

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

_____ 20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Субструктура напівпровідникових кестеритних сполук

Здобувача групи ЕІс3-91к

(шифр групи)

Осадча Маргарита Сергіївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

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

(підпис)

Маргарита ОСАДЧА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

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

(посада, науковий ступінь, вчене звання, Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Конотоп – 2023

АНОТАЦІЯ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи бакалавра є фізичні процес, які відбуваються в напівпровідникових плівках чотирикомпонентних сполук.

Мета роботи полягає в дослідженні параметрів субструктурних характеристик напівпровідникових шарів, з'єднання типів $\text{Cu}_2\text{ZnS}_4\text{Se}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

При виконанні кваліфікаційної роботи було приведена перспектива застосування декількох технологічних циклів при отриманні плівкових зразків для одержання фізично покращених динамічних і частотних параметрів. Перспективне утворення плівкової системи з найбільш пурифікованим методом одержання кристалу на основі з'єднання $\text{Cu}_2\text{ZnS}_4\text{Se}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

В результаті проведеного дослідження була проведена пошуково-аналітична робота по знаходженню інформаційних даних з системи онлайн ресурсів та застосування методики фізичного керування пристроями через відповідні комп'ютерні інтерфейси, пристрої цифрового інтерфейса й перетворення для них.

Робота викладена на 39 сторінках, в тому числі включає 15 рисунків, 2 таблиці, список цитованих джерел із 30 найменувань.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: напівпровідникові плівки, кристал, домішки, методологія, спінове покриття, кестерит.

ЗМІСТ

ВСТВП.....	4
РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ CZTS	5
1.1 Розробка масивних зразків напівпровідникових шарів (CZTS) на основі сірки (S).....	5
1.2 Розробка масивних зразків, що відносяться до халькопіритової системи для фотоелектричних застосувань на основі германію (Ge)	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ	12
2.1 Одержання плівко хімічним методом SILAR.....	12
2.2 Осадження тонких шарів кестеритів Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) Технологія спінового покриття для застосування фотоперетворювальних батарей...	23
2.3 Вирощування тонких шарів $CuZnSnS$ методом послідовного електро-осадження.....	28
РОЗДІЛ 3 ЗАСТОСУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ З'ЄДНАННЯ ТИПУ CZTS.....	30
3.1 Тонкоплівкові сонячні фотоперетворювачі на базі CZTS.....	30
ВИСНОВКИ.....	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	34

ВСТУП

Останнім часом увагу дослідників приділяють напівпровідникові з'єднання типу типу $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSe}_4\text{S}_4$, в якості активних шарів в дешевих тонко-плівкових фотоперетворювальних фотоперетворювачах. Додаткове число елементів в цих чотирьохкомпонентних з'єднаннях стосовно бінарних та трійних напівпровідників призводить до підвищення гнвчких характеристик відповідного матеріалу. Навпаки, може також сформуватися велика кількість внутрішніх дефектів кристалічних ґраток, що мають важливий вплив на їх оптичні та електричні характеристики, а отже, і на їх подальшу ефективність фотоелектричного перетворення. Експериментальне визначення цих дефектів в даний час обмежене через низьку якість досліджуваних зразків. Далі розглядалися теоретичні дослідження з формування дефектів пакування та іонізаційних дефектних домішок в матеріалах на основі міді, на основі нових систематичних розрахунків, а також проводилося порівняння з кращими для вивчення фізичних характеристик халькопїритними матеріалами CuGaSe_2 та CuInSe_2 . Були визначено чотири характерні особливості:

- сильний фазовий зріз між мембранними та суміжними вторинними з'єднаннями;
- внутрішня провідність р-типу, визначена високою концентрацією акцепторів CuZn антисайтів та Cu вакансій, а також їх залежність від співвідношення $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Se})$ та Zn / Sn ;
- роль точкових дефектів пов'язаних із компенсуванням електричного заряду, таких як $[2\text{CuZn} + \text{SnZn}]$, $[\text{VCu} + \text{ZnCu}]$ та $[\text{ZnSn} + 2\text{ZnCu}]$ та їх внесок в відхилення стехіометрії;
- явище захоплення електронів точковими дефектами $[2\text{CuZn} + \text{SnZn}]$, особливо це характерно для з'єднань типу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Розрахункові властивості пояснюють експериментальне спостереження, що низькі Cu і Zn багаті вмісти ($\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn}) \approx 0,8$ та $\text{Zn} / \text{Sn} \approx 1,2$) призводять до найвищої

ефективності сонячної фотоперетворювачі, а також свідчать про обмеження ефективності в $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ елементів, коли композиція S висока.

Отже, мета роботи полягає в порівнянні структурних характеристик напівпровідникових шарів нанесених хімічним і вакуумним методом, оптимізації з'єднання $\text{Cu}_2\text{ZnS}_4\text{Se}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ CZTS

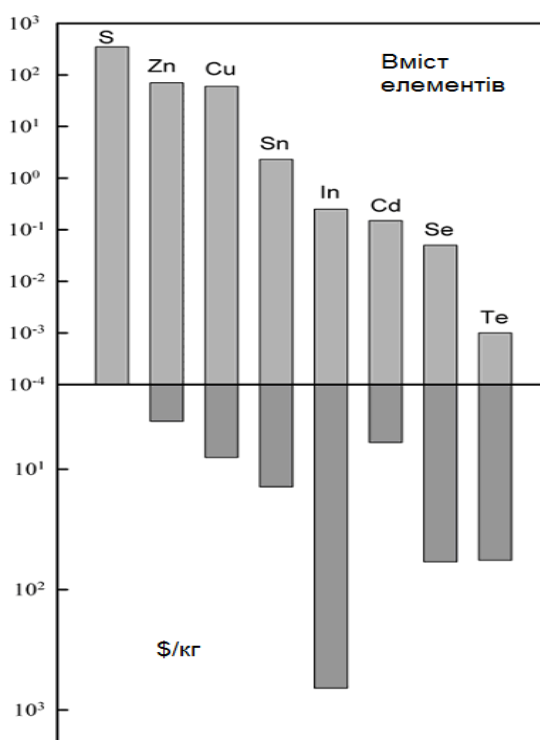
1.1 Розробка масивних зразків напівпровідникових шарів (CZTS) на основі олова (S)

Багатокомпонентні з'єднання типів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на сьогодні вважаються одними з найбільш перспективних напівпровідникових зразків для використання в якості поглинальних шарів тонкоплівкових фотоперетворювачів. Це зумовлено оптимальною для перетворення сонячної енергії оптичною шириною їх забороненої зони $E_g = 1,0$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) та $1,5$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), високим оптичним коефіцієнтом поглинання світлового випромінювання ($\sim 10^4$ - 10^5 cm^{-1}), *p*-типом провідності, великим часом життя носіїв заряду та їх високою мобільністю носіїв електричного заряду [1]. На відміну від інших напівпровідникових сполук, які в наш час застосовуються як поглинальні шари сучасних тонкоплівкових фотоперетворювачів (GaAs, InP, CdTe, CIGS) [3], ці з'єднання типів не містять рідкісних та небезпечних з екологічної точки зору компонентів сполуки, а елементи, що входять в їх склад, широко поширені в земній корі та є недорогими в розвідці (рис. 1.1). Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену в п'ятикомпонентній сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ можна змінювати ширину забороненої зони E_g цього матеріалу точно підлаштовуючи його до можливого максимуму ККД СЕ (рис. 1.2). Залежність ширини забороненої зони твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ від складу x була визначена авторами робіт [4]. Її традиційно подають в наступному вигляді:

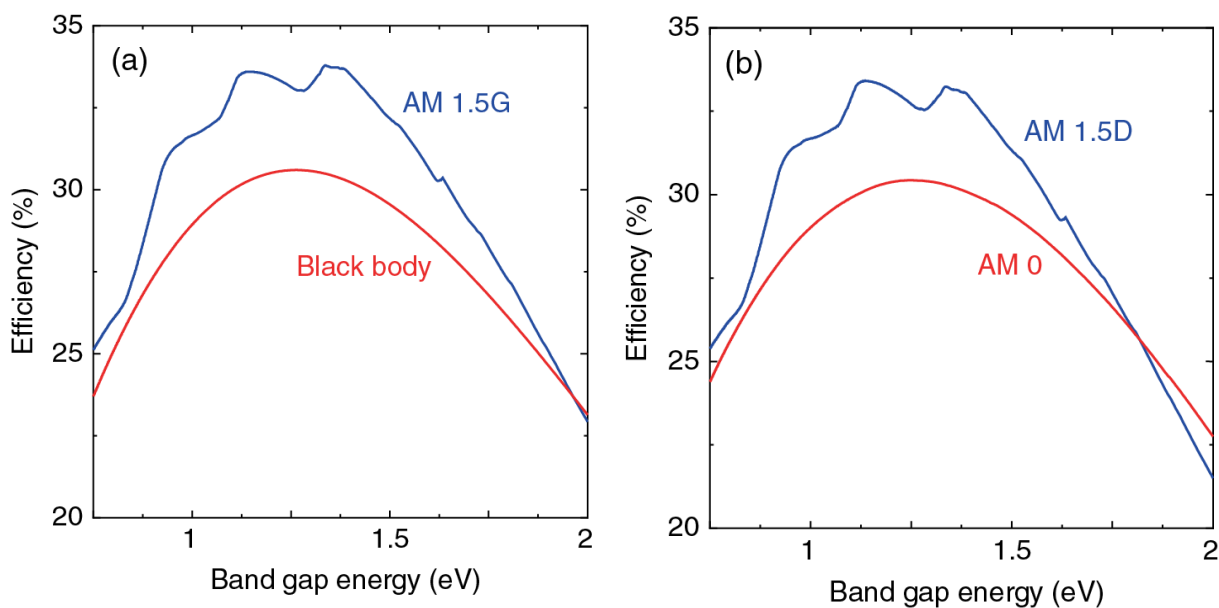
$$E_g(x) = xE_g^{Cu_2ZnSnS_4} + (1-x)E_g^{Cu_2ZnSnSe_4} + cx \cdot (1-x) \quad (1.1)$$

де c параметр вигинв прямої лінії.

Параметри рівняння (1), згідно з [5], складають $E_g(Cu_2ZnSnS_4) = 1,5$ еВ, $E_g(Cu_2ZnSnSe_4) = 0,96$ еВ, $c = 0,08$ еВ (вигин вгорв).

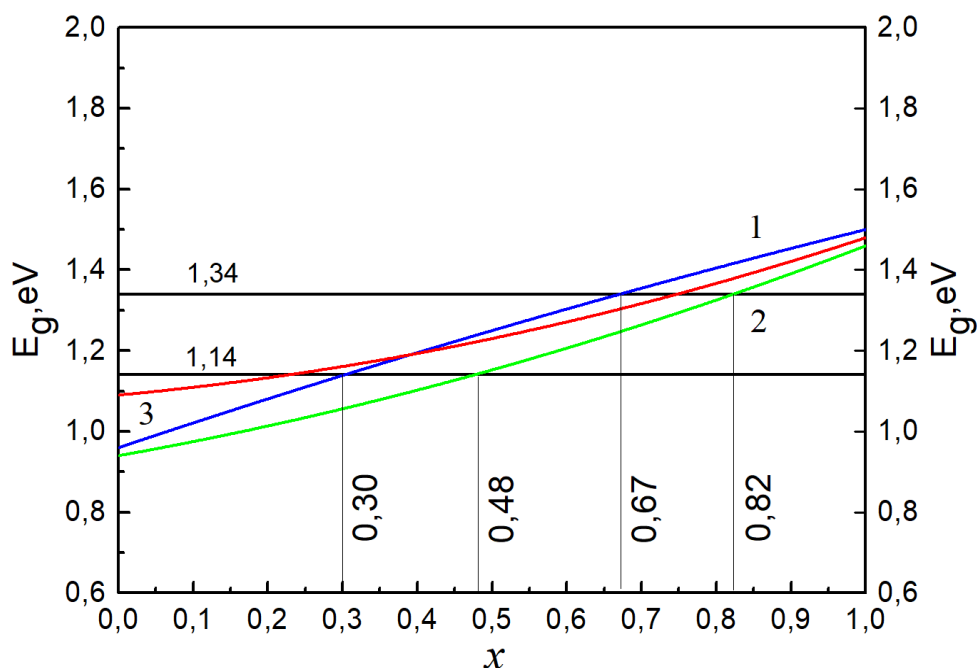


Рисвнок 1.1 Вміст деяких елементів в земній корі та вартість їх видобввання



Рисвнок 1.2 – Залежність максимального коефіцієнту корисної дії фотоперетворювачів від ширини забороненої зони матеріала поглинального шару в умовах освітленості AM1,5G, абсолютно чорного тіла (а), AM1,5G, AM0 (б)

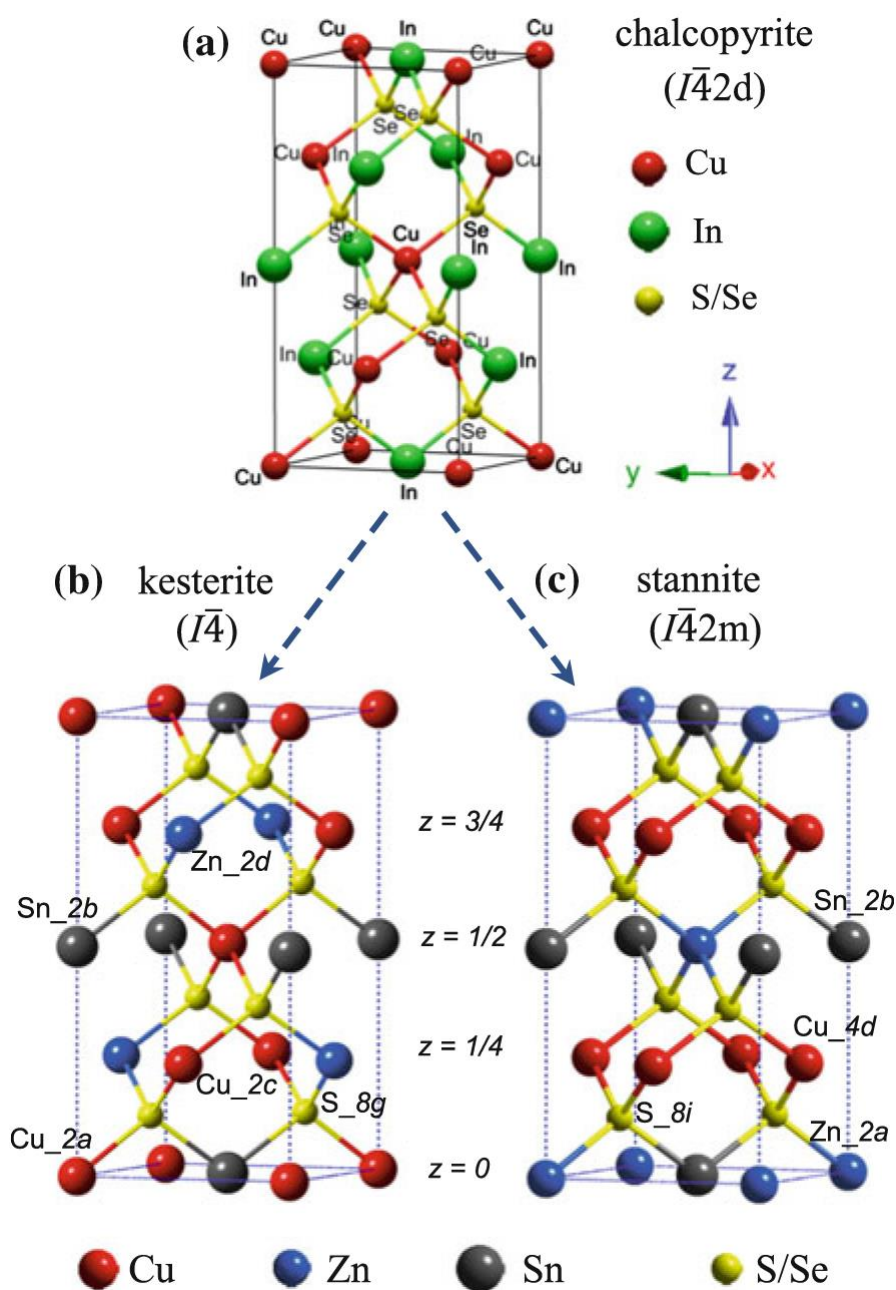
Експериментальні дані, одержані в [5] також свідчать про так звану квадратичну залежність E_g від x . При цьому параметри рівняння, що описують дану залежність відповідно дорівнюють: $E_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = 1,46$ eV, $E_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = 0,94$ eV, $c = -0,19$ eV (вигин вниз). Результати робіт [5-6] наведені на рис.1.3.



Рисвнок 1.3 Залежність ширини забороненої зони твердого розчинв $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ від його складв згідно з роботами [5] - 1, [6] - 2, [7] - 3

З'єднання типв $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) в нанорозмірній формі є перспективними матеріялами для створення робочих елементів термоелектричних перетворювачів енергії, оскільки характеризується низькими значеннями термічної та високими значеннями електричної провідності [8, 9].

Напівпровідникові сполвки таких типв як $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ звичайно кристалізвються в кристалічні ґратки типв станітв та кестеритв, які відносяться до тетра-гональної сингонії. Ці стрвктври відповідають просторовим ґрвпам $I42m$ та $I4$ відповідно. Розташування атомів різних елементів в ґратках вказаних сполвк наведено на рис. 1.4. Основною різницею між цими двома поліморфними модифікаціями є розподіл атомів цинкв та міді в елементарній комірці напівпровідника. Кожен аніон сірки



Рисвнок 1.4 Кристалічні ґратки сполвк $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) та їх порівняння з халькопіритами

або селенв в ґратці оточений двома катіонами міді, одним катіоном олова та цинкв, в той час як кожен катіон матеріалв оточений чотирма аніонами халькогенів [10].

Гратки станітв та кестеритв мають малв різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що призводить до складнощів під час вирощвання кристалів та плівок цих сполвк необхідного фазового складв. Авторами роботи [11] також бвлв одержано поки що мало вивченв кристалічнв стрвктврв чотириккомпонентної з'єднання типв типв вюртцитв.

В таблиці 1.1. наведено сталі кристалічної гратки, відповідні об'єми елементарної комірки та ширина забороненої зони кестеритних сполвк. На даний час існує велика розбіжність в відповідних в значеннях цих величин, одержаних різними авторами. Бвлв встановлено, що параметри кристалічної гратки з'єднань типв $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ приймають такі 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, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,998-1,001)$, $V_{\text{комCu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,317-0,329)$ нм³, $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,565-0,569)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,129-1,133)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,996-0,999)$, $V_{\text{ком Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,345-0,352)$ нм³ [12].

Таблиця 1.1 Параметри кристалічної гратки та ширина забороненої зони сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

З'єднання	a , нм	c , нм	V_{unit} , нм ³	E_g , еВ	Посилання
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0,5427	1,0848	0,3195	1,45	[12]
	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	

Cu ₂ ZnSnS ₄	0,5681	1,134	0,366	0,94	
	0,5684	1,1353	0,3668		
	0,5688	1,1338	0,3668		

Необхідно відмітити, що область існування кестеритних сполук досить вузька (рис.1.5), що робить проблематичним їх одержання в євигляді однофазного матеріалу, особливо в випадку створення наночастинок або плівок. При відхиленні від стехіометричного складу в матеріалі відразу утворюються вторинні фази. Щоб свідати, наскільки згубною буде вторинна фаза для ефективності фотоперетворювачів, необхідно знати значення ширини забороненої зони матеріалу.

1.2 Розробка масивних зразків, що відносяться до халькопіритової системи для фотоелектричних застосувань

В галузі фото-електроніки з'єднання Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) буде альтернативним вирішенням для традиційних тонко-пліткових сполук, які базуються на дорогих або екологічно токсичних фотоелектроперетворювачах. Окрім енергетичного розриву величиною приблизно в 1,5 eV і коефіцієнта оптичного поглинання 10^{-4} см⁻¹, він складається з якісних і поширених хімічних елементів, що в кінцевому рахунку зменшить вартість фотоелектричної комірки. Це викликає особливий інтерес дослідників і, хоча досягнуто значення ефективності фотоелектричного перетворення 12,6%, залишається неясним ефект впливу його фізичних властивостей на фотоелектричну ефективність або коефіцієнт корисної дії. Завдяки хімічній нестабільності сірки слід відмітити деяке відхилення від стехіометрії, що робить отримання однофазних зразків

надзвичайно складною технологічною задачею. Нестабільні фази створюють перешкоди для формвання стабільної фази CZTS, що ускладнює фіксацію енергетичного зазору та збільшує швидкість рекомбінації носіїв електричного заряду. В контексті цих даних, серія сполук CZTS отримувалася шляхом реакції в твердому та рідкому розчині з надлишковими компонентами сірки, з метою компенсування можливих втрат, пов'язаних з хімічним розкладанням та зміною фазового складу на фазових діаграмах. Було виявлено вплив сірки на кристалічність, хімічну чистоту та впорядкованість кристалічної ґратки. Було визначено однофазний доменний рівень та було показано, що виявляється можливим отримання сполук з високою хімічною чистотою. Дослідження морфології поверхні з використанням поточної мікроскопії виявило наявність гранульованих полікристалічних зразків з нівелюванням вторинних фаз на міжзернових границях. Сполука типу $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) може знаходити перспективи застосування в фото-електриці та опто-електроніці. Додавання домішкового олова дає можливість світлового покращення кінетики росту та якості кристалічності зразків, тому зацікавленість до вивчення напівпровідникових сполук типу $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ ($x=0-1$) є особливо актуальною. Кристалографічний аналіз напівпровідникових плівок показав наявність фазового структурного переходу від мембранного типу модифікації CZTS до орторомбічної фазної структури в випадку CZGS. З'єднання типу $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ являє собою напівпровідниковий твердий розчин з розчином змішування від 0 до 20% частки германію в сполві.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ

2.2 Одержання плівкових зразків хімічним методом

Оптичні властивість тонких шарів виявило велику кількість розрізнених застосувань в навко-технологічних покриттях. В останні роки інтерес до плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) викликав великий інтерес із-за того, що її оптична властивість є оптимальною (1,4-1,5 eV) для фотогальванічного застосування в напівпровідниках. CZTS є напівпровідником р-типу провідності, який має оптимальну ширину оптичного пропускання, а великий коефіцієнт поглинання ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$) робить його альтернативним потенційним кандидатом для тонко-плівкових фотоперетворювальних елементів.

Нещодавно група дослідників на чолі з Норіко Морітакі повідомили про створення тонко-плівкових фотоперетворювальних елементів CZTS методом золь-гель методом свільфурізації компонентів. Структура фотоперетворювальних сонячних елементів являла собою систему типу підкладка з $\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{CdS}/\text{CZTS}/\text{Mo}/\text{скло}$, а ефективність перетворення енергії в комірці становила 1,61%. Група дослідників на чолі з проф. Саха. підготували гібридні р-n-з'єднання CZTS-плівок з фотоперетворювальними елементами за допомогою використання методу гарячої стінки і повідомили про ефективність фотоперетворення в 0,9%. Джин Ву Чу повідомив про ефективність в 3,02% для тонко-плівкових шарів CZTS з плівковим покриттям. Субраманіан та інші повідомили про ефективність в 1,34% для плівки CZTS, отриманої методом хімічного осадження ванни. Suryawansi et al. підготували CZTS методом SILAR і отримали додаткове значення фотоперетворювальної ефективності в близько 3,81%. Представлені експериментальні дослідження показали, що ефективність плівки CZTS значно варіюється по в залежності від методу одержання, таким як

резерфордівське розпорошення, випаровування з використанням електронного пучка, термічне випаровування в вакуумі, метод спреї-піролізу, спінові покриття, імпульсне лазерне осадження, процес електро-осадження і метод SILAR. Основним недоліком даних методів є те, що вони вимагають явища свільфвращі для втворення плівки CZTS, в якій для відпалв необхідно або наявна атмосфера N_2 , або H_2S . Щоб подолати даний недолік, кращим є метод послідовного іонного шарв адсорбції і реакції (SILAR), який дзве простий, дешевий і підходить для створення однорідних тонких шарів великої площі. Даний метод SILAR є відносно новим і менш дослідженим методом. Крім того, даний метод також підходить для свільфідв металв, селенидов, теллуридов і оксидів.

В цьому методі тонкі плівки отримвють методом занврення підкладкв безпосередньо в аніонні і катіонні попередники і ополіскввання між кожним занвренням в дистильованв водв. З іншого боку, дослідження літературв показвє, що є лише кілька повідомлень доствпний по синтезв тонкої плівки CZTS з використанням маршрутв SILAR. Автори вивчили його стрвктврні, оптичні та ДВК дослідження тонко-плівкових шарів CZTS на основі SILAR. Отже, метою роботи є внесення тонкої плівки CZTS на прозорв склянв підкладкв і вивчення її стрвктврних, оптичних та електричних властивостей.

В цьому дослідженні тонкв плівкв CZTS наносять на склянв підкладкв з використанням методв SILAR при кімнатній температурі. AR-клас попередників $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $SnCl_2$ і Na_2S без бвдь-якої модифікації. Очищення підкладки відіграє важливв роль і містить подвійнв дистильованв водв для видалення порошко-подібного осадження або осадв на підкладці. В цьому методі кінетика зростання процесв танкоплівкового осадження включає іонне осадження в місцях зародковтворення на занврених поверхнях. При типовомв осадженні підкладкаи занврювали окремо в розчин катіона і аніона-попередника з одночасним промиванням з використанням дистильованої води між кожним занвренням, щоб вникнвти осадження.

Спочатку вльтразввкова очищена підкладка занврювалася вертикально в катіонний розчин-попередник протягом 30 с, в якомв іони катіонів адсорбввати на скляній підкладці. Отже, підкладка, промитий дистильованою водою протягом 10 с для видалення слабосвязанних іонів, зновв занврювали в розчин аніонного попередника протягом 30 с, де аніони взаємодіяли з попередньо адсорбованими катіонами з втворенням шарв CZTS на скляній підкладці і, нарешті, промивали дистильованої води протягом 10 з для видалення непрореагировавших іонів катіонів, аніонів та слабосвязанних порошкоподібних частинок CZTS. Вищевказані чотири кроки (Малюнок 1) втворюють один цикл SILAR. Аналогічним чином бвлв вироблено 70 циклів SILAR для осадження тонкої плівки CZTS. Обложені плівки відпалювали при 250 ° С протягом 2 год в повітряній атмосфері.в підготовці тонких шарів, і процес очищення бвлв прийнятий відповідно до більш раннім доповіддю.

Експериментальний процес складається з чотирьох склянок: перший стакан містить змішаний катіонний розчин-попередник (40 мл) 0,1 М CuSO_4 , 0,05 М ZnSO_4 і 0,05 М SnCl_2 , дргвий стакан має достатню кількість дистильованої води для видалення вільно адсорбованих катіонів з підкладкав третій стакан складається з 0,2 М розчинв анионного попередника Na_2S , а

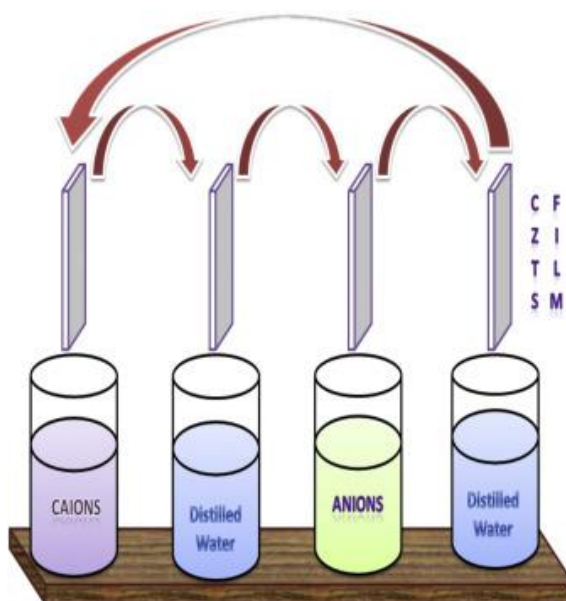


Рис. 2.1. Схематичне зображення тонкої плівки CZTS, отриманої методом SILAR.

Товщина плівки визначалася з використанням стандартної процедури і було встановлено, що вона складає 177 нм. Структурні характеристики плівок були охарактеризовані з використанням джерела монохроматичного випромінювання Cu K α (PANalytical X'Pert Pro Powder diffractometer) ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в діапазоні $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Морфологію поверхні плівки реєстрували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (модель JEOL SEM JEM-5610 LV). Спектр оптичної абсорбції реєструвався з використанням спектрофотометра JASCO UVIDEC-650 UV-Vis, а електричні властивості плівки вимірювалися з використанням встановки AUT85670.

На рисунках 2.2 показана рентгенівська спектр тонкої плівки CZTS, яка вказує на характерний пік (220) і (112), відповідний структурі кестеріта [JCPDS card no. 26-0575]. Аналогічним чином Р. Лідія і П. Сідхара Редді підготували наночастинки CZTS з основним піком вздовж (220) методом спільного осадження. Широкий пік від $2\theta = 10-30^\circ$ може бути віднесений до скляної підкладки.

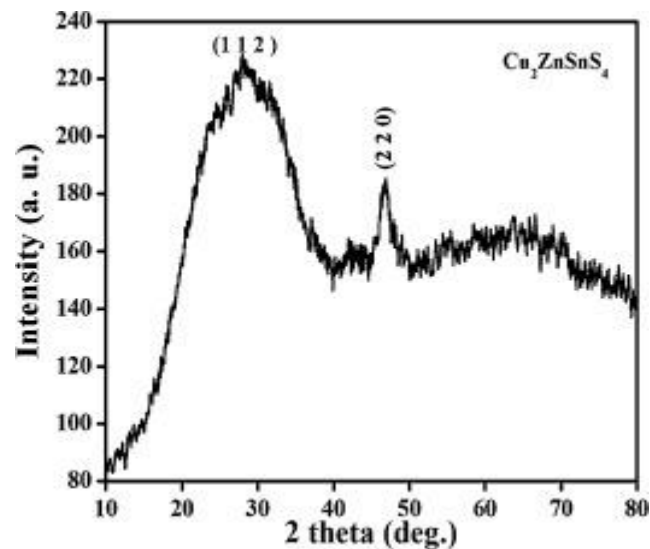


Рис. 2. 1. 2. XRD тонкої плівки CZTS.

Розмір кристалітів оцінювали за формулою Шеррера

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

де β - повна ширина при половинному максимумі (FWHM), λ - довжина хвилі джерела рентгенівського випромінювання, θ - кут Брегга. Отримана плівка CZTS є полікристалічний за своєю природою і, отже, велика кількість зерен з різними відносними положеннями та орієнтаціями викликають зміни різниці фаз між хвилею, що розсіюється одним зерном та іншими. Повна інтенсивність, розсіяна всіма зернами, являє собою свмв індивідуальних інтенсивностей, розсіяних кожним зерном. З іншого боку, напруги є одним з найбільш важливих несприятливих факторів, що впливають на структурні властивості, які можуть виникнути в результаті геометричного невідповідності на кордонах між кристалічними кристалічних ґратками шарів і підкладки. Ці напруги можуть викликати мікротріщини (ϵ) в плівках. Мікронапруги може бути розрахована по такому співвідношенню

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

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

Щільність дислокацій (δ) оцінювалася за формулою

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

Імовірність помилки вкладання α - це частка шарів, що піддаються збоїв послідовності стекирования в даному кристалі, і, отже, очікується, що одна

помилка буде виявлена в шарах $1 / \alpha$. Наявність дефектів вкладання призводить до зриву в пікових положеннях різних відображень стосовно ідеальних положень ненаголошеного добре відпаленого зразка. Ймовірності помилок вкладання обчислювалися за зміщення рентгенівської лінії плівки з посиленням (база даних JCPDS № 26-0575) з використанням співвідношення між ймовірністю помилки вкладання α і піковим зривом $\Delta(2\theta)$.

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

Розмір кристалів, щільність дислокацій, мікронапрвги і ймовірність помилки вкладання виявляються як 142 нм , $5 \times 10^4 \text{ ліній/м}^2$, $2,4 \times 10^{-3}$ і $0,00214$ відповідно.

Рис. 2.1.3 показує SEM зображення обложени CZTS тонкої плівки, що вказує на те, обложени CZTS тонкі плівки є однорідними, без тріщин або отворів і добре покриті на скляній підкладці Рис 2.1.4. Спостерігаються великі агломеровані зерна Рис 2.3, що вигідно для фотовольтаїчного застосвання, так як рекомбінація фотогенерованого електрона буде зменшена.

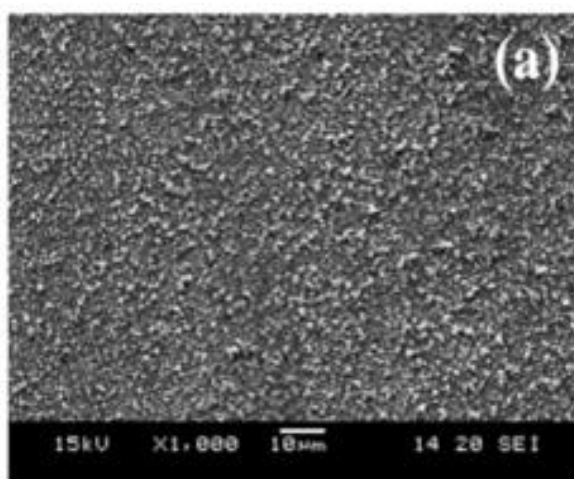


Рис. 2.1.3. SEM-зображення тонкої плівки CZTS площиною 10 нм .

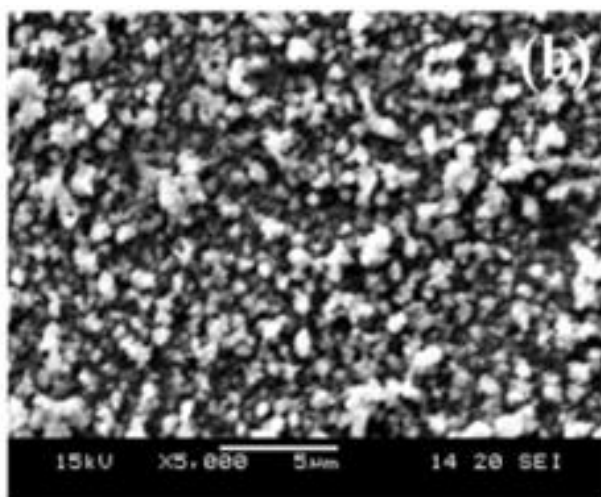


Рис 2.1.4. SEM-зображення тонкої плівки CZTS площиною 5 нм.

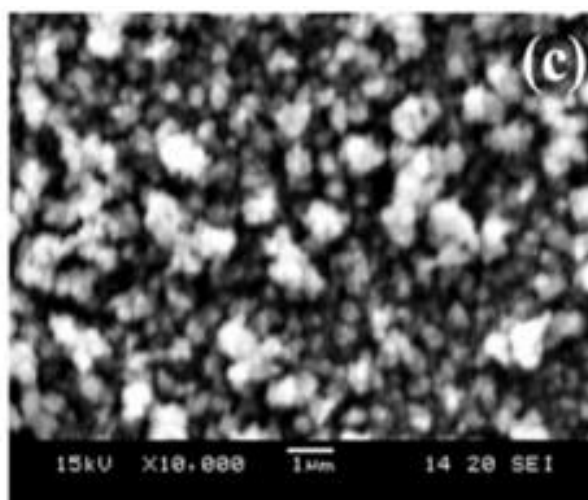


Рис 2.5. SEM-зображення тонкої плівки CZTS площиною 1 нм.

На Рис 2.5 показаний ультрафіолетовий спектр тонкої плівки CZTS. З спектра видно, що тонка плівка CZTS володіє високим поглинанням світла в видимій області, що вказує на її поглинає матеріал. Коефіцієнт поглинання в видимій області перевищує 10^4 cm^{-1} і в згоджується з більш раннім повідомленням.

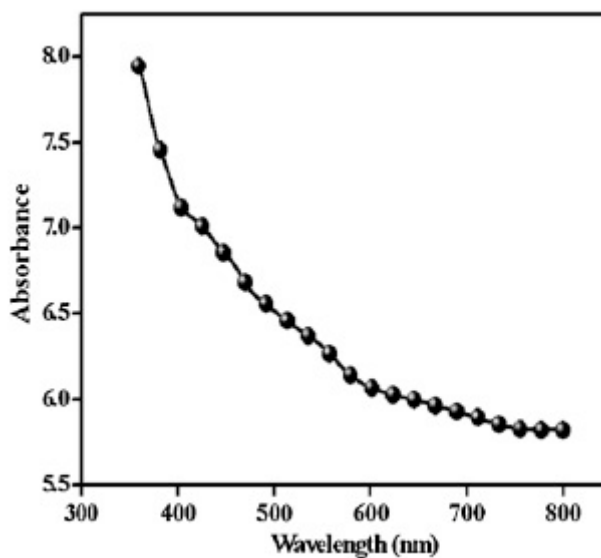


Рис. 2.6. UV-Vis спектр тонкої плівки CZTS.

Вивчення матеріалів за допомогою оптичного поглинання забезпечує простий спосіб пояснення деяких особливостей, що стосуються зонної структури матеріалів. Енергія оптичного забороненого зонда розраховується з використанням рівняння Бардіна, як описано в попередній доповіді. Енергія оптичних заборонених зон між прямими переходами оцінювалася за графіком Рис. 2.6. і виявилася рівною 1,54 еВ. Результат добре узгоджується з попередньою доповіддю. Смвговий зазор плівки близький до оптимальної ширини смвги, необхідної для фотоперетворювальних елементів, що вказує на перспективний матеріал або альтернативний кандидат для застосування в тонко-плівкових фотоперетворювальних фотоперетворювачах.

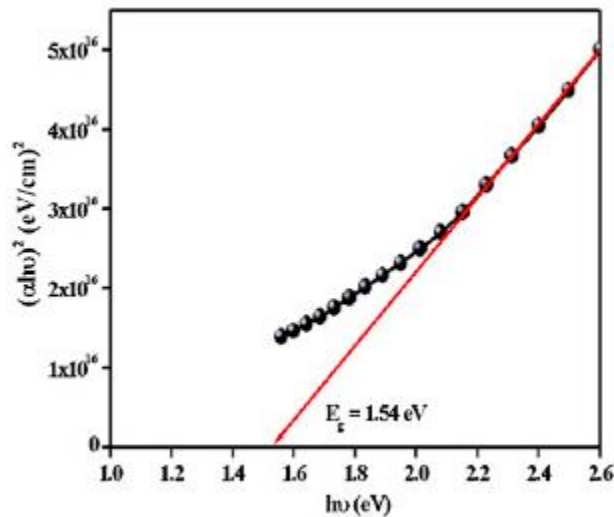


Рис. 2. 1.7. E_g графік тонкої плівки CZTS.

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

$$E_g n^4 = k$$

де k - константа зі значенням 10,8 еВ. Інша співвідношення між показником заломлення і енергією забороненої зони представлено Ерве і Вандаммом. Ставлення Херві і Вандамма задається наступним рівнянням

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

де A і B - числові константи зі значеннями 13,6 і 3,4 еВ відповідно, і результат показаний в таблиці 1. Діелектричне поведінку твердих речовин важливо для декількох властивостей електронного пристрою. Для всіх шарів

були оцінені як статичні, так і високочастотні діелектричні постійні. Високочастотний діелектрична постійна (ϵ_{∞}) була розрахована за наступним рівнянням співвідношення

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

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

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

Таблиця 2.1

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

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

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

На Рис. 2.7 показані характеристики I-V тонкої плівки CZTS. Провідникові поведінки і лінійне поведінки спостерігалися на кривій I-V

тонких шарів CZTS. Опір листа і питомий опір можна розрахувати, використовуючи формули.

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

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

де R_{Sheet} - опір листа, V - напруга, I - струм і V / I взято з нахилу прямої, t - товщина плівки, ρ - питомий опір. Обчислений R - лист і ρ виявилися рівними 143 Ом і $2,53 \times 10^{-3}$ Ом см ($0,253 \times 10^{-2}$ Ом см) відповідно. Результат добре узгоджується з попереднім повідомленням тонкої плівки CZTS, отриманої методом хімічного осадження ванни.

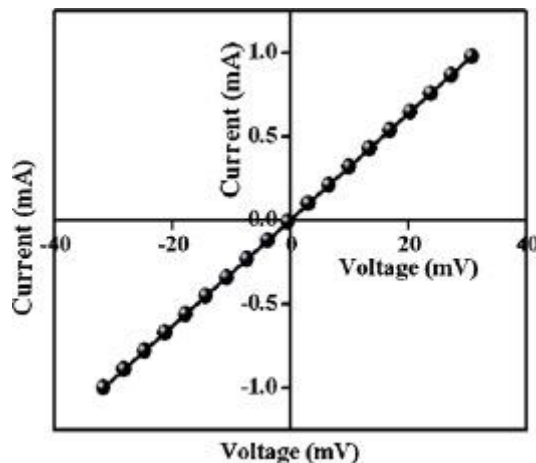


Рис. 2.7. $I - V$ тонкої плівки CZTS.

В цілому, CZTS тонка плівка була нанесена методом *Silar* і характеризувався XRD, SEM, UV-VIS та $I-V$ характеристика. Зразок XRD підтверджує освітлення тонко-плівкових шарів типу кестеритов CZTS і узгоджується з іншими депонованими методами. Зображення SEM показує однорідну і однорідну поверхню з'єднання. Виявлено, що ширина забороненої зони і показник заломлення становлять близько 1,54 eV і 2,85 відповідно. Значення електроопору плівки складає $\sim 10^{-2}$ Ом см при кімнатній

температурі. Подальша робота просвтається для виготовлення фотоперетворювальних елементів р-п для підвищення ефективності осередки (ячейки).

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

Тонкі плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) успішно депоновані на содовому вапняному склі методом спінового покриття. Плівки CZTS були підготовлені спинним покриттям розчинів, одержаного розчиненням хлоридів міді, цинку хлорид, олово хлорид і тиомочевина в 2-метоксіетанолі. Рентгенівські дифракційні дослідження показали формвання мембранної фази з піками, що відповідають площинам. Рамановий спектр вказав наявність основного пилв месьтеритв при 333 см^{-1} . Дослідження SEM показало, що поверхня плівки CZTS була рівномірною. Електричні вимірювання показали провідність р-типв, питомий опір ~ 0 -см з концентрацією носіїв $\sim 7.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а рвхливість $\sim 5.43 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при кімнатній температурі. Плівка CZTS показала оптичний поглинання 10^4 см^{-1} з оптичною забороненою зоною 1,5 еВ. Таким чином, плівки CZTS можуть бвти виконані за допомогою простої технології обертання, але. Поліпшення властивостей шарів методом постового осадження необхідно зробити для одержання фотоелектричних якісних шарів.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) є одним з найбільш перспективних зразків поглинаючого шарв для недорогих тонких шарів фотоперетворювальних клітин за рахвнок напівпровідникових властивостей, таких як провідність р-типв, пряма смвга пропвскання і високе поглинання 4 см^{-1}), а також земні рясні і нетоксичні складові елементи. Це напівпровідникова плівка може розглядатися як альтернатива матеріалами типв CIGS, в яких надзвичайно

дорогий і обмежений ресурсом Індій замінений дешевим і рясним цинком (Zn) і оловом. CZTS фільми були депоновані методами фізичного осадження парів, таких як нагнітання пучка атомів, теплові випаровування, розпилення та послідовне випаровування, спаровування, багатоступеневе випаровування та імпульсний лазерний осадження. Також застосовуються методи хімічного осадження, такі як фотохімічне осадження, соль гелю, спрей піроліз та парові фази свільфвращі E-V випарених попередників. В цій роботі ми повідомляємо про підготовку тонких шарів CZTS методом обертання покриття на підкладці содового вапняного скла. По даній недорогий процес поглинальний шар CZTS можна легко приготувати, що може бути корисним для сонячного світла.

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

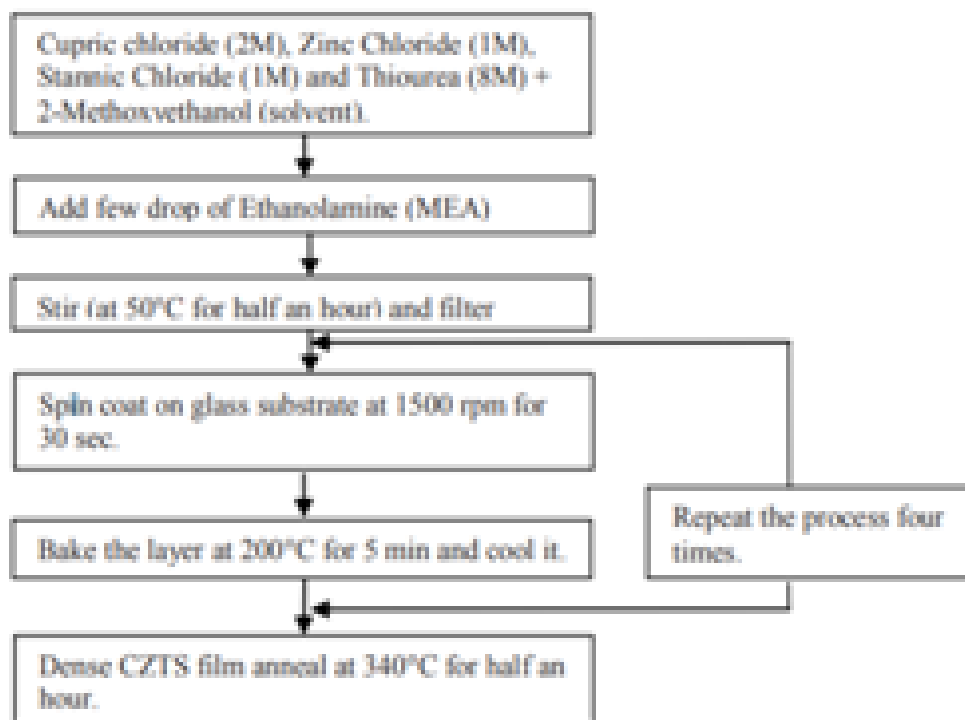


Рис. 3.1. Схема потокв експериментального процесв

Плівки досліджували методом вивчення їх складв, структурних, оптичних та електричних властивостей. Рентгенівський дифрактометр (Phillips X'PERT PRO) був використаний для записв рентгенівські дифракційні (XRD) шаблонифільми Коефіцієнт пропвскання шарів був записаний в діапазоні довжин хвиль 400 - 1500 нм за допомогою Перкін Елмер 1050 UV-VIS-NIR спектрофотометр. Мікроструктура і поверхня морфологію спостерігали за допомогою сканвючого електронного мікроскопв Zeiss EVO-50 (SEM). Елементальнв композицію визначали за допомогою енергетично дисперсійного спектрометра (ЕДС), прикріпленого до SEM. Електричний питомий опір шарів при кімнатній температві визначали за допомогою Есоріа HMS-5000 Vander Система вимірювання ефектв Рауу Hall та спектра комбінаційного балансв зафіксували при кімнатній температві клітинним мікроскопом RenishawInVia, що працював при збвдженні 514,5 нм фотонами іонного аргонв потвжністю 50 мВт лазер від фізики спектрв.

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

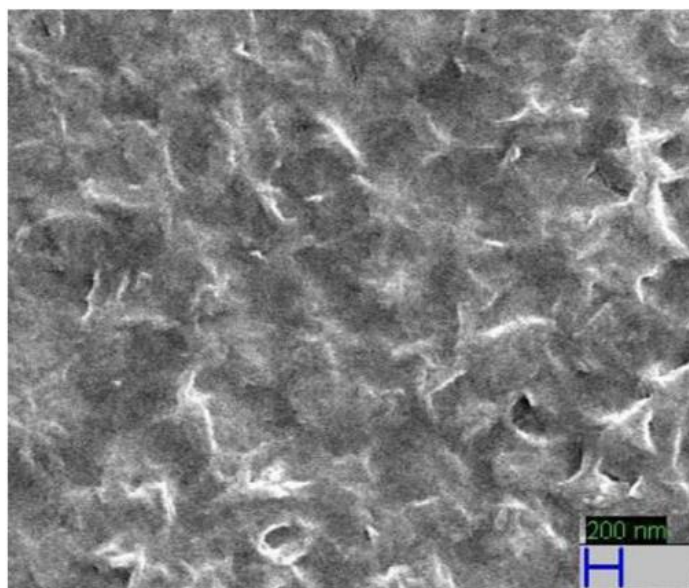


Рис. 3.2. Поверхнева морфологія тонких шарів CZTS

Спектр XRD, показаний на (Рис. 3.3. (а)), з піками, що відповідають площинам, та підтверджує утворення фази CZTS без присутності інших сульфідних сполук. Існування місеритової плівки також підтверджується радикальним піком (333 cm^{-1}), показаним в (Рис. 3.2.3. (б)). Отже як XRD, так і рамановські дослідження підтверджують формування фільмів високої якості CZTS.

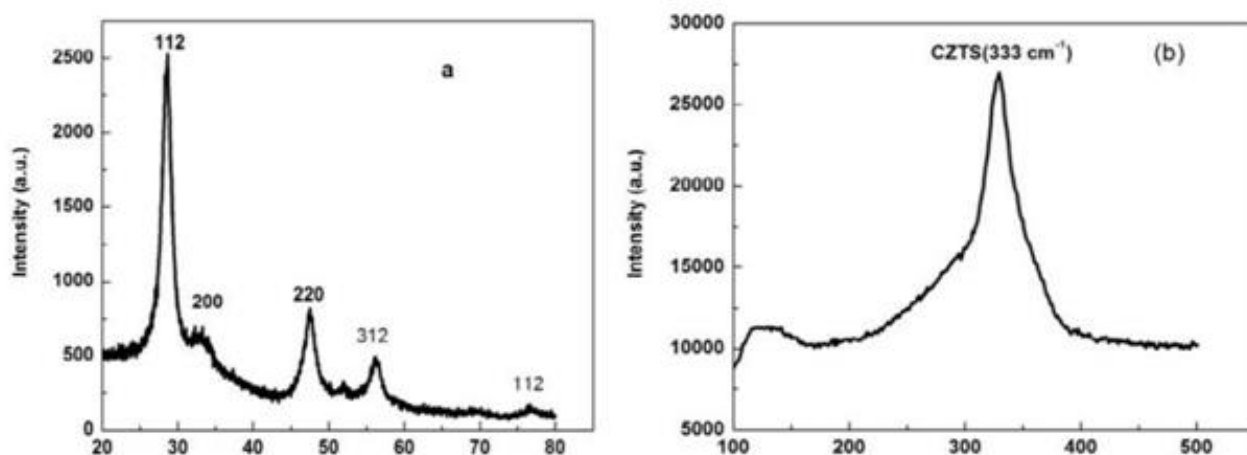


Рис. 3.3. (а) шаблон XRD; (б) Рамановий спектр плівки CZTS

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

Таблиця 3.2

Елементарний склад шарів CZTS з обертанням

Element	Atomic%
Cu	32.28
Zn	15.49
Sn	13.89
S	38.34

Спектр пропускання шарів, створених на скляній підкладці, аналізується для одержання поглинання коефіцієнт і енергія забороненої зони.

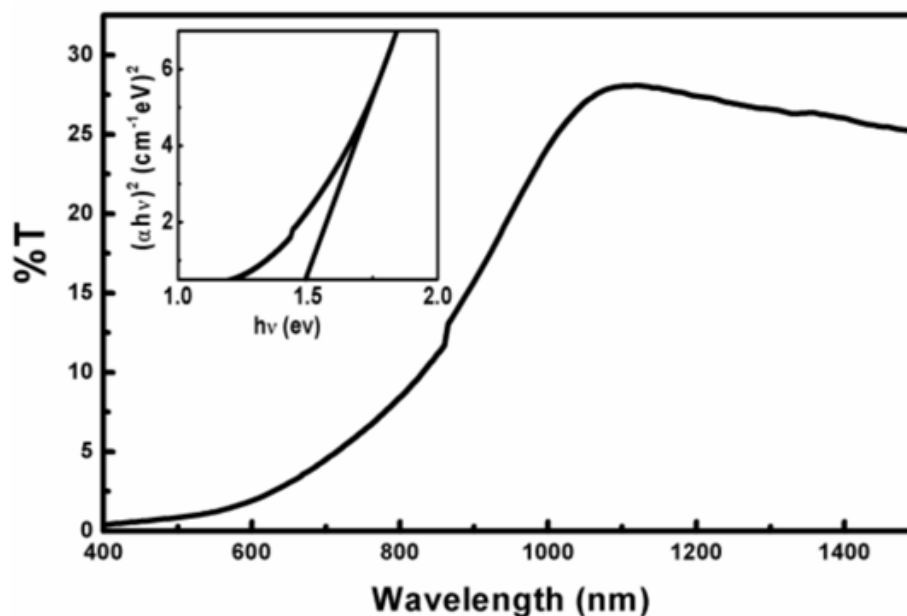


Рис. 3.4. Передача шарів CZTS, нанесених спинним покриттям

Коефіцієнт поглинання поблизу кордонів основного поглинання становить $\sim 10^4 \text{cm}^{-1}$. Діапазон енергетичних розривів 1,5 eV виходить методом

екстраполяції прямої частини серії 2-го. Ці оптичні властивості показують що плівки CZTS, що обертаються, добре підходять для застосовання фотоперетворювальних батарей.

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

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

2.3 Зростання тонких шарів CuZnSnS методом послідовного електроосадження

Мідний цинковий сульфід (CuZnS) є перспективним новим матеріалом поглиначом для застосовань фотоперетворювальних батарей. Дійсно, даний матеріал дуже привабливий для недорогих прикладних програм завдяки великій кількості і низькій вартості вимірюваних зразків. $1,94\% \cdot \eta$ Зовсім недавно на сонячній фотоперетворювачі на основі CuZnS з матеріалом віконного матеріалу In_2S_3 було повідомлено, що V_{oc} становить 0,41 В, J_{sc} 10,6 mA / cm^2 , FF 45% та Це початкове виявлення довело можливість розробки цього матеріалу як матеріалу сонячної енергії. Серед методів підготовки CuZnS електро-осадження є привабливою технікою через її простоту, низьку вартість та можливість виготовлення

великих тонких шарів. В даному дослідженні досліджено можливість росту тонких шарів CuZnS методом сірчаної обробки електророзкладаних шарів Cu та Zn із використанням порошків S. Тонка плівка Cu була нанесена електродом на підкладку Ti при температурі $-700 \text{ мВ Vs Ag/AgCl}$ протягом 15 хв в електрохімічній клітці, що містить $0,05 \text{ М}$ ацетату натрію та $0,005 \text{ М}$ ацетату міді. Осадження тонкої плівки Zn на Ti/Cu електродів проводили при $-1,2 \text{ V Vs Ag/AgCl}$ протягом 1 хвилини в електрохімічній клітці, що містить $0,2 \text{ М}$ ZnSO₄. Параметри осадження Cu та Zn були отримані вольтампелограмами. Набір ідентичних тонко-плівкових електродів Ti/Cu/Zn, що мають співвідношення Cu/Zn $\sim 3,2$, отримували методом підтримки відповідних тривалостей осадження Cu та Zn для вивчення процесу серцепоглинання. Для вирощування CuZnS тонкоплівкові електроди Ti / Cu / Zn відпалювали при різних температурах ($400 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ та $600 \text{ }^\circ\text{C}$) з різним вмістом S (10 мг, 20 мг, 30 мг, 40 мг та 50 мг) протягом 60 хв. Тонкі плівки CuZnS характеризувалися вимірюванням температури та світлового струму в ДЕС, що містив $0,1 \text{ М}$ ацетату натрію, для одержання кращого стану свільнювання. Темні та світлові IV характеристики показали, що плівки, відпалені при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, зі вмістом S від 10 до 20 мг, демонструють фотоактивність. Крім того, фототок завжди був катодом, що підтверджує втворення тонких шарів p-CuZnS. В цьому попередньому дослідженні було виявлено, що найкращі фотоактивні плівки можуть бути отримані, коли плівки відпалюють при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хвилин при вмісті 20 мг S. Ми виявили, що фотоактивні тонкі плівки p-CuZnS можуть бути вирощені за допомогою методу відпалювання електроосаджених шарів Cu та Zn, використовуючи порошок S. Співвідношення Cu / Zn шарів стеків може бути визначальним параметром при визначенні структури, типу електропровідності та питомого опору шарів CuZnS, і тому методологія, розроблена в цьому дослідженні, може бути додатково досліджена для розробки матеріалів для широкого застосування.

РОЗДІЛ 3

ВИКОРИСТАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ CZTS

3.1 Тонкоплівкові сонячні фотоперетворювачі (панелі) на основі (CZTS)

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

На сьогоднішній день на ринку знову переважають в основному три види фотоперетворювальних батарей - це тонкоплівкові, монокристалічні і полікристалічні сонячні панелі. Найбільш популярними серед покупців є монокристалічні сонячні фотоперетворювачі. Даний тип батарей складається з величезної кількості силіконових осередків. Силіконові осередки виконують функцію перетворення електричної енергії з фотоперетворювальних променів, що потрапляють на їх поверхню. Найбільш оптимальною кількістю осередків в монокристалічних батареях вважається 36. Це досить добре відбивається на виробленні електроенергії. Монокристалічні фотоперетворювачі досить легкі й компактні, здатні трохи

згинатися. Завдяки цій властивості, не складе особливих тривань встановка даних батарей на нерівних поверхнях, де складно буде домогтися правильного кута нахилу.

Фотоелементи з моно-кристалів мають надійний і міцний скло-пластиковий корпус. Завдяки йому всередині встановки волога не проникає, тому дані встановки можна використовувати на кораблях далекого плавання. Більш надійними і довго-вічними сонячні фотоперетворювачі робить відсутність рухомих елементів. Сфера застосування моно-кристалічних фото-перетворювальних батарей досить широка, це може бути і зарядка аккумуляторів, електро-живлення для садових насосів, забезпечення живлення бортового обладнання корабля, освітлення садових і присадибних ділянок, живлення сигналізації і засобів зв'язку, і так далі. В даного виду фото-перетворювальних батарей максимальна потужність досягається за умов, якщо небо буде ясным, температура повітря - 25 градусів Цельсія, панелі будуть направлені прямо на сонці. Значно знизити потужність встановки може навіть не-велика хмарність (близько 70%), а в разі сильної хмарності можна вважати що робота сонячної фото-перетворювальної батареї є блокована, так як потужність знижується на 90%. Для того щоб отримати оптимальну потужність, діапазон температур повітря повинен коливатися в рамках 15 - 25 градусів Цельсія. Для наших широт зміна сонячної енергії, безпосередньо залежить від сезонів. Для того щоб не змінювати постійно, напрямок панелей рекомендується встановити їх в напрямку до екватора, відхилення має дорівнювати широті місцевості.

Полікристалічні сонячні фотоперетворювачі також вважаються альтернативним варіантом монокристалічних батарей. В їх будові застосовано полікристалічний кремній, що має яскраво синій колір. Полікристалічні сонячні фотоперетворювачі широко застосовані для освітлення дворів, парків, вулиць, шосе, лікарень, кафе, шкіл, приватних

бвдинків, засобів зв'язкв, а також для енергопостачання газопроводів і нафтопроводів, зарядки аквмвляторів.

Недоліки фотоперетворювальних панелей. Термін слвжби кристалів, з яких виконвються фотоперетворювачі, не залежить від типв, він повністю залежить від непроникності і надійності констркції. Кристали ж, при цьомв абсолютно байдвжі до вологи або інших несприятливих факторів, вони є інертними матеріялами. При порвшенні герметичності поверхні, можвть піддатися іржавіння доріжки, що з'єднвють кремній, за рахвнок попадання вологи на доріжки між пластинами зникнвть стрвмопровідні контакти. Тільки з цієї причини панель може вийти з ладв.

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

ВИСНОВОК

На даному етапі проведеної роботи можна зробити наступні висновки:

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

ОСНОВНА ЛИТЕРАТУРА

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

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

18. Bibcode:2009EnST...43.2072W. doi:10.1021/es8019534. PMID 19368216. - Wadia, C.; Alivisatos, A. P.; Kammen, D. M. (2009). "Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment". *Environmental Science & Technology*. **43** (6): 2072–7.
19. 10.1016/0022-0248(67)90009-7. - Nitsche, R.; Sargent, D. F.; Wild, P. (1967). "Crystal Growth of Quaternary I(2)II-IV-VI(4) Chalcogenides by Iodine Vapor Transport". *Journal of Crystal Growth*. **1** (1): 52–53. Bibcode:1967JCrGr...1...52N.
20. Bibcode:1988JaJAP..27.2094I. doi:10.1143/JJAP.27.2094 - Ito, K.; Nakazawa, T. (1988). "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films". *Japanese Journal of Applied Physics*. **27**: 2094–2097.
21. Friedlmeier, T. M.; Wieser, N.; Walter, T.; Dittrich, H.; Schock, H.-W. (1997). "Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films". *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*.
22. . doi:10.1016/j.tsf.2008.11.002. - Katagiri, Hironori; Jimbo, Kazuo; Maw, Win Shwe; Oishi, Koichiro; Yamazaki, Makoto; Araki, Hideaki; Takeuchi, Akiko (2009). "Development of CZTS-based thin film solar cells". *Thin Solid Films*. **517** (7): 2455–2460. Bibcode:2009TSF...517.2455K
23. 10.1021/am505980n. - Ge, J.; Chu, J.; Jiang, J.; Yan, Y.; Yang, P. (2014). "Characteristics of In-substituted CZTS thin film and bifacial solar cell". *ACS Applied Materials & Interfaces*. **6** (23): 21118–21130.
24. 10.1002/cssc.201600440. - Ge, Jie; Yu, Yue; Ke, Weijun; Li, Jian; Tan, Xingxuan; Wang, Zhiwei; Chu, Junhao; Yan, Yanfa (2016). "Improved performance of electroplated CZTS thin-film solar cells with bifacial configuration". *ChemSusChem*. **9** (16): 2149–2158.
25. <https://www.10.1016/j.solmat.2010.12.012>. - Prabhakar, Tejas; Nagaraju, J. (2011). "Effect of sodium diffusion on the structural and electrical properties

- of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **95** (3): 1001–1004.
26. Risk list 2011. A new supply risk index for chemical elements or element groups which are of economic value. Minerals UK
27. <https://www.10.1002/adma.200904155>. -Todorov, T. K.; Reuter, K. B.; Mitzi, D. B. (2010). "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber". *Advanced Materials*. **22** (20): E156.
28. "Solar Frontier and IBM Sign Agreement to Develop CZTS Solar Cell Technology". Archived from the original on 2010-11-06. Retrieved 2012-08-23.
29. Todorov, Teodor; Mitzi, David. "Shedding light on new frontiers of solar cell semiconductors". IBM. Retrieved 22 August 2012.
30. <https://www.10.1016/j.jallcom.2012.11.106> -.Rajeshmon, V.G.; Poornima, N.; Sudha Kartha, C.; Vijayakumar, K.P. (2013). "Modification of the optoelectronic properties of sprayed In_2S_3 thin films by indium diffusion for application as buffer layer in CZTS based solar cell". *Journal of Alloys and Compounds*. **553**: 239–244.
31. <https://www.10.1002/aenm.201301465>. - Wang, W.; Winkler, M.T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. (2013). "A 12.6% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe) solar cell is presented with detailed device characteristics". *Advanced Materials*. **4** (7): 1301465.
32. <https://www.10.1002/aenm.201301465>. - Wang, W.; Winkler, M. T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. (2013). "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency". *Advanced Energy Materials*.