  $J_{sc}$  у сонячних елементах. Так, у роботі [153] були отримані ФЕП на основі поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , з молярним відношенням  $C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn} + \text{Sn})} = 0,80$ . Вони мали ефективність  $\eta = 2,03\%$  та високе значення  $J_{sc}$  через відносно великі розміри зерен в плівках. Згідно з цим дослідженням, при збільшенні цих розмірів, роль меж зерен зменшується, одночасно зменшується концентрація рекомбінаційних центрів та збільшується довжина вільного пробігу носіїв. У нашому дослідженні ефективність ККД сонячних елементів збільшилася з 0,02% до 0,11% при збільшенні концентрація сірки. Можна зробити висновок, що перенасичення вихідного прекурсору сіркою позитивно впливає на значення струму короткого замикання приладу.

## ВИСНОВКИ

1. Вдосконалено експериментальну установку та створено методики синтезу наночастинок. Поліольно-колоїдним методом при різному часі витримки, температурі та складі прекурсорів синтезовані наночастинок сполук ZnO та  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Методами сканувальної, просвічувальної електронної та атомно-силової мікроскопії, дифрактометрії, раманівською і ІЧ Фур'є спектроскопії вивчена залежність фазового і хімічного складу, розмірів областей когерентного розсіювання, рівня мікрореформацій, густини дислокацій, сталих кристалічної ґратки, наночастинок оксидних і кестеритних сполук від часу і температури їх синтезу, складу прекурсорів. Виявлені умови при яких частинки досліджених матеріалів стають однофазними, при цьому нанокристали ZnO мають гексагональну, а  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  – тетрагональну елементарну комірку.

2. Вивчено механізми ядроутворення та проведено порівняння особливостей росту наночастинок сполук ZnO,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ . В результаті оптимізовано умови синтезу нанокристалів з заданими фізико-хімічними характеристиками при відносно низьких температурах росту. Встановлено, наприклад, що час дозрівання Освальда для наночастинок ZnO триває 120 хв., а оптимальна температура синтезу при якій атоми Zn вбудовуються в кристалічну ґратку кестеритних сполук становить 280 °C при синтезі протягом 120 хвилин. Показано, що наночастинок ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при  $t_{\text{рост}} = 120$  хв. в той час як частинки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  при  $t_{\text{рост}} = 60$  хв.

3. Вперше був проведений синтез наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  з використанням як джерела Se аморфного селена і триетиленгліколя замість традиційної селеномочевини. Це дозволило значно знизити вартість отримання сполуки. Вивчено вплив складу прекурсора, температури та часу синтезу наночастинок на їх хімічний та фазовий склад. Показано, що оптимальна температура синтезу, при якій атоми цинку вбудовуються в кристалічну ґратку  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , становить 280 °C, а час синтезу - 120 хвилин. Встановлено, що

оптимальним складом для синтезу однофазних наночастинок із вмістом цинку, близьким до стехіометричного є молярне відношення концентрацій складових матеріалу ( $C_{Cu}:C_{Zn}:C_{Sn}:C_{S(Se)}$ ) у прекурсорі є: 2: 1,5: 1: 4.

4. Шляхом диспергування синтезованих наночастинок у екологічно безпечних розчинниках - суміші вода-спирт-гліколь- полівінілпіролідон (іноді з ацетоном) з низькими температурами випаровування ( $T < 120$  °C) сформовані чорнила з контрольованими характеристиками. Показано, що контроль концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що використовуються для наступного одержання тонких металічних та напівпровідникових шарів.

5. Досліджені плівки ZnO нанесені розпиленням чорнил на основі суспензії наночастинок на гнучких поліамідних підкладках. Плівки були відпалені у атмосфері при температурах 200-400 °C протягом 10 та 60 хв для видалення органічних домішок, що містилися у розчинниках. Утворені плівки ZnO характеризувалися однофазністю та містили нанокристали розміром ( $d = (12,0-17,3) \pm 3$  нм у залежності від часу синтезу  $t_{pocm} = (30-180)$  хв) розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшувався при збільшенні температури та часу відпалу. Структурні та субструктурні характеристики плівок покращувалися при збільшенні температури  $T_{відп.}$  та часу  $t_{відп.}$  відпалу. Утворені плівки характеризувалися надлишком кисню у своєму складі та рівномірним розподілом хімічних елементів за поверхнею. Вони були суцільними, мали добру адгезію до поверхні підкладки та товщину ( $2,0 \pm 0,4$ ) мкм. Матеріал частинок та плівок характеризувався високим коефіцієнтом пропускання світла ( $T = (60 - 80)$  %) та мав ширину забороненої зони  $E_g = (3,3 \pm 0,1)$  eВ.

6. З використанням наночорнил, на основі суспензії наночастинок ( $d = (4-7)$  нм) одержані плівки чотирикомпонентної сполуки  $Cu_2ZnSnS_4$ , товщиною 520 нм на гнучких поліамідних підкладках. Досліджено вплив низькотемпературного відпалу ( $T_{відп.} = (150-200)$  °C) і часу відпалу ( $t_{відп.} = (30-120)$  хв) на фазовий склад, величину сталих ґратки ( $a, c, c/2a$ ), об'єм елементарної комірки ( $V_{unit}$ ) та розміри ОКР ( $L$ ) матеріалу. Фазовий та хімічний

аналіз показали, що синтезовані наночастинок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та нанесені плівки мають тетрагональну кристалічну структуру з дефіцитом цинку та невеликими включеннями вторинних фаз  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ . Збільшення часу відпалу плівок  $t_{\text{відп}}$  привело до зменшення вмісту вторинних фаз в шарах, збільшення розмірів їх кристалітів з 5,1 до 7,6 нм, покращення кристалічної структури та стехіометрії плівок, одночасно товщина шарів зменшилася до 360 нм. FTIR-спектри відпалених плівок з точністю методу не показують присутності хімічних зв'язків води і етилен-гліколю незалежно від температури і часу відпалу, що вказує на повне розкладання і випаровування органічних залишків під час післяростового відпалу. Таким чином, доведено, що досліджені шари  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  мають характеристики, що роблять їх придатними для використання у гнучких сонячних елементах третього покоління.

7. Для зменшення концентрації антиструктурних дефектів та покращення структури кестеритної сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , проведено її легування магнієм, який заміщує у кристалічній ґратці сполуки цинк. В результаті в широкому інтервалі зміни складу ( $0 < x < 0,2$ ), отримані плівки твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ . Методами рентгенівської дифракції та EDX встановлено, що в результаті легування магнієм фазова структура сполуки не змінюється, а Mg успішно займає позиції Zn. При цьому вміст магнію у плівках  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  змінюється майже лінійним чином при низькій концентрації (<50%) цього елемента у прекурсорі, стабілізуючись на рівні (15-16)% при подальшому збільшенні цієї концентрації у розчині. Одночасно ефективність вбудовування таких елементів як Cu, Sn, S у ґратку плівок твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  залежить від вмісту в них магнію та цинку.

8. Розраховані склади твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , що забезпечують максимальну ефективність перетворення сонячної енергії в електричну за умов освітлення сонячних елементів на їх основі в умовах AM1,5D, AM1,5G, AM0. З використанням залежності одержаної J. He, L. Sun, S. Chen, Y. (варіант 1) ці значення виявилися рівними:  $x = 0,302$  ( $E_g = 1,14$  eV, AM1,5D);  $x = 0,671$  ( $E_g = 1,34$  eV, AM1,5G);  $x = 0,482$  ( $E_g = 1,24$  eV, AM0). У

випадку використання даних роботи A.U. Sheleg, V.G. Hurtavy (варіант 2) ( $E_g = 1,46$  eВ,  $E_g = 0,94$  eВ,  $c = -0,19$  eВ) були одержані такі склади твердих розчинів:  $x = 0,476$  ( $E_g = 1,14$  eВ, AM1,5D);  $x = 0,822$  ( $E_g = 1,34$  eВ, AM1,5G);  $x = 0,659$  ( $E_g = 1,24$  eВ, AM0). Ці склади ( $x = 0; 0,30; 0,48; 0,67; 0,82; 1$ ) в подальшому використані для розрахунку оптичних втрат у приладах.

9. Проведено моделювання процесів відбивання та заломлення світла у сонячних елементах з конструкцією скло/n-ITO(ZnO)/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/тильний контакт та визначені оптичні втрати у допоміжних шарах приладів. Показано, що в умовах освітлення AM1,5G та при використанні даних про залежність  $E_g - x$  за варіантом 1, максимальну ефективність мають прилади на основі твердого розчину складу Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>0,67</sub>Se<sub>0,33</sub>)<sub>4</sub>, як без врахування оптичних втрат ( $\eta = 33,83\%$ ) так і з їх врахуванням ( $\eta_{пр} = (29,18-29,21)\%$ ). У випадку використання даних за варіантом 2 максимальний ККД  $\eta_{пр} = (29,10-29,13)\%$  з урахуванням оптичних втрат мають сонячні елементи з поглинальним шаром Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>0,82</sub>Se<sub>0,18</sub>)<sub>4</sub>. Отримані результати дозволили визначити склад твердого розчину Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> необхідний для досягнення максимального значення ефективності розглянутих ФЕП з урахуванням оптичних втрат в приладах та оптимізувати їх конструкцію. Ці данні використані нами для подальшого синтезу наночастинок та друку плівок твердого розчину.

10. На основі однофазних плівок Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> створено прототипи сонячних елементів з конструкцією ZnO:Al (300 нм)/ZnO (50 нм)/CdS (50 нм)/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (800 нм)/Mo (400 нм)/ скло. Виміряні темнові та світлові ВАХ відповідних приладів та визначені їх основні робочі характеристики. Показано що при збільшенні концентрації сірки у поглиначі, параметри приладів значно покращилися. Встановлено, що найкращий ФЕП мав такі основні робочі характеристики:  $J_{SC} = 1,08$  mA/cm<sup>2</sup>,  $U_{oc} = 0,308$  В,  $FF = 29,14$  % та  $\eta = 0,11$  %. Проведено аналіз причин які знижують характеристики сонячних елементів та запропоновані шляхи їх збільшення.

## ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗВІТУ

1\*. Effect of deposition temperature on the growth mechanism of chemically prepared CZTGeS thin films / Shamardin A, Kurbatov D, Medvids A. // Surface and Interface Analysis. - 2019. - 51(7)

<https://doi.org/10.1002/sia.6644>

2\*. Morphological, structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanocrystals synthesized using polyol process / Dobrozhan O., Diachenko O., Kolesnyk M., Stepanenko, A., Vorobiov S., Baláž P., Plotnikov S., Opanasyuk A. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. V. 102(4):– P. 104595.

<https://DOI: 10.1016/j.mssp.2019.104595>

3\*. Quality improvement of CZTS thin films deposited by spray pyrolysis method using pulsed Nd: YAG laser irradiation / Shamardin A., Kurbatov D., Grase L., Vecstaudža J., Kaupužs J., Medvids A. // Applied Surface Science. - 2019. - V.488, (15). - P.827-835.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.315>

4\*. Efficiency modeling of solar converters based on the n-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O / p-SnS heterojunction / Diachenko O.V., Dobrozhan O.A., Opanasyuk A.S., Kurbatov D.I., Grynenko V.V., Plotnikov S.V. // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2019. – V.11 (3). - P. 03024 (7pp). [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(3\).03024](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03024)

5\*.Structure, substructure and chemical composition of ZnO nanocrystals and films deposited onto flexible substrates / Dobrozhan O., Shelest I., Stepanenko A., Kurbatov D., Ermakov M., Čerškus A., Plotnikov S., Opanasyuk A. // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2020. – V. 108. – P. 104879.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104879>

6\*. Influence of the thermal annealing on the morphological and structural properties of ZnO films deposited onto polyimide substrates by ink-jet printing / Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Vorobiov S., Kurbatov D., Komanicky V., Opanasyuk A. // SN Applied Sciences. – 2020. – V.2. – P. 365

<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2145-1>

7\*. Structural properties and chemical composition of ZnO films deposited onto flexible substrates by spraying polyol mediated nanoinks / Dobrozhan O., Vorobiov S., Kurbatov D., Baláž M., Kolesnyk M., Diachenko O., Komanicky V., Opanasyuk A. // *Superlattices and Microstructures*. – 2020. – V. 140. – P. 106455.

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106455>

8\* The chemical, phase composition and optical properties of  $Zn_xCd_{1-x}S$  films obtained by close spaced vacuum sublimation / Yeromenko Yu., Opanasyuk A., Voznyi A., Shpetnyi I., Gnatenko Yu., Grebinaha V. // *Funct. Mater.* – 2019. – № 1. – P. 16–22

<https://DOI:https://doi.org/10.15407/fm26.01.16>

9\*. Morphological, structural, microstructural, chemical properties of nanostructured  $Cu_2ZnSnS_4$  flexible thin films obtained by ink-jet printing of polyol-mediated nanocrystals / Dobrozhan O., Baláž M., Baláž P., Vorobiov S., Opanasyuk A. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. - V. 842, (25). - P.155883

<https://DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155883>

10\*. Photoluminescence properties of hybrid perovskites in solar cells with  $TiO_2$  and  $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$  electron transport layers / Cerškus A., Ašmontas S., Petrauskas K., Sužiedėlis A., Gradauskas J., Opanasyuk A.S., Vengalis B. // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2020. - V. 60, No. 3. - P. 172–184

<https://DOI: https://doi.org/10.3952/physics.v60i3.4304>

11\*. The effect of low temperature annealing on structure and chemical composition of  $Cu_2ZnSnS_4$  films deposited onto flexible polyimide substrates / Kakherskyi S.I., Dobrozhan O.A., Pshenychnyi R.M., Vorobiov S.I., Havryliuk Ye.O., Komanicky V., Plotnikov S.V., Opanasyuk A.S. // *Physicochemical mechanics of materials (Materials Science)*. - 2021. – V.57, № 4. - P. 125.

<http://pcmm.ipm.lviv.ua/pcmm-2021-4u.pdf>

12\*. Optical losses in solar cells glass/ITO(ZnO)/CdS/ $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  with different kesterite composition / Kakherskyi S.I., Diachenko O.V., Opanasyuk N.M., Opanasyuk A.S. // *Transactions on Electrical and Electronic Materials (у друці)*



13\*. Effect of different selenium precursors on structural characteristics and chemical composition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals / Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Vaziev Ja., Opanasyuk A., Gnatenko Yu. // Acta Physica Polonica (y друці)

14\*. Synthesis and structural properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and Cu nanoparticles for printed electronics / Pshenychnyi R., Volobuev V., Kolesnyk M., Kurbatov D., Znamenshchikov Y., Opanasyuk A. // 9th IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2019), Odessa, Ukraine, 15-20 Sept. 2019, P.01SSAN18-1 - 01SSAN18-5.

<https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/9067832/proceeding>

15\*. Synthesis and Structural Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals For Nanoinks To Print Flexible Electronic Devices / Pshenychnyi R., Kakherskyi S., Dobrozhan O., Vorozhtsov A., Opanasyuk A.C. // 2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technologies will be held on October 5-10, 2020 at Kharkiv Polytechnic Institute.

<https://DOI:10.1109/KhPIWeek51551.2020.9250166>

16\*. The effect of low-temperature annealing on the structure and chemical composition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films deposited on flexible polyimide substrates / Pshenychnyi R., Kakherskyi S., Dobrozhan O., Kurbatov D., Opanasyuk A. // IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2020) November 9 – 13

<https://DOI:10.1109/NAP51477.2020.9309580>

17\*.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals as absorbers in 3rd generation solar cells/ Kakherskyi S., Kurbatov D., Dobrozhan O., Opanasyuk N., Pshenychnyi R. // 2020 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2020) April 16-18, 2020

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9088772>

18\*. Fabrication and characterization of heterojunction based on a copper oxide layer / Diachenko O., Opanasyuk A., Protasova T., Kováč J., Novák P., Kováč J //

2021 IEEE KhPI Week on Advanced Technology September 13 - 17, 2021 / Kharkiv, Ukraine.

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9569979>

19\*. The annealing effect on the structure and microstructure of 3D printed zinc oxide films / Yevdokymenko V., Kakherskyi S., Dobrozhan O., Opanasyuk A.S., Pshenychnyi R., Gnatenko Yu.P // IEEE 3rd Ukrainian Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON) Lviv, Ukraine, August 26 – 28, 2021.

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9575986>

20\*. Influence of temperature annealing on structural and substructural properties of heterojunction ZnO/  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  obtained by spraying nanoinks / Yermakov M., Dobrozhan O., Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // 2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021) Odesa, Ukraine, September 5 – September 11, 2021.

<https://ieeexplore.ieee.org/document/9568597>

21\*. Optimization of synthesis conditions of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  nanocrystals for use in flexible electronic devices/ Kakherskyi S., Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Gnatenko Yu.P., Opanasyuk A.S.// UkrMiCo'2021 (2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo)), Ukraine, 29.11–03.12.2021 p.

<http://ukrmico.ieee.org.ua>

22\*. Morphological, structural, substructural characteristics and chemical composition of ZnO nanocrystals doped with aluminum / Yermakov M., Dobrozhan O., Ponomarova L., Yevdokymenko V., Opanasyuk A.// UkrMiCo'2021 (2021 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo)), Ukraine, 29.11–03.12.2021 p.

<http://ukrmico.ieee.org.ua>

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Towards global sustainability: Education on environmentally clean energy technologies/ J. Nowotnya, J. Dodson, S. Fiechterc [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V.81. – P. 2541-2551.
2. Solar Cells: In Research and Applications—A Review / S. Sharma<sup>1</sup>, K. Kumar Jain [et al.] // *Materials Sciences and Applications* – 2015. – V.12. – P. 1145-1155.
3. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd, IMEC, 2006. – 471 p.
4. CIGS absorbers and processes / S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla [et al.] // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2010. –V.18. – P. 453-466.
5. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2005. – V. 98. – P. 041301(120pp).
6. <https://www.msesupplies.com/collections/photovoltaics-solar-cells/aluminum-zinc-oxide-azo>.
7. Effect of ZnO Double Layer as Anti-Reflection Coating Layer in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells / E. Chanta et al. // *Energy Procedia*. – 2015. – V.79. -P. 879–884.
8. An investigation into the growth conditions and defect states of laminar ZnO nanostructures / J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V.18. -P. 5259-5266.
9. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis / A. El Manouni, F.J. Manjón, M. Mollar [et al.] // *Sup. and Microstr.* – 2006. – V.39. -P. 185-192.
10. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Opt. Mater. (Amst)*. – 2014.
11. Доброжан О.А. Структурні властивості та елементний склад плівок ZnO нанесених методом спреї-піролізу / О.А. Доброжан, А.С. Опанасюк,

- Д.І. Курбатов // Матеріали Міжнародної конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2014”. – Львів, Україна, 2014. – С. 93
12. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System / Wriedt H.A. // J. Phase Equilib. – 1987. – V.8. – P. 166-167.
13. High (pressure, temperature) phase diagrams of ZnO and AlN from second harmonic generation measurements / . Ellmer K., Klein A., Bayarjargal L., Winkler B. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V.8. – P. 021909
- 14 ZnO and Its Applications, in: Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells / K. Ellmer, A. Klein, B. Rech [et al.] // Springer-Verlag. – 2008. – V.104. – P.1–33.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / . Н.П. Лякишев[et al.] // М.: Машиностроение. – 2001. – V.3. – P.872.
16. Determination of Excess Zn in ZnO. The Phase Boundary Zn-Zn<sub>1+x</sub>O. / Hagemark K.I., Toren P.E. [et al.] // J. Electrochem. Soc.– 1975. – V.122. – P. 992-994.
17. Electrical properties and nonstoichiometry in ZnO single crystals / Ziegler E., Heinrich A., Oppermann H., Stöver G. [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a).– 1981. – V.66. – P. 635-648.
18. Phase equilibria in the system SiO<sub>2</sub>–ZnO. / Bunting E.N. // J. Amer. Ceram. Soc.– 1930. – V.13. – P. 5-10.
19. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System. / Wriedt H.A. [et al.] // J. Phase Equilib.– 1987. – V.8. – P. 166-167.
20. Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: Handbook of transparent conductors / . Ellmer K. [et al.] // Springer – 2010. – P. 193-263.
21. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A. [et al.] // . Appl. Phys.– 2005. – V.98. – P. . 041301.
22. Wang Z.L. Ten years’ venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // Chin. Sci. Bull. – 2009. – V. 54. – P. 4021-4034.

23. Djurisc A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djurisc, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // Prog. Quantum Electron. – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.
24. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // J. Mater. Sci. Eng. B. – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 383-387.
25. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2011. – V.95. – P.1421–1436.
26. Abermann S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells / S.Abermann // Solar Energy. – 2013. –V.94. – P. 37–70.
27. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd, IMEC, 2006. – 471 p.
28. Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $\text{X} = \text{S}$  and  $\text{Se}$ ) photovoltaic absorbers: First-principles insights / S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V.94. – P. 041903 -041906.
29. Siebentritt S. Kesterites - a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Special Issue: Adventures in Cu-Chalcogenide Solar Cells. - 2012. – V. 20, № 5. – P.512–519.
30. Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor / X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng [et al.] // Chem. Commun. – 2011. – V. 47, № 11. – P. 3141-3143.
31. Brief Review on Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells / R. Mohan, R. Paulose // Photoenergy Thin Film Mater. – 2019. – P. 157–192.
32.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79, № 11. – P. 115126(8pp).
33. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // phys. status solidi c. – 2012. – V. 9, № 12. – P. 2403-2406.

34. Growth and characterization of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for photovoltaic applications / G.S. Babu, Y.B.K. Kumar, P.U. Bhashkar [et al.] // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2008. – V.41. – P.205305-205312.
35. Pulsed laser deposition of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films / R.A.Wibowo, E.S. Lee, D. Munir [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* – 2007. – V.204. - № 10. – P.3373-3379.
36. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate / A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar [et al.] // *Sol. Energy.* – 2011. – V.85. – P.1354-1363.
37. Coevaporation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / A. Redinger, S. Siebentritt // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97. – P.092113-092113.
38. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / A. Redinger, K. Hönes, X. Fontane [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P. 101907-101909.
39. Optical characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  grown by thermal co-evaporation / D. Park, D. Nam, S. Jung [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. - V.519, № 21. - P.7386–7389.
40. Growth pressure dependence of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  properties / P.M.P. Salome, P.A. Fernandes, A.F. da Cunha [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2010. – V.94. – P.2176-2180.
41.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells by fast coevaporation / B. Schubert, B. Marsen, S. Cinque [et al.] // *Prog. Photovoltaics.* –2011.–V.19. – P. 93-96.
42. Structure, composition and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method / L. Sun, J. He, H. Kong [et al.] // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* - 2011. – V.95. – P. 2907-2913.
43. Structural and elemental characterization of high efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells / K. Wang, B. Shin, K.B. Reuter // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P. 051912-051914.
44. Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells / K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V.97. – P.143508-143510.

45. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P.1421–1436.
46. The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / K. Biswas, S. Lany, A. Zunger // *Appl. Phys. Lett.* - 2010. – V.96. - P.201902- 201905.
47. Flammersberger H. Experimental study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for solar cells. Institutionen för teknikvetenskaper: Department of Engineering Sciences, 2010.
48. Wang H. Progress in Thin Film Solar Cells Based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  / H. Wang // *International Journal of Photoenergy*. - 2011. – V.2011. - P. 1-10.
49. Optical characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  grown by thermal co-evaporation / D. Park, D. Nam, S. Jung [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. - V.519, № 21. - P.7386–7389.
50. Delbos S. Kesterite thin films for photovoltaics: a review / S. Delbos // *EPJ Photovoltaics*. - 2012. – V. 3. – P. 35004-35004.
51. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. / Сущинский М.М. // М.: Наука. – 1981.
52. Применение спектроскопии КР в химии/ Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б.// Мир. – 1984.
53. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. / Локшин Б. В. // М.: Наука. – 1985.
54. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. / Кэри П. // М.: Мир. – 1985.
55. Kozielski M. Characterization of Materials by Raman Scattering / M. Kozielski // *Acta Physica Polonica A* – 2007. – V.111. – P.343-360.
56.  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$  solid solutions as absorber materials for solar cells /M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok , and E. Mellikov // *phys. stat. sol. (a)*. - 2008. – V.205, №.1. - P. 167–170.
57. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review / S. Giraldo et al. // *Adv. Mater.* – 2019. – № 16. – P. 1806692.

58. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics / D. Mitzi et al. // *Nature*. – 2012. – № 488. – P. 304312.
59. Template-directed synthesis of ordered single-crystalline nanowires arrays of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  / L. Shi, C. Pei, Y. Xu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 27. – P. 10328-10331
60. Structural diversity and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  (X= S, Se): a first principles investigation / Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yang [et al.] // *Phys. Rev. B*. – V. 84. – P. 075213(6pp).
61. Tanaka K. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors / K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2007. – V. 91, № 13. – P. 1199-1201.
62. Xu J.X. Influences of low temperature post-annealing on the sulfurized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films / J.X. Xu, Z.M. Cao, Y.Z. Yang // *Chalcogenide Lett.* – 2015. – V. 12, № 10. – P. 529-536.
63. Template-directed synthesis of ordered single-crystalline nanowires arrays of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  / L. Shi, C. Pei, Y. Xu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 27. – P. 10328-10331.
64. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 47, № 19. – P. 12727-12731.
65. Large-scale colloidal synthesis of non-stoichiometric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals for thermoelectric applications / F.J. Fan, Y.-X. Wang, X.-J. Liu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 46. – P. 6158-6163.
66. CZTS based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi, G.L. Agawane, S.M. Bhosale [et al.] // *Mater. Technol.* – 2013. – V. 28, № 1-2. – P. 98-109.
67. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies / H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin [et al.] // *Mater. Technol.* – 1994. – V. 76. – P. 1363.



68. Band Gap Engineering of Hexagonal SnSe<sub>2</sub> Nanostructured Thin Films for Infra-Red Photodetection / Emma P. Mukhokosi, Saluru B. Krupanidhi [et al.] // Scientific Reports – 2017. – V. 7. – P. 15215.
69. Growth and characterization of coevaporated Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications / Kang Min Kim, Hitoshi Tampo, Hajime Shibata [et al.] // Thin Solid Films – 2012. – V. 536. – P. 111-114.
70. Valence band photoemission study of the copper chalcogenide compounds, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>Se and Cu<sub>2</sub>Te / S.Kashida, W.Shimosaka [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2003. – V. 64. – P. 2357-2363.
71. On the band gap location and core spectra of orthorhombic IV–VI compounds SnS and SnSe / L. Makinistian, E. A. Albanesi // Basic Solid State Physics – 2009. – V. 246. – P. 183-191.
72. Alkylthiol-enabled Se powder dissolution in oleylamine at room temperature for the phosphine-free synthesis of copper-based quaternary selenide nanocrystals / Y. Liu, D. Yao, L. Shen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 17. – P. 7207-7210.
73. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P. E. Lippens, M. Lannoo // Phys. Rev. B – 1989. – V. 39. – P. 10935.
74. Band gap narrowing of SnS<sub>2</sub> superstructures with improved hydrogen production / Guowei Li, Ren Su, Jiancun Rao [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – V. 4. – P.209-216.
75. Structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> sprayed thin films / M.Bouaziz, M.Amlouk [et al.] // Thin Solid Films – 2009. – V. 7. – P. 2527-2530.
76. Enhanced dark adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of narrower-band-gap Cu<sub>2</sub>S decorated Cu<sub>2</sub>O nanocomposites for efficient removal of organic pollutants / Yamei Yue, Pengxin Zhang, Wei Wang [et al.] // Journal of Hazardous Materials – 2020. – V. 15. – P. 121302.
77. Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films / Priyal Jain, P. Arun // Thin Solid Films – 2013. – V. 548. – P. 241-246.

78. Atomic Layer-by-Layer Deposition of Pt on Pd Nanocubes for Catalysts with Enhanced Activity and Durability toward Oxygen Reduction / Shuifen Xie, Sang-II Choi, Ning Lu [et al.]// *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 3570–3576
79. Nanoclay Gelation Approach toward Improved Dye-Sensitized Solar Cell Efficiencies: An Investigation of Charge Transport and Shift in the TiO<sub>2</sub> Conduction Band / Xiu Wang, Sneha A. Kulkarni, Bruno Ieiri Ito [et al.]// *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – V. 5. – P. 444–450
80. ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo solar cell with 18.6% efficiency / M.A. Contreras; T. Nakada; M. Hongo [et al.]// *3rd World Conference Photovoltaic Energy Conversion, 2003.* – 2003. – V. 1. – P. 8064139
81. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V. 4, № 7. – P. 1301465(5pp).
82. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, № 19. – P. 12727-12731.
83. Large-scale colloidal synthesis of non-stoichiometric Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanocrystals for thermoelectric applications / F.J. Fan, Y.-X. Wang, X.-J. Liu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 46. – P. 6158-6163.
84. Optical and recombination losses in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>-based thin-film solar cells with CdS, ZnSe, ZnS window and ITO, ZnO charge-collecting layers / O. Dobrozhan, P. Danylchenko, A. Novgorodtsev [et al.] // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2017. – V. 12. – P. 1-13.
85. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, № 11. – P. 115126(8pp).
86. Ozaki S. Optical properties and electronic band structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> kesterite semiconductor / S. Ozaki, T. Namba // *phys. status solidi c.* – 2012. – V. 9, № 12. – P.2403-2406.

87. Theoretical study of structural, elastic and thermodynamic properties of CZTX (X = S and Se) alloys / S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 589. – P. 137-142.
88. Spectral current-voltage analysis of kesterite solar cells / M. Buffiere, G. Brammertz, S. Oueslati [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47, № 17. – P. 175101(5pp).
89. Epitaxial growth of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  on a Si(001) substrate by thermal co evaporation / B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2014. – V. 556. – P. 9-12.
90. Aqueous bath process for deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorbers / A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519, № 8. – P. 2488-2492.
91. Shinde N.M. Properties of spray pyrolysis deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films / N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2013. – V. 100. – P. 12-16.
92. Shannon C.R. Solution-based synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals / C.R. Shannon, B.A. Parkinson, A.L. Prieto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, № 34. – P. 12054-12055.
93. Kush P. Photoelectrical properties of surfactant-free kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  hydrophilic nanocrystal ink and the stability in polar solvents / P. Kush, S. Deka // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – V. 16. – P. 2600(14pp).
94. Wei K. Synthesis and characterization of nanostructured stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  for thermoelectric applications / K. Wei, G.S. Nolas // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7, № 18. – P. 9752-9757.
95. Synthesis of wurtzite-zincblende  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals: insight into the structural selection of quaternary and ternary compounds influenced by binary nuclei / Y. Li, Q. Han, T.W. Kim [et al.] // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6, № 7. – P. 3777-3785.
96. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / K.M. Koczkur et al. // *Dalt. Trans.* – 2015. – № 41. – P. 17883–17905.

97. Крèгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крèгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
98. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
99. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение 68 рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.
100. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
101. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. –Київ: Вища школа, 1983. – 264 с.
102. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий / А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10. – С. 903–906.
103. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники  $A_2B_6$  и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.
104. Георгобиани А.Н. Физика соединений  $A_2B_6$  / А.Н. Георгобиани. – М.:Наука, 1986. – 320 с.
105. Venkatachalam S. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
106. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.
107. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.
108.  $Cu_2ZnSnS_4$  based thin film solar cells: a status review / M.P. Suryawanshi et al. // Mater. Technol. – 2013. – № 1–2. – P. 98–109.

109. Microwave-assisted rapid preparation of nano-ZnO/Ag composite functionalized polyester nonwoven membrane for improving its UV shielding and antibacterial properties / D. Shao [et al] // *Materials*. – 2018. – V. 11. – P. 1412.
110. X-ray diffraction investigations of  $\alpha$ -polyamide 6 films: orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing / H. Shanak [et al] // *J. of Mat. Science*. – 2009. – V. 44. – P. 655–663.
111. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications / K. Zarshenas [et al] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 19760–19772.
112. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications/ K. Zarshenas [et al] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 19760–19772.
113. Optimization of CdS Buffer Layer for High Efficiency CIGS Solar Cells / D. Kim, Y.-J. Jang, H.-S. Jung [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – № 5. – P. 5074–5077.
114. CIGS absorbers and processes / . Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya [et al.] // *Prog. Photovolt: Res.* – 2010. – № 18. – P. 453–466.
115. Solar cell efficiency tables (version 55) / . M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hoh-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis [et al.] // *Prog. Photovolt: Res.* – 2020. – № 28. – P. 3–15.
116. Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells / K. Ito [et al.] // *Chichester*. – 2015. – P. 440–445.
117. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges / Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, and W.C. Sinke [et al.] // *Science* – 2016. – № 352. – P. 4424.
118. Composition variations in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films analyzed by XRD, EDS, PIXE, and raman spectroscopy / D. Nam, P. V. Koval, A. S. Opanasyuk, A. G. Ponomarev [et al.] // *Thin Solid Films* – 2014. – № 562. – P. 109-113.

119. Synthesis and characterization of co-electroplated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films as potential photovoltaic material / Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. [et al.] // *Sol. Energy Mater* – 2011. – № 95. – P. 2136-2140.
120. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. Mitzi, O. Gunawan, T. Todorov [et al.] // *Sol. Energ. Mat* – 2011. – № 95. – P. 1421-1436.
121. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  thin films directly on transparent conductive glass substrates by solvothermal method / M. Huang, H.S. Zheng, A.X. Wei // *J Mater Sci: Mater Electron* – 2018. – № 29. – P. 8049-8056.
122. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals by solvothermal method / P. Mou, N.R. Mathews, R. Silva Gonzalez [et al.] // *Thin Solid Films* – 2013. – № 78. – P. 538.
123. Synthesis of wurtzite-zincblende  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals: Insight into the structural selection of quaternary and ternary compounds influenced by binary nuclei / Y. Li, Q. Han, T. W. Kim [et al.] // *Nanoscale* – 2014. – № 6. – P. 3777-3785
124. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals prepared by one pot route / T. Wang, Q. Chen, J. Chen, F. Zhou [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2014. – № 48. – P. 808.
115. Zeng M. Colloidal nanoparticle inks for printing functional devices: Emerging trends and future prospects / Minxiang Zeng, Yanliang Zhang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 41. – P. 23301-23336.
126. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko [et al.] // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, № 1. – P. 389-458.
127. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P.S. Patil [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – P. 129.
128. ZnSe etching of Zn-Rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ : An oxidation route for improved solar-cell efficiency / S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Placidi [et al.] // *Chem. - A Eur. J.* – 2013. – P. 14814-14822.

129. High-quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals hybrid with ZnO and NaYF<sub>4</sub>: Yb, Tm as efficient photocatalytic sensitizers / Y. Yawei, Q. Wenxiu, Z. Xinyu, Y. Xingtian, X. Yonglei [et al.] // *Appl. Catal. B. - A Eur. J.* – 2017. – V. 200. – P. 402
130. Solvothermal synthesis and characterization of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals / Y T. Wang, Q. Chen, J. Chen, F. Zhou [et al.] // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – V. 347. – P. 848-851.
131. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals prepared by one pot route / David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov [et al.] // *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells.* – 2011. – V. 49. – P. 808.
132. Supratik Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / T. Wang, Q. Chen, J. Chen, F. Zhou, Z. Jia [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2014. – V. 95, № 6. – P. 1421-1436.
133. Secondary crystalline phases identification in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films: contributions from Raman scattering and photoluminescence / Salomé, P.M.P., Fernandes, P.A. [et al.] // *J Mater Sci* – 2014. – V. 49 – P. 7425–7436.
134. Semiconductor materials by ultrasonic spray pyrolysis and their application in electronic devices / M. Dominguez, J.A. Luna-Lopez, [et al.] // *Pyrolysis.* – 2017.
135. Fernandes R.A. Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering / P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509, № 28. – P. 7600-7606.
136. Fernandes R.A. Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering / P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509, № 28. – P. 7600-7606.
137. Development of CZTS-based thin film solar cells / H. Katagiri, K. Jimbo, W. Shwe Maw [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 514. – P. 2455-2460.
138. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A. Opanasyuk, D. Kurbatov, M. Ivashchenko [et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2012. – V. 4, № 1. – P. 01024(3pp).

139. Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells / A. Opanasyuk, D. Kurbatov, M. Ivashchenko [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2012. – V. 4, № 1. – P. 01024(3pp).
140. Flexible  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells with over 10% efficiency and methods of enlarging the cell area / Kee-Jeong Yang, Sammi Kim, Se-Yun Kim, Kwangseok Ahn, Dae-Ho Son [et al.] // Nat Commun – 2019. – V. 10 – P. 2959.
141. Theoretical investigation on enhancement of output performance of CZTSSe based solar cell / Sadanand D.K. Dwivedi// Sol. En. – 2019. – V. 193 – P. 442–451.
142. Optical and recombination losses in thin-film  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  solar cells / L.A. Kosyachenko X. Mathew P.D.Paulson [et al.] // Sol. En. Mat. and Solar Cells – 2014. – V. 130 – P. 291–302.
143. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells / K. Ito// John Wiley & Sons.– 2014.
144. Increased efficiency of 23% for CIGS solar cell by using ITO as front contact / Ajay Kumar, Amit Kumar Goyal, Uddeshya Gupta [et al.] // Materials Today: Proceedings – 2020. – V. 28. – P. 361-365.
- 145 Composition dependence of structure and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solid solutions: An experimental study / J. He, L. Sun, S. Chen, Y. Chen [et al.] // J. Alloys Compd – 2012. – V. 511. – P. 129-132.
146. Crystallographic and Optical Characteristics of Thin Films of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  Solid Solutions / AU. Sheleg, V.G. Hurtavy, A. V. Mudryi [et al.] // J. Appl. Spectrosc. – 2020. – V. 81. – P. 776–781.
147. Band Tail Engineering in Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Thin-Film Solar Cells with 11.8% Efficiency / Myeng Gil Gang, Seung Wook Shin, Mahesh P. Suryawanshi, [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. – 2018. – V. 9. – P. 4555–4561.
148. The Performance Optimization of Thin-Film Solar Converters Based on n-ZnMgO / p-CuO Heterojunctions/ O. V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2017. – V. 4. – P. 04002.
149. The influence of optical and recombination losses on the efficiency of thin-film solar cells with a copper oxide absorber layer / O. V. Diachenko, O.A.



Dobrozhan, A.S. Opanasyuk [et al.] // Superlattices Microstruct. – 2018. – V. 112. – P. 476-485.

150. Efficiency Modeling of Solar Cells Based on the n-Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O / p-SnS Heterojunction / O.V.Diachenko, O.A.Dobrozhan, A.S.Opanasyuk [et al.] // J. Nano-Electron. Phys. – 2018. – V. 11. – P.03024.

151. Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries / Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, Sheng-Heng Chung [et al.] // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 11751–11787.

152. Composition and divergence of coronavirus spike proteins and host ACE2 receptors predict potential intermediate hosts of SARS-CoV-2/ Zhixin Liu, Xiao Xiao, Xiuli Wei [et al.] // Med. Virology – 2014. – V. 92. – P. 595-601.

153. Effect of starting-solution pH on the growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar [et al.] // phys. status solidi a. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1525-1530.