

13,03

Оптические свойства и механизмы протекания тока в пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученных спрей-пиролизом

© И.Г. Орлецкий¹, П.Д. Марьянчук¹, М.Н. Солован¹, В.В. Брус^{1,2}, Э.В. Майструк¹,
Д.П. Козьярский¹, С.Л. Абашин³

¹ Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
Черновцы, Украина

² University of California, Department of Chemistry and Biochemistry,
Santa Barbara, USA

³ Национальный аэрокосмический университет „Харьковский авиационный институт“,
Харьков, Украина

E-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 28 октября 2015 г.)

Методом спрей-пиролиза при температуре $T_S = 290^\circ\text{C}$ 0.1 М водных растворов солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ получены тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ p -типа толщиной до $0.9 \mu\text{m}$ с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.54 \text{ eV}$. Проанализированы электрофизические свойства пленок с использованием модели для поликристаллических материалов с электрически активными границами зерен, определены энергетические и геометрические параметры границ кристаллитов: высота барьеров $E_b \approx 0.045\text{--}0.048 \text{ eV}$, толщина обедненной области $\delta \approx 3.25 \text{ nm}$. С использованием методики определения кинетических параметров по данным спектров поглощения пленок при энергии квантов $h\nu \approx E_g$ определены эффективные концентрации носителей заряда $p_0 = 3.16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, их подвижности в кристаллитах $\mu_p = 85 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, оценена плотность состояний на границах зерен $N_t = 9.57 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

1. Введение

Для широкого использования фотоэлектрических устройств необходимо, чтобы солнечные элементы были высокоэффективными, имели низкую стоимость и не содержали в себе вредных для окружающей среды химических элементов. Полупроводниковое соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) хорошо соответствует данным требованиям и является перспективным материалом для изготовления недорогих тонкопленочных фотопреобразователей. Элементы, из которых состоит CZTS, широко распространены и нетоксичны. В значительной степени интерес к соединениям $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ вызван успехами в создании высокоэффективных солнечных элементов на основе тонких пленок халькопиритных полупроводников $\text{Cu}_2\text{InGaSe}_2$ (CIGSe) [1]. Предполагается, что использование значительно более дешевых металлов меди и олова вместо редких и дорогих индия и галлия при достаточной эффективности фотопреобразователей на основе CZTS существенно снизит стоимость солнечных элементов. Тонкие пленки соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, подобно материалам CIGSe, имеют близкую к оптимальной для фотоэлектрического преобразования энергии ширину запрещенной зоны $E_g \approx 1.5 \text{ eV}$ и характеризуются высоким коэффициентом поглощения света ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [2].

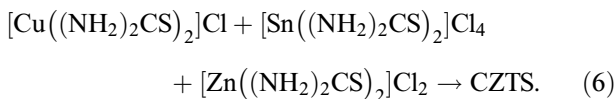
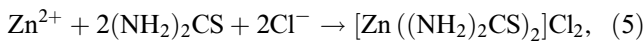
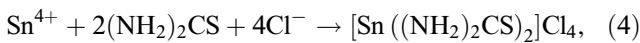
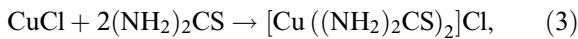
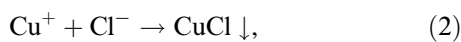
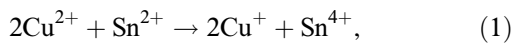
Для получения тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ используют методы сульфуризации предварительно созданных на подложках слоев меди, цинка и олова [3,4,5], термического испарения в вакууме [6], лазерного осаждения [7], магнетронного распыления [8], спрей-пиролиза [9] и другие. Среди способов изготовления пленок CZTS, как

фотоактивного слоя солнечных элементов, метод спрей-пиролиза характеризуется простой реализацией, высокой мобильностью условий нанесения слоев и отсутствием сложного технологического оборудования. При условии получения этим методом удовлетворительных по качеству материалов для фотопреобразователей он существенно снизит стоимость их получения. Изготовленные методом спрей-пиролиза солнечные элементы на основе CZTS имеют эффективность до $\sim 8.6\%$ [10–12]. В зависимости от условий проведения спрей-пиролиза (состав растворов, температурные и временные режимы пиролиза и т. п.) тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ получают со значительным расхождением физических параметров: диапазон значений ширины запрещенной зоны от 1.25 до 2.4 eV [13–15], удельного сопротивления от $\sim 10^{-2}$ до $\sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ [16]. Для воспроизводимости параметров пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ важное значение имеют температурные режимы спрей-пиролиза на завершающей стадии изготовления, так как осажденные пленки могут неконтролируемо подвергаться воздействию температуры. В работе исследуются электрические и оптические свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ непосредственно после спрей-пиролиза при температурном воздействии до 250°C .

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ p -типа электропроводности толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$ изготавливались методом спрей-пиролиза 0.1 М водных растворов солей двухлористой меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, четыреххлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевины

$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. Соотношение компонентов, которые образовывали пленки в растворе $[\text{Cu}]:[\text{Zn}]:[\text{Sn}]:[\text{S}]=2.1:1:1:10$ обеспечивалось соответствующим расчетом молярных масс химических реагентов, участвующих в формировании пленки на поверхности подложек при пиролизе. На основе данных о влиянии компонентного состава растворов на физические свойства пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [17–20] в распыляемых растворах использовалась увеличенная концентрация меди по отношению к цинку $[\text{Cu}]:[\text{Zn}]=2.1:1$ для получения дырочного типа проводимости $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, который чаще всего используется при создании солнечных элементов [21]. Значительная концентрация тиомочевин $[\text{Zn}]:[\text{S}]=1:10$ связана как с высокой летучестью серы при температурах пиролиза и соответственно необходимостью обеспечения состава пленок, близкого к стехиометрическому по отношению к сере, так и с особенностью свойств самих растворов, в которых при недостаточном количестве $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ образуются нерастворимые комплексы металлов. Согласно механизмам образования растворов предложенных в [9,22] процесс пиролиза происходит из комплексных образований металлов с тиомочевинной



С учетом химических реакций (1)–(6) применялась соответствующая последовательность смешивания 0.1 М водных растворов солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 0.1 М $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, отклонение от которой приводит к образованию мелкодисперсных нерастворимых комплексов, в первую очередь гидроксидов металлов, что делает смесь непригодной для пульверизации. Температура пиролиза для получения образцов пленок на подложках стекла и ситалла составляла $T_3 = 290^\circ\text{C}$. Подложки перед нанесением пленок обезжиривались в аммиачно-перекисном растворе $\text{H}_2\text{O}_2:(\text{NH}_2)\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$, обрабатывались в растворе двухромового калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и промывались в бидистиллированной воде. Для исследования оптических свойств использовались образцы пленок, изготовленных на стекле размером $18 \times 18 \text{ mm}$. Измерение электрических параметров пленок осуществлялось на образцах пленок на подложках ситалла с заданными геометрическими размерами. Для изготовления электрических контактов использовался молибден, так как он чаще всего применяется как тыловой контакт в конструкциях солнечных элементов

на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [23] и обеспечивает достаточную стабильность свойств при больших температурах 150°C в отличие от металла индия. Контактные участки на пленках изготавливались магнетронным напылением молибдена в вакуумной установке Leybold Heraeus L560 [24,25]. Омичность контактов контролировалась трехзондовым методом. Удельное сопротивление контактов было менее $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Исследование морфологии поверхности пленок и их скола проводились на электронном сканирующем микроскопе PEM-106 с камерой низкого вакуума и системой энергетически дисперсного микроанализа EDAR.

Толщина пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ измерялась микроинтерферометром Линника МИИ-4.

Спектры пропускания в видимой области исследовались на спектральной установке СФ-2000, в инфракрасной области — на установке Nicolette 6700.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Морфология поверхности. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, нанесенных методом спрей-пиролиза на стеклянные подложки показаны на рис. 1. Микрофотография поверхности (рис. 1, *a*) показывает достаточно

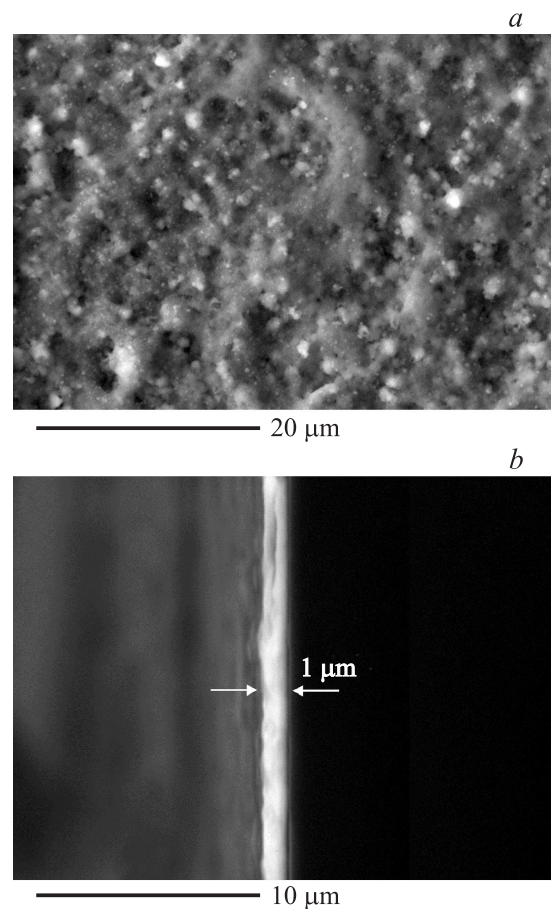


Рис. 1. Микрофотографии пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: *a* — поверхности, *b* — поперечного сечения.

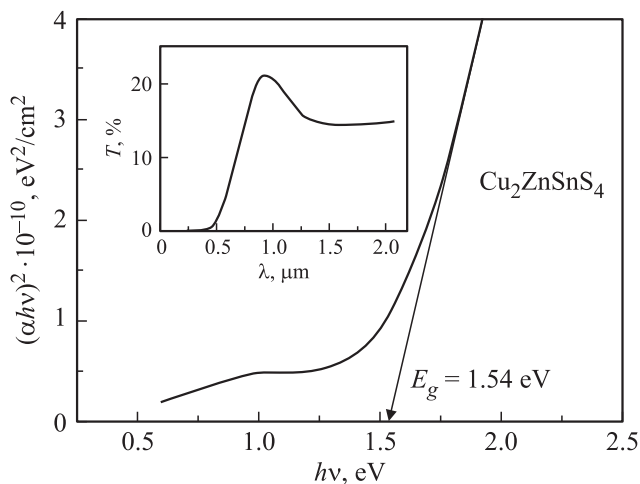


Рис. 2. Спектральная зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ и коэффициента пропускания T (вставка) тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученных спрей-пиролизом при $T_S = 290^\circ\text{C}$.

высокую однородность исследуемых пленок (отсутствуют проколы). Из микрофотографии поперечного сечения (рис. 1, *b*) следует, что толщина пленки составляет $\sim 1 \mu\text{m}$, это значение хорошо согласуется с толщиной пленки $\sim 1 \mu\text{m}$, полученной с помощью интерферометра МИИ-4.

3.2. Оптические свойства. Коэффициент пропускания T исследуемых образцов пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ соответствующей толщины d и показателем преломления n при отсутствии интерференции и с учетом соотношения между n и коэффициентом экстинкции (k) $n_2 \gg k_2$, при которой выполняется условие $(\alpha\lambda/4\lambda n) < 1$ описывается формулой

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \tag{7}$$

Коэффициент поглощения можно рассчитать по формуле [26]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1 - R)^4}{4T^2} + R^2} \right]. \tag{8}$$

Использование выражения (8) для расчета α обусловлено отсутствием интерференционной картины на спектральных зависимостях коэффициента пропускания пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, что дало возможность не учитывать интерференционные явления на границе раздела пленка-подложка. Коэффициент отражения пленок в исследуемой области спектра изменяется в пределах $R \approx 9\text{--}12\%$ [16,27].

Данные оптических исследований анализировались на основе соотношений

$$\alpha = \frac{B^2(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \tag{9}$$

где B — константа, n — константа, которая зависит от типа оптического перехода. Для прямых переходов $n = 1/2$.

На рис. 2 показаны спектральные зависимости коэффициента пропускания T (вставка) и $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. При длинах волн $\lambda > 0.75 \mu\text{m}$ коэффициент пропускания составляет $T = 15\text{--}20\%$. Экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ до нулевого значения коэффициента поглощения получается значение ширины запрещенной зоны $E_g = 1.54 \text{ eV}$.

Следует отметить, что подбором оптимальных режимов спрей-пиролиза получены тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, которые обладают близкой к оптимальной шириной запрещенной зоны для фотопреобразователей при сравнительно низких температурах изготовления $T_S = 290^\circ\text{C}$. Подобные значения E_g (1.51 eV) авторами [28] наблюдались при более высокой температуре пиролиза CZTS $T_S = 425^\circ\text{C}$, а при снижении T_S до 325°C ширина зоны уменьшалась до 1.28 eV.

3.3. Электрические свойства. Для анализа электрических свойств тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученных спрей-пиролизом используется модель для поликристаллических пленок, состоящих из отдельных кристаллитов (зерен) [29–31]. В данной модели используется среднее значение размеров кристаллитов L . На границах зерен из-за существования оборванных валентных связей существует значительное количество энергетических состояний N_t , которые способны захватывать носители заряда из объемов кристаллитов. Электрическое поле зарядов на границе зерен образует энергетические барьеры E_b для движения основных носителей заряда (рис. 3).

Между кристаллитами образуются области толщиной δ , которые обеднены на основные носители заряда. Суммарный ток через поликристаллический материал определяется как проводимостью зерен, так и механизмом перехода носителей заряда с одного кристаллита в другой, то есть проводимостью межзеренных границ. Проводимость зерен существенно больше проводимости границ. Поэтому при изучении движения носителей заряда в поликристаллических пленках в первую очередь следует рассматривать проводимость областей между кристаллитами. Проводимость поликристаллических пленок δ и подвижность носителей заряда μ , с учетом

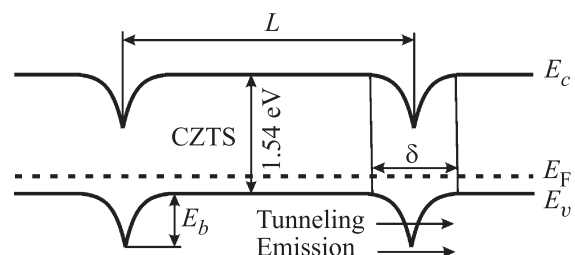


Рис. 3. Модель границ между зернами в поликристаллических пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ *p*-типа проводимости: E_b — барьер для дырок, L — средний размер кристаллитов; δ — толщина обедненной области.

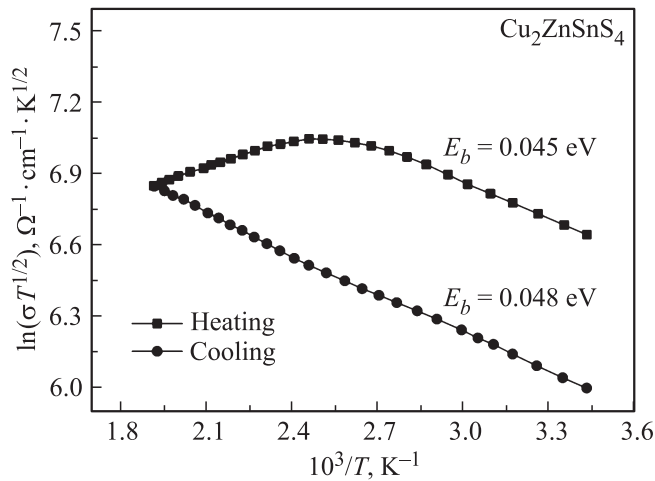


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в диапазоне $292\text{ K} < T < 523\text{ K}$.

энергетических барьеров на границе зерен, описываются выражениями [29,30]

$$\sigma = \frac{Lq^2 p_0}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (10)$$

$$\mu = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (11)$$

где L — средний размер кристаллитов; m^* — эффективная масса носителей заряда; p_0 — концентрация носителей заряда внутри кристаллита; $qV_b = E_b$ — высота барьера на границе зерен.

Для определения высоты барьера на границах зерен в пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ была использована температурная зависимость электропроводности (рис. 4) в диапазоне $292\text{ K} < T < 523\text{ K}$ построенная в координатах $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$. Измерения проводились в двух направлениях изменения температуры: нагревании и охлаждении.

При нагревании пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ от $T = 292\text{ K}$ до $T = 385\text{ K}$ температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер. Значение высоты барьера на границах зерен на этом участке равно $E_b = 0.045\text{ eV}$. При температурах выше 385 K электропроводность пленок с ростом температуры уменьшается. После кратковременного ($\sim 30\text{ min}$) нахождения пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при температурах $385\text{ K} < T < 523\text{ K}$ температурная зависимость электропроводности во всем исследуемом диапазоне имеет полупроводниковый характер и высота энергетического барьера на границах зерен незначительно увеличивается до $E_b = 0.048\text{ eV}$. Электропроводность пленок после исследования температурной зависимости уменьшилась от 45 до $20\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Для выяснения процессов происходящих в пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ непосредственно после спрей-пиролиза при температурном воздействии до $T = 523\text{ K}$ были определены кинетические параметры.

Определение концентрации носителей заряда p_0 при известных средних размерах кристаллитов L пленок CZTS, получаемых методом пневматического спрей-пиролиза ($L \approx 200\text{ nm}$ [32]) с помощью экстраполяции прямолинейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ к оси $\ln(\sigma \cdot T^{1/2})$ дают некорректные завышенные концентрации и аномально низкие значения подвижности. Это связано с тем, что предэкспоненциальные множители в выражениях (10) и (11) получены при применении в модели пленок с поликристаллическим строением статистики для невырожденных полупроводников. Исследуемые пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ обладают высокой электропроводностью при комнатной температуре $\sigma \approx 20\text{--}45\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что указывает на свойства близкие к вырожденным полупроводникам.

Для определения кинетических параметров тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ была использована методика исследования оптических спектров поглощения с энергией близкой к ширине запрещенной зоны E_g . В ее основе лежит исследование флуктуаций оптических переходов у границ зерен, на которых существует электрическое поле, вследствие явления Франца–Келдыша [33]. Данная методика неоднократно использовалась для определения параметров тонких пленок различных полупроводников [34,35] с границами зерен, в том числе и для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [32]. Из спектра поглощения энергий квантов света $h\nu \approx E_g$ определяется длина экранирования Дебая λ_d из соотношения [32]

$$E_b = 2.58 \cdot 10^7 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\lambda_d}{L}\right)^2 \left(\frac{a_0}{B}\right)^3 L, \quad (12)$$

где E_b — высота барьера на границе зерен; L — средний размер кристаллитов в пленке; m^*/m_0 — эффективная масса; a_0 — коэффициент поглощения при энергии квантов $h\nu = E_g$; B — коэффициент, из зависимости $(ah\nu)^2 = B^2(h\nu - E_g)$ для прямых оптических переходов.

При известной длине экранирования Дебая λ_d концентрация дырок p_0 в кристаллитах и плотность состояний на границе зерен N_t пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ определяются из выражений [32]

$$\lambda_d = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{q^2 p_0}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

$$E_b = \left(\frac{q^2 N_t}{\epsilon_r \epsilon_0}\right) \lambda_d, \quad (14)$$

где ϵ_r — диэлектрическая проницаемость пленки; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Следует отметить, что оптические свойства исследуемых пленок до и после процессов исследования температурной зависимости электропроводности в диапазоне $292\text{ K} < T < 523\text{ K}$ не претерпели изменений.

На рис. 5 представлены зависимости $\alpha = f(h\nu)$ и $(ah\nu)^2 = f(h\nu - E_g)$, из которых определили коэффициенты a_0 и B .

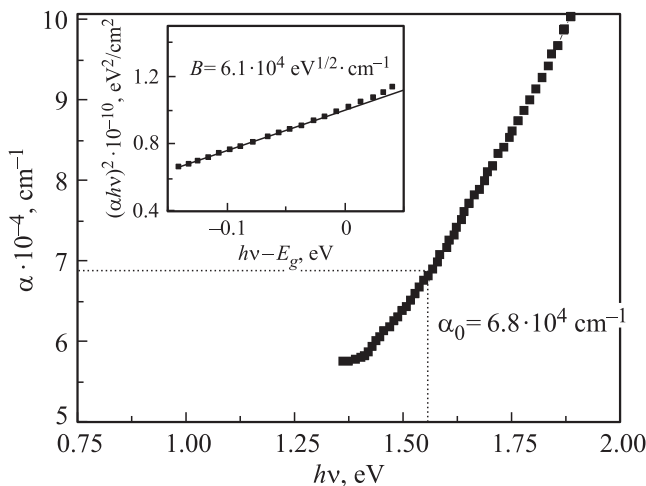


Рис. 5. Зависимости $\alpha = f(h\nu)$ и $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu - E_g)$ для определения коэффициентов α_0 и B .

С использованием данных о значении эффективной массы в материале $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ $m^*/m_0 = 0.71$ [36]; диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 6.7$ [37]; размеров кристаллитов пленок $L \approx 200$ nm, получаемых пневматическим спрей-пиролизом [32], рассчитано по выражению (12) значение длины экранирования Дебая $\delta_d = 1.74 \cdot 10^{-7}$ cm при нагревания пленок до температур $385 \text{ K} < T < 523 \text{ K}$ и $\lambda_d = 1.8 \cdot 10^{-7}$ cm после нагревания. Соответственно эффективные значения концентрации носителей заряда (13) и подвижности составляют до нагрева: $p_0 = 3.16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_p = 85 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; после — $p_0 = 2.96 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_p = 42 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Эффективное значение плотности состояний на границах зерен при нагреве в процессе исследования температурной зависимости электропроводности незначительно возросло от $N_t = 9.57 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ до $N_t = 9.89 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Рассчитанная толщина границ зерен в исследуемых пленках по выражению [38]

$$\delta = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 E_b}{q^2 p_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

составляет $\delta \approx 3.25$ nm. Коэффициент туннелирования носителей заряда при толщине границы зерна δ определяется соотношением [39]

$$D = \int_0^1 \exp \left[-\frac{4\pi\delta\sqrt{2m^*E_b}}{h} \sqrt{1-\xi} \right] d\xi. \quad (16)$$

Согласно расчету, часть носителей заряда, которая движется над барьером на границе зерна в пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, более чем на порядок превышает количество носителей заряда способных туннелировать

$$\exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right) \gg D. \quad (17)$$

Поэтому основным механизмом движения через границы зерен в исследуемых пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ является надбарьерная эмиссия.

4. Заключение

Методом спрей-пиролиза при температуре $T_S = 290^\circ \text{C}$ 0.1 M водных растворов солей двухлористой меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и цинка $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, четырехлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ получают тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ p -типа электропроводности толщиной до $0.9 \mu\text{m}$ с близким к оптимальному для фотопреобразователей оптическим значением ширины запрещенной зоны $E_g = 1.54$ eV. Непосредственно после пиролиза пленки CZTS обладают высокой электропроводностью $\sigma \approx 45 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, температурная зависимость которой удовлетворительно описывается в рамках модели для поликристаллических пленок с барьерами на границах зерен.

Размер межкристаллитных барьеров составляет $E_b \approx 0.045\text{--}0.048$ eV, толщина обедненного на основные носители заряда областей на границах зерен $\delta \approx 3.25$ nm. Основным механизмом движения носителей заряда через границы зерен в исследуемых пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ является надбарьерная эмиссия. Эффективная концентрация основных носителей заряда и их подвижность в объеме зерен непосредственно после спрей-пиролиза имеют величину: $p_0 = 3.16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p = 85 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ и незначительно уменьшаются при кратковременном температурном действии до $T < 523$ K. Эффективное значение плотности состояний на границах зерен составляет $N_t = 9.57 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Исследования физических свойств тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ непосредственно после спрей-пиролиза могут быть полезными для лучшей воспроизводимости свойств пленок изготовленных данным методом и определения способов их модификации при последующей термообработке.

Список литературы

- [1] Y. Hirai, Y. Kurokawa, A. Yamada. Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 0123011 (2014).
- [2] Y. Zhao, C. Burda. Energy Environ. Sci. **5**, 5564 (2012).
- [3] S.M. Pawar, A.I. Inamdar, B.S. Pawar, K.V. Gurav, S.W. Shin, X. Hanjun, S.S. Kolekar, J. Lee, J.H. Kim, H. Im. Mater. Lett. **118**, 76 (2014).
- [4] Mu Chunhong, Song Yuanqiang, Wang Xiaoning. Mater. Lett. **155**, 44 (2015).
- [5] M.G. Sousa, A.F. Cunha, P.A. Fernandes, J.P. Teixeira, R.A. Sousa, J.P. Leitao. Solar Energy Mater. Solar Cells **126**, 101 (2014).
- [6] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B.Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuck, D. Mitzi, S. Guha. Appl. Phys. Lett. **97**, 143508 (2010).

- [7] S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, K.S. Jeon, P.S. Patil, C.W. Jeong, J.Y. Kim, J.H. Kim. *J. Alloys Comp.* **619**, 109 (2015).
- [8] A.I. Inamdar, S. Lee, K.Y. Jeon, C.H. Lee, S.M. Pawar, R.S. Kalubarme, C.J. Park, H. Im, W. Jung, H. Kim. *Solar Energy* **91**, 196 (2013).
- [9] Z. Seboui, A. Gassoumi, N. Kamoun-Turki. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **26**, 360 (2014).
- [10] G. Larramona, S. Bourdais, A. Jacob, C. Chone, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Pere, G. Dennler. *J. Phys. Chem. Lett.* **21**, 3763 (2014).
- [11] J.P. Liu, K.L. Choy, M. Placidi, J. Lopez-Garcia, E. Saucedo, D. Colombara, E. Robert. *Phys. Status Solidi A* **212**, 135 (2015).
- [12] B. Dhruva Khadka, Kim Seong Yeon, Kim Jun Ho. *J. Phys. Chem. C* **119**, 12 226 (2015).
- [13] H.D. Kim, D. Kim, C. Park. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **564**, 155 (2012).
- [14] N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **100**, 12 (2013).
- [15] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja. *Phys. Status Solidi A* **206**, 1525 (2009).
- [16] M. Adelifard, R. Torkamani. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, 3700 (2015).
- [17] V.G. Rajeshmon, M.R. Rajesh Menon, C. Sudha Kartha. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **110**, 448 (2014).
- [18] M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galan, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez. *Thin Solid Films* **535**, 67 (2013).
- [19] O. Vigil-Galan, M. Espindola-Rodriguez, M. Courel, X. Fontane, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **117**, 246 (2013).
- [20] Shiyong Chen, X.G. Gong, Aron Walsh, Su-Huai Wei. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 021 902 (2010).
- [21] Ito Kentaro. *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. John Wiley & Sons Ltd. (2015). 452 p.
- [22] Y. Sun, H. Zheng, X. Li, K. Zong, H. Wang, J. Liu, H. Yan, K. Li. *RSC Adv.* **3**, 22095 (2013).
- [23] H. Cui, X. Liu, X. Hao, F. Liu, N. Song, W. Li, C. Yan, G. Conibeer, M. Green. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1638**, (2014).
- [24] В.В. Брус, М.Н. Солован, Э.В. Майструк, И.П. Козьярский, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, J. Rappich. *ФТТ* **56**, 1886 (2014).
- [25] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук, Т.Т.Ковалюк, J. Rappich, M. Gluba. *ФТТ* **55**, 2123 (2013).
- [26] М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. *Неорган. материалы* **50**, 46 (2014).
- [27] F. Jiang, H. Shen, J. Jin, W. Wang. *J. Electrochem. Soc.* **159**, H565 (2012).
- [28] M. Valdes, G. Santoro, M. Vazquez. *J. Alloys Comp.* **585**, 776 (2014).
- [29] J.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [30] G. Baccarani, B. Ricco. *J. Appl. Phys.* **49**, 5565 (1978).
- [31] С.А.Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. *ФТП* **8**, 473 (2004).
- [32] O. Vigil-Galan, M. Courel, M. Espindola-Rodriguez, D. Jimenez-Olarte, M. Aguilar-Frutis, E. Saucedo. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **132**, 557 (2015).
- [33] A.B. Maity, D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal. *Vacuum* **46**, 319 (1995).
- [34] O. Vigil-Galan, E. Sanchez-Meza, J. Sastre-Hernandez, F. Cruz-Gandarilla, E. Marin, G. Contreras-Puente, E. Saucedo, C.M. Ruiz, M. Tufino-Velázquez, A. Calderon. *Thin Solid Films* **516**, 3818 (2008).
- [35] B. Maiti, P. Gupta, S. Chaudhuri, A.K. Pal. *Thin Solid Films* **239**, 104 (1994).
- [36] C. Persson. *J. Appl. Phys.* **107**, 053 710 (2010).
- [37] S. Levcenko, G. Gurieva, M. Guc, A. Nateprov. *Moldavian J. Phys. Sci.* **8**, 173 (2009).
- [38] C.H. Seager. *J. Appl. Phys.* **52**, 3960 (1981).
- [39] К.М. Дошанов. *ФТП* **31**, 954 (1997).