

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02,546.05

НОВЫЕ ПОГЛОЩАЮЩИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ  $\text{Cu-A-B-S-Se}$  ( $\text{A} = \text{Ba, Sr, Fe, Ni, Mn}$ ;  $\text{B} = \text{Si, Ge, Sn}$ )  
ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. М. В. Гапанович<sup>a</sup>, \*, В. В. Ракитин<sup>a</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: gmw@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.07.2021 г.

После доработки 30.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Обзор посвящен новым полупроводникам – четверным соединениям меди  $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{S}(\text{Se})_4$ , где  $\text{A} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Cr}$ ;  $\text{B} = \text{Sn, Pb, Si, Ge, Ti, Zr, Hf}$ . Соединения из указанной группы могут прийти на смену более распространенным халькопиритам  $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) и кестеритам  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  (CZTSSe), которые используются для создания тонкопленочных солнечных батарей. Обобщены имеющиеся в мировой литературе сведения об оптических и электрофизических свойствах указанных соединений, особенностях их синтеза и солнечных элементах на их основе.

**Ключевые слова:** солнечные элементы, четверные соединения меди,  $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{S}(\text{Se})_4$ , синтез, свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22010044

## ВВЕДЕНИЕ. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Исследования последних двух десятилетий однозначно показали, что будущее солнечной энергетики – в использовании тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ). Однако к настоящему времени ни один из типов ТСЭ не показал значительный КПД, близких к предельным теоретическим (согласно расчетам Шокли–Квиссера предельный КПД ~30% [1]). Причины этого неясны. В определенной степени этот недостаток связан с отсутствием надежной систематики полученных результатов для каждого типа ТСЭ.

При этом среди различных полупроводников, применяемых для создания поглощающего слоя солнечных батарей, особое место занимают различные четверные соединения меди [2, 3].

К ним также относятся соединения со структурой кестерита  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$  (CZTS(Se)), частично рассмотренного нами ранее [3].

Данные материалы малотоксичны по сравнению с теллуридом кадмия [4] или перовскитами, содержащими в составе свинец [5], которые широко используются для создания солнечных батарей. Кроме того, они широко распространены в природе и имеют ширину запрещенной зоны от 1.0 (CZTSe) до 1.5 эВ (CZTS), что соответствует

требованиям для эффективного фотовольтаического преобразования. Однако к настоящему времени КПД солнечных элементов на их основе не превышает 13% [3]. По мнению ряда авторов, это обусловлено особенностями структуры данного материала, но подробно этот вопрос не обсуждался. Одно из предположений заключается в том, что из-за близости ионных радиусов цинка  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  в таком материале образуется большое количество антиструктурных дефектов  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ , которые служат ловушками для фотогенерированных носителей тока [6, 7].

Существенный научный и практический интерес представляет замена ионов в катионной под решетке данного материала на ионы с большим радиусом. Основу такого материала могут составлять четверные соединения меди с общей формулой  $\text{Cu-A-B-S, Se}$  ( $\text{A} = \text{Ba, Sr, Fe, Ni, Mg, Mn}$ ;  $\text{B} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) [8]. Данные соединения могут существенно отличаться по своей структуре, оптическим и электрофизическим свойствам от кестеритов CZTS. Поэтому анализ литературы и систематизация сведений по этому вопросу представляются в настоящее время весьма актуальными.

В настоящем обзоре наряду с “химическими” вопросами (способы синтеза данных соедине-

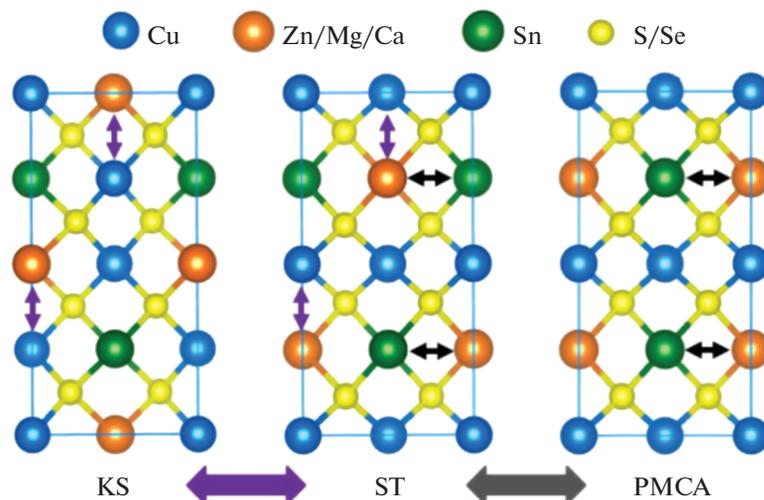


Рис. 1. Структура кестерита (KS), пр. гр.  $I4$ , станнита (ST), пр. гр.  $I42m$ , и смешанная примитивная типа CuAu, пр. гр.  $P42m$  (PMCA) [9].

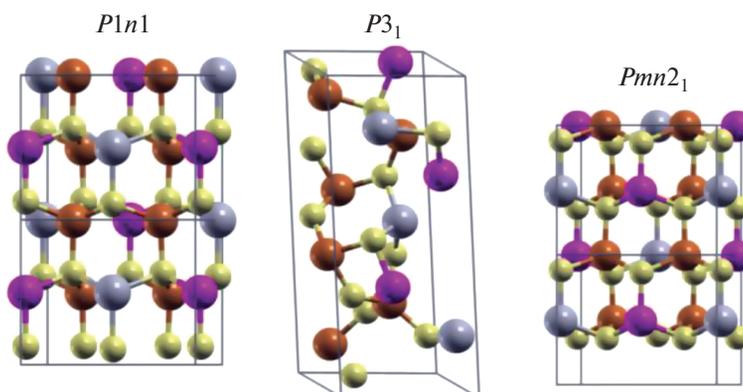


Рис. 2. Структуры  $P1n1$ ,  $P3_1$  и  $Pmn2_1$  [10].

ний, особенности структуры и кристаллической решетки) рассмотрены и “физические” вопросы (электрофизические и оптические свойства), а также особенности применения указанных материалов в качестве поглощающих слоев новых неорганических солнечных батарей.

#### СИСТЕМЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДРЕШЕТКЕ ЦИНКА $Cu_2ASnS_4-xSe_x$ ( $A = Ca, Mg, Sr, Ba$ )

**$Cu_2CaSnS_4$  и  $Cu_2CaSnSe_4$ .** Сведений о свойствах этих соединений в литературе мало. На момент написания обзора нам удалось найти только две теоретические работы [9, 10], посвященные указанным соединениям.

Согласно [9],  $Cu_2CaSnS_4$  и  $Cu_2CaSnSe_4$  термодинамически нестабильны. Для  $Cu_2CaSnS_4$  характерна кестеритная структура (рис. 1, **KS** (кестерит))

с параметрами решетки  $a = 5.903$ ,  $c = 10.483$  Å, для  $Cu_2CaSnSe_4$  – станнитная структура (рис. 1, **ST** (станнит)) с параметрами  $a = 6.173$ ,  $c = 11.186$  Å.

При этом, по расчетам тех же авторов, более стабильной могла бы быть смешанная примитивная структура типа CuAu (рис. 1, **PMCA**).

По данным [10], соединение  $Cu_2CaSnS_4$  могло бы быть устойчивым в структуре  $P3_1$ , тогда как  $Cu_2CaSnSe_4$  – в структурах  $Pmn2_1$ ,  $P1n1$  и  $P3_1$  (рис. 2).

Для  $Cu_2CaSnS_4$  в структуре  $P3_1$  расчетное значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.64$  эВ, тогда как для  $Cu_2CaSnSe_4$   $E_g = 1.31$  эВ ( $Pmn2_1$  и  $P1n1$ ) и 1.06 эВ ( $P3_1$ ) [10].

Таким образом, теоретическое значение ширины запрещенной зоны  $Cu_2CaSnS_4$  и  $Cu_2CaSnSe_4$  попадает в максимум, определенный пределом Шокли–Квиссера, что делает эти материалы перспективными для создания тонкопленочных

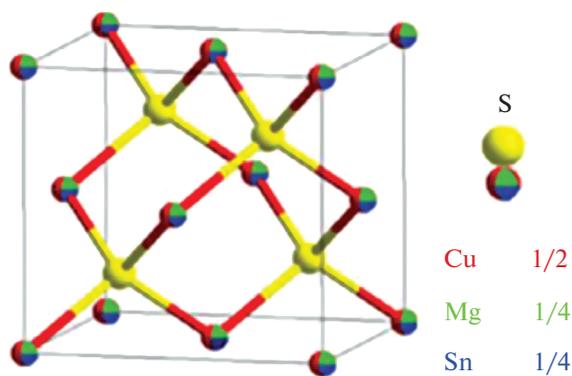


Рис. 3. Структура сфалерита,  $F\bar{4}3m$  [11].

солнечных батарей. Поэтому поиск путей синтеза стабильных пленок данного материала и исследование их оптических и электрофизических свойств остаются актуальной задачей будущих исследований.

**Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub>.** Тонкие пленки Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> были получены золь-гель методом в работе [11]. Для этого раствор (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub> и тиомочевину в 2-метоксиэтаноле и моноэтанолаmine наносили методом центрифугирования на подложки стекло и стекло/Мо, после чего подложки высушивали при 300°C, а затем отжигали при 470, 500, 530 и 560°C в парах серы. Полученные пленки имели сфалеритную структуру (рис. 3),  $a = 5.40\text{--}5.44 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $F\bar{4}3m$ . Ширина запрещенной зоны полученных образцов варьировалась в

диапазоне  $E_g = 1.43\text{--}1.67 \text{ эВ}$  в зависимости от температуры отжига. При этом, по данным элементного анализа, полученные пленки были медь-дефицитными: соотношение Cu/(Mg + Sn) составляло в них от 0.6 до 0.81. Образцы Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> имели *p*-тип темновой проводимости. Их удельное сопротивление  $\rho = 1.94\text{--}35.42 \text{ Ом см}$ , плотность носителей заряда  $d = 8.3 \times 10^{17}\text{--}5.04 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , холловские подвижности носителей заряда  $\mu_h = 0.12\text{--}4.0 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . С использованием этих пленок авторами [11] были изготовлены солнечные элементы в конструкции Al/ITO/*i*-ZnO/CdS/CMTS/Мо/стекло с максимальной эффективностью 0.78% в условиях освещения AM1.5.

В работе [12] тонкие пленки Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> были получены методом пиролиза спрея, представляющего собой раствор CuCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> и тиомочевину в метаноле на нагретых подложках. Температура подложек варьировалась в диапазоне 150–250°C. После синтеза пленки отжигали под вакуумом при 225–250°C. В отличие от пленок, полученных в работе [11], образцы имели кестеритную структуру, однако содержали некоторое количество примесных фаз. Ширина их запрещенной зоны при увеличении температуры отжига уменьшалась от 1.32 до 1.63 эВ. При этом коэффициент оптического поглощения в видимой области спектра для полученных пленок был достаточно высоким:  $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

В работе [13] описаны наночастицы Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub>, полученные методом горячей инъекции. Для их синтеза стехиометрические количества CuCl<sub>2</sub> ·

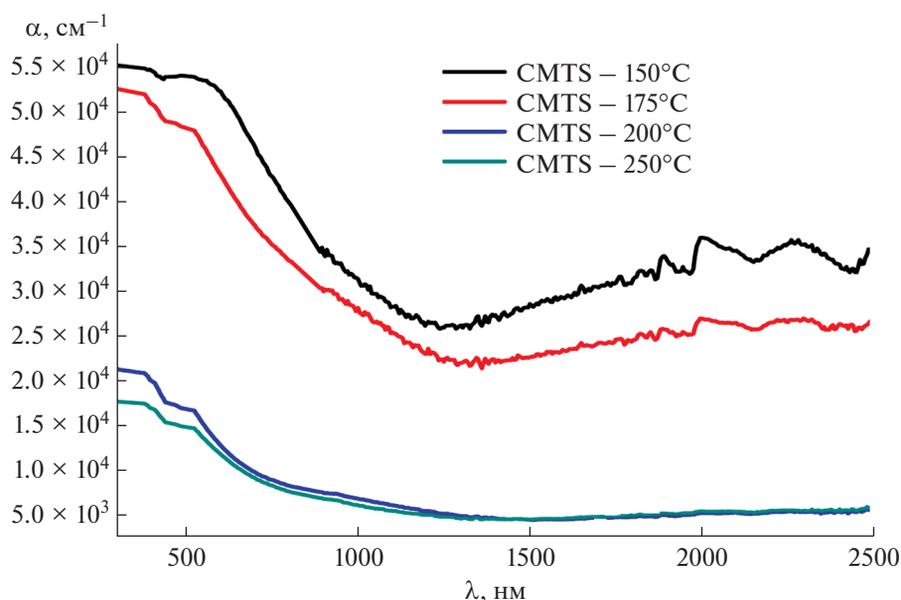


Рис. 4. Спектры оптического поглощения пленок Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> в зависимости от температуры подложки, полученные в работе [12].

$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  помещали в олеиламин, который находился в трехгорлой колбе, соединенной с линией Шленка, под инертным газом, после чего смесь нагревали под вакуумом до  $85^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Затем полученный раствор дегазировали при помощи аргона высокой чистоты в течение 30 мин при  $150^\circ\text{C}$ . После изменения цвета раствора с синего на желтый температуру повышали до  $230^\circ\text{C}$  и быстро проводили инъекцию раствора серы в полученный раствор. Авторами [13] установлено, что структура полученных наночастиц кестеритная. Кроме того, для  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  впервые был записан рамановский спектр, где наблюдалась одна линия с максимумом при  $331\text{ см}^{-1}$ . Линии примесных фаз не зафиксированы. При этом ширина запрещенной зоны полученных образцов равна  $1.63\text{ эВ}$ . Поскольку найденное значение ширины запрещенной зоны близко к максимальным, полученным в работах [11, 12], можно предположить, что для микрокристаллических пленок  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  значение  $E_g$  должно составлять  $1.32\text{--}1.43\text{ эВ}$ , и его увеличение для ряда образцов в указанных работах связано с уменьшением размера частиц. Можно также предположить, что значение  $E_g = 1.32\text{ эВ}$  характерно для сфалеритной модификации, а  $E_g = 1.43\text{ эВ}$  — для кестеритной. Поскольку исследований свойств пленок  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  в литературе в настоящее время очень мало, эти предположения могут быть подтверждены или опровергнуты в будущих работах.

**$\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ .** В работе [14] описаны свойства микрокристаллических порошков  $\text{Cu}_{2-x}\text{Mg}_{1-x}\text{SnSe}_4$ , а также  $\text{Cu}_2\text{MgSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Для получения указанных образцов стехиометрические количества соответствующих элементов запаивали в вакуумированных карбонизированных кварцевых ампулах, после чего ампулы нагревали со скоростью 2 град/мин до  $800^\circ\text{C}$  и выдерживали при указанной температуре в течение 48 ч. Затем содержимое ампул гомогенизировали, вновь запаивали под вакуумом и прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  в течение 96 ч. На заключительном этапе синтеза порошки прокаливали при температуре  $550^\circ\text{C}$  и давлении 50 МПа в течение 5 мин.

Полученные образцы имели кестеритную структуру с параметрами кристаллической решетки  $a \sim 5.7$ ,  $c \sim 11.4\text{ \AA}$ . Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ , определенная из спектров отражения, составляла  $E_g = 1.7\text{ эВ}$ . Концентрация носителей заряда в них  $N = 3.2 \times 10^{18}\text{ см}^{-3}$ . Холловская подвижность в полученных образцах была достаточно большой:  $\mu_h = 51.7\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ , ее значение сопоставимо с величиной  $\mu_h$  для халькопиритных пленок CIGS [4, 15], используемых для создания высокоэффек-

тивных солнечных батарей. Проводимость также была достаточно высокой:  $\sigma = 26.5\text{ См см}^{-1}$ . При добавлении индия концентрация носителей заряда увеличивалась, а их подвижность снижалась [14].

В работе [15] описан синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства микрокристаллических порошков  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  ( $0 < x \leq 0.15$ ), полученных методом твердофазного ампульного синтеза.

С достаточно высокой точностью определены параметры тетрагональной элементарной ячейки  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ :  $a = 5.721(3)$ ,  $c = 11.435(5)\text{ \AA}$ ,  $V = 374.31(6)\text{ \AA}^3$ , а для твердого раствора  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  ( $x = 0.15$ )  $a = 5.709(3)$ ,  $c = 11.415(5)\text{ \AA}$ ,  $V = 372.21(6)\text{ \AA}^3$ . Для всех полученных образцов характерна кестеритная структура [15].

В спектре катодолуминесценции (КЛ)  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  при 78 К наблюдалась полоса при  $1.39\text{ эВ}$ , отвечающая энергетическому уровню внутри запрещенной зоны, обусловленная, по-видимому, образованием близких уровней внутри запрещенной зоны, связанных с дефектами  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$ . В спектре КЛ (78 К) твердого раствора  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  с  $x = 0.10$  помимо полосы при  $1.39\text{ эВ}$  наблюдалась полоса с максимумом при  $1.34\text{ эВ}$ , обусловленная, по-видимому, медью в степени окисления +2:  $\text{Cu}^{2+}$  на местах  $\text{Cu}^+$  создает положительно заряженные дефекты, которые связываются с отрицательно заряженной вакансией меди  $V_{\text{Cu}}$  в ассоциат дефектов  $\text{Cu}^{+2} \cdot V_{\text{Cu}}$  [15].

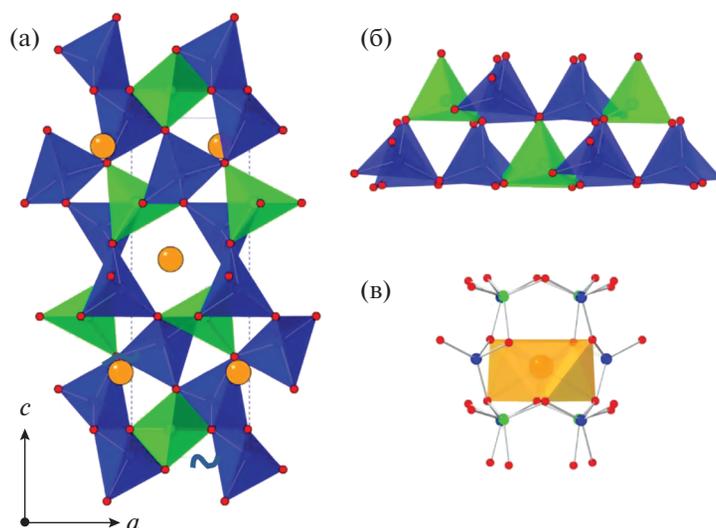
В работе [16] по результатам теоретического моделирования установлено, что для  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ , как и для  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ , более стабильной должна быть станнитная модификация, однако существование кестеритной также возможно, в образцах должны присутствовать обе эти фазы.

Данных по созданию солнечных элементов на основе  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  на момент написания данного обзора нам найти не удалось. В работах [14, 16] это соединение рассматривается в качестве нового термоэлектрического материала. Однако, исходя из литературных данных по ширине его запрещенной зоны и электрофизических свойств, приведенных в работе [14], можно предположить, что для создания солнечных батарей он также перспективен.

**$\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ .** Структура  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$  (CSrTS) тригональная (пр. гр.  $P3_1$ ), сходная с таковой для  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$  (CBTS) (рис. 5) [17], параметры кристаллической решетки:  $a = 6.29$ ,  $c = 15.57\text{ \AA}$  [18].

Сведения об оптических свойствах данного материала, в частности о ширине его запрещенной зоны, противоречивы.

В работе [19] для получения пленок  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$  на стекло, покрытое Mo, наносили оксиды Cu, Sr,



**Рис. 5.** Полиэдрический вид кристаллической структуры  $\text{BaCu}_2\text{SnS}_4$ , тип  $\text{SrCu}_2\text{SnS}_4$  (а); увеличенный вид полианионного фрагмента  $[\text{Cu}_2\text{SnS}_4]^{2-}$ , подчеркивающий общие тетраэдры  $\text{CuS}_4$  и  $\text{SnS}_4$  (б); координационный полиэдр катиона  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{BaCu}_2\text{SnS}_4$ , образованный восемью атомами S, в искаженной квадратной антипризматической геометрии (в). Атомы Ba (Sr), Cu, Sn и S и соответствующие им координационные полиэдры показаны оранжевым, синим, зеленым и красным цветом соответственно [17].

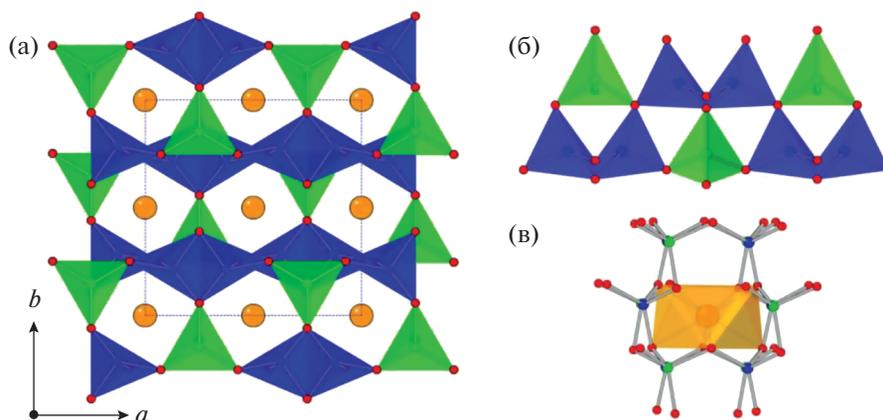
Sn при помощи метода реактивного магнетронного напыления в атмосфере аргона (давление  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.) с примесью кислорода (1.5%). Таким образом были получены нанокристаллические пленки  $\text{Cu}_2\text{SrSnO}_4$  (CSrTO). Для синтеза CSrTS полученные оксидные пленки выдерживали в токе смеси, состоящей из Ar с примесью  $\text{H}_2\text{S}$  (5%), при температуре  $520^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Ширина запрещенной зоны полученных пленок была в диапазоне  $E_g = 1.95\text{--}1.98$  эВ, однако они содержали примесные фазы. С использованием полученных пленок были созданы образцы солнечных элементов в конструкции ITO/i-ZnO/CdS/CMTS/Mo/стекло с максимальным КПД = 0.59% в условиях освещения AM1.5.

В работе [20] для синтеза пленок  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$  в растворитель, состоящий из 30 мл этанола и 1 мл диацетонового спирта, добавляли 9.67 г  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 6.44 г  $\text{Sr}(\text{OAc})_2$ , 5.65 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 15.25 г тиомочевину. Смесь представляла собой эмульсию, которую загружали в шаровую мельницу, где она перемалывалась в течение 12 ч, после чего наносили на молибденовую подложку. Образцы сульфурезировали в течение 30 мин при температурах от  $200$  до  $600^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$ . Методом РФА было установлено, что однофазными являются только пленки, полученные при температуре отжига  $600^\circ\text{C}$ . Исследование образцов методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕС) показало, что они имеют *p*-тип темновой проводимости. При этом вольтамперные характеристики фотоэлектрохимической ячейки не менялись в течение 10000 с, что свидетельствовало о стабиль-

ности пленок  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$  при воздействии света. Методом оптической спектроскопии было показано, что они прямозонные и имеют ширину запрещенной зоны  $E_g = 1.78$  эВ. Кроме того, методом времязрешенной люминесценции показано, что времена жизни фотогенерированных носителей тока в них не менее 2.06 нс.

В работе [21] тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$  были получены золь-гель методом. Для этого смешивали два раствора: 1) моногидрат ацетата меди(II) (1.608 г), хлорид олова(II) (1.038 г) и тиомочевину (1.226 г) растворяли в 2-метоксиэтаноле; 2) ацетат стронция(II) (AR) растворяли в 2-метоксиэтаноле с молочной кислотой для увеличения растворимости. Количество ацетата стронция(II) в растворе точно контролировали для получения пленок CSTS с различным атомным соотношением Sr/Sn: 1.15 (1.088 г), 1.30 (1.230 г), 1.45 (1.372 г). Далее два раствора смешивали и перемешивали при  $40^\circ\text{C}$ , затем добавляли несколько капель диэтианоламина и триэтианоламина. Полученный раствор наносили методом центрифугирования на покрытые подложки стекло/Мо или подложку из плавленого кварца, затем отжигали на воздухе при  $300^\circ\text{C}$  в течение 5 мин для высушивания. После восьмикратного повторения данных операций полученные пленки отжигали в атмосфере сера + аргон с образованием CSTS.

Полученные образцы содержали небольшое количество примесных фаз, при этом их минимальное количество было в образцах, полученных при температурах отжига  $580\text{--}600^\circ\text{C}$ . Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g =$



**Рис. 6.** Полиэдрический вид орторомбической структуры  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_4$  (а); полианионный фрагмент  $[\text{Cu}_2\text{SnSe}_4]^{2-}$ , подчеркивающий общие углы  $\text{SnSe}_4$  и тетраэдры  $\text{CuSe}_4$  с общими углами и ребрами (б); координационный полиэдр катиона  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ , образованный восемью атомами Se в искаженной квадратной антипризматической геометрии (в). Атомы Ba, Cu, Sn и Se и соответствующие им координационные полиэдры показаны оранжевым, синим, зеленым и красным цветом соответственно [17].

= 1.93 эВ. Коэффициент оптического поглощения в видимой области был на уровне  $(2-6) \times 10^4 \text{ см}^{-1}$  [21].

С использованием полученных пленок были созданы образцы солнечных элементов в конструкции Ag/ITO/*i*-ZnO/CdS/CSTS/Мо/стекло с максимальным КПД = 0.164% в условиях освещения AM1.5 [21].

Различие в литературных данных по ширине запрещенной зоны CSTS, а также сравнительно низкий КПД солнечных элементов на их основе можно связать с наличием примесных фаз в образцах.

**$\text{Cu}_2\text{SrSnSe}_4$ .** Работы по данному соединению в литературе единичны. В статье [22] сообщается, что структура его орторомбическая (пр. гр. *Ama2*) с параметрами кристаллической решетки  $a = 10.967$ ,  $b = 10.754$ ,  $c = 6.695 \text{ \AA}$ . При этом расчетное значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.46 \text{ эВ}$ .

Таким образом, в настоящее время в мировой литературе имеется всего несколько работ с описанием синтеза и свойств пленок CSTS и CSTSe. При этом большинство статей посвящено жидкофазному синтезу. Остается неисследованным влияние стехиометрии на электрофизические свойства указанных материалов, сведения об их оптических свойствах противоречивы. Однако данные о временах жизни фотогенерированных носителей тока и стабильности характеристик фотоэлектрохимических ячеек на основе CSTS, полученные в работе [20], достаточно многообещающие, и в случае более детального исследования пленки CSTS и CSTSe могут найти применение при создании солнечных батарей.

**$\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_x\text{S}_{4-x}$ .** Кристаллическая структура и оптические свойства образцов  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_x\text{S}_{4-x}$ , полученных методом твердофазного синтеза из

соответствующих сульфидов, детально описаны в работе [17].

Структура  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$  (CBTS) и твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_x\text{S}_{4-x}$  тригональная, пр. гр. *P3<sub>1</sub>* (рис. 5) [17]. Однако для  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_4$  характерна орторомбическая структура, пр. гр. *Ama2* (рис. 6):

Параметры кристаллической решетки образцов  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_x\text{S}_{4-x}$  и ширина их запрещенной зоны в зависимости от  $x$  приведены в табл. 1.

В этой работе методом высокочастотного магнетронного напыления на подложках стекло/Мо были получены пленки  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ . С использованием данных пленок были созданы солнечные элементы с КПД = 1.6% в условиях освещения AM1.5.

По данным работы [23],  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{BaSnSSe}_3$  являются полупроводниками *p*-типа. Плотность носителей заряда в  $\text{Cu}_2\text{BaSnSSe}_3$   $N \sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , холловская подвижность  $\text{Cu}_2\text{BaSn}(S_x\text{Se}_{1-x})_4$  при  $x = 0.25$   $\mu_h = 1.5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , что превышает таковую у аналогичного CZTSSe ( $< 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ).

В работе [24] *in situ* исследована термическая стабильность  $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ . Установлено, что данное соединение стабильно при  $t > 500^\circ\text{C}$  при повышенном давлении паров серы, в противном случае оно распадается на  $\text{Cu}_4\text{S}_3$ , SnS (газ) и ранее неизвестное соединение  $\text{Cu}_2\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$  желтого цвета (структура кубическая, пр. гр.  $I\bar{4}3d$ ) с параметром  $a = 14.53(1) \text{ \AA}$  и шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.19 \text{ эВ}$ .

В работе [25] путем магнетронного напыления из мишеней (Cu, SnS и BaS) с последующей сульфурризацией были получены медь-дефицитные пленки CBTS и солнечные элементы на основе данного

**Таблица 1.** Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны  $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_x\text{S}_{4-x}$  [17]

x в $\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_x\text{S}_{4-x}$	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	$E_g$ , эВ	
					прямые переходы	непрямые переходы
0	$P3_1$	6.3662(1)	6.3662(1)	15.8287(2)	1.95	1.88
1	$P3_1$	6.4294(3)	6.4294(3)	16.0021(6)	1.80	1.73
2	$P3_1$	6.5076(1)	6.5076(1)	16.2018(3)	1.63	1.61
3	$P3_1$	6.5699(1)	6.5699(1)	16.3681(2)	1.55	1.52
4	$Ama2$	11.1105(2)	11.2275(2)	6.7436(1)	1.72	1.64

материала. Полученные пленки имели *p*-тип темновой проводимости, их ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.048$  эВ, коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ , плотность носителей заряда  $N \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Было также установлено, что  $E_g$  меняется на  $-4 \times 10^{-4} \text{ эВ К}^{-1}$  при уменьшении температуры. При этом в спектрах люминесценции полученных пленок наблюдались неглубокие энергетические уровни.

Эффективность солнечных элементов ( $\eta$ ) в конструкции FTO/CBTS/CdS:O/CdS/ZnO/ZnO:Al составляла 2.03% в условиях освещения AM1.5. При этом напряжение холостого хода солнечных элементов менялось от 0.657 до 1.108 В при увеличении содержания кислорода в буферном слое CdS [25].

Описаны также гибридные солнечные элементы (CBTS-перовскиты) в конструкции FTO/CBTS(100 нм)/MaPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag с КПД = 10.1% условиях освещения AM1.5. В них CBTS используется как материал для дырочного транспорта [26], их синтез проводили по описанной в работе [25] методике.

В работе [27] на основе пленок состава  $\text{Cu}_2\text{BaSn}(\text{Se}_{0.83}\text{S}_{0.17})_4$  были изготовлены солнечные элементы с  $\eta = 1.57\%$  в условиях освещения AM1.5. При этом структура полученных пленок была орторомбической, параметры кристаллической решетки  $a = 11.0551$ ,  $b = 11.1712$ ,  $c = 6.7181$  Å, ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.85$  эВ. Синтез пленок проводили методом магнетронного напыления.

В работе [28] были получены солнечные элементы, в которых в качестве поглощающего слоя использовали  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Ba}_{2-x}\text{Sn}_x\text{SSe}_3$  с  $\eta = 5.2\%$  в условиях освещения AM1.5. Данные пленки были получены методом магнетронного напыления. Соотношение металлов в использованной пленке  $\text{Cu}/(\text{Ba} + \text{Sn}) = 0.83-0.88$ ,  $\text{Ba}/\text{Sn} = 1.05-1.15$ , конструкция солнечного элемента была ITO/*i*-ZnO/CdS/CBTSSe/Мо/стекло.

Таким образом, из всех соединений, описанных в этом разделе, максимальный КПД солнеч-

ного элемента в настоящее время был достигнут в устройствах, использующих в качестве поглощающего слоя CBTSSe. Данный материал является и наиболее исследованным в этой группе соединений. Следует отметить, что напряжение холостого хода ряда солнечных элементов на основе CBTS, например описанного в работе [25], является рекордно высоким ( $U_{oc} > 1$  В), что сопоставимо с лучшими гибридными солнечными элементами на основе перовскитов. При этом более низкий КПД по сравнению с последними обусловлен более низкими значениями тока короткого замыкания и фактора заполнения. Можно предположить, что в будущем эти характеристики получатся улучшить путем оптимизации синтеза пленок. Следует также отметить, что указанные характеристики солнечных элементов были достигнуты с использованием пленок, полученных с помощью вакуумного магнетронного напыления, а не жидкофазных методов.

Обобщенные данные по свойствам соединений, описанных в этом разделе, приведены в табл. 2.

**$\text{Cu}_2\text{ASnS}_{4-x}\text{Se}_x$ , A = Fe, Ni, Co. МЕТОДЫ СИНТЕЗА; КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА; ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА; ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА; СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ .** Впервые структура  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS) была описана в 1967 г. [29]. Эта структура станнитная (рис. 1, ST) с параметрами решетки  $a = (5.466 \pm 0.005)$  и  $c = (10.76 \pm 0.01)$  Å. По данным [30], соединение является магнитным полупроводником.

В работе [31] описаны оптические свойства пленок CFTS, полученных методом поэтапного молекулярного наслаивания (SILAR) с последующим отжигом. На первом этапе использовали растворы  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (раствор 1) и  $\text{Na}_2\text{S}$  (раствор 2). Осаждение проводили на очищенные и обезжиренные стеклянные подложки.

**Таблица 2.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$ 

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
$\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ <sup>1</sup>	Кестерит, $I4$ , $a = 5.903$ , $c = 10.483 \text{ \AA}$ [9]	1.64 [10]	?	—
	Тригональная, $P3_1$ [10]			
$\text{Cu}_2\text{CaSnSe}_4$ <sup>1</sup>	Станнит, $I\bar{4}2m$ $a = 6.173$ , $c = 11.186 \text{ \AA}$ [9]	1.31 [10]	?	—
	$Pmn2_1$ , $P1n1$ или $P3_1$ [10]			
$\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$	Сфалерит, $F\bar{4}3m$ , $a = 5.40\text{--}5.44 \text{ \AA}$ [11]	1.43–1.67 [11] (золь–гель метод)	$p$	0.78% Al/ITO/ $i$ - ZnO/CdS/CMTS/Мо/стекло [11] (золь–гель метод)
$\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$	Кестерит, $I\bar{4}2m$ , $a = 5.721(3)$ , $c = 11.435 \text{ \AA}$ [15]	1.7 [14] (твёрдофазный ампульный синтез)	$p$	—
$\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$	Тригональная, $P3_1$ , $a = 6.29$ , $c = 15.57 \text{ \AA}$ [18]	1.78 [20] (сульфуризация эмульсии) 1.93 [21] (золь–гель метод) 1.95–1.98 [19]	$p$	0.59% (ITO/ $i$ - ZnO/CdS/CMTS/Мо/стекло) [20] (сульфуризация эмульсии)
$\text{Cu}_2\text{SrSnSe}_4$	Орторомбическая, $Ama2$ , $a = 10.967$ , $b = 10.754$ , $c = 6.695 \text{ \AA}$ [19]	1.46 [19] <sup>2</sup>	?	—
$\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$	Тригональная, $P3_1$ , $a = 6.3662(1)$ , $c = 15.8287(2) \text{ \AA}$ [17]	1.95 [17] (твёрдофазный ампульный синтез) 2.05 [25] (магнетронное напыление) 2.19 [24]	$p$	2.03% FTO/CBTS/CdS:O/CdS/ZnO/ ZnO:Al [25] (магнетронное напыление)
				5.2% ITO/ $i$ - ZnO/CdS/CBTSSe/Мо/стекло [28] (магнетронное напыление)
$\text{Cu}_2\text{BaSnSe}_4$	Орторомбическая, $Ama2$ , $a = 11.1105(2)$ , $c = 6.7436(1) \text{ \AA}$ [17]	1.72 [17] (твёрдофазный ампульный син- тез)	$p$	10.1% FTO/CBTS(100 нм)/ MaPbI <sub>3</sub> /PCBM/Ag [26] <sup>3</sup> (магнетронное напыление)

<sup>1</sup> Представленные данные по свойствам получены в результате теоретических расчетов.<sup>2</sup> Здесь CBTS использован в качестве слоя для дырочного транспорта.<sup>3</sup> Для наночастиц CNTSe.

Подложки поочередно погружали в раствор 1, затем в деионизированную воду и в раствор 2. На втором этапе подложку помещали в раствор 3 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ )), pH раствора доводили до 2 при помощи серной кислоты. На заключительном этапе подложки выдерживали в печи в токе смеси  $\text{N}_2 + 5\%\text{H}_2\text{S}$  в течение 20 мин при  $500^\circ\text{C}$ . Полученные образцы были однофазными, имели стannитную структуру с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.43$ ,  $c = 10.79 \text{ \AA}$ . Ширина запрещенной зоны полученных образцов CFTS  $E_g = 1.22 \text{ эВ}$ , коэффициент оптического поглощения  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$  [31].

В работе [32] с использованием пленок CFTS, полученных методом SILAR, были созданы солнечные элементы. Пленки, полученные в данной работе, имели *p*-тип темновой проводимости. Для создания солнечных элементов использовали различные буферные слои:  $\text{CdS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  или  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Их получали методом химического жидкофазного осаждения (CBD). Максимальный КПД  $\eta = 2.95\%$  в условиях освещения AM1.5 был достигнут при использовании  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Структура солнечных элементов – стекло/ITO/Cu:NiO/CFTS/буферный слой/наночастицы ZnO/Al.

В работе [33] пленки CFTS были получены методом пиролиза спрея, представляющего собой раствор  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.1 M),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.05 M),  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.05 M) и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (0.4 M) в 50 мл бидистиллированной воды, на стеклянных подложках, нагретых до  $250\text{--}370^\circ\text{C}$ . Размер частиц в пленке, рассчитанный по результатам РФА по формуле Шеррера,  $D = 11.48\text{--}23.15 \text{ нм}$ . По данным элементного анализа, соотношение  $\text{Cu}/(\text{Sn} + \text{Fe})$  в полученных образцах составляло  $0.96\text{--}0.99$ , соотношение  $\text{Fe}/\text{Sn}$  плавно менялось от 1.02 до 1.13 при увеличении температуры синтеза, а *S*/металл составляло  $0.93\text{--}0.98$ . При этом полученные пленки имели *p*-тип темновой проводимости, их удельное сопротивление изменялось в диапазоне от  $\rho = 7.04 \times 10^{-3}$  до  $2.48 \times 10^{-3} \text{ Ом см}$ , плотность носителей заряда составляла  $N = 9.01 \times 10^{18}\text{--}1.74 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , холловская подвижность дырок варьировалась в интервале  $\mu_h = 98.5\text{--}144.8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  в зависимости от температуры синтеза. Полученные значения плотности и подвижности носителей заряда были выше, чем в кестеритных пленках CZTS [3] и сопоставимы с таковыми для халькопиритов SIGS [4, 15]. Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $E_g = 1.42\text{--}1.55 \text{ эВ}$ .

В работе [34] пленки CFTS были получены методом двухстадийного электрохимического осаждения на подложках стекло/Мо. На первом этапе получали сплав  $\text{Cu}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{Sn}$  из электролитов, содержащих  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , порошок аскорбиновой кислоты, трехзамещен-

ный цитрат натрия и винную кислоту, pH 2.5–3.0. На втором этапе проводили сульфуризацию полученных пленок в двухзонной проточной трубчатой печи при  $550^\circ\text{C}$ . Ширина запрещенной зоны однофазных образцов  $E_g = 1.40 \text{ эВ}$ .

Кроме того, описаны пленки, состоящие из наночастиц CFTS [35], полученные методом центрифугирования. Наночастицы имели средний диаметр от 8 до 30 нм. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.40 \text{ эВ}$ .

С учетом имеющихся данных о размере частиц в пленке и ширине их запрещенной зоны можно предположить, что для микрокристаллических пленок  $E_g < 1.4 \text{ эВ}$ . Из приведенных выше значений наиболее достоверным представляется  $E_g = 1.22 \text{ эВ}$ , полученное в работе [31]. Это значение попадает в интервал оптимальных значений, определяемый пределом Шоки–Квиссера [1]. Кроме того, если учесть достаточно большие подвижности дырок, полученные в работе [33], то можно считать CFTS весьма перспективным материалом для создания солнечных элементов.

**$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ .** Данное соединение менее изучено, чем  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . Соединение  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  (CFTSe) имеет структуру станнита (рис. 1, СТ) с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.720$ ,  $c = 11.292 \text{ \AA}$  [36]. Кроме того, оно обладает антиферромагнитными свойствами [37]. Температура плавления CFTSe равна  $678^\circ\text{C}$  [36].

В работе [38] однофазные пленки CFTSe получены методом осаждения из газовой фазы с использованием аэрозоля (AACVD), состоящего из раствора (трифенилфосфин)(тетрафенилдиселеноимидофосфинато)меди(I) [ $\text{Cu}(\text{PPh}_3)[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{Se})\text{PPh}_2]$ ], *трис*(2,4-пентандионато)железа(III) [ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ], ацетата олова(IV) [ $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ ] в тетрагидрофуране. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.20 \text{ эВ}$ .

В работе [39] описан синтез пленок CFTSe на подложках стекло/Мо методом магнетронного напыления металлов с последующим отжигом в атмосфере селена при  $540^\circ\text{C}$ , а также первые солнечные элементы на основе данного материала. Полученные пленки однофазные, ширина их запрещенной зоны  $E_g = 1.19 \text{ эВ}$ . Структура солнечных элементов – стекло/Мо/CFTSe/CdS/*i*-ZnO/AZO. Их вольтамперные характеристики:  $V_{\text{oc}} = 94 \text{ мВ}$ ,  $J_{\text{sc}} = 0.79 \text{ мА/см}^2$ ,  $ff = 27\%$ , что соответствует  $\eta = 0.074\%$  в условиях освещения AM1.5.

Описаны также наночастицы CFTSe и фотокатоды для прямого разложения воды в фотоэлектрохимической ячейке на их основе [40]. Синтез проводили методом горячей инъекции. В типичном синтезе смесь  $0.2 \text{ ммоль } \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.1 \text{ ммоль } \text{FeCl}_2$ ,  $0.1 \text{ ммоль } \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $10 \text{ мл}$  олеиламина растворяли в трехгорлой колбе в атмосфере аргона. Раствор перемешивали на маг-

нитной мешалке и нагревали до 280°C. Затем 0.4 ммоль порошка селена диспергировали в 5 мл дикетопирролопиррола (ДКПП) с образованием комплекса ДКПП-Se. При температуре реакции 280°C 5 мл ДКПП-Se вводили в трехгорлую колбу и выдерживали в течение 5 мин. После реакции наночастицы CFTSe методом центрифугирования с использованием спирта и толуола наносили на подложки стекло/FTO. Для создания фотокаатов на полученные пленки наносили CdS методом химического жидкофазного осаждения (CBD) и нанодисперсную платину в качестве катализатора. Была продемонстрирована возможность фоторазложения воды в фотоэлектрохимической ячейке на таких электродах (в электролите 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с рН 0.5).

Полученное значение ширины запрещенной зоны для пленок CFTSe ( $E_g = 1.15$  эВ) [40], очевидно, неточное, так как меньше аналогичного значения для микрокристаллических пленок [38, 39], а также минимального значения ( $E_g = 1.23$  эВ), необходимого для разложения воды под действием света, определяемого термодинамикой данного процесса [41].

Согласно [42], концентрация носителей заряда в стехиометрических образцах CFTSe, полученных методом прямого синтеза из элементов,  $N = 9.5 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, а их подвижность  $\mu_h = 2.3$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что значительно меньше, чем в CFTS.

Таким образом, КПД описанных в настоящее время солнечных элементов на основе CFTSe ниже, чем на основе CFTS. Однако работы по свойствам данного материала единичны.

**Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub>** и **Cu<sub>2</sub>NiSnSe<sub>4</sub>** получены методом твердофазного ампульного синтеза в работе [43], авторами которой впервые описана структура этих соединений. Установлено, что для Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub> (CNTS) и Cu<sub>2</sub>NiSnSe<sub>4</sub> (CNTSe) характерна кубическая сфалеритная структура ( $F\bar{4}3m$ , рис. 3) с параметром решетки  $a = 5.425$  и  $c = 5.705$  Å соответственно.

В работе [44] описаны свойства микрокристаллических пленок CNTS, полученных методом электрохимического осаждения с последующим отжигом в атмосфере 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>S при 550°C. Электрохимическая ячейка состояла из насыщенного каломельного электрода (SCE) в качестве электрода сравнения, платинового электрода в качестве инертного контрэлектрода и рабочего электрода стекло/ITO. Электролитом служил водный раствор CuSO<sub>4</sub> (0.002 M), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.002 M), SnSO<sub>4</sub> (0.002 M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.002 M), трехзамещенного цитрата натрия (0.02 M) и винной кислоты (0.01 M). Полученные пленки имели ширину запрещенной зоны  $E_g = 1.61$  эВ. Исследование магнитных свойств полученных пленок показало, что они парамагнитные.

В работе [45] описаны электрофизические и оптические свойства пленок Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub>, полученных методом пиролиза спрея, представляющего собой раствор CuCl · 2H<sub>2</sub>O (0.1 M), NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.05 M), SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0.05 M) и тиомочевины (0.4 M) в дистиллированной воде на стеклянных подложках, нагретых до 250–450°C. Установлено, что полученные пленки имеют *p*-тип темновой проводимости, их удельное сопротивление  $\rho = 1.4$ –6.1 Ом см, плотность носителей заряда  $N = 4.14 \times 10^{16}$ – $9.93 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности дырок  $\mu_h = 24.6$ –44.8 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> в зависимости от температуры синтеза. Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $E_g = 1.57$ –1.82 эВ, коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>. Однако размер частиц в пленке маленький ( $d = 1.6$ –5.8 нм), что, по-видимому, обуславливает сравнительно большие значения  $E_g$ .

В работе [46] выполнен синтез пленок CNTS золь-гель методом без стадии дополнительной сульфуризации. На первом этапе синтеза был приготовлен раствор CuCl (1.98 г), NiCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (3.33 г), SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (2.93 г) и тиомочевины (6.09 г) последовательно в 3 мл деионизированной воды и 7 мл 2-метоксиэтанола. Несколько капель полученного раствора наносили методом центрифугирования на очищенную стеклянную подложку, после чего высушивали на воздухе при 200°C в течение 20 мин и отжигали при 300–400°C в атмосфере азота. Полученные пленки имели *p*-тип темновой проводимости, удельное сопротивление  $\rho = 0.4$  Ом см, плотность носителей заряда  $N = 4.5 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности дырок  $\mu_h \sim 3$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Ширина запрещенной зоны полученных образцов  $E_g = 1.35$  эВ, коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>.

В работе [47] описаны первые солнечные элементы на основе наночастиц CNTS, полученных методом горячей инъекции. Пленки Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub>, полученные в данной работе имели *p*-тип темновой проводимости. Структура солнечных элементов – стекло/Mo/CNTS/CdS/ZnO/AZO/Al. Их вольтамперные характеристики:  $V_{oc} = 423.8$  мВ,  $J_{sc} = 0.52$  мА/см<sup>2</sup> и  $ff = 43\%$ , что соответствует  $\eta = 0.09\%$  в условиях освещения AM1.5. Солнечные элементы на основе микрокристаллических пленок CNTS в настоящее время не описаны.

Данных по свойствам Cu<sub>2</sub>NiSnSe<sub>4</sub> в литературе существенно меньше. В работе [48] описан синтез наночастиц CNTSe и свойства пленок на их основе. Для синтеза 4 ммоль порошка селена смешивали с 10 мл олеиламина, смесь перемешивали при 100°C до полного растворения селена. Затем 2 ммоль CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и 1 ммоль Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O

смешивали с 1 ммоль  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 10 мл олеиламина, после чего смесь перемешивали при  $100^\circ\text{C}$ . После растворения веществ добавляли селеносодержащий раствор олеиламина, приготовленный на первой стадии, затем раствор выдерживали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. После охлаждения естественным путем к нему добавляли ацетон и центрифугировали для осаждения и высушивали. Тонкие пленки были приготовлены путем заливки по капле чернил нанокристаллов, полученных растворением порошка наночастиц в этаноле в ходе ультразвукового диспергирования с последующим отжигом в вакууме.

В отличие от кубической структуры объемного материала [43], по данным [49], полученные пленки CNTSe имели вюрцитную структуру (тип ZnSe, пр. гр.  $P63mc$ ) с параметрами кристаллической решетки  $a = 3.889$ ,  $b = 6.281 \text{ \AA}$  (рис. 7). Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.39 \text{ эВ}$ . При этом в спектрах фотолюминесценции полученных пленок присутствовал пик с максимумом около  $1.29 \text{ эВ}$ .

В работе [50] методом твердофазного синтеза из элементарных Cu, Ni, Sn и S были получены образцы  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{NiSnS}_4$  ( $0 \leq \delta \leq 0.2$ ). Синтез проводили в вакуумированных ( $p = 10^{-2}$  мм рт. ст.) карбонизированных кварцевых ампулах в несколько этапов. Уточненные параметры кристаллической решетки полученных образцов:  $a = 5.41 \text{ \AA}$ ,  $V = 161.4 \text{ \AA}^3$  для  $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ ,  $a = 5.45 \text{ \AA}$ ,  $V = 161.8 \text{ \AA}^3$  для  $\text{Cu}_{1.9}\text{NiSnS}_4$  и  $a = 5.45 \text{ \AA}$ ,  $V = 161.9 \text{ \AA}^3$  для  $\text{Cu}_{1.8}\text{NiSnS}_4$ .

Также в указанной работе впервые бесконтактным методом времяразрешенной микроволновой фотопроводимости были оценены времена жизни фотогенерированных носителей тока в  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{NiSnS}_4$ , которые оказались равны  $\tau \sim 7 \text{ нс}$ , что сопоставимо с литературными данными для кестеритов CZTS [51]. При этом в кинетике гибели фотогенерированных носителей тока наблюдается преобладание процессов бимолекулярной рекомбинации над процессами захвата.

Таким образом, данных по электрофизическим и оптическим свойствам CNTSe в литературе мало, однако сравнительно большие времена жизни фотогенерированных носителей тока, полученные в работе [50], кажутся многообещающими. Но для четкой оценки перспективности данного материала для создания солнечных элементов требуются дальнейшие исследования.

**$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ .** По данным [43], соединение  $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$  (CCTS) имеет станнитную структуру, пр. гр.  $I42m$  (рис. 1, St), с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.402$ ,  $c = 10.805 \text{ \AA}$ . Структура  $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$  (CCTSe), по данным [43], сфалеритная, пр. гр.  $F\bar{4}3m$  (рис. 3), с параметром решетки  $a = 5.697 \text{ \AA}$ .

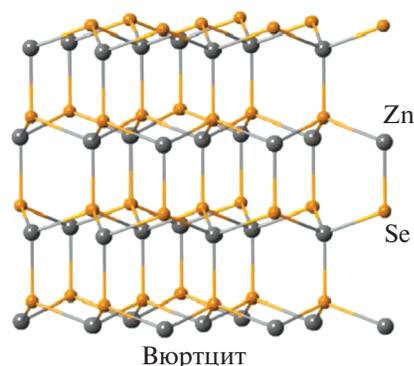


Рис. 7. Структура вюрцита [49].

Однако по данным [52], структура CCTSe станнитная ( $I\bar{4}2m$ ) с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.6676(2)$ ,  $c = 11.3146(9) \text{ \AA}$ . Сходные данные приведены также и в [53].

В работе [54] описаны свойства пленок CCTS, синтезированных методом термического вакуумного испарения порошка, полученного методом прямого твердофазного ампульного синтеза из элементов. Напыление осуществляли на подложки, нагретые до  $25\text{--}200^\circ\text{C}$ , затем проводили дополнительный отжиг полученных пленок в парах серы. Полученные таким образом образцы были однофазными и, по данным элементного анализа, имели состав:  $\text{Cu}_{2.2}\text{Co}_{0.88}\text{Sn}_{1.06}\text{S}_{3.83}$ ,  $\text{Cu}_{1.77}\text{Co}_{0.96}\text{Sn}_{0.8}\text{S}_{4.45}$ ,  $\text{Cu}_{1.62}\text{Co}_{0.75}\text{Sn}_{1.1}\text{S}_{4.5}$ ,  $\text{Cu}_{2.1}\text{Co}_{0.95}\text{Sn}_{0.99}\text{S}_{3.95}$ ,  $\text{Cu}_{1.97}\text{Co}_{0.72}\text{Sn}_{0.99}\text{S}_{4.31}$  и  $\text{Cu}_{1.96}\text{Co}_{0.71}\text{Sn}_{0.99}\text{S}_{4.31}$ . Вне зависимости от состава полученные пленки имели  $p$ -тип темновой проводимости. Их коэффициент оптического поглощения света в видимой области  $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , а ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.40\text{--}1.43 \text{ эВ}$ . Была также продемонстрирована фотокаталитическая активность полученных пленок при фотодеградации метиленового синего в водном растворе.

Такое же значение  $E_g = 1.40 \text{ эВ}$  было получено в работе [55] для крупнокристаллических пленок CCTS стехиометрического состава, полученных золь-гель методом с последующим отжигом.

В работе [56] описаны свойства пленок  $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ , полученных методом электрохимического осаждения с последующим отжигом в парах серы. Их синтез проводили из водного раствора  $0.025 \text{ M CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.02 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.015 \text{ M SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.01 \text{ M}$  винной кислоты,  $0.01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $0.2 \text{ M}$  трехзамещенного цитрата натрия при pH 4–5 с последующим отжигом в парах серы. Полученные таким образом образцы содержали небольшое количество примесных фаз. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.4\text{--}1.5 \text{ эВ}$ .

**Таблица 3.** Элементный состав пленок, полученных в работе [57]

Содержание элемента, ат. %, в конечной пленке	Содержание ионов меди в исходном растворе, ммоль			
	2.5	2.25	2.00	1.90
Cu	27.15	26.5	24.89	23.6
Co	14.5	13.43	13.2	13.3
Sn	9.92	10.52	11.4	12.5
S	48.43	49.55	50.51	50.6

В работе [57] описано влияние элементного состава пленок CCTS, состоящих из наночастиц, полученных методом гидротермального синтеза. Состав полученных образцов приведен в табл. 3.

Ширина запрещенной зоны полученных пленок варьировалась в диапазоне  $E_g = 1.48\text{--}2.00$  эВ.

Авторами установлено, что при приближении состава пленки CCTS к стехиометрическому (от образца 2.5 ммоль к образцу 1.9 ммоль, табл. 3) ее сопротивление увеличивается примерно на порядок: от  $R \sim 110$  Ом до  $R \sim 1110$  Ом.

В работе [58] описаны фотодетекторы на основе CCTS, полученные путем нанесения указанных пленок методом центрифугирования с последующим отжигом на подложки Si/SiO<sub>2</sub>. Полученные пленки имели достаточно низкое удельное сопротивление ( $\rho = 7.15\text{--}7.8$  Ом см).

В работе [59] описаны солнечные элементы гречелевского типа, в которых в качестве фотокатодов используются пленки, состоящие из наночастиц CFTS или CCTS. Фотоанодом при этом служили пленки стекло/FTO/TiO<sub>2</sub> + краситель (N719). Указанные пленки имели *p*-тип темновой проводимости. Плотность носителей тока в пленках CCTS  $N = 5.2 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности дырок  $\mu_h = 11.5\text{--}11.5$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, удельное сопротивление  $\rho = 2.6 \times 10^{-3}$  Ом см. Эффективность фотоэлектрического преобразования таких устройств  $\eta = 7.4\%$ .

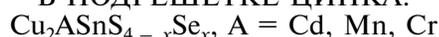
Известны также фотоэлектрохимические ячейки на основе нанокристаллических пленок CCTS, полученных методом пиролиза спрея, с  $\eta = 2.3\%$  при интенсивности света  $p = 60$  мВт/см<sup>2</sup> [60]. В них в качестве катода использовали пластины стекло/FTO/CCTS, в качестве анода – Pt/FTO, электролитом служил 0.5 М раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH которого был доведен до 10 добавлением NaOH.

Данных по свойствам Cu<sub>2</sub>CoSnSe<sub>4</sub>, кроме приведенных выше, в литературе исключительно мало. В теоретической работе [61] приведено расчетное значение для ширины запрещенной зоны данного соединения  $E_g = 1.3$  эВ.

Обобщенные сведения по физическим свойствам данных систем приведены в табл. 4.

Таким образом, соединения CCTS и особенно CTSSe остаются малоизученными, однако значения ширины их запрещенной зоны попадают в максимум, определяемый пределом Шокли–Квиссера [1], что делает их потенциально пригодными для создания солнечных элементов. Однако необходимы дальнейшие исследования влияния условий синтеза на оптические и электрофизические свойства данных материалов.

#### ДРУГИЕ СИСТЕМЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДРЕШЕТКЕ ЦИНКА:



**Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub> и Cu<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>.** По данным [43], соединения Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub> (CCdTS) и Cu<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub> (CCdTSe) имеют станнитную структуру, пр. гр. *I42m* (рис. 1, St), с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.586$ ,  $c = 10.835$  Å и  $a = 5.814$ ,  $c = 11.47$  Å соответственно.

В работе [62] описаны свойства пленок CCdTS, полученных методом магнетронного напыления. В качестве подложек использовали натрий-кальциевое стекло. Мишени готовили спеканием тонко перемешанных порошков Cu<sub>2</sub>S, CdS и SnS<sub>2</sub> с чистотой 4N под давлением 28 МПа при 700°C в течение 30 мин. Было изготовлено две мишени: 1) состава, близкого к стехиометрическому (Cu : Cd : Sn : S = 2 : 1 : 1 : 4), и 2) с высоким содержанием кадмия (Cu : Cd : Sn : S = 2 : 2 : 1 : 4). Ширина запрещенной зоны образца 1  $E_g = 1.38$  эВ, образца 2 –  $E_g = 1.44$  эВ. Оба образца имели *p*-тип темновой проводимости. Их удельное сопротивление  $\rho = 6.5$  и 290 Ом см, плотность носителей заряда  $N = 1.1 \times 10^{18}$  и  $3.5 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, холловские подвижности дырок  $\mu_h = 0.78$  и 1.7 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> соответственно.

Авторами [62] на основании расчетов было показано, что преобладающими собственными дефектами в стехиометричных образцах являются  $V_{\text{Cu}}$  и комплекс  $2\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Sn}_{\text{Cd}}$ . При этом  $V_{\text{Cu}}$  обеспечивает *p*-тип темновой проводимости в обоих образцах, тогда как указанный выше комплекс приводит к меньшему значению  $E_g$  и большей

**Таблица 4.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$  ( $A = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ ). Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	Станнит, $\bar{I}42m$ , $a = 5.466 \pm 0.005$ , $c = 10.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [29]	1.22 [31] (SILAR) 1.40 [34] (электрохимическое осаждение) 1.61 [44] электрохимическое осаждение)	$p$	2.95% (стекло/ITO/Cu:NiO/CFTS/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /наночастицы ZnO/Al) [31] (SILAR)
$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	Станнит, $\bar{I}42m$ , $a = 5.720$ , $c = 11.292 \text{ \AA}$ [36]	1.19 [39] (магнетронное напыление) 1.20 [38] (AACVD)	$p$	0.074% стекло/Mo/CFTSe/CdS/ $i$ -ZnO/AZO [39] (магнетронное напыление)
$\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$	Сфалерит, $F\bar{4}3m$ , $a = 5.425 \text{ \AA}$ [43]	1.35 [46] (золь-гель метод) 1.61 [44] (электрохимическое осаждение)	$p$	0.09% стекло/Mo/CNTS/CdS/ZnO/ AZO/Al [47] (метод горячей инъекции + + центрифугирование)
$\text{Cu}_2\text{NiSnSe}_4$	Сфалерит, $F\bar{4}3m$ , $a = 5.507 \text{ \AA}$ [43]	1.39 [48] <sup>4</sup> (горячая инъекция)	$p$	—
	Вюртцит, $P63mc$ , $a = 3.889$ , $b = 6.281 \text{ \AA}$ [48]			
$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	Станнит, $\bar{I}42m$ , $a = 5.402$ , $c = 10.805 \text{ \AA}$ [43]	1.40–1.43 [54, 55] (термическое вакуумное испарение [54], золь-гель метод [55]) 1.4–1.5 [56] (электрохимическое осаждение)	$p$	7.4% пленки стекло/FTO/ $\text{TiO}_2$ + краситель (N719)электролит/ CCTS/ FTO/стекло [59] <sup>5</sup> (сольвотермический метод)
$\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$	Сфалерит, $F\bar{3}3m$ , $a = 5.697 \text{ \AA}$ [43]	1.3 [61] <sup>6</sup>	?	—
	Станнит, $\bar{I}2m$ , $a = 5.6676(2)$ , $c = 11.3146(9) \text{ \AA}$ [52]			

<sup>4</sup> Для наночастиц CNTSe.

<sup>5</sup> Элемент греческого типа.

<sup>6</sup> Получено в результате теоретического расчета.

концентрации дырок в образцах, состав которых близок к стехиометрическому.

В работе [63] исследованы свойства пленок  $\text{CCdTS}$ , полученных методом магнетронного напыления предшественников с последующей сульфуризацией, а также солнечные элементы на их основе. Напыление пленок-предшественников проводили из трех различных мишеней: Cu, Sn и CdS. Напыление из первых двух осуществляли на посто-

янном токе, из третьей – методом высокочастотного магнетронного напыления. Отжиг проводили в парах серы при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.,  $t = 550^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Мольные соотношения элементов в полученных пленках:  $\text{Cu}/(\text{Cd} + \text{Sn}) = 0.92$ ,  $\text{Cd}/\text{Sn} = 1.20$  и  $\text{S}/(\text{Cu} + \text{Cd} + \text{Sn}) = 0.91$ . Удельное сопротивление  $\rho = 2.08 \text{ Ом см}$ , плотность носителей заряда  $N_h = 2.98 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , холловские подвижности дырок  $\mu_h = 21.35 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Таким об-

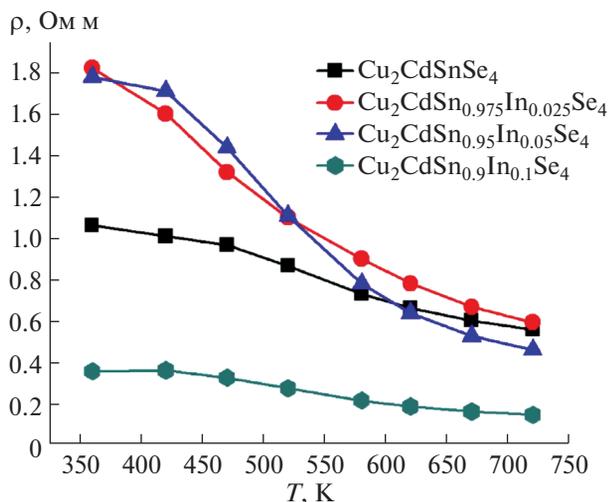


Рис. 8. Температурные зависимости сопротивления твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{CdSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$  [70].

разом, значение удельного сопротивления меньше, а подвижность – больше, чем в работе [62], что, по-видимому, обусловлено различием в стехиометрии образцов в этих работах. Максимальный КПД солнечных элементов, полученных в данной работе,  $\eta = 1.14\%$ .

Известны также солнечные элементы с  $\eta = 1.14\%$  на основе слоев  $\text{CCdTS}$ , полученных методом пиролиза спрея с последующим отжигом [64]. Для получения указанных пленок спрей, представляющий собой водный раствор  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  в мольном соотношении 2 : 1 : 1 : 8, распыляли на подложки, нагретые до 280–400°C, при помощи специального ультразвукового распылителя в бескислородной среде. Полученные пленки затем подвергали дополнительному отжигу при 500°C в атмосфере 90%  $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2\text{S}$ . Ширина запрещенной зоны итоговых пленок  $E_g = 1.38\text{--}1.40$  эВ.

В работе [65] описаны солнечные элементы с  $\eta = 7.7\%$  в условиях освещения AM1.5 на основе пленок  $\text{CCdTS}$ , полученных методом центрифугирования. Кроме того, авторами [65] исследовано влияние стехиометрии на времена жизни фотогенерированных носителей тока ( $\tau$ ). Установлено, что при уменьшении соотношения  $a = \text{Cu}/(\text{Cd} + \text{Sn})$  от 0.92 до 0.8 время жизни ( $\tau$ ) увеличивается от 2.3 до 44.7 нс. При этом указанные времена жизни значительно больше, чем для кестеритов  $\text{Cu}_{2-8}\text{ZnSnS}_4$  аналогичной стехиометрии: 2.4 и 20.2 нс для  $a = 0.86$  соответственно.

Описаны также солнечные элементы на основе кестеритов CZTS, в которых цинк лишь частично замещен на кадмий с  $\eta = 12.6\%$  в условиях освещения AM1.5 [66]. Используемые пленки имели состав  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4})\text{SnS}_4$ . Авторами исследова-

но влияние дополнительного отжига устройств с различными контактами AZO или ITO. Установлено, что применение ITO предпочтительнее и приводит к увеличению КПД в случае дополнительного отжига конечного устройства. Наблюдаемое явление обусловлено диффузией индия, что приводит к улучшению электрофизических свойств пленок, образующих солнечный элемент.

В работе [67] описаны солнечные элементы на основе пленок  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ , полученных методом центрифугирования. Для синтеза указанных пленок 1.65 ммоль  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 2.4 ммоль  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  и 2.0 ммоль  $\text{SnO}$  отдельно растворяли в трех стеклянных флаконах, добавляя 2.5 мл этанола, 0.9 мл 15 мМ сероуглерода и 1.5 мл 15 мМ 1-бутиламина соответственно. Для повышения стабильности добавляли 0.5 мл тиогликолевой кислоты. Растворение проводили в ультразвуковой ванне. После этого три раствора смешивали, центрифугировали и надосадочный раствор использовали для получения пленок  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ . Полученный раствор методом центрифугирования наносили на подложки стекло/Мо, нагретые до 320°C, затем отжигали в трубчатой вакуумной печи в парах селена. Ширина запрещенной зоны полученных пленок  $E_g = 1.0$  эВ. На основе полученных пленок были созданы солнечные элементы с  $\eta = 3.1\%$  в условиях освещения AM1.5.

Данных по свойствам  $\text{CCdTSe}$  в литературе существенно меньше. В работе [68] описаны свойства образцов  $\text{CCdTSe}$ , полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Установлено, что данное соединение имеет  $t_{\text{пл}} \sim 800^\circ\text{C}$  и  $p$ -тип темновой проводимости. Его удельное сопротивление равно  $10^{-1}$  Ом см, а ширина запрещенной зоны  $E_g = 0.96$  эВ.

В работе [69] получено близкое значение для ширины запрещенной зоны  $\text{CCdTSe}$  ( $E_g = 0.98$  эВ).

В работе [70] описаны температурные зависимости сопротивления твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{CdSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ , полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Полученные данные приведены на рис. 8, из которого видно, что с увеличением содержания индия удельное сопротивление образцов падает.

Описаны также пленки, состоящие из нанокристаллов  $\text{CCdTSe}$  [71]. Для их синтеза смесь  $\text{CuCl}$  (1 ммоль),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.5 ммоль) и  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.5 ммоль) растворяли в 24 (раствор 1) или 32 мл (раствор 2) этилендиамина, а затем добавляли к Se-содержащему раствору, который получали растворением порошка Se (2 ммоль) в 8 мл гидразингидрата. Указанные растворы загружали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 40 мл и затем нагревали при 190–200°C в течение 24–72 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной

**Таблица 5.** Зависимость состава пленок CMnTS, ширины запрещенной зоны и КПД солнечных элементов на их основе от температуры отжига [77]

$t_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Cu/(Mn + Sn)	Mn/Sn	S/металлы	$E_g, \text{эВ}$	$\eta, \%$
500	0.83	1.02	0.91	1.50	0.22
530	0.87	1.05	0.95	1.49	0.67
560	0.88	1.08	0.99	1.47	0.91
590	1.04	1.49	0.94	1.44	0.59

температуры. Продукт центрифугировали при 3500 об/мин в течение 3 мин, затем несколько раз промывали дистиллированной водой и этанолом для удаления растворимых примесей и, наконец, сушили при 45°C. Тонкие пленки толщиной 1–2 мкм получали методом центрифугирования. Полученные нанокристаллические пленки имели ширину запрещенной зоны  $E_g = 1.0$  эВ.

Известен также метод коллоидного синтеза нанокристаллических пленок CCdTS [72].

Таким образом, соединение CCdTS в настоящее время достаточно хорошо изучено. При этом из всех соединений  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$  КПД солнечных элементов на основе данного материала наибольший, однако он все же ниже, чем у устройств на основе халькопиритов CIGS [4, 15]. Соединение CCdTS является слишком узкозонным для создания эффективных солнечных элементов. Существенным недостатком описанных соединений является наличие высокотоксичного кадмия в их составе.

**$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ .** По данным [43], соединения  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  (CMnTS) и  $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$  (CMnTSe) имеют стannитную структуру с пр. гр.  $I42m$  (рис. 1, St) и параметрами кристаллической решетки  $a = 5.49, c = 10.72 \text{ \AA}$  и  $a = 5.744, c = 11.423 \text{ \AA}$  соответственно.

По данным [73], эти соединения имеют *p*-тип темновой проводимости и, кроме того, являются магнитными полупроводниками. Согласно [74], CMnTS является антиферромагнетиком, тогда как CMnTSe имеет свойства спинового стекла [75].

В работе [76] определены кристаллографические характеристики твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$  ( $0 < x \leq 0.10$ ), полученных методом твердофазного ампульного синтеза. Установлено, что в кристаллических решетках  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$  происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку марганца, а часть атомов марганца – в подрешетку меди.

При этом в спектре катодолюминесценции  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  при 78 К наблюдается полоса с максимумом 1.26 эВ, обусловленная, по всей вероятности, антиструктурными дефектами  $\text{Cu}_{\text{Mn}}$  и  $\text{Mn}_{\text{Cu}}$ , образующимися при замещении атомов между медной и марганцевой подрешетками в стан-

нитной структуре, а в спектре твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$  помимо полосы 1.26 эВ имеется полоса с максимумом 1.21 эВ, обусловленная преобладающими дефектами – ассоциатами  $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$ .

В работе [77] описаны свойства пленок CMnTS, полученных методом электрохимического осаждения пленок-предшественников  $\text{Cu-Sn-MnO}_2$  с последующей сульфуризацией. Осаждение проводили на подложки стекло/FTO в потенциостатическом режиме из водных растворов 0.015 М  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.025 М  $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 М  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  и 0.02 М  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (синтез Cu–Sn) и 0.02 М  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2$  (синтез  $\text{MnO}_2$ ) соответственно.

Отжиг проводили в парах серы в азотной атмосфере в диапазоне температур 500–590°C. Состав и свойства полученных пленок, ширина их запрещенной зоны, а также КПД солнечных элементов на их основе зависели от температуры отжига (табл. 5).

Структура солнечных элементов – Ag/AZO/*i*-ZnO/CdS/CMnTS/FTO/Стекло. Из табл. 5 видно, что при увеличении температуры отжига происходит плавное увеличение соотношений Cu/(Mn + Sn) и Mn/Sn. При этом максимальный КПД солнечного элемента наблюдается для Cu/(Mn + Sn) = 0.88, Mn/Sn = 1.08 и S/металлы = 0.99. Ширина запрещенной зоны при этом уменьшается от 1.50 до 1.44 эВ.

В работе [78] описаны свойства пленок CMnTS и CMnTSSe, полученных методом пиролиза спрея, а также солнечные элементы на их основе. Использованный спрей представлял собой водный раствор 0.2 М  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 М  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 М  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 1 М тиомочевины. Осаждение проводили на подложки, нагретые до 300–400°C. Полученные пленки имели недостаток меди и избыток марганца. Чтобы обеспечить легирование натрием, в исходные растворы дополнительно добавляли NaCl. Отжиг полученных пленок проводили в парах серы или селены при 500–550°C для получения CMnTS и CMnTSSe соответственно. Полученные пленки имели состав  $\text{Cu}_{1.57}\text{Mn}_{0.90}\text{Sn}_{0.73}\text{S}_{4.78}$  и  $\text{Cu}_{1.69}\text{Mn}_{0.97}\text{Sn}_{1.01}\text{S}_{1.4}\text{Se}_{2.9}$ . Ширина их запрещенной зоны  $E_g = 1.6$  и 1.47 эВ соответственно. Установлено, что легирование

натрием значительно увеличивает КПД солнечного элемента. Для устройств на основе нелегированных пленок  $\text{CMnTSe}$   $\eta = 0.19\%$ , а при легировании их натрием КПД повышался до  $\eta = 0.73\%$  в условиях освещения AM1.5. Устройства на основе  $\text{CMTSSe}$  оказались менее эффективными – их КПД был равен  $0.07\%$ .

В работе [79] для солнечных элементов на основе пленок  $\text{CMnTSSe}$ , полученных золь-гель методом, была продемонстрирована эффективность  $\eta = 1.79\%$  в условиях освещения AM1.5. Для их синтеза  $0.5 \text{ M SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $2.9 \text{ M CS}(\text{NH}_2)_2$  растворяли в 2-метоксиэтаноле, затем добавляли  $0.52 \text{ M} (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . После обесцвечивания раствора к нему добавляли этаноламин, триэаноламин и ацетилацетон для предотвращения растрескивания пленки. Полученный раствор наносили на подложки стекло/Мо методом центрифугирования с последующим отжигом на воздухе при  $270^\circ\text{C}$ . Затем полученные пленки селенизировали при  $480\text{--}600^\circ\text{C}$ . Плотность носителей заряда в полученных пленках  $N = 2.02 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.07 \text{ эВ}$ .

Работ по изучению свойств  $\text{CMnTSe}$  существенно меньше. В работе [80] описаны электрофизические свойства соединений общей формулы  $\text{Cu}_2 + \delta\text{Mn}_{1-\delta}\text{SnSe}_4$  ( $\delta = 0, 0.025, 0.05, 0.075$  и  $0.1$ ), полученных методом твердофазного вакуумного синтеза с последующим прессованием при  $P = 60 \text{ МПа}$ . Полученные образцы имели  $p$ -тип темновой проводимости. На рис. 9 приведены полученные авторами зависимости электрофизических свойств от стехиометрии.

Из рисунка видно, что при увеличении  $\delta$  электропроводность образцов и концентрация носителей заряда в них растут, а подвижность падает.

В работе [42] описаны свойства твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnSe}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), полученных методом твердофазного синтеза из элементов. Установлено, что они имеют  $p$ -тип темновой проводимости, при этом концентрация носителей заряда в данной системе плавно растет от  $N = 2.1 \times 10^{19}$  до  $1.22 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при изменении  $x$  от 0 до 0.9, а подвижность падает от  $\mu_h = 15.2$  до  $2.8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, КПД солнечных элементов на основе  $\text{CMnTSe}$  невысокий, однако влияние стехиометрии на свойства данного материала исследовано пока недостаточно. Сведений о свойствах  $\text{CMnTSe}$  еще меньше, и получение таких сведений – задача будущих работ.

**$\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ .** Работы по данным системам в мировой литературе единичны. В работе [81] описаны нанокристаллические пленки состава  $\text{Cu}_2\text{Cr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Для их синтеза  $2 \text{ ммоль CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(1-x) \text{ ммоль ZnCl}_2$ ,  $x \text{ ммоль CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ , и  $1.1 \text{ ммоль SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

$4 \text{ ммоль тиомочевин}$  и  $0.64 \text{ г поливинилпирролидона}$  в качестве укрупорочного агента растворяли в  $40 \text{ мл}$  этиленгликоля в качестве растворителя и затем равномерно перемешивали в течение  $1 \text{ ч}$  при  $80^\circ\text{C}$ . Полученный раствор переносили в автоклав с тефлоновым покрытием и выдерживали при  $220^\circ\text{C}$  в течение  $15 \text{ ч}$ , а затем охлаждали воздухом при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой и абсолютным этанолом. Конечный продукт сушили в вакууме при  $100^\circ\text{C}$  в течение  $3 \text{ ч}$ . Тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SnS}_4$  получали методом центрифугирования с последующим отжигом в атмосфере  $\text{Ar} + \text{S}$ .

Полученные пленки  $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$  ( $x = 1$ ), по данным [81], имели кестеритную структуру (рис. 1, KS) с параметрами кристаллической решетки  $a = 3.1264$ ,  $c = 10.8231 \text{ \AA}$ . Ширина их запрещенной зоны  $E_g = 1.35 \text{ эВ}$ , а коэффициент оптического поглощения в видимой области  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

В работе [82] авторами были изучены свойства порошков  $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ , полученных методом твердофазного ампульного синтеза, а также пленок, полученных методом вакуумного напыления с последующим отжигом в атмосфере  $\text{SnS}_2$ . Анализ структуры порошков показал, что она орторомбическая, пр. гр.  $Pmn21$ , параметры решетки  $a = 6.28(9)$ ,  $b = 8.32(8)$ ,  $c = 6.17(16) \text{ \AA}$ ,  $V = 322.7(71) \text{ \AA}^3$ . При этом пленки, содержащие минимальное количество примесных фаз, имели аналогичную структуру. Кроме того, они были фоточувствительны с  $p$ -типом темновой проводимости, ширина их запрещенной зоны, определенная из спектров отражения,  $E_g = 1.64 \text{ эВ}$ .

$\text{Cu}_2\text{CrSnSe}_4$  в литературе пока не описан. Обобщенные данные по свойствам описанных соединений приведены в табл. 6.

## СИСТЕМЫ С ЗАМЕЩЕНИЕМ

### В ПОДРЕШЕТКЕ ОЛОВА:

$\text{Cu}_2\text{Zn}-\text{B}-\text{S}_4$  ( $\text{B} = \text{Sn, Pb, Si, Ge}$  и  $\text{Ti, Zr, Hf}$ )

**Данные о стабильности.** В работе [83] рассмотрены некоторые из соединений с общей формулой  $\text{Cu}_2\text{Zn}-\text{B}-\text{S}_4$ , где  $\text{B} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$  (чаще) и  $\text{Ti, Zr, Hf}$  (реже), и их термодинамическая стабильность.

В табл. 7 приведены расчетные значения изменения энергии для возможных реакций фазового разделения этих соединений.

Следует отметить, что системы  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  являются более устойчивыми, в то время как при  $\text{B} = \text{Pb, Ti, Zr}$  и  $\text{Hf}$  все соединения подвергаются фазовому разложению на бинарные или тройные системы, так как по крайней мере одна из реакций фазового разделения имеет отрицательное значение  $\Delta E$ . Это указывает

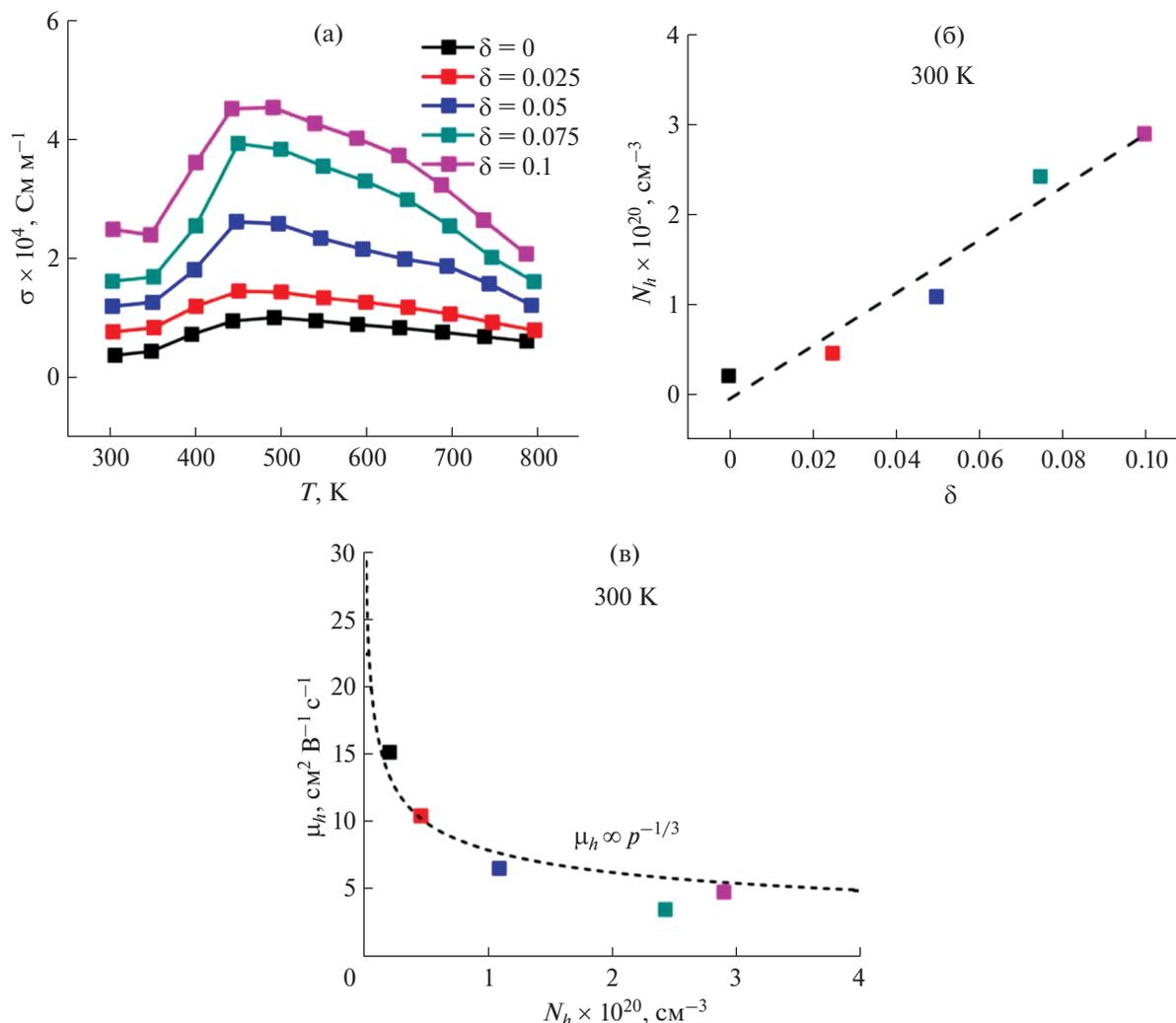


Рис. 9. Зависимость электропроводности (а), плотности носителей заряда (б) и подвижности (в)  $\text{Cu}_2 + \delta\text{Mn}_{1-\delta}\text{SnSe}_4$  в зависимости от  $\delta$  [80].

на то, что химические связи в бинарных и тройных системах намного сильнее (следовательно, энергия образования ниже), чем в четверных. В процессе изменения энергии можно отметить три тенденции:

1) для реакции фазового разделения по типу  $\text{Cu}_2\text{Zn}-\text{B}-\text{S}_4 \rightarrow 2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{B}-\text{S}$  значение  $\Delta E$  уменьшается в ряду  $\text{B} = \text{Si}-\text{Ge}-\text{Sn}$  и становится отрицательным для  $\text{B} = \text{Pb}$ . Это связано с тем, что из-за релятивистских эффектов тяжелому элементу  $\text{Pb}$  предпочтительнее находиться в ионном состоянии +2 (как, например, в  $\text{PbS}$ , имеющем структуру  $\text{NaCl}$ ), чем в состоянии +4 (как в структуре кестерита  $\text{CZTS}$ ).

2) для реакции фазового разделения по типу  $\text{Cu}_2\text{Zn}-\text{B}-\text{S}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{B}-\text{S}_2$  значение  $\Delta E$  уменьшается от положительного к отрицательному по мере изменения элемента IV группы в ряду  $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Hf}$ . Это указывает на то, что элемент  $\text{Hf}$  с

более делокализованной  $5d$ -валентной орбиталью предпочтительнее образует бинарное соединение  $\text{HfS}_2$  с ионной структурой, чем тетрагональную координацию  $\text{Hf}-\text{S}$  в четверном соединении  $\text{Cu}_2\text{ZnHfS}_4$ .

3) для реакции фазового разделения по типу  $\text{Cu}_2\text{Zn}-\text{B}-\text{S}_4 \rightarrow \text{Cu}_2-\text{B}-\text{S}_3 + \text{ZnS}$  стабильность четверных соединений при замене элементов IV группы в ряду  $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Hf}$  незначительно увеличивается. Это связано с большим ростом релаксационной деформации при увеличении размера элемента IV группы в четвертичных системах по сравнению с тройными  $\text{Cu}_2-\text{B}-\text{S}_3$ . Учитывая данные расчеты, можно предсказать, что получить четверные соединения типа  $\text{I}_2-\text{II}-\text{IV}-\text{VI}_4$  с тяжелыми элементами IV группы будет сложнее из-за конкурирующих реакций фазового разделения на бинарные и тройные соединения.

**Таблица 6.** Обобщенные данные по физическим свойствам  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$  ( $A = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Cr}$ ). Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$ 

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	Станнит, $I42m$ $a = 5.586$ , $c = 10.835 \text{ \AA}$ [43]	1.38 [62] 1.38–1.40 [64] (магнетронное напыление)	$p$	7.7% Стекло/Мо/CCdTS/CdS/ <i>i</i> -ZnO/AZO [65] 12.6% (магнетронное напыление) Стекло/Мо/ $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$ /CdS/ZnO/AZO [66] (магнетронное напыление)
$\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4^1$	Станнит, $I42m$ $a = 5.814$ , $c = 11.47 \text{ \AA}$ [43]	0.96 [69] (твёрдофазный ампульный синтез) 1.0 [71] (центрифугирование наночастиц)	$p$	–
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	Станнит, $I42m$ , $a = 5.49$ , $c = 10.72 \text{ \AA}$ [43]	1.44–1.50 [77] (электрохимическое осаждение) 1.47–1.60 [78] (пиролиз спрея)	$p$	0.91% Ag/AZO/ <i>i</i> -ZnO/CdS/CMnTS/FTO/стекло [78] (пиролиз спрея) 1.79%
$\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$	Станнит, $I42m$ , $a = 5.744$ , $c = 11.423 \text{ \AA}$ [43]	?	$p$	Стекло/Мо/CMnTSSe/CdS/ <i>i</i> -ZnO/AZO [79] (золь-гель метод)
$\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$	Кестерит, $I4$ , $a = 3.1264$ , $c = 10.8231 \text{ \AA}$ [61]	1.35 [81] (центрифугирование наночастиц)	$p$	–
	Орторомбическая $a = 6.28(9)$ , $b = 8.32(8)$ , $c = 6.17(16) \text{ \AA}$ [82]	1.64 [82] (вакуумное напыление с последующим отжигом)		

Рассмотренная выше нестабильность четверных соединений может быть связана с отсутствием оптимальных значений химического потенциала для образования  $\text{Cu}_2\text{Zn-B-S}_4$  ( $B = \text{Pb}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ).

На рис. 10 для  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  показаны границы, в которых существует зона относительно стабильной фазы  $\text{Cu}_2\text{TiS}_3$ .

Экспериментально тройная система  $\text{Cu}_2\text{TiS}_3$  еще не получена, но, по-видимому, она будет нестабильной, так как согласно реакции разделения фаз  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  разлагается на  $\text{Cu}_4\text{TiS}_4$  и  $\text{TiS}_2$  [84].

Однако четверные соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnTiSe}_4$  успешно получены и предложены в качестве потенциальных поглощающих слоев в ТСЭ, так как они обладают сопоставимыми с соответствующими кестеритами  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  значениями ширины запрещенной зоны и более высоким коэффициентом поглощения света [85]. Но расчет их термодинамической стабильности показывает, что четвертичные соединения с заменой олова на титан являются только метастабильными, что вносит свои сложности в реальное применение в ТСЭ.

**$\text{Cu}_2\text{ZnPb}(\text{S},\text{Se})_4$ .** Согласно [86], соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  кристаллизуется в структуре типа кестерита с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.54$ ,  $c = 11.28 \text{ \AA}$  и  $c/a = 2.037$ . В этом случае параметры решетки увеличиваются, в отличие от соответствующего  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , что связано с большим ионным радиусом свинца по сравнению с оловом. Однако в настоящее время нет теоретических или экспериментальных данных для этого типа соединений. Из расчетов энергии основного состояния установлено, что для

**Таблица 7.** Расчетные значения  $\Delta E$  (эВ) для соединений  $\text{Cu}_2\text{Zn-B-S}_4$  (B = Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf) [83]. Для экспериментальных работ в скобках показан метод синтеза слоя  $\text{Cu}_2\text{ZnBS(Se)}_4$

Соединение	Фазовое разделение	$\Delta E$
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{SiS}_2$	0.48
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{SiS}$	1.89
	$\text{Cu}_2\text{SiS}_3 + \text{ZnS}$	0.16
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{GeS}_2$	0.73
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{GeS}$	0.79
	$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{ZnS}$	0.08
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{SnS}_2$	0.56
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{SnS}$	0.40
	$\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{ZnS}$	0.08
$\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{PbS}_2$	1.00
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{PbS}$	-0.60
	$\text{Cu}_2\text{PbS}_3 + \text{ZnS}$	-0.11
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{ZnSe} + \text{SnSe}_2$	0.76
	$2\text{CuSe} + \text{ZnSe} + \text{SnSe}$	0.38
	$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{ZnSe}$	0.05
$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{TiS}_2$	0.15
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{TiS}$	1.14
	$\text{Cu}_2\text{TiS}_3 + \text{ZnS}$	-0.05
$\text{Cu}_2\text{ZnZrS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{ZrS}_2$	-0.27
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{ZrS}$	1.20
	$\text{Cu}_2\text{ZrS}_3 + \text{ZnS}$	-0.03
$\text{Cu}_2\text{ZnHfS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{HfS}_2$	-0.40
	$2\text{CuS} + \text{ZnS} + \text{HfS}$	1.73
	$\text{Cu}_2\text{HfS}_3 + \text{ZnS}$	0.04

$\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  тетрагональная фаза кестерита более стабильна, чем тетрагональная фаза станнита. Кроме того, обнаружено, что длина связи Pb–S увеличивается по сравнению со связью Sn–S. Это можно объяснить тем, что электроотрицательность у олова выше, чем у свинца. В общем случае при сравнении  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  можно отметить, что увеличение параметров решетки вызвано двумя эффектами: разницей в атомных радиусах и в значениях электроотрицательности.

Что касается электронных свойств, то при замене атомов Sn на Pb вследствие перекрытия зоны проводимости с валентной зоной, где полоса пропускания смещена в область более низких энергий, материалы начинают вести себя как металлы. В этом случае важными локализованными состояниями в зонной структуре являются состояния на уровне Ферми, поскольку носители заряда в этих состояниях почти полностью участвуют в механизме переноса. Так, в  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  зона, пересекающая уровень Ферми, образуется за счет гибридизации орбиталей 3d-Cu, 2p-Sn и 6s-Pb [86].

Природа материалов, а также разный уровень максимума валентной зоны играют важную роль в определении термоэлектрических характеристик. В случае замены атомов олова на свинец в  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  из-за перекрытия уровня Ферми валентной зоной и зоной проводимости перенос вызван одновременно дырками и электронами. Кроме того, перенос электронов компенсирует перенос дырок, что приводит к уменьшению коэффициента Зеебека для дырок. Как известно, подходящий материал для термоэлектрического применения наряду с высокой электропроводностью должен иметь более высокое значение коэффициента Зеебека. Самая высокая электропроводность для  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$  составляет  $4 \times 10^5 \text{ См см}^{-1}$  при 300 К [86], что еще больше подтверждает металлические свойства этого соединения. Кроме того, повышение температуры приводит к увеличению теплопроводности, что также наблюдается в  $\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$ .

**$\text{Cu}_2\text{ZnSi(S,Se)}_4$ .** Соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  (CZSiSe) относится к семейству четверных халькогенид-

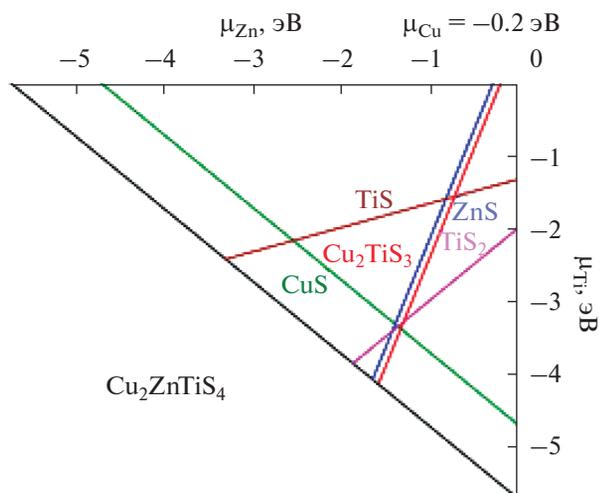


Рис. 10. Предел областей химического потенциала для стабильного существования фазы типа  $I_2$ –II–IV–VI<sub>4</sub> [84].

ных полупроводниковых материалов типа  $I_2$ –II–IV–VI<sub>4</sub>. Еще в самых первых работах [43, 87] указывалось, что они кристаллизуются в структуре типа вюрцита-станнита (рис. 11) в системе орторомбических кристаллов. Такая кристаллическая структура характеризуется определенным набором тетраэдрических связей: каждый анион селена тетраэдрически окружен четырьмя катионами (два Cu, один Zn и один Si), в то время как каждый катион металла тетраэдрически координирован четырьмя анионами селена. Структура типа вюрцита-станнита может быть получена из структуры типа  $MnSiN_2$  (пр. гр.  $Pna2_1$ ) путем замены атомов Mn на Cu, половины Si на Zn и N на Se соответственно.

Известно, что монокристаллы CZSiSe можно выращивать методом химического переноса в га-

зовой фазе (chemical vapor transport, CVT-метод) [88–90], а также с применением горизонтального градиентного замораживания и спекания [91, 92]. Теоретически рассчитанные значения  $E_g$  для  $Cu_2ZnSiSe_4$  отличаются в зависимости от типа кристаллической решетки: 1.48 эВ [93] (1.92 эВ [94]) для кестеритной, 1.07 эВ [93] (1.53 эВ [94]) для станнитной и 1.17 эВ [93] для вюрцит-станнитной. Эти значения оказались ниже величин, определенных по оптическим измерениям: 2.33 эВ [87] и 2.08–2.14 эВ [88] соответственно. Однако даже такие значения  $E_g$  позволяют соединениям  $Cu_2ZnSiSe_4$  выступать в качестве возможного поглощающего слоя в tandemном солнечном элементе. Кроме того, серия твердых растворов  $Cu_2ZnSn_{1-x}Si_xSe_4$  с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 2.3 до 1.0 эВ также может быть эффективна для преобразования солнечной энергии.

На настоящий момент в определении структуры четверных соединений с заменой олова на кремний существует ряд различий. Несмотря на то, что многие теоретические расчеты предсказывают кестеритную структуру для  $Cu_2ZnSiS_4$  и  $Cu_2ZnSiSe_4$  [83, 95, 96], подавляющее большинство экспериментальных исследований указывает на орторомбическую вюрцит-станнитную структуру (рис. 11), пр. гр.  $Pmn2_1$  [97, 98].

В работах [87, 99–101] авторы подтверждают, что для селенида  $Cu_2ZnSiSe_4$  характерна структура типа вюрцита-станнита, хотя авторы [102] указывают на моноклинную вюрцит-кестеритную фазу (пр. гр.  $Pc$ ) в кристаллах, полученных методом твердофазного синтеза при высокой температуре (1000°C). Такие расхождения между рассчитанными и экспериментальными данными для четверных типов пленок с заменой на Ge и Si заключаются в очень схожих значениях полной энергии (с разницей всего в несколько мэВ на

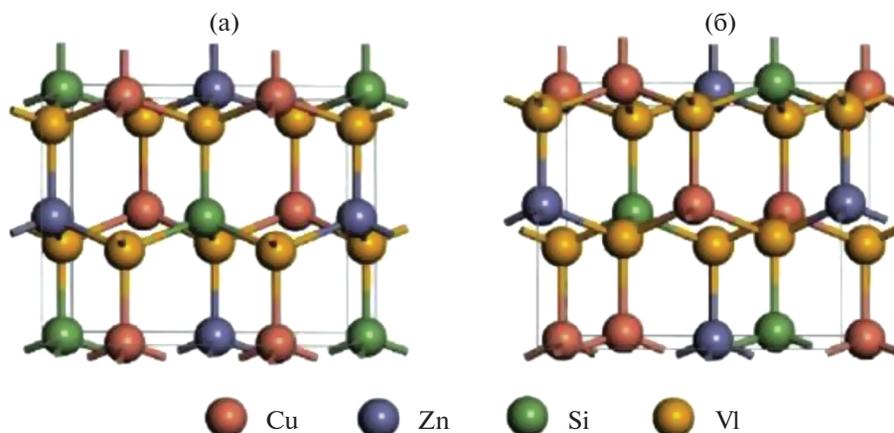


Рис. 11. Кристаллическая структура соединений  $Cu_2ZnSiVI_4$  (VI = S, Se): а – вюрцит-кестерит, б – вюрцит-станнит [105].

атом [92]) и энтальпии образования для ряда полиморфных форм данного материала.

В работе [103] сообщается об исследовании монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ , полученных методом химического транспорта. Авторы также подтверждают орторомбическую структуру образцов методом РФА. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими на примере аналогичной системы  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  орторомбического строения [104], что может служить независимым доказательством обоснованности выбранной структуры вюрцит-станнит для изученных кристаллов.

Данные о ширине запрещенной зоны этого соединения противоречивы. Первоначальные теоретические расчеты указывали на то, что оно является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.09 и 2.71 эВ для структур вюрцит-кестерит (WKS) и вюрцит-станнит (WST) соответственно [105]. В более раннем исследовании сообщалось, что  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  является непрямозонным полупроводником [106], что может быть обусловлено наличием примесей в монокристалле или неточностью используемого метода измерения [105]. Однако природа прямых переходов в  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  подтверждается также недавними исследованиями, проведенными на порошковых образцах (фазы  $\alpha\text{-Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  и  $\beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ ), значения  $E_g$  которых равны 3.0 и 3.2 эВ соответственно [102]. Таким образом, соединение CZSiS, как и CZTS, является прямозонным полупроводником, но имеет большее значение  $E_g$  [107].

На сегодняшний день существует множество теоретических работ по изучению монокристаллических образцов CZSiS. В работе [108] на основании результатов исследований удельного сопротивления  $\rho(T)$  предложена модель энергетического спектра дырок вблизи края валентной зоны в кристалле  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ . Механизм прыжковой проводимости Мотта был установлен в интервале температур 100–200 К, тогда как в диапазоне температур 200–300 К проводимость определяется тепловыми возбуждениями дырок. Кроме того, в работе определены параметры локализованных дырок и особенности плотности состояний вблизи края валентной зоны, включая относительную концентрацию акцепторов  $N/N_c \sim 0.41\text{--}0.49$  ( $N_c = 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – критическая концентрация для перехода металл–изолятор), относительный радиус локализации  $a/a_B \sim 1.7\text{--}2.1$  ( $a_B = 13.1 \text{ \AA}$  – радиус Бора), полуширину акцепторной зоны  $W \sim 95\text{--}106 \text{ мэВ}$ , с  $E_0 = 59 \text{ мэВ}$  выше потолка валентной зоны, среднюю плотность локализованных состояний  $g_{av} \sim (1.4\text{--}1.8) \times 10^{16} \text{ мэВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$  и на уровне Ферми  $g(\mu) \sim (4.1\text{--}5.4) \times 10^{15} \text{ мэВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ .

В другой теоретической работе этих авторов [109] исследованы спектры отражения монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ , выращенных в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез проводили методом химического переноса в газовой фазе, исходными веществами служили металлы и сера, взятые в стехиометрическом соотношении. Оптические спектры для монокристаллов измеряли при 300 и 10 К в условиях перпендикулярного  $E \perp c$  и параллельного  $E \parallel c$  расположения поляризованного света к оптической оси. В работе также определены энергетические положения  $n = 1$  и 2 уровней трех рядов А-, В- и С-серий экситонов. Определена энергия связи экситона и эффективные массы электрона и дырок. Полученные значения хорошо согласуются с теоретически рассчитанными в работе [94].

В работе [110] изучены спектры интерференции типа Фабри–Перо монокристаллов CZSiSe в условиях двойного лучепреломления, а также спектральные зависимости показателя преломления в условиях облучения светом с длиной волны  $\lambda_0 = 622 \text{ нм}$  (при 300 К) и 605 нм (при 10 К). Авторы утверждают, что при  $\lambda > \lambda_0$  спектральная разница имеет отрицательные значения, а при  $\lambda < \lambda_0$  – положительные. По мере уменьшения температуры длина волны смещается в коротковолновую область. Кроме того, при длине волны 538 нм (при 10 К) эта разница имеет максимальное значение. Коэффициент поглощения при этом меняется до  $10^2\text{--}10^3$  раз.

В теоретической работе других авторов [105] сообщается об исследовании электронных и оптических свойств соединений CZSiS и CZSiSe с различными кристаллическими решетками (рис. 11). Установлено, что структура типа вюрцита-кестерита обладает наименьшей энергией по сравнению с вюрцит-станнитной структурой, что указывает на большую устойчивость первой кристаллической структуры.

Авторы отмечают, что разница в энергии между двумя структурами невелика (например, для  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  она составляет  $\sim 1.54 \text{ мэВ/атом}$ ), что говорит о высокой вероятности смешивания структур в этом материале. Более того, разница в энергии между двумя структурами в селениде больше, чем в сульфиде, что может указывать на большое несоответствие параметров решетки и, следовательно, на большую энергию деформации. Кроме того, устойчивость к высоким температурам у соединений разная: CZSiS начинает разлагаться при  $620^\circ\text{C}$ , в то время как CZSiSe – при  $470^\circ\text{C}$  [100]. Авторы также сообщают, что два типа полупроводников являются прямозонными, хотя в ряде работ Левченко [106] указывается, что сульфид является непрямозонным полупроводником. Такая разница может быть вызвана наличием примесей в образцах или вероятной неточ-

ностью в определении значений  $E_g$ . Кроме того, расчетные значения ширины запрещенной зоны имеют некоторые закономерности для различных соединений и структур. Например, в случае структуры вюрцита-кестерита для сульфида значения  $E_g$  больше, чем для селенида (1.68 и 0.84 эВ соответственно). С другой стороны, для одного и того же типа соединений (сульфид или селенид) значения ширины запрещенной зоны также меняются в зависимости от типа кристаллической решетки. Так, например, для структуры вюрцита-кестерита значения  $E_g$  больше, чем для структуры вюрцита-станнита (например, для CZSiS  $E_g = 1.68$  и 1.37 эВ соответственно). Как указывают авторы, это связано с тем, что в структуре вюрцита-кестерита присутствуют более длинные связи Cu—анион и, следовательно, больше анионное смещение. Теоретические значения  $E_g$  нашли свое подтверждение в экспериментальных работах [87, 100, 111].

Помимо потенциального применения в ТСЭ, соединения с кремнием  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  нашли свое применение в качестве перспективных материалов с нелинейно-оптическими свойствами в инфракрасной области [112].

Еще одним интересным и потенциальным применением таких соединений может быть использование их в качестве фотокатодов в реакции разложения воды. Известно, что CZTS является потенциальным поглощающим слоем в ТСЭ, но его низкие значения ширины запрещенной зоны (~1.4–1.5 эВ), близкие к потенциалу восстановления воды (~1.23 эВ), делают его непригодным для вышеуказанной области применения [107, 113]. Первым требованием для полупроводника в реакции разложения воды под действием солнечного излучения является его оптимальная ширина запрещенной зоны. Это значение определяется количеством энергии, необходимым для разложения молекулы воды (1.23 эВ), с учетом термодинамических потерь (~0.4 эВ) и перенапряжения, необходимого для обеспечения достаточной скорости реакции (~0.3–0.4 эВ). Таким образом, подходящая ширина запрещенной зоны для фотоелектродов составляет  $\geq 1.9$  эВ [114, 115]. Для этих целей могут подходить монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ , полученные методом химического переноса в газовой фазе [106], а также пленки, полученные методом совместного распыления с последующей сульфурацией [116]. В последней работе сообщается, что пленки обладают *p*-типом проводимости и  $E_g \sim 2.71$  эВ, а также значением работы выхода ~4.92 эВ и краем валентной зоны 1.29 эВ по отношению к уровню Ферми (при комнатной температуре). Температурная зависимость электропроводности указывает на дефекты, которые могут быть механизмом проводимости. Помимо применения в качестве поглощающих слоев благодаря значениям  $E_g$  пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  можно

использовать и в качестве потенциального фотокатода в реакции расщепления воды. В частности, его значение  $E_g \geq 1.9$  эВ позволяет применять эти пленки в качестве верхнего слоя в тандемных устройствах.

**$\text{Cu}_2\text{ZnGe}(\text{S},\text{Se})_4$ .** Эти соединения являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.5\text{--}1.6$  эВ [117–119], высоким оптическим коэффициентом поглощения [119] и дырочным типом проводимости [118, 119]. Твердые растворы  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  (CZTGeSe) с  $E_g$  между 1.0 и 1.5 эВ также могут выступать в качестве потенциальных слоев для ТСЭ [120]. Кроме того, соединения смешанного типа CZGeSSe также можно рассматривать как потенциальную альтернативу широкозонным поглощающим слоям в ТСЭ, поскольку теоретическое значение ширины запрещенной зоны для этого материала может варьироваться от 1.3 до 2.2 эВ [121]. В некоторых исследованиях [111, 118] экспериментально подтверждено теоретическое значение ширины запрещенной зоны для пленок CZGeSe.

На сегодняшний день КПД таких устройств не превышает 9.4% [122]. Это значение достигнуто на солнечных элементах с гетеропереходом  $p\text{-Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4/n\text{-CdS}$ . Для получения поглощающего слоя смешанного типа нанокристаллические сульфидные пленки  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_y\text{Ge}_{1-y})\text{S}_4$  (CZTGeS), полученные методом горячей инъекции, затем селенизировали в активной атмосфере селена. Пленки обладали Cu-обедненным и Zn-обогащенным составом с соотношением элементов  $[\text{Cu}]/([\text{III}] + [\text{IV}]) \approx 0.80$ ,  $[\text{Zn}]/[\text{IV}] \approx 1.04$  и  $[\text{Ge}]/([\text{Sn}] + [\text{Ge}])$  от 0% (для CZTS) до 70% (для CZTGeS). Кроме того, как указывают авторы, улучшенное качество такого материала было достигнуто за счет уменьшения ловушек глубокого уровня, связанного с заменой атомов олова на германий в исходной кристаллической решетке типа кестерита [122].

По данным [122–125], включение атомов Ge в состав кестерита наряду с Sn приводит к повышению эффективности, улучшению морфологии зерен в пленке, увеличению времени жизни носителей заряда и улучшению значений напряжения холостого хода ( $V_{x.x.}$ ). Однако ширина запрещенной зоны такого полупроводникового материала составляет ~1.2 эВ, что не совсем применимо для использования в тандемном типе солнечных элементов. Достигнуть более высоких значений  $E_g$  можно путем полной замены смеси Sn и Ge на чистый германий. За исключением работы, проделанной Шнабелем и др. [126], ни одна другая группа не сообщила о значительном повышении эффективности солнечных батарей на основе четверных соединений меди с полной заменой олова на германий. В своей работе Шнабель и др. сообщают о КПД = 5.1% для солнечного элемента

на основе  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_x\text{Se}_{4-x}$  с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ.

В работе [127] представлен аналогичный подход полной замены атомов Sn на Ge в исходном кестерите, в результате чего получается поглощающий слой с запрещенной зоной 1.4 эВ. КПД устройства, собранного на основе данного поглощающего слоя, составляет 5.5%. Однако детальное исследование электрических и оптических свойств образцов показывает, что дырочный тип проводимости действительно приводит к меньшим электрическим потерям в пределах красной границы и особенно большим значениям  $V_{x.x} = 744$  мВ. Основными факторами, влияющими на эффективность, являются низкий фактор заполнения (46%) и плотность тока короткого замыкания ( $J_{k.z.} = 16$  мА/см<sup>2</sup>), которые могут быть связаны с высокими значениями последовательного сопротивления ( $R_s = 14$  Ом см) и относительно низкими временами жизни носителей заряда (~1 нс).

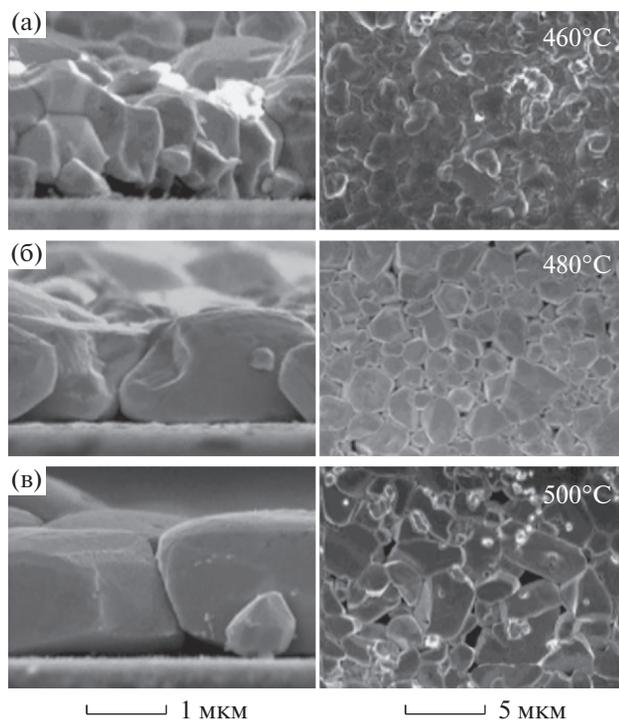
Понять причины таких низких значений КПД позволяет исследование кристаллической и дефектной структуры соединений CZGSe. Исследование фазовых диаграмм систем CuSe–ZnSe–GeSe и  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ –ZnSe указывает на конгруэнтное образование четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  [128, 129]. Соединения CZGSe, как и кестериты CZTS, имеют тетрагональный тип кристаллической структуры, в которой каждый атом селена окружен двумя атомами меди, одним атомом цинка и одним атомом германия, тогда как каждый из катионов окружен четырьмя атомами селена [43, 87]. Однако, как известно, такие соединения наряду с кестеритами могут иметь нестехиометрический (Cu-обедненный и Zn-обогащенный) состав [130]. Такая нестехиометрия может быть объяснена наличием различных дефектов (например, вакансии, дефекты внедрения, антиструктурные дефекты и т.д.) и сосуществованием различных вторичных фаз [131, 132]. Эти дефекты и вторичные фазы влияют на генерацию, разделение и рекомбинацию электронно-дырочных пар и в целом на эффективность фотоэлектрического устройства [131, 133]. Учитывая возможные точечные дефекты и принимая во внимание баланс заряда, можно вывести различные типы нестехиометрии. Для Cu-обедненного и Zn-обогащенного состава кестерита есть тип A (дефекты типа  $V_{\text{Cu}}$  и  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ) и тип B ( $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  и  $\text{Zn}_{\text{Sn}}$ ), тогда как для Cu-обогащенного и Zn-обедненного состава существует тип C ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ) и тип D (дефекты типа  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Cu}_i$ ) [134, 135].

Помимо кристаллической модификации, образующейся при комнатной температуре, было предложено, что соединения типа  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  также имеют высокотемпературную модификацию [136]. Так, например, модификация, суще-

ствующая при комнатной температуре, представляет собой структуру типа тетрагонального станнита (пр. гр.  $I42m$ ), тогда как кристаллическая структура высокотемпературной фазы до сих пор неизвестна. Основные теоретические расчеты предсказывают, что структура типа кестерита (пр. гр.  $I4$ ) является основной для этого типа полупроводниковых материалов [95]. Однако долгое время исследование структуры образцов  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  велось исключительно методом рентгенофазового анализа. Возможной причиной расхождения между теоретическим прогнозом и экспериментальными результатами может быть то, что экспериментальные исследования основаны только на рентгеновской дифракции, в то время как невозможно различить изоэлектронные катионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  из-за сходных коэффициентов рассеяния рентгеновских лучей этих катионов. Задача может быть решена с применением нейтронной дифракции, поскольку длины когерентного рассеяния нейтронов Cu, Zn и Ge различаются:  $b_{\text{Cu}} = 7.718(4)$ ,  $b_{\text{Zn}} = 5.680(5)$ ,  $b_{\text{Ge}} = 8.185(20)$  фм [137]. Распределение катионов можно оценить по данным дифракции нейтронов с помощью анализа средней длины рассеяния нейтронов [138].

В работе [139] впервые представлено исследование кристаллической структуры  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  на основе нейтронной дифракции. В результате исследования была определена кристаллическая структура модификации при комнатной температуре, а также установлены возможные катионные точечные дефекты. Результаты исследования нейтронной дифракции образца состава  $\text{Cu}_{2.06}\text{Zn}_{0.99}\text{Ge}_{0.99}\text{Se}_4$ , полученного методом твердофазного синтеза, показали, что полупроводник кристаллизуется в структуре типа кестерита с Cu-обогащенным составом и нестехиометрией типов D (преобладание антиструктурных дефектов  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ) и F (небольшое количество антиструктурных дефектов  $\text{Zn}_{\text{Ge}}$ ). На основании анализа средней длины рассеяния нейтронов авторы утверждают, что обогащенные медью образцы CZGSe обладают точечными дефектами типа  $\text{Cu}_i$  и  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  дополнительно к уже имеющимся антиструктурным дефектам  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ – $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  (беспорядок Cu–Zn) в плоскости решетки, перпендикулярной кристаллографической оси  $c$  при  $z = 1/4$  и  $3/4$ .

В качестве основных методов синтеза таких соединений в основном используют метод послойного осаждения или напыление металлов с последующей стадией отжига в активной атмосфере селена. Например, в работе [140] тонкие пленки состава CZGeSe были получены методом последовательного магнетронного напыления слоев Cu, Zn и Ge с последующим отжигом при высокой температуре в среде  $\text{H}_2\text{Se}$ . По результатам сканирующей электронной микроскопии поверхности и поперечного сечения пленки было уста-



**Рис. 12.** Микрофотография поверхности и среза образцов CZTGeSe, полученных путем последовательного напыления металлических слоев Mo/Cu/Zn/Ge и отожженных при температуре 460 (1), 480 (2) и 500°C (3) [140].

новлено, что полученные плотные слои CZGeSe состоят из зерен размером  $\sim 1$  мкм без значительного количества вторичных фаз при последовательности осаждения Mo/Cu/Zn/Ge (рис. 12).

Авторы также указывают на отсутствие вторичных фаз, таких как ZnSe, образование которых можно предотвратить путем варьирования исходного состава слоев, очередности напыления металлов, а также условий отжига в активной атмосфере селеноводорода. Полученные таким способом пленки CZGeSe обладают *p*-типом проводимости, шириной запрещенной зоны 1.5 эВ и большим откликом фотолюминесценции.

В работе [141] помимо металлических слоев авторы используют еще и бинарный селенид цинка. Слоистая структура Cu/Se/ZnSe/Se/Ge/Se была получена путем испарения каждого металла с последующей селенизацией в высоком вакууме при температурах подложки в диапазоне от 350 до 500°C в течение 30 мин. Отмечено, что температура селенизации исходных слоев влияет на структурные, морфологические, композиционные, оптические и электрические свойства конечных пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ . Так, кристаллическая структура тонких пленок, селенизированных при 450°C, представляет собой тетрагональный станнит с параметрами решетки  $a = 5.592(1)$ ,  $c =$

$= 11.057(5)$  Å. Финальный состав пленок немного отличается от стехиометрического, он обеднен медью и обогащен цинком, но с равномерным распределением составляющих элементов по толщине и с плотноупакованными зернами цилиндрической формы по всему объему пленки. Анализ спектров КР указывает на незначительное присутствие вторичной фазы ZnSe наряду с основной. Установлено, что ширина запрещенной зоны пленок имеет оптимальное значение 1.6 эВ, эти пленки характеризуются *p*-типом проводимости с электрическим сопротивлением  $2.13 \times 10^{-3}$  Ом см, концентрацией носителей заряда  $3.5 \times 10^{18}$  см $^{-3}$  и подвижностью  $8.37 \times 10^2$  см $^2$ /(В с).

Как показано в работах [140–142], процесс селенизации металлических слоев обеспечивает лучшую однородность конечного слоя и большую площадь покрытия подложки. Отжиг в активной атмосфере селена способствует взаимной диффузии элементов между слоями перед началом процесса нуклеации. Зародышеобразование на границах раздела слоев способствует предпочтительной ориентации кристаллитов. Очередность осаждаемых слоев играет важную роль в механизме роста, фазовом образовании, составе и морфологии пленок [143, 144], что в дальнейшем определяет эффективность конечного устройства [145]. Так, авторами ранее обсуждалась оптимизация температуры [141] и времени [142] селенизации для роста тонких пленок CZGSe.

В работе [146] температура селенизации была повышена с 450 [141] до 475°C, это привело к лучшей взаимной диффузии элементов в слоях и к большему росту диаметра зерна. Кроме того, в работе [146] авторами предложено шесть разных вариантов пленок-предшественников Cu–ZnSe–Ge с включением селена. Схема очередности нанесения слоев показана на рис. 13.

Исследование пленок методом РФА подтверждает существование различных бинарных и тройных фаз (ZnSe,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , GeSe $_2$  и  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ) для каждого случая. Эти фазы полностью исчезают после этапа селенизации при 475°C, за исключением незначительного образования фазы ZnSe (111) вместе с доминирующей фазой  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  (112) для случая А. Изучение спектров КР образцов данного типа подтверждает наличие фазы CZGSe: присутствуют два основных пика при 206 и 176 см $^{-1}$  и незначительный пик при 270 см $^{-1}$ . Кроме того, авторы указывают на то, что морфология поверхности и распределение элементов по толщине значительно изменяются в зависимости от очередности осаждения пленок-предшественников. Вариант А является наиболее предпочтительным, так как получаемые пленки состоят из плотноупакованных зерен капсулообразной формы. Помимо этого отожженные в активной атмосфере селена пленки имеют  $E_g = 1.60$  эВ, а также

дырочный тип проводимости с подвижностью Холла  $\mu = 22 \text{ см}^2/(\text{В с})$ , концентрацией носителей заряда  $C = 8.70 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и сопротивлением  $R = 3.25 \times 10^{-3} \text{ Ом см}$ .

В работе [147] подробно исследован механизм образования поликристаллических образцов  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  методом последовательного нанесения металлических слоев с последующей селенизацией в атмосфере  $\text{H}_2\text{Se}$ . Установлено, что на начальном этапе синтеза при температурах ниже  $350^\circ\text{C}$  очень быстро образуются фазы  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  и  $\text{ZnSe}$ . В зависимости от порядка нанесения металлического слоя реакция образования протекает при разной скорости. При нанесении слоя германия первым, а слоя меди последним происходит очень быстрое образование промежуточных фаз типа  $\text{Cu}_9\text{Se}_5$  и  $\text{ZnSe}$ , которые затем кристаллизуются в  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ . Это приводит к появлению мелких зерен, которые обретают свой окончательный размер уже после 3 мин селенизации при  $460^\circ\text{C}$ . Обратный порядок нанесения металлических слоев (германий — последним слоем, медь — первым) замедляет реакцию образования промежуточной фазы  $\text{Cu}_9\text{Se}_5$  и последующую реакцию образования кристаллов, которые становятся более крупными и формируют свой окончательный размер зерна только после 15 мин селенизации при  $460^\circ\text{C}$ .

В работе [148] проведено полное сравнительное исследование влияния условий отжига и обработки поверхности на качество поглощающего слоя CZGSe. Экспериментальные результаты показывают, что условия отжига (т.е. тепловой профиль и температура) оказывают непосредственное влияние на структурные, морфологические и оптоэлектронные свойства поглощающего слоя, и небольшие изменения температуры могут значительно влиять на кристалличность слоя, тем самым влияя на производительность уже получаемых солнечных элементов на их основе.

С другой стороны, обработка поверхности, например KCN, способствует резкому повышению эффективности солнечных элементов на основе CZGSe. Интересно, что общее соотношение компонентов в пленках остается почти неизменным во всех случаях травления. Такое возможное пассивирование поверхности также может сказываться на повышении эффективности. Кроме того, по мнению авторов, травление KCN способствует улучшению  $p$ - $n$ -перехода за счет уменьшения безызлучательной рекомбинации, а не удаления вторичных фаз.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Оптимальная кристалличность и свойства материалов CZGSe достижимы при низких температурах отжига, что приводит к такому же раз-

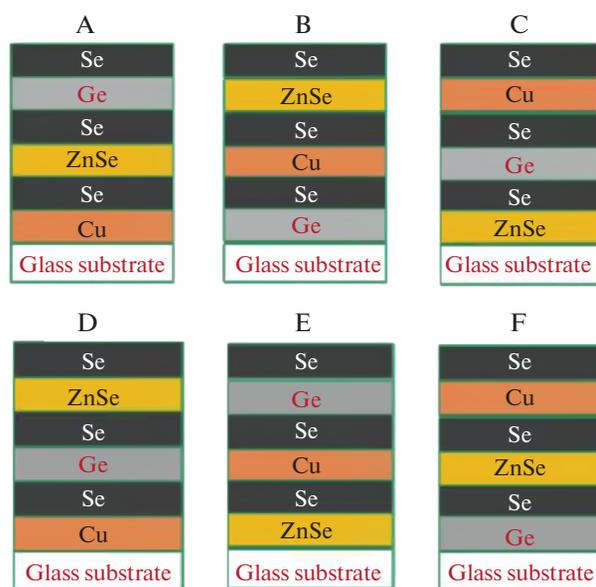


Рис. 13. Схематическая диаграмма очередности осаждения пленок-предшественников в работе [146].

меру зерен, как и в кестеритах CZTSe, но при более высоких температурах. Более низкие температуры синтеза дают явное преимущество по сравнению с другими системами на основе кестеритов, особенно с точки зрения интеграции их в tandemные солнечные элементы.

2. Профиль двухступенчатого отжига с использованием более низких температур по сравнению с одноступенчатыми процессами считается наиболее подходящим режимом, который позволил значительно улучшить производительность солнечных элементов — с 3.8 до 5.7%.

3. Использование более высоких температур при переходе на двухступенчатый режим отжига создает неоднородности на поверхности поглощающего слоя, вызванные огромным количеством вторичной фазы ZnSe на поверхности. Кроме того, высокие температуры приводят к ухудшению морфологии зерен.

4. После обработки поверхности слоя KCN  $V_{x.x}$  повышается с 370 до 580 мВ при той же ширине запрещенной зоны (~1.4 эВ), что приводит к сокращению дефицита  $V_{x.x}$  с 1.1 до 0.8 В. Аналогичные результаты были получены при травлении поверхности  $\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ , который можно использовать в качестве замены высокотоксичного цианистого калия.

5. По сравнению с солнечными батареями на основе CZT(S,Se) последующая обработка отжигом для повышения общей производительности готовых солнечных элементов на основе Mo/CZGSe/CdS/ $i$ -ZnO/ITO оказалась неэф-

Таблица 8. Обобщенные данные по физическим свойствам  $\text{Cu}_2\text{ZnBS}(\text{Se})_4$  ( $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Pb}$ )

Соединение	Кристаллическая структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип темновой проводимости	КПД солнечного элемента
$\text{Cu}_2\text{ZnPbS}_4$	Кестерит, $I4$ , $a = 5.54, c = 11.28 \text{ \AA}$ , $c/a = 2.037$ [86]	Проявляет металлические свойства [86]	$n$	?
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	Вюрцит-станнит, $Pmn2_1, a = 7.763$ , $b = 6.773, c = 6.4662 \text{ \AA}$ [97, 105]	2.71 [105], 0.56 (теор) [106]	$p$	?
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	Вюрцит-кестерит, $Pc$ , $a = 7.760, b = 6.794$ , $c = 6.455 \text{ \AA}$ [99, 105]	3.09 [105], 0.84 (теор.) [106]	$p$	?
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	Вюрцит-станнит, $Pmn2_1$ , $a = 7.376, b = 6.458$ , $c = 6.161 \text{ \AA}$ [97, 105]	1.37 (теор) [106]	$p$	?
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	Вюрцит-кестерит, $Pc$ , $a = 7.430, b = 6.421$ , $c = 6.157 \text{ \AA}$ [99, 105]	1.68 (теор) [106]	$p$	?
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	Кестерит, $I4$ , $a = 5.612, c = 11.040 \text{ \AA}$ , $c/2a = 0.983$ [139]	$E_g = 1.5-1.6$ [117, 118]	$p$	9.4% (с частичной заменой на основе гетероперехода $p\text{-Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S}, \text{Se})_4/n\text{-CdS}$ [122]) 5.5% с полной заменой на основе гетероперехода (центрифугирование наночастиц) $p\text{-Cu}_2\text{ZnGeSe}_4/n\text{-CdS}$ [127]) (центрифугирование наночастиц)

фективной, особенно при отжиге при температуре  $>300^\circ\text{C}$ .

Таким образом, четверные соединения меди типа  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  (CZGSe) обладают оптимальными оптическими и электрическими свойствами для применения их в качестве поглощающих слоев в ТСЭ. Ширина запрещенной зоны таких полупроводниковых материалов находится в диапазоне от 1.3 до 1.65 эВ, они обладают достаточно высоким коэффициентом поглощения света ( $10^4 \text{ см}^{-1}$ ), дырочным типом проводимости с электрическим сопротивлением в диапазоне от  $10^2-10^4 \text{ Ом см}$ . В дополнение к этому элементы Zn и Ge в CZGSe распространены в природе и имеют низкую стоимость по сравнению с Ga и In в CIGS [149, 150]. Несмотря на превосходные фотоэлектрические характеристики, работ по изучению таких материалов до сих пор мало.

Сводные данные о соединениях, описанных в данном разделе, приведены в табл. 8.

Как видно из приведенного обзора, КПД солнечных элементов на основе четверных соединений меди  $\text{Cu}_2\text{ABS}(\text{Se})_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Cr}; \text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), за исключени-

ем твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{CdSnS}_4$ , все еще ниже, чем устройств на основе кестеритов CZTSSe. Однако большинство этих соединений остаются малоисследованными. В частности, известно, что свойства халькопиритов CIGS [150] и кестеритов CZTSSe [3], а также солнечных элементов на их основе в существенной степени зависят от стехиометрии и легирования. Работы по влиянию указанных факторов на свойства  $\text{Cu}_2\text{ABS}(\text{Se})_4$  единичны. Сведений об их дефектной структуре также исключительно мало. Кроме того, имеющиеся работы описывают в основном  $\text{Cu}_2\text{ABS}_4$ , данных по свойствам их селенистых аналогов и образцов смешанного состава существенно меньше.

Не решен и ряд вопросов, связанных с синтезом. Например, практически не изучено действие примесных фаз, образующихся в процессе синтеза, на свойства пленок данных соединений. При этом большинство описанных в настоящее время методов синтеза слоев  $\text{Cu}_2\text{ABS}_4-x\text{Se}_x$  имеют как минимум две стадии: получение пленки-предшественника, состоящей из металлов, сплавов, бинарных халькогенидов или наночастиц, с после-

дующим ее отжигом в активной или инертной атмосфере при  $t > 500^\circ\text{C}$ . Насколько известно из более широко описанного синтеза кестеритов CZTSSe [3, 7], при таких условиях стехиометрия конечной пленки может меняться из-за образования летучих халькогенидов, например SnS или SnSe. Применительно к большинству описанных в данном обзоре соединений этот вопрос также практически не освещен.

При этом для многих соединений  $\text{Cu}_2\text{ABS}_{4-x}\text{Se}_x$  ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне  $E_g = 1.2\text{--}1.6$  эВ, т.е. оптимума, определяемого пределом Шокли–Квиссера [1]. Поэтому можно предположить, что исследования влияния стехиометрии и легирования на свойства  $\text{Cu}_2\text{ABS}(\text{Se})_4$  (A = Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr; B = Si, Ge, Sn) и солнечных элементов на их основе, а также усовершенствование методик их синтеза являются актуальной задачей для новых научных исследований. И можно надеяться, что проведение таких работ в ближайшем будущем позволит создать дешевые, эффективные и стабильные солнечные элементы нового поколения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50199. The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 20-13-50199.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shockley W., Queisser H.J. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 510. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [Zykin M.A., Aminov T.G., Minin V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 113. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010137>]
- Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 99. [Rakitin V.V., Novikov G.F. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 82. № 2. P. 99.] <https://doi.org/10.1070/RCR4633>
- Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2011.
- Иванов С.А., Сташ А.И. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1581. [Ivanov S.A., Stash A.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1789. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120049>]
- Kumar M.S., Madhusudanana S.P., Batabyal S.K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 185. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.003>
- Ito K. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. West Sussex. U.K.: A John Wiley and Sons Ltd., 2015.
- Anima Ghosh, Thangavel R., Rajagopalan M. // Energy Environ. Focus. 2014. V. 3. № 2. P. 142. <https://doi.org/10.1166/eef.2014.1080>
- Guohua Zhong, Kinfae Tse, Yiou Zhang et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 224. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.005>
- Mohnish Pandey, Karsten W. Jacobsen // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 105402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.105402>
- Gang Yang, Xiaoli Zhai, Yongfeng Li et al. // Mater. Lett. 2019. V. 242. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.102>
- Mehdi Souli, Raya Engazou, Lassaad Ajili et al. // Superlattices Microstruct. 2020. V. 147. P. 106711. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106711>
- Ming Wei, Qingyang Du, Rong Wang et al. // Chem. Lett. 2014. V. 43. P. 1149. <https://doi.org/10.1246/cl.140208>
- Kumar V.P., Guilmeau E., Raveau B. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 155101-1. <https://doi.org/10.1063/1.4933277>
- Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 3. [Odin I.N., Gapanovich M.V., Urkhanov O.Yu. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 1.] <https://doi.org/10.1134/S0020168521010118>
- Sharm S., Kumar P. // J. Phys. Commun. 2017. V. 1. P. 045014. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/aa9286>
- Shin D., Saporov B., Zhu T. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 4771. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01832>
- Teske C.L. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1976. V. 419. P. 67. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764190112>
- Crovetto A., Nielsen R., Stamate E. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 7340. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01322>
- Zhengfu Tong, Jiangyuan Yuan, Jiarui Chen et al. // Mater. Lett. 2019. V. 237. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.083>
- Hanrui Xiao, Zhu Chen, Kaiwen Sun et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 697. № 1. P. 137828. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137828>
- Tong Zhu, William P. Huhn, Garrett C. Wessler et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 18. P. 7868. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02638>
- Haitian Luo, Yi Zhang, Wenjing Wang et al. // PPS Appl. Mater. Sci. 2020. V. 217. № 18. P. 200060. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000060>
- Márquez J.A., Sun J.-P., Stange H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 11346. <https://doi.org/10.1039/D0TA02348E>
- Ge J., Koirala P., Grice C.R. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 6. P. 1601803. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601803>

26. *Ge J., Corey R. Grice, Yanfa Yan* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 2920.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA08426E>
27. *Ge J., Yu Y., Yan Y.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 3. P. 583.  
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00324>
28. *Shin D., Zhu T., Huang X. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 24. P. 1606945.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201606945>
29. *Eibschütz M., Hermon E., Shtrikman S.* // J. Phys. Chem Solids. 1967. V. 28. P. 1633.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90134-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90134-5)
30. *Rincón C., Quintero M., Power Ch. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 205701.  
<https://doi.org/10.1063/1.4921438>
31. *Hao Guan, Honglie Shen, Baoxiang Jiao et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 25. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.021>
32. *Soumyo Chatterjee S., Amlan J.P.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 160. P. 233.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.037>
33. *Adelifard M.* // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 122. P. 209.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.022>
34. *Jicheng Zhou, Shiqi Yu, Xiaowei Guo et al.* // Current Appl. Phys. 2019. V. 19. № 2. P. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.10.014>
35. *Deepika R., Meena P.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 035012.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7c21>
36. *Quintero M., Barreto A., Grima P. et al.* // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. № 14/15. P. 2263.  
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00166-5)
37. *Quintero E., Quintero M., Moreno E. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. № 7. P. 993.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.04.010>
38. *Kevin P., Malik S.N., Malik M.A. et al.* // Mater. Lett. 2015. V. 152. P. 60.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.087>
39. *Xiankuan Meng, Huiyi Cao, Hongmei Deng et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 39. P. 243.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.007>
40. *Wang X.R., Guan Y.S., Ali O.A. et al.* // Optoelectr. Adv. Mater. Rapid Commun. 2020. V. 14. № 3–4. P. 196.
41. *Yubin Chen, Xiaoyang Feng, Maochang Liu et al.* // Nanophotonics. 2016. V. 5. № 4. P. 524.  
<https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0027>
42. *Qingfeng Song, Pengfei Qiu, Kunpeng Zhao et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 3. P. 2137.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02150>
43. *Schäfer W., Nitsche R.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 645.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90135-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90135-4)
44. *Yang C.L., Chen Y.H., Lin M. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 166. P. 101.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.054>
45. *Abed M.A., Bakr N.A., Al-Zanganawee J.* // Chalcogenide Letters. 2020. V. 17. № 4. P. 179.
46. *Aitelhaj D., Elkissani A., Elyaagoubi M. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 107. P. 104811.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104811>
47. *Rondiya S., Wadnerkar N., Jadhav Y. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 3133.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00149>
48. *Dehghani Z., Shadrokh Z.* // Optik. 2018. V. 169. P. 242.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.052>
49. *Zhang Q., Li H., Ma Y. et al.* // Prog. Mater Sci. 2016. V. 83. P. 472.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.005>
50. *Гапанович М.В., Рабенко Е.В., Голованов Б.И. и др.* // ФТП. 2021. № 12. P. 1176.  
<http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51702.9677>
51. *Repins I., Beall C., Vora N. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. V. 101. P. 154.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.008>
52. *Gulay L.D., Nazarchuk O.P., Olekseyuk I.D.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 377. № 1–2. P. 306.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.004>
53. *Quintero M., Marquina J., Quintero E. et al.* // Revista Mexicana de Física. 2014. V. 60. P. 168.
54. *Hammami H., Marzougui M., Oueslati H. et al.* // Optik. 2021. V. 227. P. 166054.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166054>
55. *Murali B., Madhuri M., Krupanidhi S.B.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 8. P. 3685.  
<https://doi.org/10.1021/cg500622f>
56. *Beraich M., Taibi M., Guenbour A. et al.* // Optik. 2019. V. 193. P. 162996.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162996>
57. *Mokurala Krishnaiah, Ajit Kumar, Sung Hun Jin et al.* // Data in Brief. 2020. V. 32. P. 106103.  
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106103>
58. *Mokurala K., Yun Jae Jeong, Rajneesh K.M. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 121. P. 105443.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105443>
59. *Mokurala K., Mallick S., Bhargava P.* // J. Power Sources. 2016. V. 305. P. 134.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.081>
60. *Maldar P.S., Mane A.A., Nikam S.S. et al.* // Thin Solid Films. 2020. V. 709. P. 138236.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138236>
61. *Ghosh A., Thangavel R., Rajagopalan M.* // Energy and Environment Focus. 2014. V. 3. P. 142.  
<https://doi.org/10.1166/eef.2014.1080>
62. *Lei Meng, Yongfeng Li, Bin Yao et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 445105.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/44/445105>
63. *Huafei Guo, Yan Li, Xiang Fang et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 162. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.112>
64. *Tombak A., Kilicoglu T., Ocak Y.S.* // Renewable Energy. 2020. V. 146. P. 1465.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.057>
65. *Hadke S., Levchenko S., Gautam G.S. et al.* // Adv. Energ. Mater. 2019. V. 9. P. 1902509.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201902509>

66. *Su Z., Liang G., Fan P. et al.* // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 2000121.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202000121>
67. *Wangen Zhao, Gang Wang, Qingwen Tian et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2015. V. 133. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.040>
68. *Matsushita H., Maeda T., Katsui A. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2000. V. 208. P. 416.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00468-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00468-6)
69. *Min-Ling Liu, I-Wei Chen, Fu-Qiang Huang et al.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 37. P. 3808.  
<https://doi.org/10.1063/1.3130718>
70. *Chetty R., Bali A., Mallik R.C.* // *Intermetallic.* 2016. V. 72. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.01.004>
71. *Ming-Hung Chiang, Yaw-Shyan Fu, Cheng-Hung Shih et al.* // *Thin Solid Films.* 2013. V. 544. P. 291.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.096>
72. *Feng-Jia Fan, Bo Yu, Yi-Xiu Wang et al.* // *JACS.* 2011. V. 133. № 40. P. 15910.  
<https://doi.org/10.1021/ja207159j>
73. *Guen L., Glaunsinger W.S.* // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 35. P. 10.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90457-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90457-0)
74. *Fries T., Shapira Y., Palacio F. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. № 9. P. 5424.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.5424>
75. *Quintero M., Moreno E., Lara L. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. V. 71. № 7. P. 993.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.04.010>
76. Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1045. [Gapanovich M.V., Odin I.N., Chukichev M.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 10. P. 987.].  
<https://doi.org/10.1134/S0020168521100034>
77. *Jiejun Yu, Hongmei Deng, Qiao Zhang et al.* // *Mater. Lett.* 2018. V. 233. P. 111.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.147>
78. *Prabhakar R.R., Su Zhenghua, Zeng Xin et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2016. V. 157. P. 867.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.006>
79. *Yali Sun, Xiuling Li, Weiliang Qiao et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2021. V. 219. P. 110788.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110788>
80. *Qingfeng Song, Pengfei Qiu, Hongyi Chen et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 12. P. 10123.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b19791>
81. *Hussein H., Yazdani A.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019. V. 91. P. 58.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.11.005>
82. Гапанович М.В., Левин И.М. // Тез. конф. ФАГРАН-2021. г. Воронеж, 4–7 октября 2021. С. 58.
83. *Congcong Wang, Shiyong Chen, Ji-Hui Yang et al.* // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3411.  
<https://doi.org/10.1021/cm500598x>
84. *Fenske D., Eichhöfer A.* ([http://www.cfn.kit.edu/downloads/research\\_f\\_nano\\_energy/F301-Report.pdf](http://www.cfn.kit.edu/downloads/research_f_nano_energy/F301-Report.pdf))
85. *Wang X., Li J., Zhao Z. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 023701.  
<https://doi.org/10.1063/1.4736554>
86. *Ahmout H., Su'ait M.S., Li G. et al.* // *Indian J. Phys.* <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01698-3>
87. *Schleich D.M., Wold A.* // *Mater. Res. Bull.* 1977. V. 12. P. 111.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90150-7)
88. *Levcenco S., Dumcenco D., Huang Y.S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 4924.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.169>
89. *Levcenco S., Dumcenco D., Huang Y.S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 7105.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.013>
90. *Levcenco S., Dumcenco D.O., Wang Y.P. et al.* // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. P. 1072.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.004>
91. *Matsushita H., Ichikawa T., Katsui A.* // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2003.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1223-5>
92. *Matsushita H., Katsui A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. P. 1933.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.028>
93. *Nakamura S., Maeda T., Wada T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 121203.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.121203>
94. *Liu H.-R., Chen S., Zhai Y.-T. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 093717.  
<https://doi.org/10.1063/1.4759322>
95. *Chen S., Walsh A., Luo Y. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 195203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195203>
96. *Zhang X., Rao D., Lu R. et al.* // *AIP Adv.* 2015. V. 5. P. 057111.  
<https://doi.org/10.1063/1.4920936>
97. *Gurieva G., Levchenko S., Kravtsov V.Ch. et al.* // *Z. Kristallogr.* 2015. V. 30. P. 507.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1825>
98. *Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O. et al.* // *Phys. Status Solidi B.* 2016. V. 253. P. 1808.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201600175>
99. *Nitsche R., Sargent D.F., Wild P.* // *J. Cryst. Growth.* 1967. V. 1. P. 52.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(67\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(67)90009-7)
100. *Yao G.Q., Shen H.S., Honig E.D. et al.* // *Solid State Ionics.* 1987. V. 24. P. 249.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90166-4)
101. *Rosmus K.A., Aitken J.A.* // *Acta Crystallogr.* 2011. V. 67. P. 28.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536811008889>
102. *Rosmus K.A., Brunetta C.D., Srnc M.N. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. P. 2578.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200259>
103. *Valakh M.Ya., Yukhymchuk V.O., Babichuk I.S. et al.* // *Vib. Spectrosc.* 2017. V. 89. P. 81.  
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.01.005>
104. *Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O. et al.* // *Phys. Rev.* 2014. V. 90. P. 165201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165201>
105. *Zhang X., Chen D., Deng K. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 656. P. 196.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.240>
106. *Levcenco S., Dumcenco D., Huang Y.S. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 073508.  
<https://doi.org/10.1063/1.3490219>
107. *Shi C., Shi G., Chen Z. et al.* // *Mater. Lett.* 2012. V. 73. P. 89.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.018>

108. *Lisunov K.G., Guc M., Levchenko S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 580. P. 481.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.156>
109. *Guc M., Levchenko S., Dermenji L. et al.* // *Solid State Commun.* 2014. V. 190. P. 44.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.03.024>
110. *Syrbu N.N., Zalamai V., Guc M. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 635. P. 188.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.100>
111. *Leon E., Levchenko S., Sema R. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 141. P. 58.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.024>
112. *Rosmus K.A., Brant J.A., Winsneski S.D et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 7809.  
<https://doi.org/10.1021/ic501310d>
113. *Wang J., Yu N., Zhang Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 688. P. 923.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.012>
114. *Weber M.F., Dignam M.J.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 1986. V. 11. № 4. P. 225.  
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(86\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(86)90183-7)
115. *Bolton J.R., Strickler S.J., Connolly J.S.* // *Nature.* 1985. V. 316. № 6028. P. 495.  
<https://doi.org/10.1038/316495a0>
116. *Vishwakarma M., Varandani D., Shivaprasad S.M. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2018. V. 174. P. 577.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.018>
117. *Lee C.-I., Kim C.-D.* // *J. Korean Phys. Soc.* 2000. V. 37. P. 364.
118. *Matsushita H., Ochiai T., Katsui A.* // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 275. P. e995.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.154>
119. *Bhaskar P.U., Babu G.S., Kumar Y.B.K. et al.* // *Thin Solid Films.* 2013. V. 534. P. 249.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.001>
120. *Shu Q., Yang J.H., Chen S. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 115208-6.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115208>
121. *Zhang Y., Sun X., Zhang P. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 063709.  
<https://doi.org/10.1063/1.3696964>
122. *Hages C.J., Levchenko S., Miskin C.K. et al.* // *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2015. V. 23. P. 376.  
<https://doi.org/10.1002/pip.2442>
123. *Kim S., Kim K.M., Tampo H. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2016. V. 144. P. 488.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.039>
124. *Kim S., Kim K.M., Tampo H. et al.* // *Appl. Phys. Express.* 2016. V. 9. P. 102301.  
<https://doi.org/10.7567/APEX.9.102301>
125. *Collord A.D., Hill House H.W.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 7. P. 2067.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04806>
126. *Schnabel T., Seboui M., Ahlswede E.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 26.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA23068G>
127. *Sahayaraj S., Brammertz G., Vermang B. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2017. V. 171. P. 136.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.050>
128. *Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Ya.E. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 329. P. 202.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01606-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01606-1)
129. *Caldera D., Quintero M., Morocoima M. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 457. P. 221.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.033>
130. *Delbos S.* // *EPJ Photovolt.* 2012. V. 3. P. 35004.  
<https://doi.org/10.1051/epjpv/2012008>
131. *Walsh A., Chen S., Wei S.-H. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. P. 400.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201100630>
132. *Chen S., Walsh A., Gong X.-G. et al.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 1522.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201203146>
133. *Mendis B.G., Goodman M.C.J., Major J.D. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 124508.  
<https://doi.org/10.1063/1.4769738>
134. *Lafond A., Choubrac L., Guillot-Deudon C. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. P. 2571.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200279>
135. *Valle-Rios L.E., Neldner K., Gurieva G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 408.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.198>
136. *Romanyuk Ya.E., Parasyk O.V.* // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 348. P. 195.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00852-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00852-6)
137. *Sears V.F.* // *Neutron News.* 1992. V. 3. P. 26.  
<https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
138. *Stephan C., Schorr S.* // *Chalcopyrite thin film solar cell devices, in: Neutron Applications in Materials for Energy.* 2014. Springer International Publishing.
139. *Gurieva G., Többens D.M., Valakh M.Ya. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2016. V. 99. P. 100.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpss.2016.08.017>
140. *Buffière M., ElAnzeery H., Oueslati S. et al.* // *Thin Solid Films.* 2015. V. 582. P. 171.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.024>
141. *Swapna Mary G., Dipak Ramdas Nagapure, Rhishikesh Mahadev Patil et al.* // *Vacuum.* 2016. V. 133. P. 114.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.08.002>
142. *Swapna Mary G., Hema Chandra G., Anantha Sunil M. et al.* // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. № 1. P. 800.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5860-7>
143. *Yoo H., Kim J.H.* // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. № 22. P. 6567.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.058>
144. *Min Yang, Zhi Jiang, Zhishan Li et al.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* V. 56. 2016. P. 238.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.08.012>
145. *Fairbrother A., Fourdrinier L., Fontane X. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 31. P. 17291.  
<https://doi.org/10.1021/jp503699r>
146. *Swapna Mary G., Hema Chandra G., Anantha Sunil M. et al.* // *Superlattices Microstruct.* 2018. V. 117. P. 437.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.065>
147. *Brammertz G., Kohl T., Wild J.D. et al.* // *Thin Solid Films.* 2019. V. 670. P. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.015>
148. *Benhaddou N., Aazou S., Sanchez Y. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2020. V. 216. P. 110701.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110701>
149. *Li J., Ma Y., Chen G. et al.* // *RRL Solar.* 2019. V. 3. № 21. P. 800254.
150. *Новиков Г.Ф., Гапанович М.В.* // *УФН.* 2017. Т. 187. № 2. С. 173. [Novikov G.F., Gapanovich M.V. // *Phys.-Usp.* 2017. V. 60. P. 161.  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.06.037827>]