

## СТВОРЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ НОВОЇ КОНСТРУКЦІЇ СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТУ З КЕСТЕРИТНИМ БАЗОВИМ ШАРОМ

*Створено тонкоплівкову композицію для нової конструкції сонячного елемента з кестеритним базовим шаром шляхом застосування двох недорогих і придатних для широкомасштабного виробництва рідиннофазних методів, а саме електроосадження і методу послідовної абсорбції і реакції іонних шарів. Вивчено структуру і оптичні властивості окремих шарів, досліджено електричні властивості гетероструктури  $Mo/p-Cu_2ZnSnS_4/n-ZnS/Al$ . Бібл. 10, рис. 5.*

*Ключові слова:* тонкоплівковий сонячний елемент, кестерит, вольт-амперна характеристика.

*Создана тонкопленочная композиция для новой конструкции солнечного элемента с кестеритным базовым слоем путем применения двух недорогих и пригодных для широкомасштабного производства жидкофазных методов, а именно электроосаждения и метода последовательной адсорбции и реакции ионных слоев. Изучена структура и оптические свойства отдельных слоев, исследованы электрические свойства гетероструктуры  $Mo/p-Cu_2ZnSnS_4/n-ZnS/Al$ . Библ. 10, рис. 5.*

*Ключевые слова:* тонкопленочный солнечный элемент, кестерит, вольт-амперная характеристика.

**Вступ.** Основою сучасної геліоенергетики є сонячні елементи (СЕ) на базі кремнію, проте на даний час все більш конкурентноздатними стають тонкоплівкові фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії, насамперед завдяки притаманній їм низькій вартості. Однак проблемою найбільш ефективних сучасних тонкоплівкових СЕ на базі телуриду кадмію (CdTe) і діселеніду міді, галію і індію ( $Cu(InGa)Se_2$ ) є наявність в їх складі токсичних, малодоступних і дорогих компонентів. Тому різними науковими школами проводиться інтенсивний пошук нових матеріалів і способів створення ефективних тонкоплівкових сонячних елементів з іншим елементним складом. Четверта напівпровідникова сполука кестериту  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) визнана [1-7] перспективним матеріалом для використання у якості базового шару в тонкоплівкових сонячних елементах, оскільки є прямозонним напівпровідником, має оптимальне для поглинання сонячної енергії значення ширини забороненої зони  $\sim 1,5$  eV і високий коефіцієнт поглинання світла ( $>10^4$  см<sup>-1</sup>). Хімічні елементи, з яких складається  $Cu_2ZnSnS_4$ , нетоксичні і широко розповсюджені в природі, що сприяє низькій вартості кестеритних фотоелектричних перетворювачів [1-7]. У той же час, максимальна ефективність кестеритних СЕ досі не перевищує 12.6 % [1] при теоретично можливому ККД 32 % [3].

**Постановка задачі.** Для виготовлення структур на основі  $Cu_2ZnSnS_4$  використовується багато методів і серед них найбільш придатними для масового виробництва кестеритних СЕ є невакуумні рідиннофазні методи, яким приділяється особлива увага дослідницьких шкіл в усьому світі [3-7]. Наприклад, як вже було показано нами в [5], полікристалічні шари  $Cu_2ZnSnS_4$  можуть бути виготовлені двостадійним методом (E+S), який включає електроосадження зі стандартних розчинів плівкових металічних стеків Cu-Zn-Sn і їх подальшу сульфурізацію, тобто відпал в парах сірки. Однак плівки  $Cu_2ZnSnS_4$  товщиною  $\sim 1$  мкм, виготовлені нами за допомогою вищевказаного методу електроосадження і сульфурізації, виявилися пористими, що унеможливило їх використання

у якості базових шарів тонкоплівкових СЕ без застосування додаткових прийомів для збільшення шунтуючого опору  $R_{sh}$  з метою запобігання короткого замикання приладів. Іншим перспективним методом для масового виробництва тонких напівпровідникових шарів CZTS є рідиннофазне молекулярне нашарування (SILAR). Авторами [7, 8] створено тонкоплівкові кестеритні сонячні елементи на базі плівок  $Cu_2ZnSnS_4$ , які було сформовано методом SILAR, однак ефективність цих СЕ не перевищувала 2.33 % [7], ймовірно, через нанокристалічну природу осаджених за допомогою SILAR шарів  $Cu_2ZnSnS_4$ . В даній роботі для виготовлення базового шару  $p-Cu_2ZnSnS_4$  тонкоплівкового кестеритного СЕ було поєднано переваги двох методів, (E+S) і SILAR. З метою утворення гетеропереходу на поверхню кестериту  $p$ -типу провідності осаджувати методом SILAR шар нетоксичного широкозонного електронного напівпровідника сульфід цинку  $n-ZnS$ . В роботі досліджено кристалічну структуру і оптичні властивості окремих шарів, а також досліджено електричні параметри тонкоплівкової композиції для нової конструкції сонячного елемента з кестеритним базовим шаром.

**Методика експерименту.** Електрохімічне осадження прекурсорів кестеритів у вигляді стеку із трьох металевих шарів з послідовністю чергування Cu/Sn/Zn виконувалося в гальваностатичному режимі при кімнатній температурі в стандартних водних електролітах, в оптимізованих нами раніше [4, 5] режимах. Електроліт міднення містив 90 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  і 120 г/л  $H_2SO_4$ , час електроосадження становив 23 с, густина катодного струму 44 мА/см<sup>2</sup>. Для осадження плівки олова протягом 169 с при густині катодного струму 7 мА/см<sup>2</sup> використовували пірофосфатний електроліт, який містив 80 г/л  $SnCl_2$ , 180 г/л  $Na_4P_2O_7$  і 50 г/л  $NH_4Cl$ . Цинкування проводили в розчині, який складався з 12 г/л  $ZnO$ , 240 г/л  $NH_4Cl$ , 20 г/л  $H_3BO_3$  і 1 г/л столярного клею, час осадження цинку був 177 с, густина катодного струму становила 7 мА/см<sup>2</sup>. Електроосадження металевих плівок здійснювали за допомогою стабілізованого джерела живлення постійного струму ТЕС 5060-1 і двохелек-

тродної електрохімічної комірки з анодом з нержавіючої сталі. Підкладками (тобто катодами, або робочими електродами) слугували пластини із молібденової жерсті товщиною 400 мкм. Процес сульфурізації для перетворення прекурсорів в кестерит за методикою (E+S) здійснювався в парах сірки при температурі 550 °C протягом 1 години згідно з описаним в [5].

Осадження плівок кестериту методом SILAR на виготовлений за допомогою (E+S) шар  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , а також на підкладки зі скла К8 проводили згідно [7] шляхом послідовного занурення поверхонь в окремі водні розчини, так звані катіонні і аніонні ванни, за умов кімнатної температури. Кожне занурення супроводжувалося промиванням у дистильованій воді з метою видалення з поверхні погано зчеплених з нею частинок. Катіонна ванна (I) містила 0,08 М  $\text{CuSO}_4$  і 0,04 М  $\text{SnSO}_4$ . Занурення в ній тривало 30 с. Після промивання дистильованою водою протягом 10 с поверхню занурювали на 5 с в аніонний розчин 0,16 М  $\text{Na}_2\text{S}$  і знову промивали дистильованою водою протягом 10 с. Для завершення циклу SILAR поверхню занурювали в катіонну ванну (II), тобто в розчин 0,4 М  $\text{ZnSO}_4$  протягом 30 с, після чого промивали дистильованою водою протягом 10 с. Плівки кестериту бажаної товщини були отримані шляхом повторення  $N = 80$  циклів SILAR.

Перед нанесенням плівки  $\text{ZnS}$  для створення гетеропереходу процес іонного травлення кестериту з метою видалення нанозеренного кестеритного шару з фронтальної поверхні  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , виготовленого за допомогою (E+S), проводили в атмосфері аргону у вакуумній системі УВН-71Р-3, оснащеної системою магнетронного розпилення. Струм розряду становив 90-100 мА, напруга анода складала 2,4 кВ. Тиск в камері змінювалося від  $3 \times 10^{-5}$  Торр до  $8 \times 10^{-4}$  Торр, після впуску аргону. Тривалість іонного травлення становила 3 хв.

Для осадження методом SILAR плівок  $\text{ZnS}$  на поверхню кестериту або на підкладки зі скла К8 зразки послідовно занурювали в водний розчин 0,01 М  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  при температурі 70-80 °C протягом 20 с, в дистильовану воду протягом 10 с, в 0,01 М  $\text{Na}_2\text{S}$  при 70-80 °C протягом 20 с і знову в дистильовану воду протягом 10 с. Температура дистильованої води була 40-45 °C. Товщину плівки сульфиду цинку регулювали багатократним повторенням цього процесу. Кількість циклів SILAR при створенні плівок  $\text{ZnS}$  варіювали від  $N = 30$  до  $N = 150$ .

З метою аналізу структури шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і  $\text{ZnS}$  рентгенівські спектри (XRD) реєстрували за допомогою дифрактометра ДРОН-4 у випроміненні  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$ ). Сканування проводили при фокусуванні по Бреггу-Брентано ( $\theta$ - $2\theta$ ). Аксиальну текстуру визначали за методом Харріса згідно [4, 5]. Розмір кристалічних зерен  $D$  розраховували по методу Шеррера відповідно до [1,6].

Дослідження оптичних властивостей шарів здійснювалося з використанням спектрофотометра СФ-2000, оснащеного приставкою дзеркального та дифузного відбиття СФО-2000. У якості контрольних зразків при реєстрації спектрів оптичного пропускання  $T(\lambda)$  в інтервалі довжин хвиль  $\lambda$  від 300 до 1100 нм використовували підкладки зі скла К8. Вимірювання спектрів

відбиття  $R(\lambda)$  проводили при нормальному падінні світла. Оптичну ширину забороненої зони  $E_g$  плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  визначали шляхом екстраполяції на вісь енергії лінійної частини залежності  $[-\ln(T/(1-R)^2) \cdot h\nu]^2$  від енергії квантів  $h\nu$ .

Визначення типу провідності напівпровідникових шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  і  $\text{ZnS}$  здійснювали стандартним методом гарячого зонду. Для вивчення електричних властивостей гетеропереходу  $n\text{-ZnS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  були створені омичні контакти  $\text{Al}/\text{ZnS}$  і  $\text{Al}/\text{Mo}$  шляхом вакуумного наплення двох алюмінієвих смужок розміром  $0,1 \times 0,3$  см. Отримана тонкоплівкова композиція для нової конструкції сонячного елемента з кестеритним базовим шаром, ідеалізовану схему якої показано на рис. 1, була використана для вимірювань темнових вольт-амперних ( $I$ - $U$ ) характеристик (ВАХ), які було проведено за схемою характеріографа, а саме шляхом підключення до промислового характеріографа Л2-56 з метою прямої візуалізації ВАХ на екрані осцилографа. Полярність напруги зсуву  $U$  відповідала знаку «мінус» на  $\text{Mo}$  і знаку «плюс» на  $\text{ZnS}$ . Кількісний аналіз ВАХ проводили згідно [9]. Послідовний опір  $R_s$  і шунтуючий опір  $R_{sh}$  розраховували із використанням наступних рівнянь:

$$R_s/S = dU/dI_{(U \geq 0,4 \text{ В})}, \quad (1)$$

$$R_{sh}/S = dU/dI_{(U \leq 0,3 \text{ В})}, \quad (2)$$

де  $S$  – площа контакту ( $0,03 \text{ см}^2$ );  $I$  – густина струму.

Висоту випрямляючого бар'єру  $\Phi$  визначали шляхом екстраполяції дотичної до  $dU/dI_{(U \geq 0,4 \text{ В})}$  на вісь напруги.

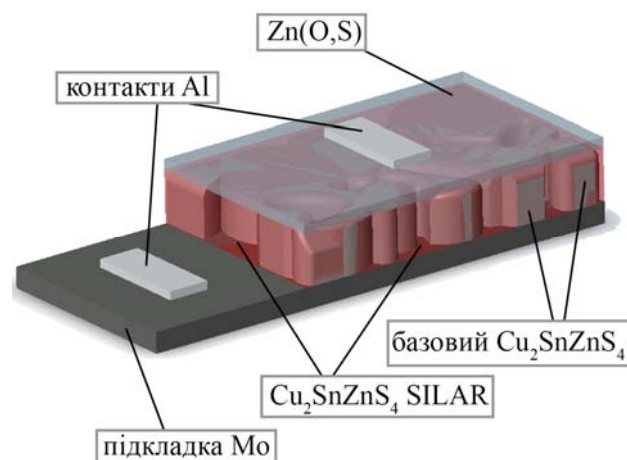


Рис. 1. Схематичне зображення тонкоплівкової композиції для нової конструкції сонячного елемента з кестеритним базовим шаром. Сірі колонки – шар  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , отриманий методом (E+S) ( $D \approx 87 \text{ нм}$ ). Напівпрозорий коричневий шар – нанозеренний кестерит, виготовлений SILAR при  $N = 80$  ( $D \approx 2,5 \text{ нм}$ ). Прозора сіра плівка – шар  $\text{ZnS}$ , створений методом SILAR при  $N = 40$  ( $2,5 < D < 4,1 \text{ нм}$ )

**Результати та їх обговорення.** Дослідження кристалічної структури шару, виготовленого шляхом електрохімічного осадження на поверхню молібденової жерсті стеку  $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Zn}$  і подальшої його сульфурізації в парах сірки, показали (рис. 2), що цей шар є полікристалічним і однофазним, складається із кестериту  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Аналіз структурних параметрів шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , виготовленого методом (E+S), виявив практичну відсутність текстури, параметри решітки

синтезованих кестеритів мало відрізнялися від еталонних для фази кестериту  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (JCPDS № 260575). Середній розмір кристалічних зерен у виготовленому методом (E+S) шарі  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  товщиною 1,9 мкм становив  $D \approx 73$  нм.

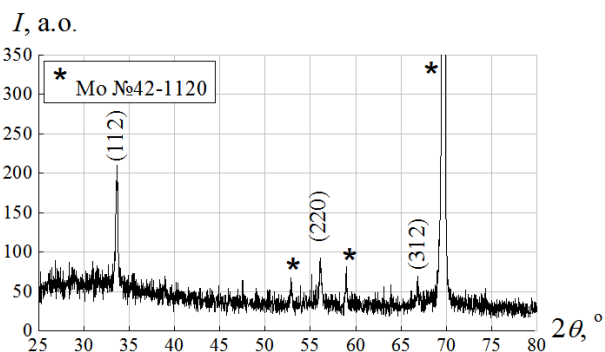


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма шару  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  товщиною 1,9 мкм, виготовленого на молибденовій підкладці методом (E+S)

Рентген-дифрактометричний аналіз кестеритних плівок, виготовлених за 80 циклів SILAR на підкладках з Мо і на скляних пластинах, показав, що вони є рентгеноаморфними. Стосовно оптичних властивостей, які демонструє рис.3, можна зазначити, що осаждена методом SILAR ( $N = 80$ ) на скло K8 кестеритна плівка добре поглинає сонячне світло і має пряму оптичну заборонену зону  $E_g \approx 1,7$  еВ, що на 0,2 еВ перевищує значення  $E_g$ , характерне для масивного матеріалу  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Згідно [10], «блакитний зсув», який ми спостерігаємо, є проявом квантового обмеження, пов'язаного з меншим ніж 3 нм розміром кристалітів в одержаному нами методом SILAR кестеритному шарі. За даними [10], при значеннях  $E_g$ , як у наших кестеритних шарів, виготовлених SILAR,  $D \approx 2,5$  нм. Виміри методом термозонда показали, що усі кестеритні шари мали *p*-тип провідності. На нашу думку, такі створені методом SILAR нанозеренні кестеритні плівки можуть повністю покривати поверхню більш крупнокристалічного кестеритного шару, отриманого методом (E+S), включно, заповнювати в ньому усі пори і пустоти. Одночасно, наявність нанозеренних шарів на ділянці поблизу гетеропереходу є небажаною через збільшення швидкості поверхневої рекомбінації для нерівноважних носіїв заряду і здатна призводити до небажаного росту послідовного опору  $R_s$  сонячного елемента. Прискорення рекомбінації носіїв може позначитися як зниженні фотоструму сонячного елемента, а збільшення  $R_s$  викликати зменшення коефіцієнта заповнення світлових вольт-амперних характеристик СЕ. Щоб уникнути цього, ми використали іонне травлення кестеритної поверхні із видаленням з поверхні близько 6 нм нанозеренного кестериту перед нанесенням на нього шару ZnS.

На рис. 4 показано, що виготовлений SILAR шар ZnS навіть при  $N = 150$  є нанокристалічним, що ускладнює точне визначення типу кристалічної ґратки цього матеріалу. Розрахунки показали, що розмір зерен ZnS в цій плівці  $D \approx 4,1$  нм.

Рис. 5 демонструє зовнішній вигляд, а також дозволяє оцінити оптичні властивості більш тонких шарів ZnS, виготовлених методом SILAR. Як видно на рис. 5, прозорість отриманих плівок ZnS SILAR достатньо велика, у видимому діапазоні вона перевищує 85 %. Ширина забороненої зони для прямих оптичних переходів  $E_g \approx 3,55$  еВ, тобто відповідає значенню  $E_g$  для масивного матеріалу сульфїду цинку.

рів ZnS, виготовлених методом SILAR. Як видно на рис. 5, прозорість отриманих плівок ZnS SILAR достатньо велика, у видимому діапазоні вона перевищує 85 %. Ширина забороненої зони для прямих оптичних переходів  $E_g \approx 3,55$  еВ, тобто відповідає значенню  $E_g$  для масивного матеріалу сульфїду цинку.

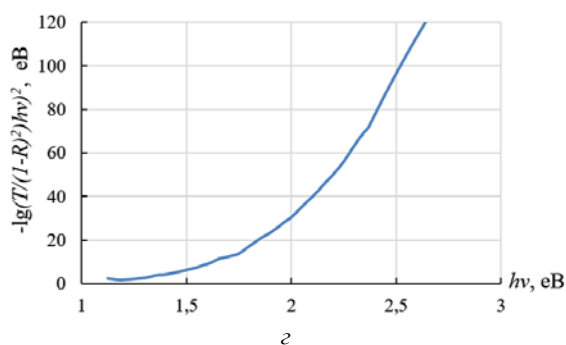
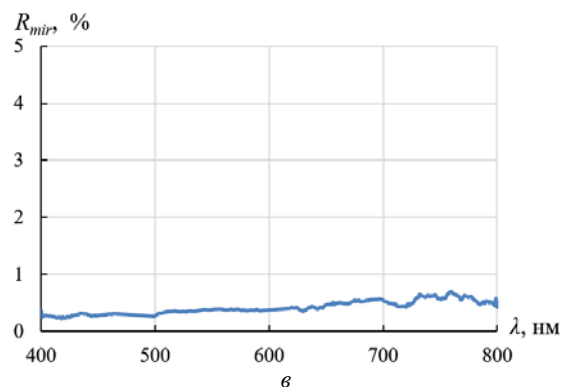
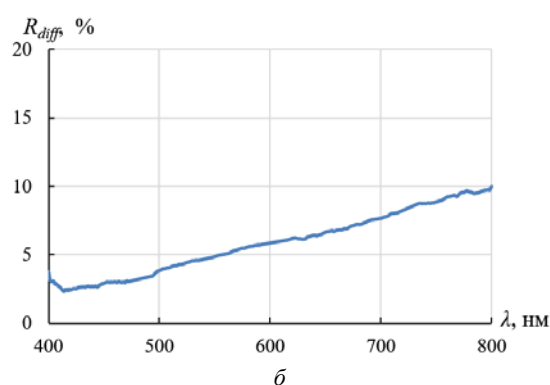
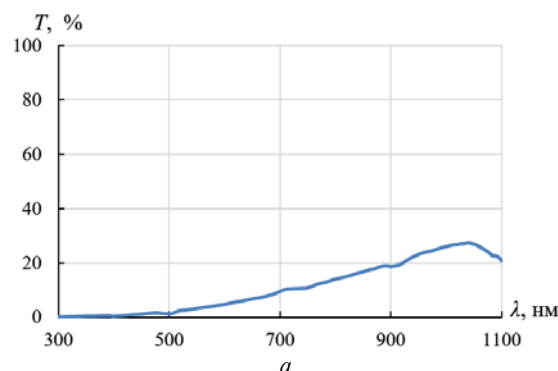


Рис. 3. Спектри оптичного пропускання (а), дифузного відбиття (б) та дзеркального відбиття (в) отриманої методом SILAR (80 циклів) кестеритної плівки на підкладці зі скла K8; з – графічна залежність для визначення ширини оптичної забороненої зони цієї плівки

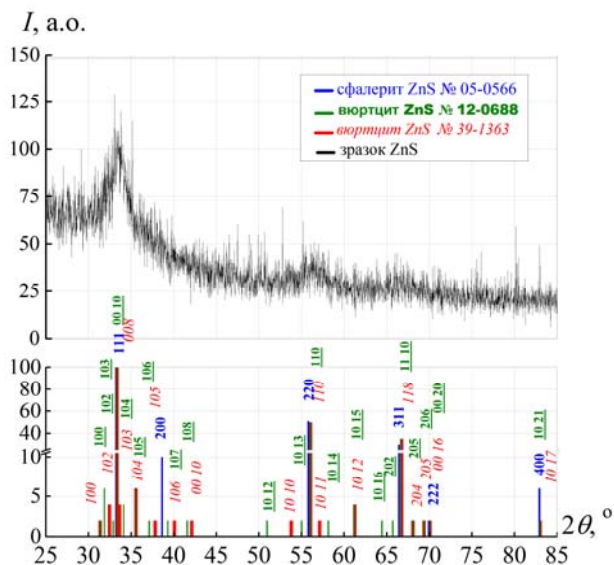


Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма шару ZnS, отриманого SILAR за  $N = 150$  на підкладці зі скла K8. На нижньому графіку показані теоретичні дифракційні картини двох гексагональних (вурцит) і однієї кубічної (сфалерит) кристалічних модифікацій ZnS

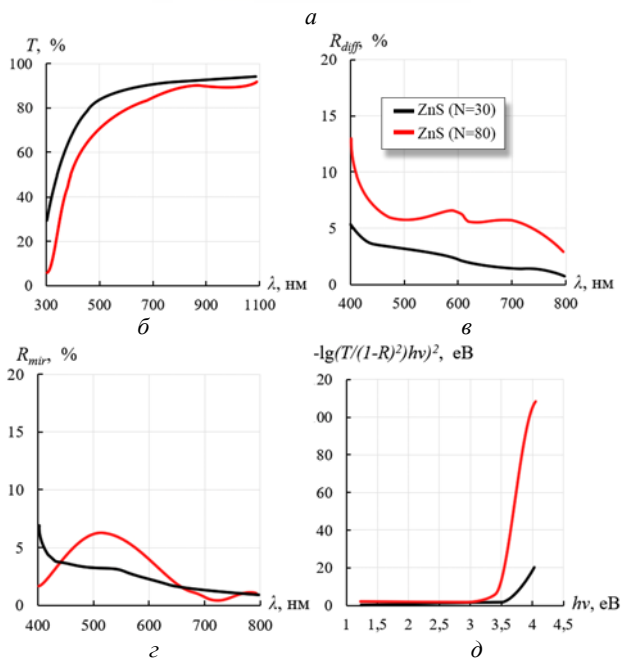


Рис. 5. а – Фото шару ZnS, отриманого SILAR за  $N = 80$ . Оптичні властивості тонких плівок, отриманих SILAR за  $N = 30$  і  $N = 80$ : б – спектри пропускання; в – коефіцієнт дифузного відбиття; г – дзеркальне відбиття; д – графіки для визначення  $E_g$

Виміри за допомогою термозонду показали, що плівки ZnS мають  $n$ -тип провідності. Темнова ВАХ продемонструвала наявність в досліджуваній гетероструктурі  $Mo/p-Cu_2ZnSnS_4/n-ZnS/Al$  випрямляючого переходу. На підставі співвідношення роботи виходу і

спорідненості до електрону  $Mo$ ,  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $ZnS$  і  $Al$ , можна зробити висновок, що випрямляючим гетеро-переходом є саме  $p-Cu_2ZnSnS_4/n-ZnS$ . Як впливає з результатів кількісного аналізу ВАХ, отримана гетероструктура має низький шунтуючий опір  $R_{sh} = 4,6 \text{ Ом см}^2$ . У той же час, її послідовний опір  $R_s = 0,23 \text{ Ом см}^2$  близький до значення, яке оптимальне для сонячних елементів. Висота ректифікаційної бар'єру  $\Phi \approx 0,71 \text{ eV}$ .

### Висновки.

1. Шляхом застосування двох недорогих і придатних для широкомасштабного виробництва рідиннофазних методів, а саме електроосадження і методу послідовної абсорбції і реакції іонних шарів, була успішно виготовлена тонкоплівкова композиція  $n-ZnS/p-Cu_2ZnSnS_4$ .

2. Дослідження темнових вольт-амперних характеристик структури  $Al/ZnS/Cu_2ZnSnS_4/Mo$  показало, що використання нанозерненого шару кестериту, виготовленого методом SILAR, ефективно запобігає виникненню шунтуючого опору в базовому шарі  $Cu_2ZnSnS_4$  та дозволяє отримувати випрямні бар'єри.

3. Оптимальні оптичні властивості нанозерненого шару ZnS та базового шару кестериту сприяє використанню таких гетероструктур в тонкоплівкових сонячних елементах, що активно поглинають сонячне світло в видимому діапазоні.

4. Для покращення діодних та електронних параметрів гетероструктури  $n-ZnS/p-Cu_2ZnSnS_4$  потрібна оптимізація процесу іонного травлення базового шару кестериту.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parthibaraj V., Tamilarasan K., Pugazhivadivu K.S., Rangasami C. Growth and characterization of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film by rf-magnetron sputtering // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2015. – vol.4. – no.2. – pp. 670-675.
2. Dhakal T.P., Peng C.-Y., Tobias R.R., Dasharathy R., Westgate C.R. Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method // Solar Energy. – 2014. – vol.100. – pp. 23-30.
3. Vanalakar S.A., Kamble A.S., Shin S.W., Mali S.S., Agawane G.L., Patil V.L., Kim J.Y., Patil P.S., Kim J.H. Simplistic toxic to non-toxic hydrothermal route to synthesize  $Cu_2ZnSnS_4$  nanoparticles for solar cell applications // Solar Energy. – 2015. – vol.122. – pp. 1146-1153.
4. Klochko N.P., Khrypunov G.S., Volkova N.D., Kopach V.R., Momotenko A.V., Lyubov V.N. Structure and properties of electrodeposited films and film stacks for precursors of chalcopyrite and kesterite solar cells // Semiconductors. – 2014. – vol.48. – no.4. – pp. 521-530.
5. Ключко Н.П., Момотенко А.В., Любов В.Н., Волкова Н.Д., Копач В.Р., Хрипунов Г.С., Кириченко М.В., Зайцев П.В. Кестеритные слои, полученные сульфуризацией электроосажденных металлических прекурсоров // Физическая инженерия поверхности. – 2014. – vol.12. – no.4. – pp. 487-504.
6. Swami S. K., Chaturvedi N., Kumar A., Dutta V. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) films // Solar Energy. – 2015. – vol.122. – pp. 508-516.
7. Suryawanshi M.P., Patil P.S., Shin S.W., Gurav K.V., Agawane G.L., Gang M.G., Kim J.H., Moholkar A.V. The synergistic influence of anionic bath immersion time on the photoelec-

trochemical performance of CZTS thin films prepared by modified SILAR sequence // RSC Advances. – 2014. – vol.4. – pp. 18537-18540.

8. Suryawanshi M.P., Shin S.W., Ghorpade U.V., Gurav K.V., Agawane G.L., Hong C.W., Yun J.H., Patil P.S., Kim J.H., Moholkar A.V. A chemical approach for synthesis of photoelectrochemically active  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films // Solar Energy. – 2014. – vol.110. – pp. 221-230.

9. Ghosh B., Chowdhury S., Banerjee P., Das S. Fabrication of CdS/SnS heterostructured device using successive ionic layer adsorption and reaction deposited SnS // Thin Solid Films. – 2011. – vol.519. – pp. 3368-3372.

10. Chernomordik B.D., Béland A.E., Trejo N.D., Gunawan A.A., Deng D.D., Mkhoyan K.A., Aydil E.S. Rapid facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – vol.2. – pp. 10389-10395.

#### REFERENCES

1. Parthibaraj V., Tamilarasan K., Pugazhivadivu K.S., Rangasami C. Growth and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film by rf-magnetron sputtering. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2015, vol. 4, no.2, pp. 670-675. doi: 10.15680/IJRSET.2015.0402086.

2. Dhakal T.P., Peng C.-Y., Tobias R.R., Dasharathy R., Westgate C.R. Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method. *Solar Energy*, 2014, vol. 100, pp. 23-30. doi:10.1016/j.solener.2013.11.035.

3. Vanalakar S.A., Kamble A.S., Shin S.W., Mali S.S., Agawane G.L., Patil V.L., Kim J.Y., Patil P.S., Kim J.H. Simplistic toxic to non-toxic hydrothermal route to synthesize  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles for solar cell applications. *Solar Energy*, 2015, vol. 122, pp. 1146–1153. doi:10.1016/j.solener.2015.10.045.

4. Klochko N.P., Khrypunov G.S., Volkova N.D., Kopach V.R., Momotenko A.V., Lyubov V.N. Structure and properties of electrodeposited films and film stacks for precursors of chalcopyrite and kesterite solar cells. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 4, pp. 521-530. doi:10.1134/S1063782614040150.

5. Klochko N.P., Momotenko A.V., Lyubov V.N., Volkova N.D., Kopach V.R., Khrypunov G.S., Kirichenko M.V., Zaitsev R.V. Kesterite layers obtained by sulfurization of electrodeposited metal precursors. *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti - Physical Surface Engineering*, 2014, vol. 12, no.4, p.487-504. (Rus).

6. Swami S. K., Chaturvedi N., Kumar A., Dutta V. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) films. *Solar Energy*, 2015, vol. 122, pp. 508–516. doi:10.1016/j.solener.2015.09.027.

7. Suryawanshi M.P., Patil P.S., Shin S.W., Gurav K.V., Agawane G.L., Gang M.G., Kim J.H., Moholkar A.V. The synergistic influence of anionic bath immersion time on the photoelectrochemical performance of CZTS thin films prepared by modified SILAR sequence. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, pp. 18537-18540. doi:10.1039/c4ra01208a.

8. Suryawanshi M.P., Shin S.W., Ghorpade U.V., Gurav K.V., Agawane G.L., Hong C.W., Yun J.H., Patil P.S., Kim J.H., Moholkar A.V. A chemical approach for synthesis of photoelectrochemically active  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films. *Solar Energy*, 2014, vol. 110, pp. 221-230. doi:10.1016/j.solener.2014.09.008.

9. Ghosh B., Chowdhury S., Banerjee P., Das S. Fabrication of CdS/SnS heterostructured device using successive ionic layer adsorption and reaction deposited SnS. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 3368-3372. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.151.

10. Chernomordik B.D., Béland A.E., Trejo N.D., Gunawan A.A., Deng D.D., Mkhoyan K.A., Aydil E.S. Rapid facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 10389-10395, doi:10.1039/c4ta01658k.

Клочко Наталя Петрівна<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с.,  
Хрипунов Геннадій Семенович<sup>1</sup>, д.т.н., проф.  
Лук'янова Олександра Віталіївна<sup>1</sup>, асп.,  
Копач Володимир Романович<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с.,  
Волкова Неоніла Дмитрієвна<sup>2</sup>, к.х.н., проф.,  
Корсун Валерія Євгеніївна<sup>1</sup>, асп.,  
Любов Віктор Миколаєвич<sup>1</sup>, н.с.,  
Кириченко Михайло Валерійович<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с.,  
Харченко Микола Михайлович<sup>1</sup>, н.с.

<sup>1</sup> Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
61002, Харків, вул. Кирпичова, 21,  
тел/phone +38 057 7315691, e-mail: klochko\_np@mail.ru

<sup>2</sup> Національний аерокосмічний університет  
ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут»,  
61070, Харків, вул. Чкалова, 17,  
тел/phone +38 050 3034545,

N.P. Klochko<sup>1</sup>, G.S. Khrypunov<sup>1</sup>, O.V. Lukianova<sup>1</sup>,  
V.R. Kopach<sup>1</sup>, N.D. Volkova<sup>2</sup>, V.E. Korsun<sup>1</sup>, V.M. Lyubov<sup>1</sup>,  
M.V. Kyrychenko<sup>1</sup>, M.M. Kharchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»,  
21, Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

<sup>2</sup> Kharkiv Aviation Institute National Aerospace University,  
17, Chkalova Str., Kharkiv, 61070, Ukraine.

#### Creation of thin film composition for a new design of solar cells with kesterite base layer.

**Purpose.** Development of physical and technological conditions of thin film  $\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  heterostructure fabrication for kesterite solar cells. **Methodology.** For  $\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  synthesis we used two inexpensive and suitable for large-scale production liquid-phase methods, namely electrodeposition with sulfurization (E+S) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Main kesterite layers were obtained by E+S method using Cu/Sn/Zn metal precursors. SILAR was utilized to deposit nanograin kesterite and ZnS films on the Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  surfaces as well as on glass substrates for investigation of their optical and structural properties. The desired thickness of kesterite or ZnS films was obtained by repeating SILAR cycles. Before applying ZnS layer ion etching of kesterite surface was made. **Results.** The study of crystal structure of samples fabricated by E+S method has shown that this layer is polycrystalline, single-phase and consists of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  with average size of crystal grains 73 nm. SILAR kesterite films were X-ray amorphous with less than 3 nm crystallite size and had a direct optical bandgap  $E_g \approx 1,7$  eV, which is 0,2 eV higher than the  $E_g$  value of main  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . The measurements by the hot probe showed that all kesterite layers have p-type conductivity. SILAR n-type ZnS layers were nanocrystalline as well. As a result, usage of such layers according to the dark I-U characteristics allowed creating Mo/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /n-ZnS/Al heterojunctions with rectifying barrier. **Originality.** The offered design of thin film composition can be used for kesterite solar cell fabrication on an industrial scale. **Practical value.** By kesterite ion etching process refinement diode and electronic parameters of n-ZnS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  heterojunctions can be improved. References 10, figures 5.

**Key words:** thin film solar cell, kesterite, current-voltage characteristics.

Поступила (received) 08.06.2016