

ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВІДПАЛІВ НА СТРУКТУРУ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПЛІВОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, НАНЕСЕНИХ НА ГНУЧКІ ПОЛІІМІДНІ ПІДКЛАДКИ

С. І. КАХЕРСЬКИЙ¹, О. А. ДОБРОЖАН¹, Р. М. ПШЕНИЧНИЙ¹,
С. І. ВОРОБИЙОВ², Є. О. ГАВРИЛЮК⁴, В. КОМАНІЦЬКИЙ²,
С. В. ПЛОТНИКОВ³, А. С. ОПАНАСЮК¹

¹ Сумський державний університет;

² Університет Павла Йозефа Шафарика, Кошице, Словаччина;

³ Східно-Казахстанський технічний університет ім. Д. Серікбаєва, Усть-Каменогорськ;

⁴ Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, Київ

Розпиленням чорнил з наночастинками нанесено плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) на гнучкі поліімідні підкладки з подальшим низькотемпературним відпалом при 200°C упродовж 10...120 min в атмосфері аргону. Встановлено методами рентгенівської дифрактометрії і Раманівської спектроскопії, що наночастинки і плівки містять фазу кестериту з невеликою кількістю включень фаз Cu_xS і $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. Збільшення тривалості росту наночастинок і відпалу плівок спричинило поліпшення кристалічної якості їх основної фази – кестериту. Показано, що плівки CZTS наноструктуровані і не розтріскувалися навіть після 50 згинів на площі $10 \times 10 \mu\text{m}$. Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії хімічного складу зразків встановлено, що наночастинки і плівки CZTS містять надлишок міді і сірки, але мають дефіцит цинку. У результаті дослідження оптичних характеристик шарів з'ясовано, що ширина забороненої зони синтезованих матеріалів становить $E_g = 1,4...1,5 \pm 0,2 \text{ eV}$, що добре збігається з літературними даними. Отримані плівки CZTS можна використати як поглинальні шари сонячних елементів третього покоління.

Ключові слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, поліімідні підкладки, морфологія, структура, хімічний склад, оптичні властивості.

The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) films were deposited onto flexible polyimide substrates by spraying inks containing nanoparticles followed by low-temperature annealing at 200°C for 10...120 min in an argon atmosphere. Studies by X-ray diffractometry and Raman spectroscopy showed that nanoparticles and films contained a kesterite phase with a small amount of inclusions of the Cu_xS and $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ phases. Increasing the growth time of nanoparticles and annealing of films led to an improvement in the crystalline quality of their main phase – kesterite. TEM studies showed that the obtained CZTS films were nanostructured and did not crack even after 50 bends in an area of $10 \times 10 \mu\text{m}$. EDAX measurements of the chemical composition of the samples revealed that the nanoparticles and CZTS films contained an excess copper and sulfur but were deficient in zinc. As a result of the study of the optical characteristics of the layers, it was found that the value of the band gap of the synthesized materials was $E_g = 1.4...1.5 \pm 0.2 \text{ eV}$, which coincided well with the literature data. The obtained CZTS films are promising for application as absorbing layers of the third generation solar cells.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, polyimide substrates, morphology, structure, chemical composition, optical properties.

Вступ. Упродовж останніх десятиліть сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) широко досліджують як альтернативу традиційним матеріалам поглинальних шарів сонячних елементів на основі Si, CdTe, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ [1, 2]. Однак, незважаючи на чисельні дослідження, максимальна ефективність сонячних елементів на основі плівок CZTS становить лише 11%, що нижче за теоретично прогнозовані значення 30...32% [1, 3, 4]. Основною причиною низької ефективності приладів є слабо контрольовані структурні, оптичні та електричні характеристики плівок CZTS (неоптимальний фазовий та хімічний склад, низька кристалічна якість, малі розміри зерен і областей когерентного розсіювання, неоптимізовані оптичні характеристики тощо) [4, 5]. Окрім підвищення ефективності, дуже важливо зменшити кінцеву вартість сонячних елементів, що неможливо без зниження вартості і прискорення виробничих процесів під час нанесення плівок на гнучкі підкладки [1, 6, 7].

Аналіз літературних джерел дав змогу знайти декілька способів отримання плівок CZTS на гнучких чи жорстких підкладах [8–12]. У цих працях розглянуті плівки CZTS містили вторинні фази Cu_xS , $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$, мали дефіцит олова та сірки, характеризувалися низькою кристалічною якістю та забрудненістю киснем, при цьому для їх виготовлення використовували дорогі матеріали та обладнання. Слід відмітити, що для синтезу нанокристалів CZTS широкого поширення набув поліольний метод. Він є універсальним та дає змогу отримувати наноматеріали з високою якістю кристалітів і точним контролем їх основних характеристик порівняно, наприклад, з сольвотермічним, де потрібний довготривалий синтез [13], або мікрохвильовим методом, за якого виникають вторинні фази матеріалу [14].

На відміну від розглянутих підходів, коли оптимізація структурних характеристик плівок CZTS вимагає жорстких високотемпературних умов нанесення або відпалу [15], методи отримання тонких шарів з використанням суспензій наночастинок дають можливість застосовувати для їх осадження вже закристалізовані матеріали потрібного хімічного складу. Водночас плівки CZTS, одержані з молекулярних розчинів, регулярно демонструють низькоякісну кристалічну пористу структуру з високим вмістом вторинних фаз [15, 16].

Нижче розглянуті плівки, які наносили у декілька етапів. Спочатку синтезували наночастинок CZTS зі структурою кестериту. Далі суспензію нанокристалів у суміші вода–етиленгліколь (ЕГ) розпилювали на попередньо нагріті гнучкі поліімідні підкладки. На останньому етапі отримані плівки CZTS були відпалені за температури 200°C упродовж часу $t_a = 10...120$ min в атмосфері аргону для випаровування використаних розчинників, підвищення адгезії плівки до підкладки і росту нанозерен.

Деталі експерименту. Синтез наночастинок і формування чорнил. Для синтезу наночастинок CZTS модифіковано процедуру [17]. В атмосфері аргону вихідні прекурсори ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полівінілпіролідон) розчиняли перемішуванням у диетиленгліколі (ДЕГ) і нагрівали до 240°C для отримання однорідного прозорого жовтуватого розчину. За цієї температури у вихідний розчин вводили тіосечовину, розчинену у ДЕГ, та витримували розчин 60 min. Потім нанокристали відбирали за часу росту $t_g = 1$ min; 15; 30; 45; 60 min і охолоджували до кімнатної температури. Наночастинок CZTS збирали центрифугуванням при 4000 обертах упродовж 10 min і двічі промивали етанолом для видалення вторинних продуктів реакції. Чорнила утворювали диспергуванням 1 g висушених у вакуумі наночастинок відібраних за $t_g = 60$ min, у суміші 8 g дистильованої води і 1 g ЕГ.

Осадження плівок і їх термічний відпал. Плівки CZTS розпилювали з використанням раніше розробленої установки [18, 19] на поліімідну підкладку, попередньо нагріту до 150°C в атмосфері навколишнього середовища. Відстань між соплом пістолета-розпилювача і підкладкою – 15 cm. Кількість циклів розпилен-

ня – 20. Досліджували щойно одержані плівки і шари, відпалені за температури $T_a = 200^\circ\text{C}$ упродовж часу $t_a = 10\text{...}120$ min в атмосфері аргону.

Методи дослідження наночастинок і плівок. Морфологічні властивості наночастинок і плівок вивчали за допомогою просвічувального (Selmi, ПЕМ-125К) та растрового електронних мікроскопів (Tescan, Vega). Аналізували фазовий і хімічний склад за допомогою енергодисперсійної рентгенівської (EDAX) і Раманівської спектроскопії. Структурні і субструктурні властивості зразків визначали методом рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-4 у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 0,15406$ nm) при 40 kV, 20 mA. Визначали фазовий склад наночастинок також з використанням електронографічного аналізу (SAED) (ТЕМ 125 К). Раманівські спектри зразків досліджували, використовуючи установку на базі спектрометра ДФС-52. Оптичні властивості плівок вивчали з використанням оптичного спектрофотометра Solar PB 2201 в діапазоні довжини хвилі $\lambda = 400\text{...}1100$ nm. Ширину оптичної забороненої зони CZTS E_g розраховували зі спектрів поглинання так:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2},$$

де α – коефіцієнт поглинання; hv – енергія фотона; A – стала, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі. Екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha hv)^2 - hv$ на енергетичну вісь дозволила визначити ширину забороненої зони напівпровідника E_g . Детальніше методики, які застосовували для дослідження структурних і оптичних властивостей шарів, описані раніше [18–21].

Результати та їх обговорення. Дифрактограми (XRD) від наночастинок і плівок CZTS наведені на рис. 1 (вертикальними лініями на ньому відмічені положення відбивань від чистої фази кестериту CZTS (JCPDS № 00-026-0575) і поліімідної підкладки [22]). Як бачимо, дифрактограми мають піки на кутах $24,60^\circ$; $28,52^\circ$; $32,90^\circ$; $47,50^\circ$; $56,30^\circ$; $69,25^\circ$; $76,80^\circ$, які відповідають відбиванням (110), (112), (200), (220), (312), (008), (332) від кристалічних площин фази кестериту CZTS. Крім того, кілька піків відповідають відбиванням від поліімідної підкладки.

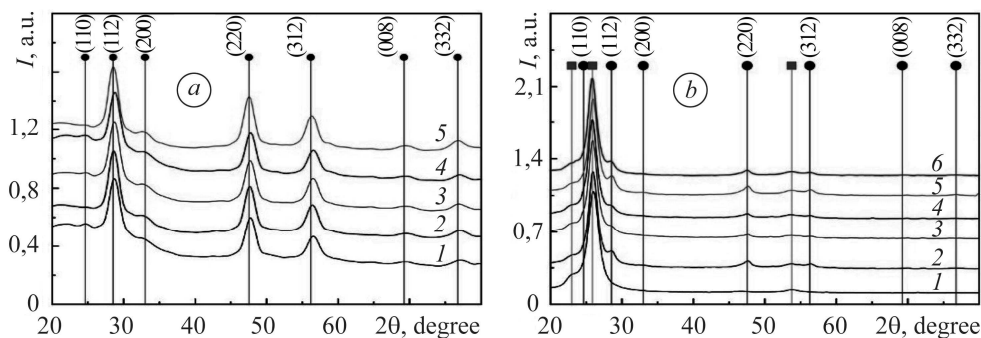


Рис. 1. Дифрактограми від наночастинок CZTS, синтезованих за різний час (*a*: 1 – 1 min; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60 min), і плівок, відпалених при 200°C упродовж різного часу (*b*: 1 – підкладка; 2 – щойно нанесена плівка; 3 – 10 min; 4 – 30; 5 – 60; 6 – 120 min; ● – вертикальні лінії відповідають довідниковим даним відбивань від сполуки CZTS (JCPDS № 00-026-0575). ■ – відбивання від поліімідної підкладки [22].

Fig. 1. XRD patterns of CZTS nanocrystals synthesized at the different time (*a*: 1 – 1 min; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60 min) and films annealed at 200°C for different times (*b*: 1 – substrate; 2 – as-deposited film; 3 – 10 min; 4 – 30; 5 – 60; 6 – 120 min. ● – vertical lines correspond to JCPDS card № 00-026-0575 of hexagonal CZTS crystal structure. ■ – to polyimide substrate [22].

Встановлено, що збільшення тривалості росту наночастинок (t_g) і відпалу плівок (t_a) призвело до зменшення півширини (FWHM) найінтенсивнішого піка (112) фази CZTS, що свідчить про поліпшення якості їх структури. Щоб докладніше дослідити вплив відпалів на структурні і субструктурні характеристики наночастинок і плівок, визначили розмір їх кристалітів, областей когерентного розсіювання (ОКР), сталі ґратки і об'єм елементарної комірки (a , c , c/a , V_{unit}) фази CZTS. Результати деяких розрахунків подані в табл. 1. Як вказано вище, наночастинки одержували, використовуючи поліольний синтез, який дав змогу отримати високу відтворюваність їх характеристик від партії до партії, а вихід матеріалу становив $\sim 80\%$.

Таблиця 1. Структурні характеристики синтезованих наночастинок CZTS, щойно нанесених та термічно відпалених плівок (для розрахунків обраний найінтенсивніший пік (112))

Зразки	$2\theta_{(112)}$, degree	a	c	c/a	V_{unit} , nm ³
		nm			
Синтезовані наночастинки ($t_g = 60$ min)	28,60	0,5421	1,0830	1,9977	0,2756
Щойно нанесені плівки (150 °C)	28,58	0,5422	1,0835	1,9983	0,2759
200°C; 10 min	28,57	0,5424	1,0839	1,9983	0,2762
200°C; 30 min	28,55	0,5425	1,0841	1,9983	0,2763
200°C; 60 min	28,52	0,5426	1,0843	1,9983	0,2765
200°C; 120 min	28,50	0,5427	1,0847	1,9987	0,2767
Довідник (JCPDS № 00-026-0575)	28,50	0,5427	1,0848	1,9988	0,2767

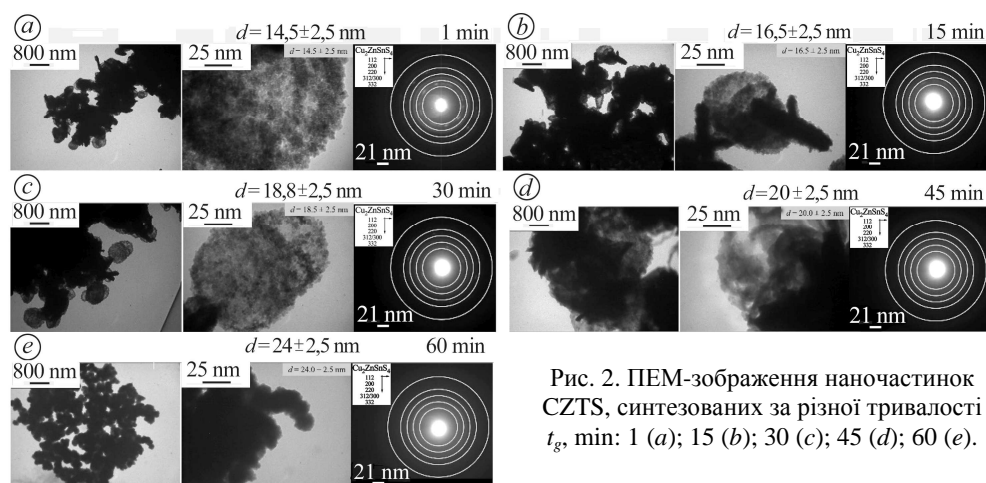


Рис. 2. ПЕМ-зображення наночастинок CZTS, синтезованих за різної тривалості t_g , min: 1 (a); 15 (b); 30 (c); 45 (d); 60 (e).

Fig. 2. TEM images of CZTS nanocrystals synthesized at different time t_g , min: 1 (a); 15 (b); 30 (c); 45 (d); 60 (e).

Наведені (рис. 2) ПЕМ-зображення синтезованих наночастинок CZTS (14,5...24,0 \pm 2,5 nm), свідчать, що зі збільшенням тривалості синтезу їх середні розміри збільшувалися. Аналіз електроннографічних зображень (SAED) показав, що дифракційні кільця від наночастинок належать фазі кестериту CZTS (JCPDS № 00-026-0575), тобто він підтвердив результати визначення фазового складу частинок методом XRD. Розміри ОКР наночастинок і плівок CZTS, визначені за

півшириною дифракційних відбивань від різних кристалографічних площин (рис. 1) з використанням рівняння Шерера, подані на рис. 3. Відомо, що у цьому випадку можна розрахувати розміри ОКР у напрямі перпендикулярному відповідній кристалографічній площині [18–21].

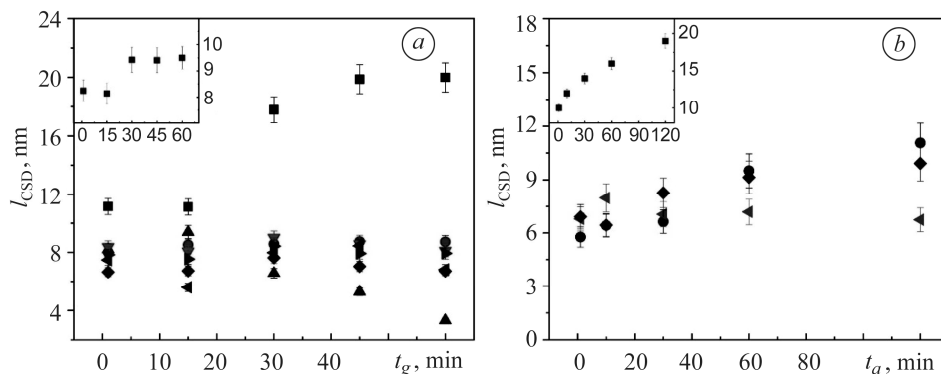


Рис. 3. Залежність розмірів ОКР (l_{CSD}) наночастинок CZTS від часу росту t_g (a) і плівок від тривалості відпалу t_a (b) у різних кристалографічних напрямках, знайдених за найінтенсивнішими відбиваннями, присутніми на дифрактограмах. На вставках залежності усереднених розмірів ОКР у всіх напрямках залежно від умов синтезу та відпалу: a: ■ – (110); ● – (112); ▲ – (200); ▼ – (220); ◆ – (312); ◀ – (008); ▶ – (332); b – ● – (112); ◆ – (312); ◀ – (220).

Fig. 3. Dependence of CSD sizes (l_{CSD}) of CZTS nanocrystals on the growth time t_g (a) and films on the annealing time t_a (b) in different crystallographic planes in the most intensive crystallographic planes. The inserts show averaged CSD sizes in all directions, depending on the preparation conditions: a: ■ – (110); ● – (112); ▲ – (200); ▼ – (220); ◆ – (312); ◀ – (008); ▶ – (332); b – ● – (112); ◆ – (312); ◀ – (220).

Як бачимо (рис. 3), підвищення тривалості росту наночастинок і відпалу плівок призводить до збільшення розмірів ОКР. При цьому їх середні розміри зростали від ~ 8 nm (при $t_g = 1$ min) до ~ 10 nm (при $t_g = 60$ min) та від ~ 10 nm (при $t_a = 0$ min, щойно нанесені плівки) до ~ 18 nm (при $t_a = 120$ min) для наночастинок і плівок відповідно. Слід зазначити, що розміри наночастинок, розраховані за результатами досліджень методом ПЕМ, досить добре узгоджуються з результатами дифрактометричних вимірювань. Структурні характеристики плівок CZTS (a , c , c/a , V_{unit}) зі збільшенням часу відпалу наближаються до довідникових, що свідчить про поліпшення кристалічної структури матеріалу і наближення його хімічного складу до стехіометричного (див. табл. 1).

Результати дослідження морфології поверхні одержаних плівок методом сканувальної електронної мікроскопії показані на рис. 4. Встановлено, що щойно нанесені і відпалені плівки CZTS були наноструктурованими та не містили тріщин навіть після 50 згинів підкладки у місці знімання. Плівки, піддані тривалішому відпалу, мали більш рівноважну кристалічну структуру, хоча розміри їх кристалітів при цьому майже не змінювалися.

Слід відзначити, що за результатами EDX-аналізу розподіл елементів за поверхнею плівок виявився рівномірним. У табл. 2 наведено результати визначення хімічного складу наночастинок і плівок CZTS, теоретичні значення атомної концентрації елементів, характерні для стехіометричної сполуки, та склад матеріалу, на основі якого створені найефективніші на сьогодні сонячні елементи. Окрім атомних концентрацій, також обчислили їх відношення $\gamma_1 = C_{\text{Cu}} / C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}$; $\gamma_2 = C_{\text{Zn}} / C_{\text{Sn}}$; $\gamma_3 = C_{\text{Cu}} / C_{\text{S}}$, де C_i – атомна концентрація елементів.

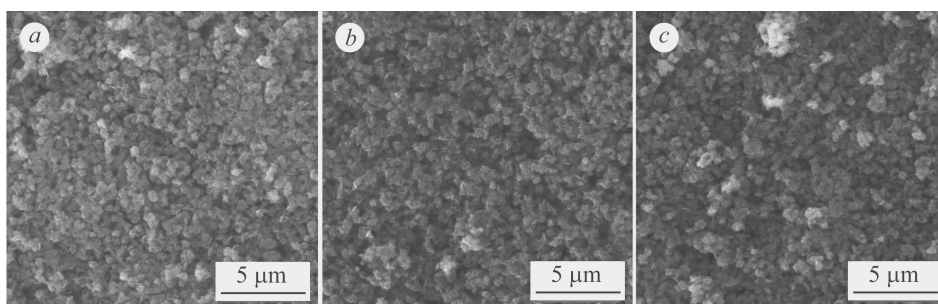


Рис. 4. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні щойно нанесених (а) та відпалених (b, c) плівок CZTS: b – за 200°C, 10 min; c – за 200°C, 60 min.

Fig. 4. SEM images of deposited (a) and annealed (b, c) CZTS films: b – at 200°C, 10 min; c – at 200°C, 60 min.

Таблиця 2. Хімічний склад синтезованих наночастинок CZTS та щойно нанесених і термічно відпалених плівок

Елементи та їх відношення	Наночастинки ($t_g = 60$ min)	Щойно нанесені плівки	Відпалені плівки при 200°C, T_a, t_a			Стехіометричний склад	Оптимальний склад ефективних сонячних елементів
			10 min	60 min	120 min		
C, at. %							
Cu	27	26	25,6	25,5	25,3	25	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	12,5	13,2
S	52	53	53,7	54,3	54,3	50	50
γ							
γ_1	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1	0,8...0,9
γ_2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1	1,1...1,2
γ_3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,45

Аналіз наведених результатів свідчить, що як наночастинки, так і плівки CZTS, 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 CZTS є правилом, що пов'язано з його слабким включенням в кристаліти з прекурсорів порівняно з міддю і оловом під час їх росту. Спроби уникнути цього, наприклад, через збільшення кількості солі цинку у прекурсорі до цього часу не мали успіху.

З'ясовано, що вміст складових елементів сполуки в плівках практично збігається з їх вмістом в наночастинках. Це дає змогу ефективно керувати хімічним складом плівок, нанесених розпиленням наночорнил, змінюючи вміст складових елементів сполуки в наночастинках через зміну їх концентрації у використаному прекурсорі.

Встановлено, що термічний відпал призводить до зменшення атомної концентрації міді (від $C_{Cu} = 26$ до 25,3 at.%) і збільшення олова (від $C_{Sn} = 53$ до 54,3 at.%) у плівках. При цьому кількість сірки в них зростала з 53 до 54,3 at.%, а цинку була незмінною (8,4 at.%). Загалом склад матеріалу за відпалу дещо набли-

жувався до стехіометричного. На жаль, отримати оптимальний склад для створення ефективних сонячних елементів не вдалося.

За результатами аналізу оптичних характеристик зразків встановили, що значення ширини забороненої зони чотириккомпонентного матеріалу лежали в інтервалі $E_g = 1,4...1,5 \pm 0,2$ eV (рис. 5). Отримані значення E_g є близькими до оптимуму Шоклі–Квайзера, тобто плівки мають оптичні характеристики, оптимальні для поглинання сонячного спектра з максимальною ефективністю.

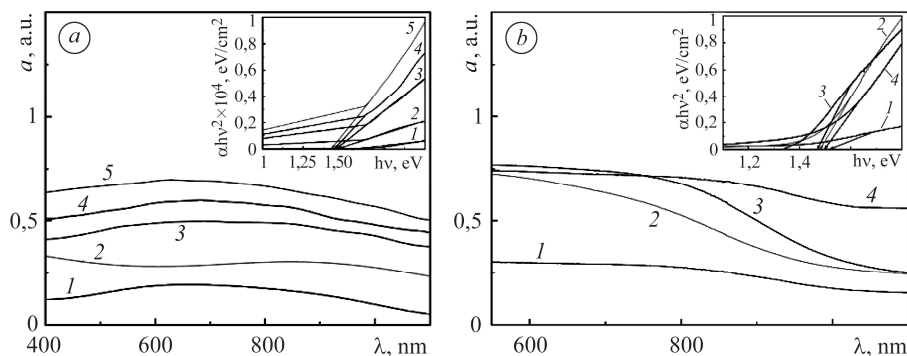


Рис. 5. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання і визначення ширини забороненої зони (вставки на рисунках) матеріалу наночастинок CZTS (*a*: 1 – 1 min ($E_g = 1,52$ eV); 2 – 15 min ($E_g = 1,47$ eV); 3 – 30 min ($E_g = 1,46$ eV); 4 – 45 min ($E_g = 1,44$ eV); 5 – 60 min ($E_g = 1,43$ eV)) і відпалених при 200°C плівок (*b*: 1 – 10 min ($E_g = 1,52$ eV); 2 – 30 min ($E_g = 1,49$ eV); 3 – 60 min ($E_g = 1,48$ eV); 4 – 120 min ($E_g = 1,47$ eV)).

Fig. 5. Spectral dependences of the absorption coefficient and determination of the values of the band gap (inserts in the figure) of the material of CZTS nanocrystals (*a*: 1 – 1 min ($E_g = 1,52$ eV); 2 – 15 min ($E_g = 1,47$ eV); 3 – 30 min ($E_g = 1,46$ eV); 4 – 45 min ($E_g = 1,44$ eV); 5 – 60 min ($E_g = 1,43$ eV)) and annealed at 200°C films (*b*: 1 – 10 min ($E_g = 1,52$ eV); 2 – 30 min ($E_g = 1,49$ eV); 3 – 60 min ($E_g = 1,48$ eV); 4 – 120 min ($E_g = 1,47$ eV)).

На рис. 6 наведено Раманівські спектри від наночастинок CZTS, одержаних за різної тривалості синтезу, а також від нанесених і відпалених упродовж різного часу плівок в діапазоні частот від 200 до 600 cm^{-1} .

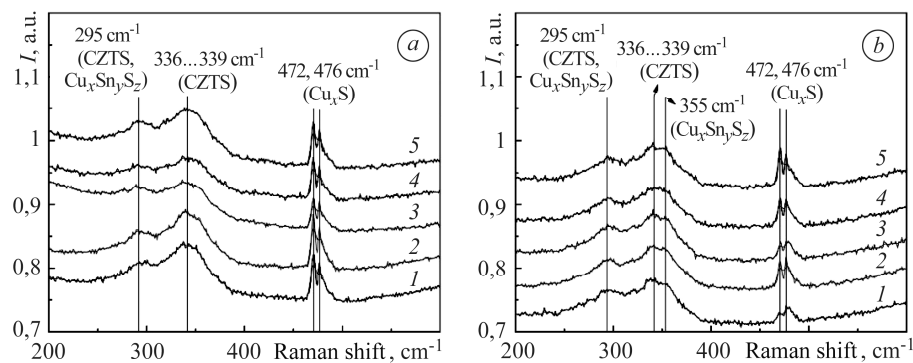


Рис. 6. Раманівські спектри від наночастинок CZTS, одержаних за різної тривалості росту (*a*: 1 – 1 min; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60 min), і плівок, шойно нанесених (1) і відпалених при 200°C упродовж різного часу (*b*: 2 – 10 min; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 120 min).

Fig. 6. Raman spectra of CZTS nanocrystals obtained at the different growth time (*a*: 1 – 1 min; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60 min) and CZTS films deposited (1) and annealed at 200°C for different time (*b*: 2 – 10 min; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 120 min).

На отриманих спектрах спостерігаємо піки за частот 295 cm^{-1} ; 336...339 cm^{-1} ; 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} . Згідно з літературними даними [23–27], вони належать спо-

лукам CZTS, Cu_xS , $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. Пік за частоти 337 cm^{-1} є чіткою характеристикою присутності кестеритної фази сполуки CZTS. Проте в зразках можливе існування залишкових фаз Cu_xS і $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$, які дають піки при частотах 295 cm^{-1} і 355 cm^{-1} . Зі збільшенням тривалості синтезу наночастинок пік фононної моди, який реєстрували при 336 cm^{-1} , зсувається до частоти 339 cm^{-1} , при цьому його півширина зменшується. Остання величина є характерною для масивних матеріалів, що свідчить про поліпшення кристалічної структури наночастинок, можливо пов'язаною зі збільшенням їх розмірів. Пік за частоти 295 cm^{-1} також може належати до чотириккомпонентної сполуки з кестеритною структурою, але з огляду на його велику ширину можна припустити можливу присутність в наночастинках ще одної фази $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. На одержаних спектрах також спостерігали піки за частот 472 cm^{-1} і 476 cm^{-1} , які можуть належати сполуці Cu_xS . Ці результати узгоджуються з результатами інших дослідницьких груп, які вивчали плівки CZTS, одержані різними хімічними і фізичними методами [8–12].

ВИСНОВКИ

Розпиленням суспензії наночастинок на гнучких поліімідних підкладках отримано плівки CZTS, які в подальшому піддано низькотемпературному відпалу в атмосфері аргону. Дослідження методами XRD та Раманівської спектроскопії показали, що наночастинки та плівки, здебільшого, містять кестеритну фазу CZTS з незначною кількістю вторинних фаз Cu_xS і $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$. Збільшення часу росту наночастинок і відпалу плівок приводить до зростання розмірів ОКР та наближення періоду ґратки до довідникових даних, що свідчить про поліпшення структурної якості матеріалів. Вимірюванням методом EDAX хімічного складу зразків встановили, що вони містять надлишок міді і сірки та мають дефіцит цинку порівняно із стехіометричними значеннями характерними для сполуки CZTS. Під час відпалу склад плівок дещо наближався до стехіометричного. У результаті дослідження оптичних характеристик шарів з'ясовано, що ширина забороненої зони синтезованих матеріалів становить $E_g = 1,4...1,5 \pm 0,2\text{ eV}$, що добре корелює із літературними даними. Отримані плівки CZTS є перспективними як поглинальні шари сонячних елементів третього покоління.

Дослідження підтримано Міністерством освіти і науки України (номер гранту 0119U100398) та Національним фондом досліджень України (реєстраційний номер проєкту 2020.02/0313). Робота в університеті Шафарика підтримана грантами VEGA № 1/0204/18, Словацького агентства з досліджень і розробок за контрактом № APVV-17-0059 та ЄСФР за контрактом № ITMS26220120047.

1. *Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: a critical review / S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodríguez, and E. Saucedo // Adv. Mat. – 2019. – 31. – P. 1806692.*
2. *Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: a review / K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, and K. B. Thapa // Sol. Energy Mat. Sol. Cells. – 2019. – 196. – P. 138–156.*
3. *Dhawale D. S., Ali A., and Lokhande A. C. Impact of various dopant elements on the properties of kesterite compounds for solar cell applications: a status review // Sustainable Energy Fuels. – 2019. – 3. – P. 1365–1383.*
4. *Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, and Q. Qiao // Energy Environ. Sci. – 2015. – 8. – P. 3134–3159.*
5. *Limitation factors for the performance of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells studied by defect characterization / L. Yin, G. Cheng, Y. Feng, Z. Li, C. Yang, and X. Xiao // RSC Adv. – 2015. – 5. – P. 40369–40374.*
6. *Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art / P. K. Nayak, S. Mahesh, H. J. Snaith, and D. Cahen // Nat. Rev. Mater. – 2019. – 4. – P. 269–285.*
7. *Lee T. D. and Ebong A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2017. – 70. – P. 1286–1297.*

8. *Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin films on flexible polyimide substrates by sputtering and post-sulfurization* / J. Xua, Z. Cao, Y. Yang, and Z. Xie // *J. Renewable Sustainable Energy*. – 2014. – **6**. – P. 053110.
9. *Kumar V. and Masih V. G. Fabrication and characterization of screen-printed Cu₂ZnSnS₄ films for photovoltaic applications* // *J. Electron. Mater.* – 2019. – **48**. – P. 2195–2199.
10. *Cu₂ZnSnS₄ films deposited by a soft-chemistry method* / T. Todorov, M. Kita, J. Carda, and P. Escribano // *Thin Solid Films*. – 2009. – **517**. – P. 2541–2544.
11. *An alternative route towards low-cost Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells* / D. Tang, Q. Wang, F. Liu, L. Zhao, Z. Han, K. Sun, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu // *Surf. Coat. Techn.* – 2013. – **232**. – P. 53–59.
12. *Ligand-mediated band engineering in bottom-up assembled SnTe nanocomposites for thermoelectric energy conversion* / M. Ibañez, R. Hasler, A. Genc, Y. Liu, B. Kuster, M. Schuster, O. Dobrozhan, D. Cadavid, J. Arbiol, A. Cabot, and M. V. Kovalenko // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – **141**. – P. 8025–8029.
13. *Dumasiya A. and Shah N. M. Solvothermal synthesis and characterization of CZTS nanocrystals* // *AIP Conf. Proc.* – 2017. – **1837**. – P. 040067.
14. *Correlation between product purity and process parameters for the synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles using microwave irradiation* / R. Ahmad, K. S. Nicholson, Q. Nawaz, W. Peukert, and M. Distaso // *J. Nanopart. Res.* – 2017. – **19**. – P. 238.
15. *Ghediya P. R., Chaudhuri T. K., and Vankhade D. Electrical conduction of CZTS films in dark and under light from molecular solution ink* // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **685**. – P. 498–506.
16. *Kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films by drop-on-demand inkjet printing from molecular ink* / T. K. Chaudhuri, M. H. Patel, D. Tiwari, P. R. Ghedia // *J. Alloys Compd.* – 2018. – **747**. – P. 31–37.
17. *Polyol-mediated synthesis of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells* / H. Dong, T. Schnabel, E. Ahlswede, and C. Feldmann // *Solid State Sci.* – 2014. – **29**. – P. 52–57.
18. *Substructural investigations, Raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis* / O. Dobrozhan, A. Opanasyuk, M. Kolesnyk, M. Demydenko, and H. Cheong // *Phys. Status Solidi A*. – 2015. – **212**. – P. 2915–2921.
19. *Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis* / O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, and A. Cabot // *Surf. Interface Anal.* – 2015. – **47**. – P. 601–606.
20. *Morphological, structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanocrystals synthesized using polyol process* / O. Dobrozhan, O. Diachenko, M. Kolesnyk, A. Stepanenko, S. Vorobiov, P. Baláž, S. Plotnikov, and A. Opanasyuk // *Mat. Sci. Semicond. Process.* – 2019. – **102**. – P. 104595.
21. *Laser induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films* / V. Kopyak, A. Voznyi, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaudža, A. Opanasyuk, A. Medvids, and G. Mezinskis // *J. of Alloys and Compounds*. – 2016. – **688**. – P. 130–139.
22. *X-ray diffraction investigations of α -polyamide 6 films: orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing* / H. Shanak, K. H. Ehses, W. Götz, P. Leibenguth, and R. Pelster // *J. Mater. Sci.* – 2009. – **44**. – P. 655–663.
23. *Control of composition and grain growth in Cu₂ZnSnS₄ thin films from nanoparticle inks* / N. Ataollahi, C. Malerba, E. Cappelletto, R. Ciancio, R. Edla, R. Di Maggio, and P. Scardi // *Thin Solid Films*. – 2019. – **674**. – P. 12–21.
24. *Raman characterization of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: phonon confinement effect and formation of Cu_xS phases* / Ye. Havryliuk, M. Ya. Valakh, V. Dzhagan, O. Greshchuk, V. Yukhymchuk, A. Raevskaya, O. Stroyuk, O. Selyshchev, N. Gaponik, and D. R. T. Zahn // *RSC Adv.* – 2018. – **8**. – P. 30736–30746.
25. *Raman scattering and disorder effect in Cu₂ZnSnS₄* / M. Y. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov, V. O. Yukhymchuk, I. S. Babichuk, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodríguez, J. R. Morante, S. Schorr, and I. V. Bodnar // *Phys. Status Solidi*. – 2013. – **7**. – P. 258–261.
26. *Structural polymorphism in “kesterite” Cu₂ZnSnS₄: raman spectroscopy and first-principles calculations analysis* / M. Dimitrievska, F. Boero, A. P. Litvinchuk, S. Delsante, G. Borzone, A. Perez-Rodríguez, and V. Izquierdo-Roca // *Inorg. Chem.* – 2017. – **6**. – P. 3467–3474.
27. *Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films* / M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, and A. Pérez-Rodríguez // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – **104**. – P. 021901.

Одержано 19.10.2020