

УДК 621.383.51

Сокол Євген Іванович, докт. техн. наук, проф., член-кор. НАНУ, тел. 706-32-13. E-mail: sokol@kpi.kharkov.ua
Клочко Наталя Петрівна, канд. техн. наук, старш. наук. співроб., тел. +380973916406. E-mail: klochko_np@mail.ru
Кривошеєв Сергій Юрійович, канд. техн. наук, проф., тел. +380667109928. E-mail: serg@kpi.kharkov.ua
Момотенко Олександра Віталіївна, асп., тел. +380968815858. E-mail: malexa@e-mail.ua (orcid.org/0000-0002-9965-456X)
Любов Віктор Миколаєвич, наук. співроб., тел. +380506152293. E-mail: lybov@onet.com.ua
Копач Володимир Романович, канд. техн. наук, старш. наук. співроб., тел. +380973901614. E-mail: kopach_vr@mail.ru
Кіріченко Михайло Валерійович, канд. техн. наук, тел. +380577315691. E-mail: kirichenko.mv@gmail.com (orcid.org/0000-0002-4847-506X)
Зайцев Роман Валентинович, канд. техн. наук, тел. +380572670840. E-mail: zaitsev.poman@gmail.com (orcid.org/0000-0003-2286-8452)
 Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, Україна, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002.
Волкова Неоніла Дмитрівна, канд. хім. наук, проф., Національний аерокосмічний університет ім. М.С. Жуковського "Харківський авіаційний інститут", Харків, Україна, вул. Чкалова, 17, м. Харків, Україна, 61070. тел. +380503034545. E-mail: licev@khai.edu

СИНТЕЗ КЕСТЕРИТНИХ ШАРІВ ДЛЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НОВОЇ ГЕНЕРАЦІЇ

Кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є прямозонним напівпровідником з оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони, який містить доступні хімічні елементи і тому визнаний перспективним для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів. Визначено найбільш сприятливі послідовності і атомні співвідношення компонентів електрохімічно осаджених прекурсорів, досліджено параметри кристалічної структури кестеритів, синтезованих в процесі сульфурізації прекурсорів.

Ключові слова: електроосадження, кестерит, сонячний елемент, прекурсор, сульфурізація

Сокол Евгений Иванович, докт. техн. наук, проф., член-кор. НАНУ, тел. 706-32-13. E-mail: sokol@kpi.kharkov.ua
Клочко Наталья Петровна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., тел. +380973916406. E-mail: klochko_np@mail.ru
Кривошеев Сергей Юрьевич, канд. техн. наук, проф., тел. +380667109928. E-mail: serg@kpi.kharkov.ua
Момотенко Александра Витальевна, тел. +380968815858. E-mail: malexa@e-mail.ua (orcid.org/0000-0002-9965-456X)
Любов Виктор Николаевич, науч. сотрудник, тел. +380506152293. E-mail: lybov@onet.com.ua
Копач Владимир Романович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., тел. +380973901614. E-mail: kopach_vr@mail.ru
Кириченко Михаил Валерьевич, канд. техн. наук, тел. +380577315691. E-mail: kirichenko.mv@gmail.com (orcid.org/0000-0002-4847-506X)
Зайцев Роман Валентинович, канд. техн. наук, тел. +380572670840. E-mail: zaitsev.poman@gmail.com (orcid.org/0000-0003-2286-8452)
 Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002.
Волкова Неонила Дмитриевна, канд. хим наук, проф., Национальный аэрокосмический университет им. М. Е. Жуковского "Харьковский авиационный институт", Харьков, Украина, ул. Чкалова, 17, г. Харьков, Украина, 61070. тел. +380503034545. E-mail: licev@khai.edu

СИНТЕЗ КЕСТЕРИТНИХ СЛОЕВ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НОВОЙ ГЕНЕРАЦИИ

Кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ является прямозонным полупроводником с оптимальной для преобразования солнечной энергии шириной запрещенной зоны, который содержит доступные химические элементы и поэтому признан перспективным для массового производства тонкопленочных солнечных элементов. Определены наиболее благоприятные последовательности и атомные соотношения компонентов электрохимически осажденных прекурсоров, исследованы параметры кристаллической структуры кестеритов, синтезированных в процессе сульфуризации прекурсоров.

Ключевые слова: электроосаждение, кестерит, солнечный элемент, прекурсор, сульфуризация

Sokol Eugene Ivanovich, Dr. Eng. Sc., Prof., Corr. Mem. of National Academy of Sciences, tel. 706-32-13. E-mail: sokol@kpi.kharkov.ua
Klochko Natalya Petrivna, PhD, SRF, tel. +380973916406. E-mail: klochko_np@mail.ru

Krivosheyev Sergey Yurievich, PhD, Prof., tel. +380667109928. E-mail: serg@kpi.kharkov.ua

Momotenko Olexandra Vitalievna, tel. +380968815858. E-mail: malexa@e-mail.ua (orcid.org/0000-0002-9965-456X)

Lyubov Victor Mykolayovich, research assistant, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380506152293. E-mail: lybov@onet.com.ua

Kopach Volodymyr Romanovich, PhD, Senior Staff Scientist, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380973901614. E-mail: kopach_vr@mail.ru

Kirichenko Mykolay Valeriyovich, PhD, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380577315691. E-mail: kirichenko.mv@gmail.com (orcid.org/0000-0002-4847-506X)

Zaitsev Roman Valentynovich, PhD, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002. tel. +380572670840. E-mail: zaitsev.poman@gmail.com (orcid.org/0000-0003-2286-8452)

Volkova Neonila Dmitriyevna, PhD, Professor, National Aerospace University "Kharkiv Aviation Institute", Kharkiv, Ukraine, Str. Chkalova, 17, Kharkiv, Ukraine, 61070. tel. +380503034545. E-mail: licev@khai.edu

SYNTHESIS OF KESTERITE LAYERS FOR THIN FILM SOLAR CELLS OF A NEW GENERATION

The results of the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers syntheses by sulfurization of the metal stack precursors have been shown. The phase composition, crystal structure and surface morphology of the electrochemically deposited copper, tin and zinc film stacks as metal precursors were researched. The selection of the optimal sequence of the alternating metal films in the precursors and atomic ratios of the electrodeposited precursor components providing maximum content of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and the acceptable structural parameters of the kesterite crystalline phase in the layers synthesized during their sulfurization has been made. Quantitative X-ray diffraction was carried out to determine the phase content in the synthesized layers. The optical properties of the synthesized sample containing 85% kesterite phase were investigated. 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 have been proposed.

Keywords: electrodeposition, kesterite, solar cell, precursor, sulfurization

Постановка проблеми

На думку всесвітньо відомих авторитетних дослідницьких груп [1–7], геліоенергетика здатна внести вагомий внесок в глобальне енергозабезпечення тільки за умови розробки одночасно ефективних і дешевих сонячних елементів (СЕ), сировинна база для створення яких є достатньою. Причина того, що на сонячні батареї досі припадає менше ніж 0,1% від загального виробництва електроенергії [2], полягає у дорожнечі сучасних сонячних елементів. Найбільш вивчена і добре відпрацьована технологія ефективних монокристалічних кремнієвих СЕ є високовитратною по своїй суті. Тонкоплівкові ж сонячні елементи на базі телуриду кадмію (CdTe) і діселеніду міді, індію і галію ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) містять небезпечні для навколишнього середовища складові Cd і Se і рідкісні елементи: In , Ga , Te [1–2,5–7]. Для виходу на тераватне (TW - scale) виробництво сонячні батареї повинні складатися із широко поширених в земній корі нетоксичних хімічних елементів. Кестерити $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ і $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є прямозонними напівпровідниками з оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони і в той же час вони утворені доступними хімічними елементами і тому широко визнані [1–7] як перспективні для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів. Серед кестеритів найбільш прийнятним для широкомасштабного використання у геліоенергетиці є $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, оскільки в його хімічному складі відсутні токсичні компоненти. Тому дослідженню методів виготовлення, структури і фізичних властивостей саме цього матеріалу присвячено велику кількість робіт, і серед них [3–5,7–10]. Разом з тим, зрозуміло, що створення такого складного чотирьохкомпонентного напівпровідника з необхідними структурою та властивостями є нетривіальним завданням. Тому різними дослідницькими групами розробляється широкий спектр методів синтезу кестеритних шарів для СЕ на підкладках з молібдену або на поверхні плівок прозорих електропровідних оксидів (FTO). Багато дослідницьких груп освоюють технологію електрохімічного осадження кестеритів [8–10]. Тут є три основні підходи. Автори [8–9] здійснили безпосереднє катодне електрохімічне осадження $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ з дуже розбавлених електролітів, що містять солі міді, олова і цинку, а також тіосульфат натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) як джерело сірки. Непридатність для широкого

використання зазначеного процесу одностадійного електроосадження кестеритів полягає у необхідності постійного контролю і поновлення електролітів через їх швидке виснаження протягом нанесення плівок. Шари, виготовлені методом одностадійного електрохімічного осадження авторами [9], мали склади $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ і $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$, тобто містили, наприклад, цинку у 7 – 25 разів менше, ніж у стехіометричному кестериті. Супроводжуване подальшою парофазною сульфурізацією або електрохімічною селенізацією і відпалом одночасне електроосадження міді, цинку та олова в сплав як спосіб виготовлення шарів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ відповідно, також не є простим технологічним завданням, знову ж через великі відмінності у стандартних електродних потенціалах металів. Найбільш визнаним є метод виготовлення шарів кестеритів через стадію прекурсорів. Спочатку пошаровим електрохімічним осадженням виготовляється стопка з плівок окремих металів, а потім здійснюється їх подальша сульфурізація з утворенням $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [10]. Відзначимо, що підхід із виготовленням прекурсорів у вигляді стопок металів застосовується не тільки для електрохімічної металізації, але також у випадках магнетронного або вакуумного послідовного розпилення плівок металів [2, 5, 7]. Перевагою пошарового електроосадження прекурсорів у вигляді стопок металів є простота і багаторічний досвід використання вдосконаленої для широкомасштабного виробництва технології гальванічних покриттів. Тим не менш, питання оптимального чергування окремих металевих плівок у прекурсорі і їх товщин досі залишається спірним. Крім того, не можна вважати оптимальними умови сульфурізації прекурсорів через низьку ефективність СЕ, що виготовляються на синтезованих кестеритних шарах [1–3, 5–6], яка є ще дуже далекою від теоретично можливої ефективності – 32 %, згідно зазначеного в [9].

Тому **метою** даної роботи було використання досліджень фазового складу, кристалічної структури і морфології поверхні металевих прекурсорів та сульфурізованих шарів для визначення найбільш сприятливих послідовностей електрохімічно осаджених плівок міді, олова і цинку при формуванні стопок прекурсорів.

Основна частина

Електрохімічне осадження прекурсорів кестеритів у вигляді шарових композицій із плівок міді, олова і цинку з різними послідовностями шарів (Cu/Sn/Zn, Cu/Zn/Sn або Sn/Cu/Zn) виконувалося у гальваностатичному режимі при кімнатній температурі в стандартних водних електролітах. Попередні експерименти показали, що із трьох металів прекурсорів тільки Sn і Cu демонстрували стовідсоткову криючу здатність щодо підкладок FTO в обраних нами для електроосадження розчинах при товщинах плівок менших ніж 1 мкм. Тому послідовності нанесення металевих шарів в прекурсорах були наступними: Cu/Sn/Zn, Cu/Zn/Sn, Sn/Zn/Cu або Sn/Cu/Zn, – причому найчастіше першим шаром, який електроосаджували на FTO, була мідь. Особливо рівними, суцільними і безпористими були плівки міді, олово ж лягало на поверхню FTO, міді або цинку суцільним і безпористим, але не настільки рівним шаром. Водночас, плівки цинку, як правило, покривали підкладки (плівки міді або олова) не повністю і формували нерівну поверхню прекурсорів. Рентген-дифрактометричний аналіз типового прекурсора Cu/Zn/Sn продемонстрував, що кожний електроосаджений метал в прекурсорі формував свою індивідуальну фазу, не утворюючи інтерметалічних сполук або твердих розчинів з металами сусідніх плівок, що легко пояснюється кімнатною температурою електролітів. Процес сульфурізації прекурсорів проводили за допомогою вакуумного універсального поста ВУП-4М при тиску залишкових газів не більше $2 \cdot 10^{-2}$ Па. У якості джерела сірки використовували порошок S (ГОСТ 1274-93). Сульфурізація прекурсорів при температурі 500 °С і при незначному надлишку сірки, коли співвідношення маси сірки в об'ємі реактора $m(S)$ і сумарної маси металу в тришаровому прекурсорі m становило тільки 4:1, привела до створення шару, який крім фази кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS № 260575) містив дисульфід олова SnS_2 (JCPDS № 401467) і одну або декілька фаз сульфідів міді, які не вдавалося точно ідентифікувати через їх невелику кількість і малу інтенсивність домішкових піків на рентгенівських дифрактограмах, через що ми присвоїли їм загальну формулу Cu_xS , де $x \leq 2$. Сульфурізований шар був

суцільним, безпористим, непрозорим і мав темно-сіре забарвлення. Як показав аналіз структурних і субструктурних параметрів кестеритної фази сульфурізованого шару, відхилення параметрів кристалічної решітки в ній мали порядок величин 10^{-3} , аксіальна текстура (100) виявилася слабо вираженою. Наявність же фаз Cu_xS при атомному співвідношенні $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1,0$, а також зареєстрована присутність фази SnS_2 і можливість домішки ZnS бути поясненими нами як наслідок незавершеного процесу синтезу кестериту у зразку, який сульфурізували при 500°C . Тому надалі було вирішено проводити сульфурізацію зразків при температурі підкладок з прекурсорами 600°C . З іншого боку, оскільки при температурах вищих 550°C можливий зворотний процес – розкладання кестериту на бінарні сульфіді і сірку, – то за принципом Ле Шательє з метою запобігання розкладання кестериту сульфурізацію прекурсорів проводили з використанням великого надлишку сірки. Оскільки сульфіді міді є надзвичайно небажаними домішками кестеритних шарів, бо призводять до втрати їх фоточутливості, в літературі рекомендується [2] знижувати кількість міді в прекурсорах до значень, істотно нижчих стехіометричних, аж до атомних співвідношень $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,7$. Крім того, експериментальним шляхом було виявлено [2], що для збільшення ККД кестеритних СЕ їх базові шари повинні бути дещо збагаченими цинком у порівнянні з оловом ($1,07 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 1,37$). Тому надалі прекурсори виготовляли в таких режимах, що атомні співвідношення складали: $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,75$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,1$. Послідовність нанесення металевих плівок в прекурсорах була $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Zn}$, тобто на поверхню FTO електроосаджували мідь, на мідь – олово, а зверху олова – цинк. Далі прекурсор сульфурізували при температурі 600°C і при дуже великому надлишку сірки в реакторі ($m(S)$ в 107 разів перевищувала сумарну масу m металів у прекурсорі). Кількісний рентген-дифрактометричний аналіз одержаного у такому режимі сульфурізованого зразка виявив, що вміст у ньому фази кестериту є максимальним для серії досліджених нами зразків і становить 85 %. Аналіз структурних параметрів кестеритної фази показав практичну відсутність текстури, параметри решіток синтезованої кестеритної фази мало відрізнялися від еталонних для фази кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS № 260575). Після сульфурізації зразок був темно-сірим на вигляд, суцільним, добре зчепленим з підкладкою і мав рівну поверхню. Аналіз оптичних властивостей сульфурізованого зразка показав, що цей матеріал має високий коефіцієнт оптичного поглинання $\alpha = (2-2,5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ у видимому діапазоні. Даний напівпровідник є прямозонним і має ширину забороненої зони $E_g \approx 1,3 \text{ eV}$, що є прийнятним для його застосування у якості поглинаючого шару тонкоплівкового СЕ, хоча і не відповідає даним для масивного кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, для якого E_g становить $1,5 \text{ eV}$. Ймовірно, зменшене значення E_g може, відповідно до [7], бути наслідком великої кількості у кестеритному шарі домішок сульфідів міді, які є більш вузькозонними напівпровідниками. Завдяки правильному вибору стандартних електролітів нам вдалося забезпечити хорошу адгезію як до підкладки FTO, так і між шарами металів для композицій $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Zn}$, $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Sn}$ і $\text{Sn}/\text{Cu}/\text{Zn}$. Результати проведених нами експериментальних досліджень підтвердили загальні тенденції зменшення кількості домішок за рахунок певного прецизійного регулювання товщин електроосаджених плівок, високої концентрації парів сірки в процесі сульфурізації прекурсорів та температури сульфурізації понад 580°C , при яких бінарні сульфіді міді, цинку і олова перетворюються на кестерит. Таким чином, шляхом сульфурізації в парах сірки стопок електроосаджених металевих прекурсорів нами були виготовлені кестеритні шари, хоча і з великою кількістю бінарних домішок. Розуміння проблем процесу виготовлення шарів чотирьохкомпонентного напівпровідникового матеріалу, яким є кестерит, та шляхів їх подолання дає перспективу для удосконалення представленої нами технології та подальшого створення ефективних, дешевих і доступних кестеритних сонячних елементів.

Список використаної літератури

1. Repins I. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices / I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2012. – V. 101. – P. 154–159.

2. Mitzi D. B. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V. 95. – P. 1421–1436.
3. Salomé P. M. P The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / P.M.P. Salomé, J. Malaquias, P. A. Fernandes, M. S. Ferreira, J. P. Leitão, A. F. da Cunha, J. C. González, F. N. Matinaga, G. M. Ribeiro, E. R. Viana // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V. 95. – P. 3482–3489.
4. Todorov T. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method / T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escribano // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 2541–2544.
5. Chalapathy R.B.V. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells / R.B.V. Chalapathy, G.S. Jung, B.T. Ahn // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V. 95. – P. 3216–3221.
6. Todorov T. K. Beyond 11% Efficiency: characteristics of state-of-the-art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells / T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D. B. Mitzi // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – V. 3. – P. 34–38.
7. Shin S. W. Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films / S. W. Shin, S. M. Pawar, C. Y. Park, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, J. Y. Lee // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V. 95. – P. 3202–3206.
8. Cui Y. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material / Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, J. Chu // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V. 95. – P. 2136–2140.
9. Ракитин В. В., Гапанович М. В., Михайлов П. А., Домашнев И. А., Колесникова А. М., Новиков Г. Ф. (2013), “Влияние условий синтеза на состав и свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S, полученных методом одностадийного электроосаждения / Ракитин В. В., Гапанович М. В., Михайлов П. А., Домашнев И. А., Колесникова А. М., Новиков Г. Ф. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 312–316. Режим доступа: [URL:http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_014.pdf).
10. Scragg J.J. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V. 10. – P. 639–642.

References

1. Repins, I., & Beall, C., Vora, N., DeHart, C., Kuciauskas, D., Diplo, P., To, B., Mann, J., Hsu, W.-C., Goodrich, A., Noufi, R. (2012), Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 101, P. 154–159.
2. Mitzi, D.B., & Gunawan, O., Todorov, T.K., Wang, K., Guha, S. (2011), The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 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. (2011), 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*, V. 95, P. 3482–3489.
4. Todorov, T., Kita, M., Carda, J., Escribano, P. (2009), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method, *Thin Solid Films*, V. 517, P. 2541–2544.
5. Chalapathy, R.B.V., Jung, G. S., Ahn, B. T. (2011), 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*, V. 95, P. 3216–3221.
6. Todorov, T. K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., Mitzi, D. B. (2013), Beyond 11% Efficiency: characteristics of state-of-the-art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells, *Adv. Energy Mater.*, V. 3, 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. (2011), Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 95, P. 3202–3206.
8. Cui, Y., Zuo, S., Jiang, J., Yuan, S., Chu, J. (2011), Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 95, pp. 2136–2140.
9. Rakitin, V. V., Hapanovych, M. V., Mikhailov, P. A., Domashnev, I. A., Kolesnikova, A. M., Novikov, G. F. (2013), Effect of synthesis conditions on the structure and properties of thin films of Cu-Zn-Sn-S, obtained by one-step electrodeposition [Vliyaniye usloviy sinteza na sostav i svoystva tonkikh plenok Cu-Zn-Sn-S, poluchennykh metodom odnostadiynogo elektroosazhdeniya], *Condensed Matter and Interphase Boundaries*, V. 15, no. 3, P. 312–316. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_014.pdf.
10. Scragg, J. J., Dale, P. J., Peter, L. M. (2008), Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Electrochemistry Communications*, V. 10 P. 639–642.

Поступила в редакцию 20.07 2014 г.