

КЕСТЕРИТНЫЕ СЛОИ, ПОЛУЧЕННЫЕ СУЛЬФУРИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

Н. П. Клочко, А. В. Момотенко, В. Н. Любов, Н. Д. Волкова¹, В. Р. Копач,
Г. С. Хрипунов, М. В. Кириченко, Р. В. Зайцев

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина,*

¹*Национальный аэрокосмический университет «Харьковский авиационный институт»,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 23. 10. 2014

Исследованы фазовый состав, кристаллическая структура и морфология поверхности электрохимически осажденных стопок из пленок меди, олова и цинка в качестве металлических прекурсоров. Выполнен подбор оптимальных последовательностей чередования металлических пленок в прекурсорах и атомных соотношений компонентов электроосажденных прекурсоров, обеспечивающих максимальное содержание и приемлемые структурные параметры кристаллической фазы кестерита в слоях, синтезированных в процессе сульфуризации. Представлены результаты синтеза кестеритных слоев путем сульфуризации прекурсоров. Методом количественного рентген-дифрактометрического анализа определено содержание кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в синтезированных слоях. Исследованы оптические свойства синтезированного образца, содержащего 85 % фазы кестерита. Показаны направления усовершенствования предлагаемой технологии с целью создания базовых кестеритных слоев для перспективных эффективных, дешевых и доступных солнечных элементов нового поколения.

Ключевые слова: кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, сульфуризация, металлический прекурсор, электрохимическое осаждение.

КЕСТЕРИТНІ ШАРИ, ОТРИМАНІ СУЛЬФУРИЗАЦІЄЮ ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ МЕТАЛЕВИХ ПРЕКУРСОРІВ

Н. П. Клочко, О. В. Момотенко, В. М. Любов, Н. Д. Волкова, В. Р. Копач,
Г. С. Хрипунов, М. В. Кириченко, Р. В. Зайцев

Досліджено фазовий склад, кристалічну структуру та морфологію поверхні електрохімічно осаджених стопок із плівок міді, олова та цинку в якості металевих прекурсорів. Виконано підбір оптимальних послідовностей чергування металевих плівок в прекурсорах і атомних співвідношень компонентів електроосаджених прекурсорів, що забезпечують максимальний вміст і прийнятні структурні параметри кристалічної фази кестериту в шарах, синтезованих в процесі сульфуризації. Представлені результати синтезу кестеритних шарів шляхом сульфуризації прекурсорів. Методом кількісного рентген-дифрактометричного аналізу визначено вміст кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в синтезованих шарах. Досліджено оптичні властивості синтезованого зразка, що містить 85 % фази кестериту. Показані напрямки удосконалення пропонованої технології з метою створення базових кестеритних шарів для перспективних ефективних, дешевих і доступних сонячних елементів нового покоління.

Ключові слова: кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, сульфуризація, металевий прекурсор, електрохімічне осадження.

KESTERITE LAYERS OBTAINED BY SULFURIZATION OF THE ELECTRODEPOSITED METAL PRECURSORS

N. P. Klochko, O. V. Momotenko, V. M. Lyubov, N. D. Volkova, V. R. Kopach,
G. S. Khrypunov, M. V. Kirichenko, R. V. Zaitsev

The phase composition, crystal structure and surface morphology of the electrochemically deposited copper, tin and zinc film stacks as metal precursors are presented. The selection of the optimal sequence of the alternating metal films in the precursors and atomic ratios of the electrodeposited precursor components providing maximum acceptable content and structural parameters of the kesterite crystalline phase in the layers synthesized during their sulfurization has been made. The results of

the kesterite layers syntheses by sulfurization of the precursors have been shown. Quantitative X-ray diffraction was carried out to determine the content of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ phase in the synthesized layers. The optical properties of the synthesized sample containing 85 % kesterite phase were researched. The directions for the improvement of the proposed technology to create the base layers for advanced effective, cheap and affordable kesterite solar cells of a new generation are proposed.

Keywords: kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, sulfurization, metal precursor, electrochemical deposition.

ВВЕДЕНИЕ

По мнению авторитетных исследовательских групп [1—7], фотовольтаика способна внести весомый вклад в глобальное энергообеспечение только при условии разработки одновременно эффективных и дешевых солнечных элементов (СЭ), для создания которых имеется достаточно сырья. Причина того, что на солнечные батареи до сих пор приходится менее 0,1 % от общего производства электроэнергии [2], заключается в дороговизне современных солнечных элементов.

Наиболее изученная и хорошо отработанная технология эффективных монокристаллических кремниевых СЭ является высокзатратной в своей основе. Тонкопленочные же солнечные элементы на базе теллурида кадмия (CdTe) и диселенида меди, индия и галлия ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) содержат опасные для окружающей среды составляющие Cd и Se и редкие элементы: In , Ga , Te [1—2, 5—7]. Для выхода на тераваттное (TW-scale) производство солнечные батареи должны состоять из широко распространенных в земной коре нетоксичных химических элементов. Кестериты $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ являются прямозонными полупроводниками с оптимальной для преобразования солнечной энергии шириной запрещенной зоны и в то же время образованы доступными химическими элементами и потому широко признаны [1—19] перспективными для массового производства тонкопленочных солнечных элементов. Среди кестеритов наиболее приемлем для широкомасштабного использования в фотовольтаике $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, поскольку он не содержит в своем химическом составе токсичных компонентов. Поэтому исследованию методов изготовления, структуры и физических свойств именно этого материала посвящено большое количество работ, и среди них [3—5, 7—12, 14—18]. Вместе

с тем очевидно, что задача создания такого сложного четверного полупроводника с требуемыми структурой и свойствами является нетривиальной. Поэтому разными исследовательскими группами разрабатывается широкий спектр методов синтеза кестеритных слоев для СЭ на подложках из молибдена или на поверхности пленок прозрачных электропроводных оксидов. Среди физических методов наиболее распространены вакуумные напыление [1—3] или распыление [2, 7] кестеритов или их прекурсоров в виде пленок металлов или двойных сульфидов, а также магнетронное распыление [5, 10]. Безвакуумные дешевые химические методы получения слоев кестеритов представлены наиболее широко [2, 4, 6, 8—9, 11—19]. Это пульверизация с последующим пиролизом [2, 9], жидкофазное химическое осаждение (CBD) [2], различные модификации зольгель технологии [2, 4, 6, 11] и среди них наиболее успешная, давшая КПД преобразования солнечной энергии свыше 11 % — гидразиновая технология [2, 6]. Многие исследовательские группы осваивают технологию электрохимического осаждения кестеритов [12—18]. Здесь имеется несколько подходов. Например, авторы [12, 14] осуществили непосредственное катодное электрохимическое осаждение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ из очень разбавленных электролитов, содержащих соли меди, олова и цинка, а также тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в качестве источника серы. Нетехнологичность указанного процесса одностадийного электроосаждения кестеритов заключается в том, что состав разбавленных электролитов необходимо строго контролировать и корректировать из-за быстрого истощения в ходе процесса нанесения пленок. Причина использования именно разбавленных растворов для непосредственного электроосаждения пленок кестеритов заключается в тиосульфате натрия, который, как известно [20—22], в кислой среде

разлагается с выделением в объем электролита свободной серы тем интенсивнее, чем выше его концентрация. Подкисление же электролитов является необходимым условием предотвращения гидролиза солей двухвалентного олова и образования осадков в объеме. Таким образом, обеспечение стабильности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и недопущение гидролиза соли двухвалентного олова в растворах являются взаимоисключающими. Кроме того, поскольку стандартные электрохимические потенциалы меди, олова, серы и цинка отличаются очень значительно, электроосаждение стехиометрического $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ является проблематичным. Не удивительно, что слои, изготовленные методом одностадийного электрохимического осаждения авторами [14], имели составы $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_{4,7}$, то есть содержали, например, цинка в 7—25 раз меньше, чем в стехиометрическом кестерите. Сопровождаемое последующей парофазной сульфурризацией или электрохимической селенизацией одновременное электроосаждение меди, цинка и олова в сплав, описанное в [2, 13] как способ изготовления слоев $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ соответственно, также не является простой технологической задачей, опять же по причине больших различий в стандартных электродных потенциалах металлов. Опыт специалистов по электрохимическому осаждению свидетельствует [23—24], что пленки сплавов на краях подложек закономерно будут обогащены цинком, а в центре — оловом и медью.

Наиболее признанным является метод изготовления слоев кестеритов через стадию прекурсоров. Сначала послойным электрохимическим осаждением изготавливается стопка из пленок отдельных металлов, а затем осуществляется их последующая сульфуризация с образованием $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [15—18]. Отметим, что подход с изготовлением прекурсоров в виде стопок металлов применяется не только для электрохимической металлизации, но и в случаях магнетронного или вакуумного последовательного распыления пленок металлов [2, 5, 7—8, 10]. Преимуществом послойного электроосаждения прекурсоров в виде стопок металлов

является простота и многолетний опыт использования хорошо отработанной, в том числе для широкомасштабного производства, технологии гальванических покрытий. Например, для электрохимического осаждения качественных слоев меди, цинка и олова разработан и успешно эксплуатируется целый ряд стабильных концентрированных электролитов, обладающих хорошей рассеивающей способностью, то есть обеспечивающих однородные по толщине и составу качественные покрытия на больших поверхностях [23—24]. Таким образом, послойное электроосаждение металлических прекурсоров абсолютно приемлемо для массового производства кестеритных СЭ. Кроме того, за счет простого регулирования скорости (плотности катодного тока j_c) и длительности τ процесса электроосаждения осуществляется прецизионное управление толщиной пленки каждого отдельного металла для создания композиций прекурсоров с необходимым соотношением компонентов. Тем не менее, вопрос об оптимальном чередовании и толщинах металлических пленок до сих пор остается спорным. Кроме того, нельзя считать оптимизированными условия сульфуризации прекурсоров, поскольку достигнутая эффективность СЭ, изготавливаемых на синтезированных кестеритных слоях [1—3, 5—6, 9—11, 13, 18], еще очень отстает от теоретической эффективности — 32 %, указанной в [14]. Поэтому целью данной работы было определение наиболее благоприятных последовательностей электрохимически осажденных пленок меди, олова и цинка для формирования стопок прекурсоров, а также подбор оптимальных толщин пленок и атомных соотношений компонентов электроосажденных прекурсоров, обеспечивающих максимальное содержание и приемлемые структурные параметры кристаллической фазы кестерита в слоях, синтезированных в процессе сульфуризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение прекурсоров кестеритов в виде слоевых композиций из пленок меди, олова и цинка с разными последовательностями чередования слоев

(Cu/Sn/Zn, Cu/Zn/Sn или Sn/Cu/Zn) выполнялось в гальваностатическом режиме при комнатной температуре в стандартных водных электролитах [23—24]. Электролит меднения содержал 90 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 120 г/л H_2SO_4 ; Для оловянирования использовали пирофосфатный электролит состава 80 г/л SnCl_2 , 180 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 50 г/л NH_4Cl . Цинкование проводили в растворе, содержащем 250 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л Na_2SO_4 , 30 г/л H_3BO_3 и 1 г/л желатины. В табл. 1 приведены режимы электроосаждения и последующей сульфуризации нескольких типичных образцов прекурсоров. Для электроосаждения металлических пленок использовали стабилизированный источник питания постоянного тока ТЭС 5060-1 и двухэлектродную электрохимическую ячейку с медным анодом для процесса меднения, цинковым — для цинкования, и анодом из нержавеющей стали — для процесса оловянирования. Рабочими электродами (катодами), на которые наносили пленки, служили стеклянные подложки, покрытые $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ (пластины FTO марки TEC 7 фирмы Pilkington, USA) размером 2×3 см. Толщины индивидуальных пленок металлических прекурсоров определяли кулонометрическим методом, то есть по количеству прошедшего через электрохимическую ячейку заряда путем расчета массы электроосажденного металла по закону Фарадея [20—21] и с учетом известных из литературы [23—24] значений выходов по току каждого электролита. Для расчетов принимали, что плотность электроосажденных металлических пленок не отличалась от плотности массивных образцов соответствующих металлов.

Процесс сульфуризации прекурсоров проводили с помощью вакуумного универсального поста ВУП-4М при давлении остаточных газов не более $2 \cdot 10^{-2}$ Па. В качестве источника серы использовали порошок S (ГОСТ 1274-93). Рабочий объем помещенного в вакуумную камеру реактора для сульфуризации (рис. 1) был выполнен из кварца и снабжен внешним резистивным нагревателем, кюветой для серы, тремя подложкодержателями, термопарами для контроля температуры серы и прекурсоров

и клапаном, предотвращающим утечку серы и других возможных летучих компонентов, образующихся в процессе сульфуризации.

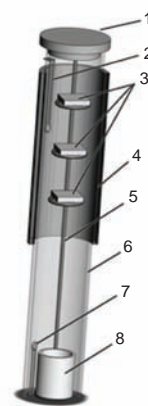
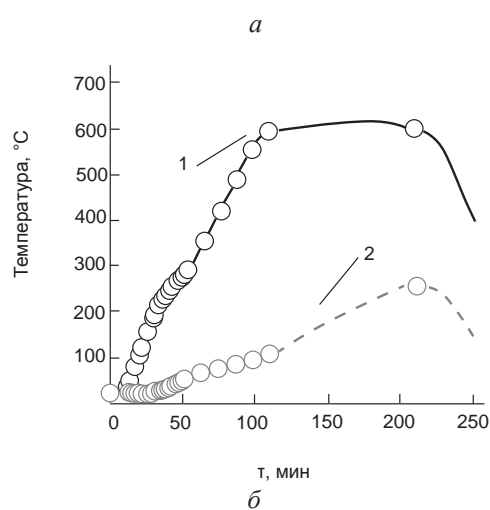
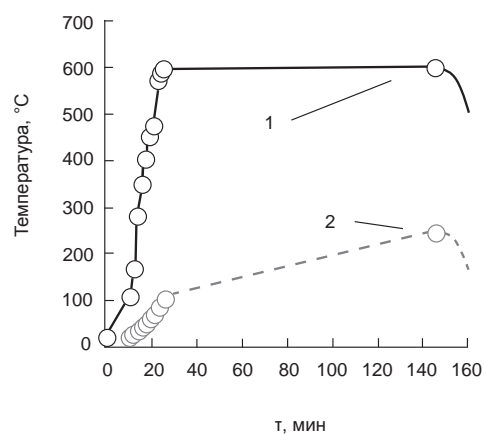


Рис. 1. Температурно-временные зависимости для кюветы с серой и для металлических прекурсоров в процессе их сульфуризации: а — образцы К 3.1, К 3.2, К 3.3; б — образец К 5.1. в — реактор для сульфуризации прекурсоров: 1 — клапан, дополнительно закрепленный пружиной; 2 — хромель-алюмелевая термопара для контроля температуры подложек; 3 — подложки; 4 — резистивный нагреватель; 5 — никелированный медный держатель; 6 — кварцевая труба; 7 — хромель-алюмелевая термопара для контроля температуры кюветы с серой; 8 — кювета с серой

Таблица 1

Параметры электроосаждения и сульфуризации прекурсоров, а также содержание фазы кестерита в синтезированных слоях

Образец	Последовательность пленок	Параметры электролиза			Толщины прекурсоров, мкм		Соотношение масс металлов в прекурсор			Параметры сульфуризации		Содержание фазы кестерита, %
		Пленка	Плотность тока J_2 , мА/см ²	Время электроосаждения τ , с	Отдельной пленки металла	Суммарная	Масса металлов в прекурсор	Атомное соотнош. Cu/(Zn + Sn)	Атомное соотнош. Zn/Sn	Температура подложки t , °C	Масса серы в кювете $m(S)$, мг	
К 1.1	Cu/Zn/Sn	Cu	27	50	0,49	1,3	1,15	1,0	1,3	500	10	43
		Zn	16	60	0,46		0,65					
		Sn	16	30	0,32		0,47					
К 3.1	Sn/Cu/Zn	Sn	14	50	0,47	1,58	0,8	1,1	1,3	600	154	61
		Cu	37	50	0,68		1,15					
		Zn	13	70	0,43		0,59					
К 3.2	Cu/Sn/Zn	Cu	32	50	0,59	1,09	1,9	1,7	2,2	600	154	-
		Sn	9	30	0,2		0,63					
		Zn	9	70	0,3		0,78					
К 3.3	Cu/Zn/Sn	Cu	27	50	0,5	1,17	0,92	1,0	2,4	600	154	40
		Zn	13	70	0,43		0,64					
		Sn	12	30	0,24		0,48					
К 5.1	Cu/Sn/Zn	Cu	10	95	0,36	1,21	0,35	0,75	1,1	600	110	85
		Sn	10	75	0,53		0,43					
		Zn	10	65	0,32		0,25					

Соотношения массы серы в объеме реактора (загружаемой в кювету) и суммарной массы металла в трехслойных прекурсорах составляли от 4:1 до 107:1 для разных образцов. Подложки FTO с металлическими слоями были размещены тыльной стороной к кювете с серой для предотвращения нежелательного осаждения на поверхности прекурсоров в процессе их сульфуризации избытка серы или легколетучих примесей. С помощью резистивного нагревателя температуру подложек наращивали до 500—600 °С, а нагрев кюветы с серой до температуры 110—230 °С происходил за счет теплопередачи в соответствии с температурно-временными зависимостями, приведенными на рис. 1а, б. Достижение температуры серы в кювете 110 °С соответствовало началу ее испарения, после чего процесс сульфуризации прекурсоров длился полтора или два часа (рис. 1 а, б). Для защиты сульфуризованных пленок от окисления снижение их температуры до комнатной осуществлялось по мере самопроизвольного охлаждения всей вакуумной системы. Сульфуризованные слои были плотными, однородными по поверхности и хорошо сцепленными с подложками FTO.

С целью анализа структурных и субструктурных параметров пленок прекурсоров и сульфуризованных слоев рентгеновские спектры (XRD) регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-4М в излучении $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу-Брентано (θ — 2θ). Обработка полученных рентген-дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета $K_{\alpha 1}$ — $K_{\alpha 2}$ и др.), а также расчет параметров профиля дифракционных линий выполнялись с помощью программ «New_Profile v.3.4 (486)» и «OriginPro v.7.5». Наличие кристаллических фаз выявлялось путем сравнения данных экспериментальных рентген-дифрактограмм с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы «PCPDFWIN v.1.30». Оценка областей когерентного рассеивания (coherent scattering region, CSR) и величин микронапряжений $\Delta d/d$ (где d — период кристаллической решетки согласно JCPDS, Δd — разница между экспериментальным и эталонным значениями периода

кристаллической решетки) в слоях производились путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов, с учетом наличия инструментального уширения методом аппроксимаций Вильямсона-Холла согласно [25—26]. Параметры кристаллической решетки рассчитывали по положению двух последних проиндексированных линий рентген-дифрактограмм методом графической экстраполяции по Нельсону-Рилли и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с помощью программы «UnitCell» с использованием всех зарегистрированных отражений рентгеновских дифрактограмм в соответствии с [25—26]. Отклонения параметров решеток от эталонных ($\Delta a/a$, $\Delta b/b$ и $\Delta c/c$) рассчитывали как отношение разницы экспериментальных и эталонных значений параметров кристаллических решеток к их эталонным значениям.

Для исследования текстуры полученных в результате сульфуризации кестеритных слоев по методу Харриса использовали значения интегральных интенсивностей рентген-дифрактометрических пиков в соответствии с [25]. Для каждого пика рассчитывали значение полюсной плотности $P(hkl)$, которая характеризует вероятность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости (hkl), то есть определяет количество кристаллитов с плоскостями (hkl) параллельными поверхности образца. Полюсные плотности определяли для всех зарегистрированных рентген-дифрактометрических пиков, значения $P(hkl) \gg 1$ приписывали осям текстуры.

Количественный фазовый анализ сульфуризованных слоев осуществляли по модифицированной методике внутреннего стандарта, описанной в [27], которая применяется для многофазных композиций и учитывает не одинаковые коэффициенты поглощения рентгеновских лучей разными кристаллическими фазами (разную рентгеновскую плотность кристаллических фаз). Рентген-дифрактометрический анализ одного того же образца выполняли дважды, причем во второй раз сульфуризованный слой накрывали никелевой сеточкой толщиной 30 мкм, которая покрывала поверхность на 30 %.

Никель был выбран во избежание взаимной экранировки фаз сеточки и материала пленки, состоящей, как оказалось, из кестерита и бинарных сульфидов. Градуировочные графики строили в координатах I_{Ni}/I_{phi} — %_{Ni} (отношение суммарной интегральной интенсивности никеля I_{Ni} к суммарной интегральной интенсивности I_{phi} исследуемой i -ой фазы из сульфурезованного слоя как функции степени затенения никелем поверхности исследуемого образца — %_{Ni}). Отдельные прямые для кестерита и для сульфидов меди и олова были построены по двум точкам — по началу координат (для дифрактограмм без сеточки %_{Ni} = 0, I_{Ni}/I_{phi} = 0) и по значению I_{Ni}/I_{phi} для дифрактограммы с сеточкой (%_{Ni} = 30). Процентное содержание каждой из фаз рассчитывали по пропорции с помощью градуированных графиков. Для этого для каждого сульфурезованного образца при одном и том же значении ординаты I_{Ni}/I_{phi} определяли абсциссы на линиях градуировочного графика, соответствующих фазе кестерита и примесным фазам бинарных сульфидов. Суммировали значения абсцисс и приравнивали их 100 %. Процент содержания конкретной фазы был пропорционален значению абсциссы этой фазы на градуировочном графике.

Визуализацию морфологии поверхности металлических прекурсоров и полученных сульфурезацией кестеритных слоев производили с помощью металлургического микроскопа Sigeta MM-700, который представлял собой инвертированный тип оптического микроскопа.

Исследование оптических свойств сульфурезованных прекурсоров осуществляли с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания $T(\lambda)$ в интервале длин волн λ от 350 до 1100 нм использовали подложки FTO. Измерения спектров отражения проводили при нормальном падении света. Спектры зеркального и диффузного отражения суммировали и получали спектры общего отражения $R(\lambda)$. Коэффициент поглощения α для каждой длины волны λ

рассчитывали в соответствии с [28] по формуле

$$T = (1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

Оптическую ширину запрещенной зоны E_g кестеритных пленок определяли графически как описано в [29, 30], исходя из соотношения для прямых переходов:

$$(ahv)^n = A(hv - E_g), \quad (2)$$

где A — постоянная, которая зависит от эффективной массы носителей заряда в материале; $h\nu$ — энергия квантов света, эВ; $n = 2$ для прямых разрешенных оптических переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительные эксперименты показали, что из трех металлов прекурсоров только Sn и Cu демонстрировали стопроцентную кроющую способность подложек FTO в выбранных нами для электроосаждения растворах при толщинах пленок менее 1 мкм. Поэтому последовательности нанесения металлических слоев в прекурсорах были следующими: Cu/Sn/Zn, Cu/Zn/Sn, Sn/Zn/Cu или Sn/Cu/Zn, — причем чаще всего первым электроосажденным на FTO слоем была медь. Как видно на микрофотографиях металлических слоев, представленных на рис. 2, особенно ровными, сплошными и беспористыми были пленки меди, олово же ложилось на поверхность FTO, меди или цинка сплошным и беспористым, но не столь ровным слоем. В то же время, пленки цинка, как правило, покрывали подложки (пленки меди или олова) не полностью и формировали неровную поверхность прекурсоров. Рентген-дифрактометрический анализ типичного прекурсора Cu/Zn/Sn, использованного для изготовления образца К 1.1, продемонстрировал (рис. 3а), что каждый электроосажденный металл в прекурсор-е формирует свою индивидуальную фазу, не образуя интерметаллических соединений или твердых растворов с металлами соседних пленок. Этот факт легко объясняется комнатной температурой электролитов. Похожую картину — формирование индивидуальных фаз электроосажденных пленок, — мы наблюдали ранее [31] при электрохимическом осаждении композиции Cu/Sn/Zn/Se для прекурсора кестерита $Cu_2ZnSnSe_4$.

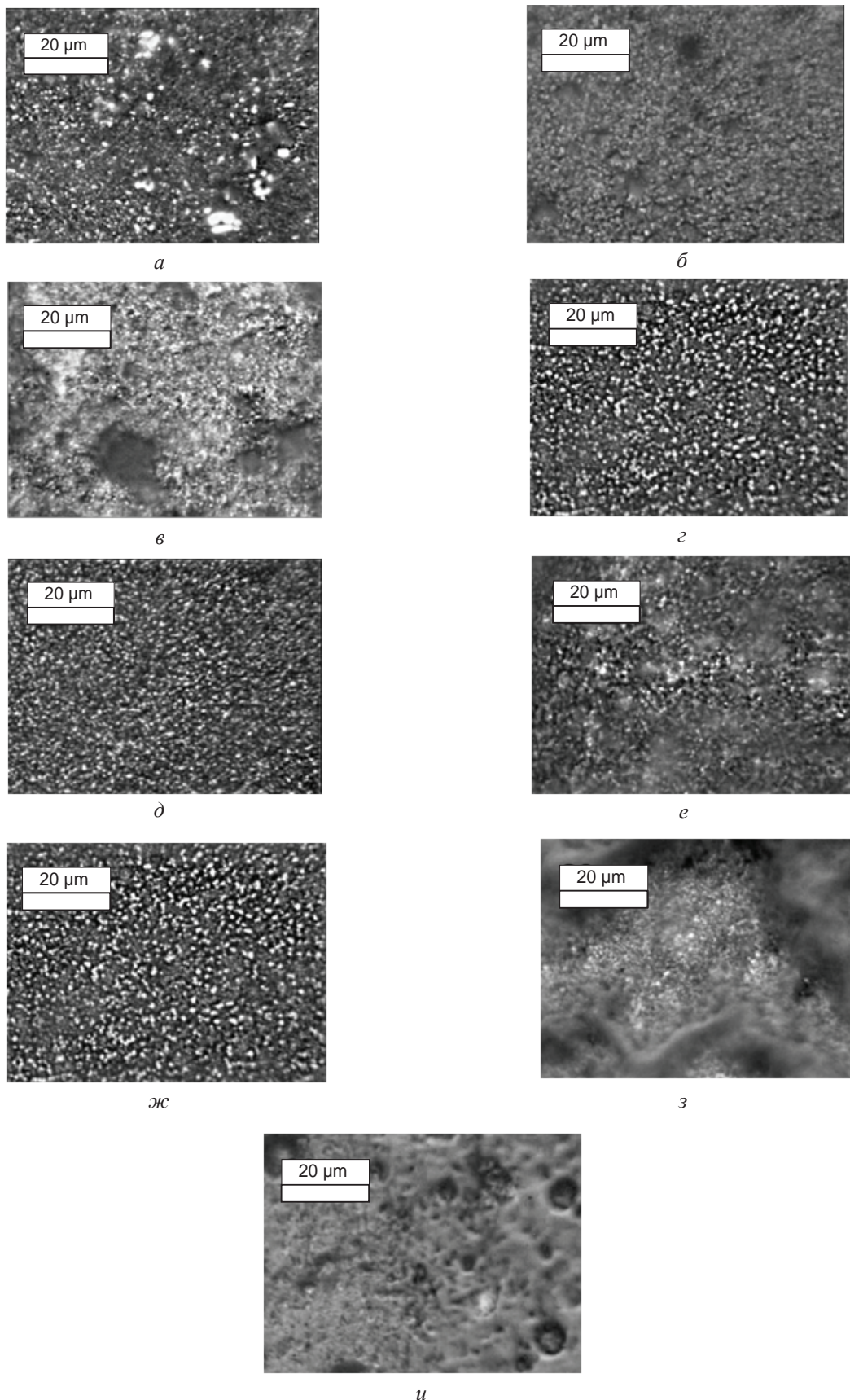
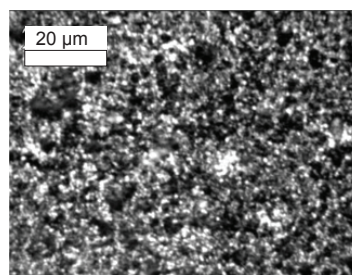
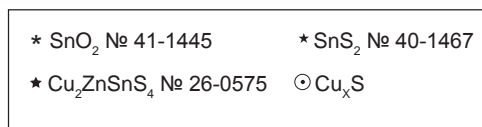
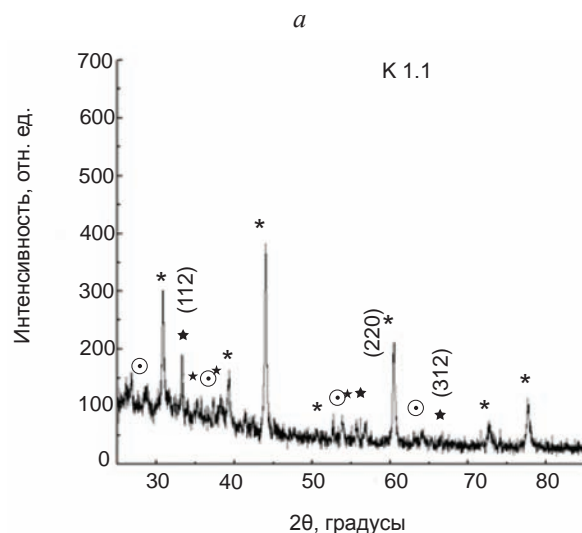
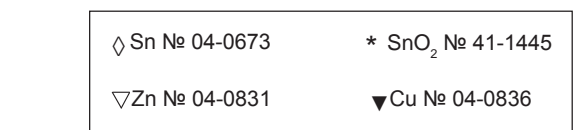
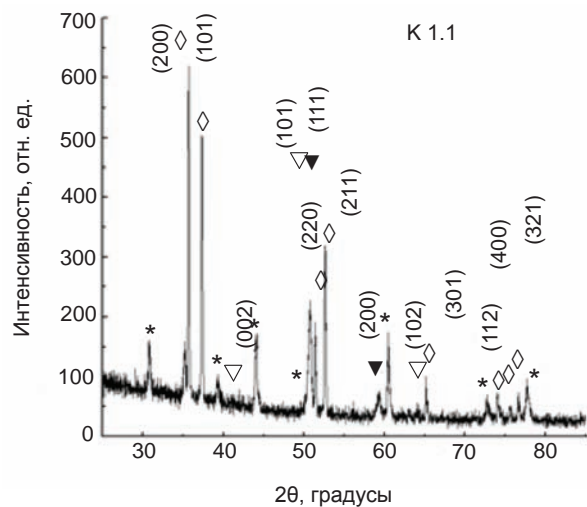


Рис. 2. Микрофотографии последовательно электроосажденных компонентов металлических прекурсоров: прекурсор образца К 3.1 (*a* — слой Sn, *б* — слой Sn/Cu, *в* — слой Sn/Cu/Zn), прекурсор образца К 3.2 (*г* — слой Cu, *д* — слой Cu/Sn, *е* — слой Cu/Sn/Zn), прекурсор образца К 3.3 (*ж* — слой Cu, *з* — слой Cu/Zn, *и* — слой Cu/Zn/Sn)

Сульфуризация прекурсора К 1.1 в режиме, представленном в табл. 1 и подобном показанному на рис. 2б, то есть при быстром росте температуры прекурсора в реакторе (но при температуре сульфуризации 500 °С), а также при незначительном избытке серы, когда соотношение массы серы в объеме реактора (загружаемой в кювету) и суммарной массы металла в трехслойном прекурсором составляло только 4:1, привела к созданию слоя, который помимо фаз кестерита Cu_2ZnSnS_4 (JCPDS № 260575) содержал дисульфид олова SnS_2 (JCPDS № 401467) и один или несколько фаз сульфидов меди (возможно, JCPDS № 330490, JCPDS № 300505, JCPDS № 290578 или JCPDS № 410959). Сульфиды меди не удалось точно идентифицировать из-за небольшого количества и малой интенсивности примесных пиков на рентгеновских дифрактограммах, и поэтому мы присвоили им общую формулу Cu_xS , где $x \leq 2$. Поскольку на фазовой диаграмме кестерита [19] область однофазности Cu_2ZnSnS_4 не превышает 1—2 % отклонений по каждому компоненту этого соединения, логичным было бы, чтобы образец К 1.1 при атомном соотношении Zn/Sn = 1,3 (табл. 1) содержал примесную фазу сульфида цинка. Однако точно идентифицировать какую-либо из четырех вероятных фаз ZnS (JCPDS № 361450, JCPDS № 120688, JCPDS № 391363, JCPDS № 050566) нам не удалось, хотя, возможно, слабые пики сульфида цинка экранировались интенсивными пиками кестерита или подложки FTO. Сульфуризованный слой К 1.1 был плотным, беспористым, непрозрачным и имел темно-серую окраску. Его микрофотография приведена на рис. 3в. Как показал анализ структурных и субструктурных параметров сульфуризованного прекурсора К 1.1 (табл. 2), отклонения параметров кристаллической решетки в нем имели порядок величин 10^{-3} , микронапряжения $\Delta d/d$ составляли $0,5 \cdot 10^{-3}$, области когерентного рассеяния ОКР были размером 95 нм, аксиальная текстура (100) оказалась слабо выраженной.

Для проведения количественного рентген-дифрактометрического фазового анализа поверхность сульфуризованного слоя К 1.1

покрыли никелевой сеточкой и зарегистрировали рентген-дифрактограмму, показанную на рис. 4а.



в

Рис. 3. Рентген-дифрактограммы исходного прекурсора (а) и подвергнутого сульфуризации (б) образца К 1.1, а также снимок его поверхности после сульфуризации (в)

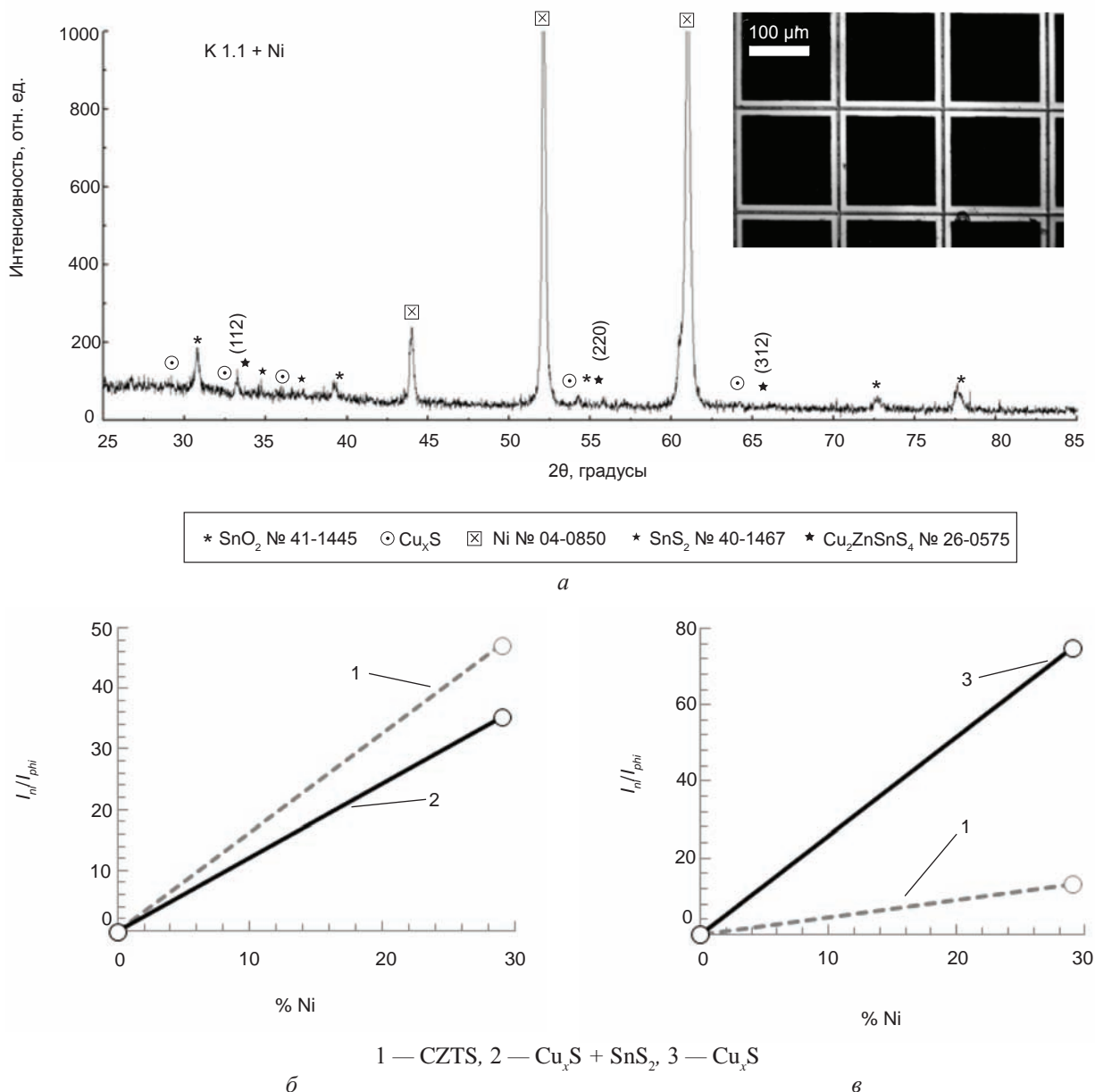


Рис. 4. Количественный рентген-дифрактометрический анализ сульфуризованных прекурсоров: а — рентген-дифрактограмма сульфуризованного образца К 1.1, покрытого никелевой сеточкой (вставка — микрофотография никелевой сеточки); б, в — градуировочные графики для количественного фазового анализа сульфуризованных прекурсоров К 1.1 и К 5.1, соответственно

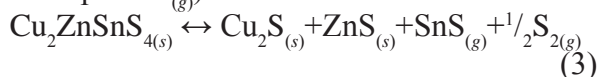
На рис. 4б приведен градуировочный график, с помощью которого было обнаружено, что образец К 1.1 содержал только 43 % фазы кестерита, помимо кестерита в нем имелись бинарные сульфиды Cu_xS и SnS₂. На проблему обнаружения методом рентгеновской дифрактометрии сульфида цинка на фоне кестерита указывалось в [15, 32].

Наличие же фаз Cu_xS при атомном соотношении Cu/(Zn + Sn) = 1,0, а также зарегистрированное присутствие фазы SnS₂ может быть объяснено только незавершенным процессом синтеза кестерита в образце К 1.1,

сульфуризованном при 500 °С. С целью преодоления энергии активации процесса синтеза кестерита из бинарных сульфидов в [32] сульфуризацию стопки осажденных в вакууме прекурсоров, в [10] — стопку металлов, изготовленную магнетронным распылением, а в [15] сульфуризацию электроосажденных прекурсоров осуществляли при температуре, превышающей 500 °С, а именно, при 550 °С. В тоже время, по информации авторов [33], заявивших в 2012 г. о 7,3 % КПД преобразования солнечной энергии с помощью СЭ на основе Cu₂ZnSnS₄, полученного путем

сульфуризации стопки электроосажденных металлических прекурсоров, даже в случае оптимального соотношения металлических компонентов в прекурсор, и при температуре сульфурзации 550 °С кестеритный слой содержит примеси бинарных сульфидов Cu_2S и SnS , а если температура сульфурзации составляет 575 °С, регистрируется тройная примесь Cu_2SnS_3 . И только в случаях, когда температура сульфурзации превышала 580 °С, авторам [33] удалось получить однофазный кестерит и изготовить на его основе указанный выше эффективный солнечный элемент. Поэтому нами было решено в дальнейшем проводить сульфурзацию образцов при температуре подложек с прекурсорами 600 °С.

С другой стороны, как указывают авторы [34], при температурах выше 550 °С возможен обратный процесс — разложение кестерита на бинарные сульфиды и серу по приведенной ниже реакции (в скобках указаны фазовые состояния веществ — твердое_(s) и газообразное_(g)):



Следуя принципу Ле Шателье [20, 21], для предотвращения разложения кестерита сульфурзацию прекурсоров необходимо проводить с использованием большого избытка серы. Согласно сказанному выше, далее изготовлявшиеся нами образцы прекурсоров К 3.1, К 3.2 и К 3.3 сульфуровали одновременно при температуре 600 °С и в большом избытке серы в реакторе (в 47—75 раз превышающем массу металлов). Прекурсоры К 3.1, К 3.2 и К 3.3 отличались друг от друга не только последовательностью нанесения металлических пленок, но также и соотношением их толщин, а следовательно, атомными отношениями $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ и Zn/Sn (табл. 1). Как можно видеть на рентген-дифрактограммах этих образцов, представленных на рис. 5, все они наряду с фазой кестерита содержат значительное количество примесных фаз Cu_xS . В сульфурованном образце К 3.2 с избыточным содержанием в прекурсор меди и цинка содержание фазы кестерита было незначительным, поэтому количественный рентген-дифрактометрический анализ этого образца не проводили. Несмотря на то, что

с точки зрения стехиометрии соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, количество атомов меди в кестерите должно быть равным суммарному содержанию цинка и олова, образец К 3.3 с атомным соотношением $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1,0$, по данным количественного рентген-дифрактометрического анализа, содержал только 40 % фазы кестерита. Вероятной причиной этого, по нашему мнению, было избыточное содержание в прекурсор цинка по сравнению с оловом (атомное соотношение $\text{Zn}/\text{Sn} = 2,4$) (табл. 1). Следует повторить, что точно установить наличие фазы ZnS в слоях, обогащенных цинком не удавалось, потому что интенсивные пики всех четырех фаз сульфида цинка на рентгеновских дифрактограммах совпадают с интенсивными пиками подложки FTO или с пиками основных фаз сульфурованных слоев [15, 32]. Прекурсор К 3.1 с чередованием слоев $\text{Sn}/\text{Cu}/\text{Zn}$ и атомными соотношениями, более близкими к стехиометрическим ($\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1,1$; $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,3$) содержал 61 % фазы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (табл. 1). Анализ структурных параметров выявил, что кестеритная фаза сульфурованных образцов К 3.1 и К 3.3 практически не текстурирована, отклонения параметров кристаллической решетки в ней имели порядок величин 10^{-3} (табл. 2).

Поскольку сульфиды меди являются чрезвычайно нежелательными примесями кестеритных слоев [9], так как приводят к потере их фоточувствительности, рекомендуется [2, 10, 19] снижать количество меди в прекурсорах до значений, существенно ниже стехиометрических, вплоть до атомных соотношений $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0,7$. Помимо этого, опытным путем было обнаружено [2, 10, 19], что для увеличения КПД кестеритных СЭ их базовые слои должны быть незначительно обогащены цинком по сравнению с оловом ($1,07 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 1,37$). Поэтому следующий прекурсор К 5.1 электроосаждали в таких режимах (табл. 1), что атомные соотношения его компонентов составляли: $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0,75$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,1$. Последовательность чередования металлических пленок в прекурсор К 5.1 была такой же, как в К 3.2, $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Zn}$, то есть на поверхность FTO электроосаждали медь, на нее олово, а сверху цинк.

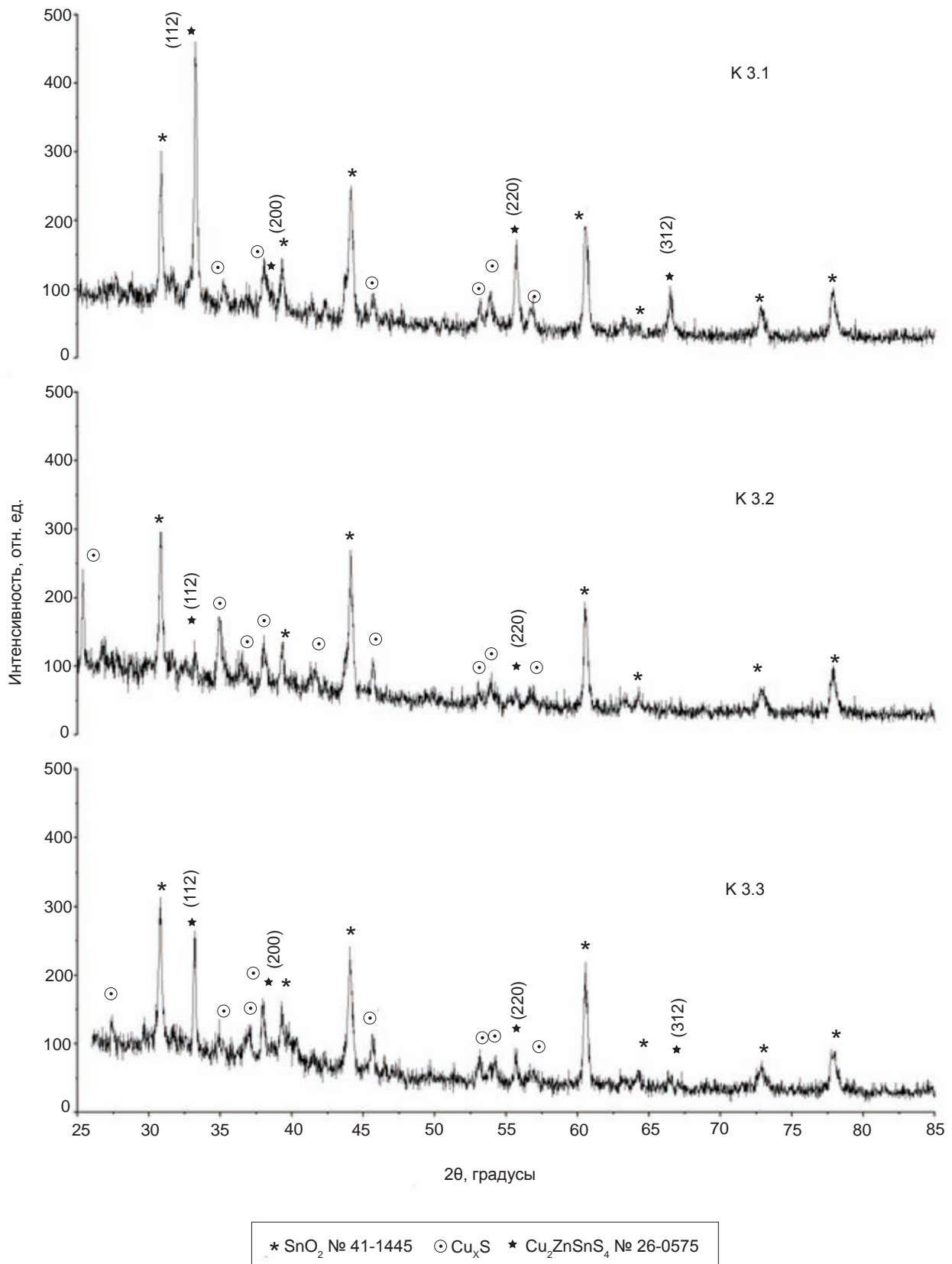


Рис. 5. Рентгеновские диффрактограммы сульфурозированных образцов К 3.1, К 3.2 и К 3.3

Структурные параметры фазы кестерита в сульфуризованных образцах

Образец	Метод расчета	Параметры решетки			Относительное отклонение параметров решетки, 10 ⁻³		Текстура	
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Объем решетки, Å ³	$\Delta a/a$	$\Delta c/c$	Направление	P_{hkl}
Эталон Cu ₂ ZnSnS ₄ (JCPDS PDF #260575)	—	5,427	10,840	319,50	—	—	—	—
К 1.1	МНР	5,42	10,78	316,68	1,3	5,5	<100>	1,7
	МНК	5,42	10,80	317,04	1,3	3,7		
К 3.1	МНР	5,42	10,81	317,56	1,3	2,8	<100>	1,3
	МНК	5,42	10,83	317,82	1,3	0,9		
К 3.3	МНР	5,42	10,76	316,09	1,3	7,4	<112>	1,4
	МНК	5,42	10,87	319,52	1,3	2,8		
К 5.1	МНР	5,42	10,78	316,68	1,3	5,5	<112>	1,4
	МНК	5,42	10,80	316,98	1,3	3,9		

Далее прекурсор К 5.1 сульфуризовали при температуре 600 °С и при очень большом избытке серы в реакторе (в 107 раз превышающем суммарную массу металлов в прекурсор). Кроме того, для снижения уровня напряжений, возникающих в кестеритных слоях при осуществлении физико-химических процессов сульфуризации, состоящих в химических реакциях, сопровождаемых перекристаллизацией, было решено снизить скорость наращивания температуры подложек перед началом сульфуризации (режим сульфуризации, показанный на рис. 1б). Количественный рентген-дифрактометрический анализ сульфуризованного образца К 5.1 выявил, что содержание в нем фазы кестерита является максимальным для серии исследованных нами образцов и составляет 85 % (рис. 4в). Анализ структурных параметров кестеритной фазы в К 5.1 показал (табл. 2) практическое отсутствие текстуры, параметры решетки синтезированной кестеритной фазы мало отличались от эталонных для фазы кестерита Cu₂ZnSnS₄ (JCPDS № 260575). После сульфуризации образец К 5.1 был темно-серым на вид, плотным, хорошо сцепленным с подложкой и имел ровную поверхность. Его микрофотография представлена на рис. 6б.

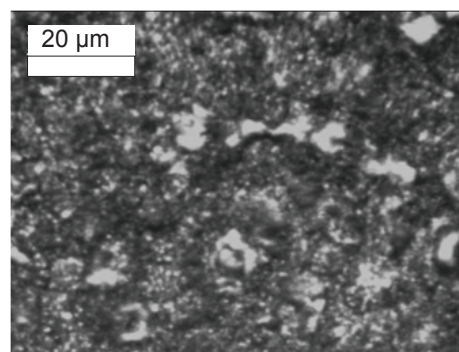
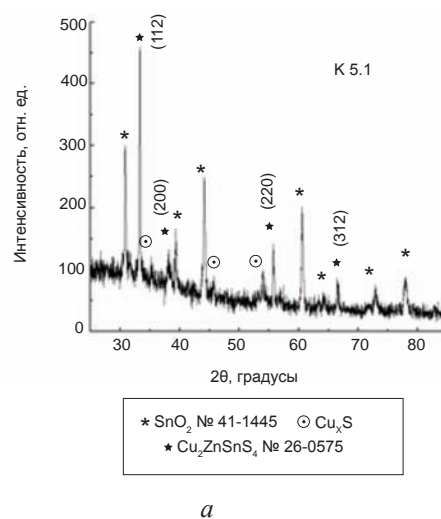


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма (а) и микрофотография (б) сульфуризованного образца К 5.1

Анализ оптических свойств сульфурозованного образца К 5.1 показал, что этот материал имеет высокий коэффициент оптического поглощения $\alpha = (2—2,5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ в видимом диапазоне. Использование соотношения (2) позволило выявить, что данный полупроводник является прямозонным и имеет ширину запрещенной зоны $E_g \approx 1,3 \text{ эВ}$, что благоприятно для его применения в качестве поглощающего слоя тонкопленочного СЭ, хотя и не соответствует данным для массивного кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, у которого E_g составляет $1,5 \text{ эВ}$. Вероятно, уменьшенное значение E_g может быть объяснено, в соответствии с [7], большим количеством примесей в слое К 5.1 сульфидов меди, которые являются более узкозонными полупроводниками.

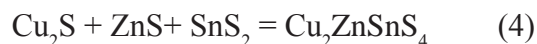
ОБСУЖДЕНИЕ

Исследователями, работающими над проблемой создания кестеритных слоев посредством сульфуризации стопок металлических прекурсоров [7, 19] отмечается важность и сложность выбора такой последовательности металлов в прекурсор, которая обеспечивала бы получение ровных и сплошных металлических слоев, а также препятствовала бы испарению какого-либо из металлов-компонентов в процессе сульфуризации прекурсоров. Все перечисленное, по мнению [7, 19], является необходимым условием синтеза однородного кестеритного слоя посредством сульфуризации таких прекурсоров. В [19] подчеркивается сложность проблемы изготовления стопок электроосажденных металлов из-за больших различий в стандартных электродных потенциалах меди, цинка и олова. Например, указывается, что при осаждении пленки меди на поверхность пленки цинка наблюдали растворение цинка и отслаивание прекурсора.

Благодаря правильному выбору стандартных электролитов в литературе [23—24] нам удалось обеспечить хорошую адгезию как к подложке FTO, так и между слоями металлов для композиций Cu/Sn/Zn, Cu/Zn/Sn и Sn/Cu/Zn. Качество электроосажденных медных и оловянных пленок в этих композициях не вызывает сомнений. В то же время,

реализованный нами режим электрохимического осаждения цинка не обеспечивал изготовления однородных и сплошных цинковых слоев субмикронной толщины, причем во всех композициях, и поэтому он требует дальнейшего усовершенствования или замены на другой процесс цинкования.

Проблемы с многофазностью кестеритных слоев при различных способах их синтеза, обстоятельно описанные в [5, 9, 16, 19], оказались актуальными и для использованных нами подходов с электрохимическим осаждением металлических прекурсоров и их последующей сульфуризацией в парах серы. Результаты проведенных нами экспериментальных исследований подтвердили общие тенденции уменьшения количества примесей за счет прецизионной регулировки толщин электроосажденных пленок, высокой концентрации паров серы в процессе сульфуризации прекурсоров и температуры сульфуризации свыше $580 \text{ }^\circ\text{C}$ [19,33], при которых бинарные сульфиды меди, цинка и олова могут превращаться в кестерит по реакции:



Посредством сульфуризации в парах серы стопок электроосажденных металлических прекурсоров нами были изготовлены кестеритные слои, хотя и содержащие большее количество бинарных примесей. Параметры решеток синтезированных нами кестеритов мало отличались от эталонных. Отношения параметров решетки $c/2a$ для кестеритной фазы всех сульфурозованных образцов (табл. 2) находились в пределах $0,99 \leq c/2a \leq 1,00$, что, по литературным данным [19] свидетельствует о незначительных тетрагональных искажениях кристаллической решетки. Понимание проблем процесса изготовления слоев четырехкомпонентного полупроводникового материала, каким является кестерит, и путей их преодоления дает перспективу для усовершенствования представленной нами технологии и последующего создания эффективных, дешевых и доступных кестеритных солнечных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты синтеза кестеритных слоев путем сульфуризации прекурсоров в виде электроосажденных стопок меди, цинка и олова с различными последовательностями чередования металлов в стопках и с разными атомными соотношениями металлов в прекурсорах. Методом количественного рентген-дифрактометрического анализа определен фазовый состав, исследованы структурные и субструктурные параметры кестеритной фазы образцов, изготовленных в различных режимах электроосаждения и сульфуризации. Исследованы оптические свойства синтезированного образца, содержащего 85 % фазы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Показаны направления усовершенствования предлагаемой технологии с целью создания базовых кестеритных слоев для перспективных эффективных, дешевых и доступных солнечных элементов нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

- Repins I., Beall C., Vora N., DeHart C., Kuciauskas D., Diplo P., To B., Mann J., Hsu W.-C., Goodrich A., Noufi R. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2012. — Vol. 101. — P. 154—159.
- Mitzi D. B., Gunawan O., Todorov T. K., Wang K., Guha S. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95. — P. 1421—1436.
- Salomé P. M. P., Malaquias J., Fernandes P. A., Ferreira M. S., Leitão J. P., da Cunha A. F., González J. C., Matinaga F. N., Ribeiro G. M., Viana E. R. The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95. — P. 3482—3489.
- Todorov T., Kita M., Carda J., Escribano P. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method // *Thin Solid Films*. — 2009. — Vol. 517. — P. 2541—2544.
- Chalapathy R. B. V., Jung G. S., Ahn B. T. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 5. — P. 3216—3221.
- Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Zhu Y., Mitzi D. B. Beyond 11 % Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$ Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. — 2013. — Vol. 3, No. 1. — P. 34—38.
- Shin S. W., Pawar S. M., Park C. Y., Yun J. H., Moon J.-H., Kim J. H., Lee J. Y. Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 12. — P. 3202—3206.
- Yoo H., Kim J. H. Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 1. — P. 239—244.
- Vigil-Galán O., Espíndola-Rodríguez M., Courel M., Fontané X., Sylla D., Izquierdo-Roca V., Fairbrother A., Saucedo E., Pérez-Rodríguez A. Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and its impact on the high power conversion efficiency // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2013. — Vol. 117, No. 1. — P. 246—250.
- Fairbrother A., Fontané X., Izquierdo-Roca V., Espíndola-Rodríguez M., López-Marino S., Placidi M., Calvo-Barrio L., Pérez-Rodríguez A., Saucedo E. On the formation mechanisms of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurization of metallic stacks // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2013. — Vol. 112. — P. 97—105.
- Tanaka K., Fukui Y., Moritake N., Uchiki H. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 1. — P. 838—842.
- Cui Y., Zuo S., Jiang J., Yuan S., Chu J. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 8. — P. 2136—2140.
- Juškenas R., Kanapeckaitė S., Karpavičienė V., Mockus Z., Pakštis V., Selskienė A., Giraitis R., Niaura G. A two-step approach for electrochemical deposition of Cu-Zn-Sn and Se precursors for CZTSe solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2012. — Vol. 101. — P. 277—282.
- Ракитин В. В., Гапанович М. В., Михайлов П. А., Домашнев И. А., Колесникова А. М., Новиков Г. Ф. Влияние условий синтеза на состав и свойства тонких пленок

- Cu-Zn-Sn-S, полученных методом одностадийного электроосаждения // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т. 15, вып. 3. — С. 312—316.
15. Scragg J. J., Dale P. J., Peter L. M. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Electrochemistry Communications*. — 2008. — Vol. 10, No. 4. — P. 639—642.
 16. Araki H., Kubo Y., Mikaduki A., Jimbo K., Maw W. S., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2009. — Vol. 93, No. 6—7. — P. 996—999.
 17. Sarswat P. K., Snure M., Free M. L., Tiwari A. CZTS thin films on transparent conducting electrodes by electrochemical technique // *Thin Solid Films*. — 2012. — Vol. 520, No. 6. — P. 1694—1697.
 18. Bhattacharya R. N., Kim J. Y. Cu-Zn-Sn-S Thin films from electrodeposited metallic precursor layers // *The Open Surface Science Journal*. — 2012. — Vol. 4. — P. 19—24.
 19. Abermann S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells // *Solar Energy*. — 2013. — Vol. 94. — P. 37—70.
 20. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. — М.: Мир, 2002. — 544 с.
 21. Глинка Н. Л. Общая химия. — М.: Интеграл-пресс, 2004. — 728 с.
 22. Лабораторный практикум по физической химии, под ред. И. А. Курзиной. — Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2008. — 72 с.
 23. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытия. — Л.: Химия, 1990. — 288 с.
 24. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1979. — 296 с.
 25. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум, под ред. Л. С. Палатник. — К.: Вища школа, 1983. — 264 с.
 26. Цыбуля С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. — Новосибирск: НГУ, 2008. — 92 с.
 27. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. — М.: Металлургия, 1970. — 366 с.
 28. Akkari A., Guasch C., Kamoun-Turki N. Chemically deposited tin sulphide // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 490, No. 1—2. — P. 180—183.
 29. Mariappan R., Ragavendar M., Ponnuswamy V. Structural and optical characterization of SnS thin films by electrodeposition technique // *Optica Applicata*. — 2011. — Vol. 41, No. 4. — P. 989—997.
 30. Cheng S., Chen Y., Huang C., Chen G. Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 500, No. 1—2. — P. 96—100.
 31. Ключко Н. П., Хрипунов Г. С., Волкова Н. Д., Копач В. Р., Момотенко А. В., Любов В. Н. Структура и свойства электроосажденных пленок и пленочных композиций для прекурсоров халькопиритных и кестеритных солнечных элементов // *Физика и техника полупроводников*. — 2014. — Т. 48, вып. 4. — С. 539—548.
 32. Biccari F., Chierchia R., Valentini M., Mangiapane P., Salza E., Malerba C., Ricardo C. L. A., Mannarino L., Scardi P., Mittiga A. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells by sulfurization of evaporated precursors // *Energy Procedia*. — 2011. — Vol. 10. — P. 187—191.
 33. Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T., Deligianni H. A High efficiency electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell // *Advanced Energy Materials*. — 2012. — Vol. 2, No. 2. — P. 253—259.
 34. Kauk M., Muska K., Altosaar M., Raudoja J., Pilvet M., Varema T., Timmo K., Volobujeva O. Effects of sulphur and tin disulphide vapour treatments of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ absorber materials for monograin solar cells // *Energy Procedia*. — 2011. — Vol. 10. — P. 197—202.

LITERATURA

1. Repins I., Beall C., Vora N., DeHart C., Kuciauskas D., Dippo P., To B., Mann J., Hsu W.-C., Goodrich A., Noufi R. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2012. — Vol. 101. — P. 154—159.
2. Mitzi D. B., Gunawan O., Todorov T. K., Wang K., Guha S. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95. — P. 1421—1436.
3. Salomé P. M. P., Malaquias J., Fernandes P. A., Ferreira M. S., Leitão J. P., da Cunha A. F., González J. C., Matinaga F. N., Ribeiro G. M., Viana E. R. The influence of hydrogen in

- the incorporation of Zn during the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95. — P. 3482—3489.
4. Todorov T., Kita M., Carda J., Escribano P. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method // *Thin Solid Films*. — 2009. — Vol. 517. — P. 2541—2544.
 5. Chalapathy R. B. V., Jung G.S., Ahn B. T. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 5. — P. 3216—3221.
 6. Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Zhu Y., Mitzi D. B. Beyond 11 % Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$ Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. — 2013. — Vol. 3, No. 1. — P. 34—38.
 7. Shin S. W., Pawar S. M., Park C. Y., Yun J. H., Moon J.-H., Kim J. H., Lee J. Y. Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 12. — P. 3202—3206.
 8. Yoo H., Kim J. H. Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 1. — P. 239—244.
 9. Vigil-Galán O., Espíndola-Rodríguez M., Courel M., Fontané X., Sylla D., Izquierdo-Roca V., Fairbrother A., Saucedo E., Pérez-Rodríguez A. Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and its impact on the high power conversion efficiency // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2013. — Vol. 117, No. 1. — P. 246—250.
 10. Fairbrother A., Fontané X., Izquierdo-Roca V., Espíndola-Rodríguez M., López-Marino S., Placidi M., Calvo-Barrio L., Pérez-Rodríguez A., Saucedo E. On the formation mechanisms of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurization of metallic stacks // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2013. — Vol. 112. — P. 97—105.
 11. Tanaka K., Fukui Y., Moritake N., Uchiki H. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 1. — P. 838—842.
 12. Cui Y., Zuo S., Jiang J., Yuan S., Chu J. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2011. — Vol. 95, No. 8. — P. 2136—2140.
 13. Juškėnas R., Kanapeckaitė S., Karpavičienė V., Mockus Z., Pakštas V., Selskienė A., Giraitis R., Niaura G. A two-step approach for electrochemical deposition of Cu-Zn-Sn and Se precursors for CZTSe solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2012. — Vol. 101. — P. 277—282.
 14. Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Mihajlov P. A., Domashnev I. A., Kolesnikova A. M., Novikov G. F. Vliyanie uslovij sinteza na sostav i svojstva tonkih plenok Cu-Zn-Sn-S, poluchennyh metodom odnostadijnogo elektroosazhdeniya // *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granicy*. — 2013. — Vol. 15, vyp. 3. — P. 312—316.
 15. Scragg J. J., Dale P. J., Peter L. M. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Electrochemistry Communications*. — 2008. — Vol. 10, No. 4. — P. 639—642.
 16. Araki H., Kubo Y., Mikaduki A., Jimbo K., Maw W. S., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2009. — Vol. 93, No. 6—7. — P. 996—999.
 17. Sarswat P. K., Snure M., Free M. L., Tiwari A. CZTS thin films on transparent conducting electrodes by electrochemical technique // *Thin Solid Films*. — 2012. — Vol. 520, No. 6. — P. 1694—1697.
 18. Bhattacharya R. N., Kim J. Y. Cu-Zn-Sn-S Thin films from electrodeposited metallic precursor layers // *The Open Surface Science Journal*. — 2012. — Vol. 4. — P. 19—24.
 19. Abermann S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells // *Solar Energy*. — 2013. — Vol. 94. — P. 37—70.
 20. Hauskroft K., Konstebler E. *Sovremennyy kurs obschej himii*. — M.: Mir, 2002. — 544 p.
 21. Glinka N. L. *Obschaya himiya*. — M.: Integralpress, 2004. — 728 p.
 22. *Laboratornyj praktikum po fizicheskoj himii, pod red. I. A. Kurzinoj*. — Tomsk: Izd-vo Tom. gos. ar-hit.-stroit. un-ta, 2008. — 72 p.
 23. Grilihes S. Ya., Tihonov K. I. *Elektroliticheskie i himicheskie pokrytiya*. — L.: Himiya, 1990. — 288 p.

24. Melnikov P. S. Spravochnik po galvanopokrytiyam v mashinostroenii. — M.: Mashinostroenie, 1979. — 296 p.
25. Struktura i fizicheskie svoystva tverdogo tela. Laboratornyj praktikum, pod red. L. S. Palatnik. — K.: Vischa shkola, 1983. — 264 p.
26. Cybulya S. V. Vvedenie v strukturnyj analiz nanokristallov. — Novosibirsk: NGU, 2008. — 92 p.
27. Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. A. Rentgenograficheskij i elektronnoopticheskij analiz. — M.: Metallurgiya, 1970. — 366 p.
28. Akkari A., Guasch C., Kamoun-Turki N. Chemically deposited tin sulphide // Journal of Alloys and Compounds. — 2010. — Vol. 490, No. 1—2. — P. 180—183.
29. Mariappan R., Ragavendar M., Ponnuswamy V. Structural and optical characterization of SnS thin films by electrodeposition technique // Optica Applicata. — 2011. — Vol. 41, No. 4. — P. 989—997.
30. Cheng S., Chen Y., Huang C., Chen G. Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition // Thin Solid Films. — 2006. — Vol. 500, No. 1—2. — P. 96—100.
31. Klochko N. P., Khripunov G. S., Volkova N. D., Kopach V. R., Momotenko A. V., Lyubov V. N. Struktura i svoystva elektroosazhdennyh plenok i plenochnyh kompozicij dlya prekursorov hal'kopiritnyh i kesteritnyh solnechnyh elementov // Fizika i tehnika poluprovodnikov. — 2014. — Vol. 48, vyp. 4. — P. 539—548.
32. Biccari F., Chierchia R., Valentini M., Mangiapane P., Salza E., Malerba C., Ricardo C. L. A., Mannarino L., Scardi P., Mittiga A. Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 solar cells by sulfurization of evaporated precursors // Energy Procedia. — 2011. — Vol. 10. — P. 187—191.
33. Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T., Deligianni H. A High efficiency electrodeposited Cu_2ZnSnS_4 solar cell // Advanced Energy Materials. — 2012. — Vol. 2, No. 2. — P. 253—259.
34. Kauk M., Muska K., Altosaar M., Raudoja J., Pilvet M., Varema T., Timmo K., Volobujeva O. Effects of sulphur and tin disulphide vapour treatments of $Cu_2ZnSnS(Se)_4$ absorber materials for monograin solar cells // Energy Procedia. — 2011. — Vol. 10. — P. 197—202.