

УДК 538.975

UDC 538.975

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4^*$

CRYSTAL STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

А. В. Станчик,

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ГО «НПЦ НАНБ по материаловедению»;

В. А. Чумак,

научный сотрудник ГО «НПЦ НАНБ по материаловедению»;

Е. Л. Труханова,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ГО «НПЦ НАНБ по материаловедению»;

С. М. Барайшук,

кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой практической подготовки студентов БГАТУ

A. Stanchik,

PhD in Physics and Mathematics, Researcher of SSPA “Scientific-Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Material Studies”;

V. Chumak,

Researcher of SSPA “Scientific-Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Material Studies”;

E. Trukhanava,

PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher of SSPA “Scientific-Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Material Studies”;

S. Baraishuk,

PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Head of the Department of Practical Training of Students, BSATU

Поступила в редакцию 07.04.21.

Received on 07.04.21.

В данной работе тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) были получены путем селенизации послойно нанесенных прекурсоров Cu/Sn/ZnS магнетронным напылением на подложки из натриево-известкового стекла с подслоем молибдена (Mo/SLG). Фазовый состав, структурные характеристики и оптические свойства пленок CZTSSe были проанализированы в зависимости от соотношения элементов.

Ключевые слова: тонкие пленки, CZTSSe, кристаллическая структура, оптические свойства.

In the given paper thin films $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) were obtained by means of selenization of layer-by-layer applied precursors Cu/Sn/ZnS magnetron sputtering on the padding from sodium-lime glass with underlayer of molybdenum (Mo/SLG). Phase composition, structural characteristics and optical properties of films CZTSSe were analyzed depending on correlation of elements.

Keywords: thin films, CZTSSe, crystal structure, optical properties.

Введение. Полупроводниковые материалы типа халькопирита, такие как CuInS_2 , $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ и $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGSSe), широко используются в качестве светопоглощающих слоев для солнечных элементов (СЭ). Тонкопленочные СЭ на основе CIGSSe показали рекордную эффективность преобразования ~23 % [1]. Однако индий (In) и галлий (Ga) являются редкими и дорогими элементами, и цены на них постоянно растут [2]. Это может привести к их нехватке в будущем и препятствовать рентабельному крупномасштабному производству СЭ на основе халькопиритов. Поэтому поиск дешевых, экологически

чистых и эффективных светопоглощающих материалов для использования в СЭ является актуальным направлением современной фотовольтаики.

Одними из перспективных кандидатов в этом отношении являются халькогениды меди, цинка и олова ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)). Соединение CZTSSe содержит нетоксичные, распространенные и недорогие составляющие элементы. CZTSSe обладает высоким коэффициентом оптического поглощения ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$), а частичная замена атомов S на Se может увеличить размер зерна, минимизировать внутренние пустоты и отре-

* Работа выполнена при поддержке БРФФИ (№ Т19М-022 и Ф20М-096) и ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (Задание 1.4.1).

гулировать ширину запрещенной зоны (1,0–1,5 эВ), обеспечивая более высокую эффективность преобразования СЭ [2,3]. На сегодняшний день рекордная эффективность СЭ на основе тонких пленок CZTSSe составляет 12,7 % [4], что пока ниже теоретически возможной (~30 % [5]). Среди наиболее важных аспектов, которые необходимо учитывать для повышения эффективности, выделяют следующие: безызлучательная рекомбинация носителей заряда из-за глубоких дефектов [6, 7], толстый слой $\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$ на границе пленка – подложка [8], образование побочных фаз в пленках [9] и отсутствие мелких акцепторов [10]. Все эти факторы способствуют снижению значения напряжения холостого хода, что является причиной низкой эффективности СЭ на основе пленок CZTSSe. Некоторые аспекты из перечисленных выше напрямую связаны с методами их получения. Поэтому точный контроль условий синтеза крайне необходим для формирования пленок CZTSSe с оптимальными фотоэлектрическими и оптическими свойствами.

Целью данной работы является исследование фазового состава, кристаллической структуры и оптических свойств тонких пленок CZTSSe в зависимости от изменения соотношения серы к селену в них.

Методика эксперимента. Для синтеза тонких пленок CZTSSe использовался двухстадийный метод. На первом этапе осуществлялось получение прекурсоров Cu/Sn/ZnS , а на втором – селенизация с получением пятикомпонентного соединения [11]. Напыление прекурсоров Cu/Sn/ZnS на подложки из натриево-известкового стекла с подслоем молибдена (Mo/SLG) происходило в магнетронной распылительной системе (Nanovak, NVTS500). Селенизация прекурсоров осуществлялась в трехзонной трубчатой печи OFT-1200x при температуре 580 °С в течение 30 мин и давлении газа Ar в 1 бар.

Данные элементного состава пленок были получены с помощью растрового электронного микроскопа серии ZEISS EVO (EDX-приставка). Образцы исследовались с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Фазовый состав определялся путем сопоставления экспериментально измеренных данных с Crystallography Open Database (COD) при помощи программы Match. Параметры элементарной ячейки определялись с помощью программы MAUD (по методу Ритвельда). Спектры отражения пленок были получены с помощью спектрофотометра PHOTON RT.

Результаты и их обсуждение. Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что элементный состав пленок CZTSSe во всех случаях отличается незначительно. Соотношение элементов $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ указывает на обеднение медью всех серий пленок ($\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) < 1,0$), а соотношение Zn/Sn – на обеднение цинком пленок серии **A** ($\text{Zn}/\text{Sn} < 1,0$), в то время как для пленок серий **B** и **B** соотношение Zn/Sn соответствует стехиометрии ($\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1,0$). Соотношение $\text{Se}/(\text{Se} + \text{S})$ для всех пленок принимает значение, близкое к четверному соединению $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Se}/(\text{Se} + \text{S}) \approx 1$).

Типичные рентгенограммы тонких пленок CZTSSe представлены на рисунке 1. Во всех случаях пленки являются поликристаллическими и имеют три интенсивных пика (112), (220)/(204) и (312)/(116) на рентгенограммах при $2\theta \approx 27,2, 45,1$ и $53,5^\circ$ соответственно, характерных для тетрагональной фазы CZTSe (COD №96-722-0527). Как известно, кристаллическая структура соединения CZTSSe аналогична CZTS и CZTSe, но из-за изменения параметров решетки его рефлексы на рентгенограммах смещаются. На рисунке 1б отчетливо виден сдвиг дифракционных пиков (112), (220)/(204) и (312)/(116) в сторону более низких значений 2θ по мере уменьшения и увеличения содержания S и Se, соответственно, в составе пленок (таблица 1). Полученные результаты показывают, что Se может легко заменить S с произвольным соотношением S/Se и образовать твердые растворы CZTSSe.

В составе пленок также возможно существование фазы ZnSe (COD №96-900-8859), которую сложно исключить по причине близости наиболее интенсивных пиков с CZTSe при $2\theta \approx 27,2, 45,1$ и $53,5^\circ$. Тем не менее в литературе отмечено, что фазы CZTSe и ZnSe можно различить в окрестности $2\theta \approx 53\text{--}54^\circ$ [12], где фаза CZTSe представлена двумя рефлексами при $53,31^\circ$ (312) и $53,51^\circ$ (116), тогда как ZnSe – одним при $53,58^\circ$ (311). На полученных рентгенограммах всех пленок отчетливо наблюдается асимметричное уширение пика при 54° в сторону больших углов, что может указывать на существование фазы ZnSe в данных пленках. Кроме того, помимо рефлексов от Mo (COD №96-901-1607) и MoS_2 (COD №00-009-0312) на рентгенограммах пленок присутствуют низкоинтенсивные рефлексы при $2\theta \approx 28,4$ и $68,9^\circ$ от фазы ZnS (COD №00-002-0564). Ранее в [11] с помощью сканирующей электронной микроскопии нами было установлено, что ZnSe образуется на границе

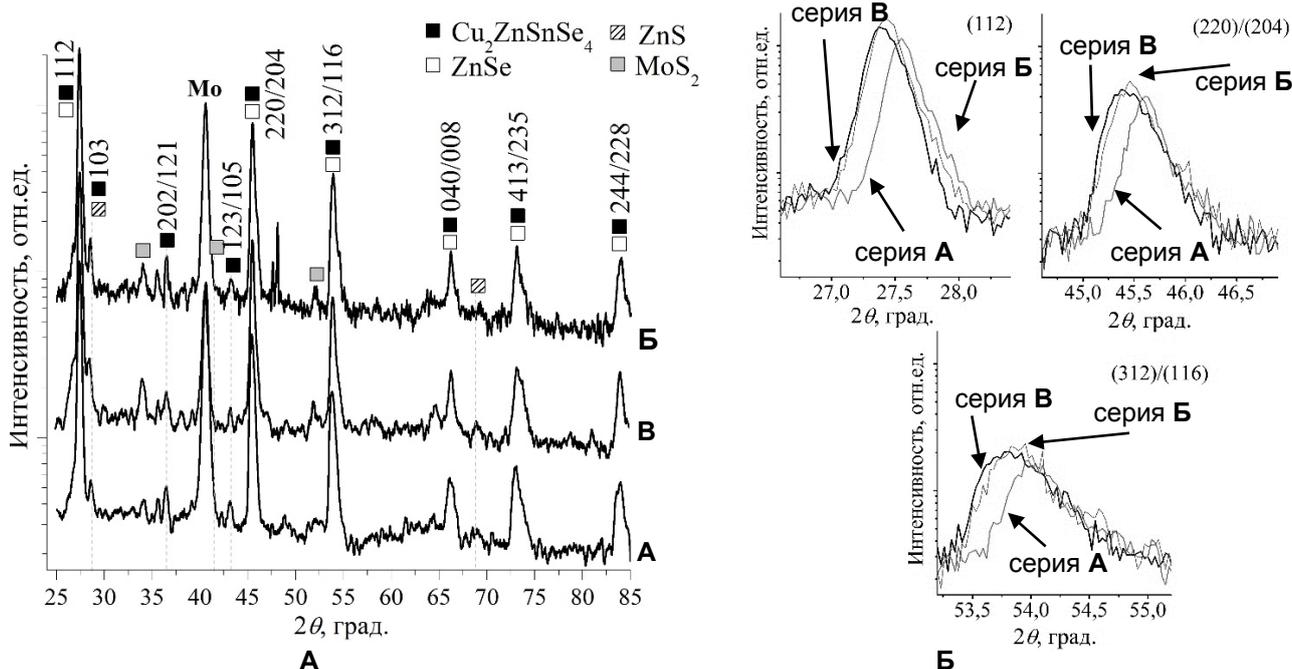


Рисунок 1. – Рентгенограммы пленок CZTSSe (а) и их увеличенные фрагменты (б)

пленка – подложка. Согласно [13, 14] включение зерен ZnSe на границе раздела пленки CZTSSe и подложки не ухудшает электрические свойства СЭ и, соответственно, их эффективность, как это ожидается от включения зерен ZnSe на поверхности пленок или в виде сплошного слоя.

Рентгенофазовый анализ пленок CZTSSe указывает на отсутствие слоя MoSe₂. Как известно, формирование MoSe₂ или MoS₂ является результатом высокого давления паров халькогена внутри камеры во время высокотемпературного отжига пленок CZT(S,Se) и является неизбежным. В нашем случае слой MoS₂ образуется в результате реакции между Mo и S во время селенизации пленок, поскольку в качестве первого слоя прекурсоров использовался ZnS, который, в свою очередь, препятствует образованию

MoSe₂ [11]. С одной стороны, тонкий слой Mo(S,Se)₂ в СЭ на основе пленок CZTSSe, как и на основе CIGSSe, способствует формированию омического контакта и улучшению адгезии между светопоглощающим слоем (пленкой) и подложкой [15]. С другой стороны, сверхплотный и недостаточно тонкий слой Mo(S,Se)₂ значительно уменьшает толщину слоя Mo и тем самым ухудшает электрический контакт между светопоглощающим слоем и подложкой, что приводит к значительному увеличению последовательного сопротивления и, соответственно, ухудшению КПД СЭ [15,16]. Оптимальное значение толщины слоя MoSe₂ не установлено, но в СЭ на основе пленок CZTSe с КПД более 11 % составляет ~0,9 мкм [15]. В нашем случае, толщина слоя MoS₂ составляет ~1,0 мкм [11].

Таблица 1. – Элементный состав тонких пленок CZTSSe

Серия	Элемент, ат.%					Атомное соотношение		
	Cu	Zn	Sn	S	Se	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Se/(Se+S)
А	25,26	12,25	13,45	6,43	42,61	0,98	0,91	0,86
Б	26,27	13,43	13,52	5,91	40,87	0,97	0,99	0,87
В	25,33	13,56	13,55	5,9	41,66	0,93	1,00	0,88

Параметры элементарной ячейки CZTSSe, рассчитанные по данным рентгенофазового анализа, представлены в таблице 2. Значения параметров *a* и *c* решетки CZTSSe изменяются в пределах значений соответствующих параметров для CZTSe (COD №96-722-0527) и

CZTS (COD №96-432-8659), что согласуется с литературными данными. Увеличение параметров элементарной ячейки обусловлено замещением атомов S на Se по мере увеличения содержания Se в составе пленок (таблица 1); поскольку ионный радиус селена

(0,198 нм) больше, чем у серы (0,184 нм). Объем элементарной ячейки также увеличивается с увеличением соотношения Se/(Se+S). Это

приводит к смещению дифракционных пиков к более низким значениям 2θ (рисунок 1б).

Таблица 2. – Параметры элементарной ячейки CZTSSe

Серия	Параметры элементарной ячейки		c/2a	V, нм ³
	a, нм	c, нм		
COD 96-722-0527 (CZTSe)	0,5697	1,1339	0,995	0,3680
А	0,5663 ± 0,0001	1,1276 ± 0,0004	0,996	0,3616
Б	0,5664 ± 0,0003	1,1281 ± 0,0011	0,996	0,3619
В	0,5665 ± 0,0004	1,1285 ± 0,0016	0,996	0,3622
COD 96-432-8659 (CZTS)	0,54342	1,08496	0,998	0,3204

Значение $c/2a$ связано с тетрагональным искажением, которое влияет на электронную структуру материалов. Отклонение значения $c/2a$ от 1 приводит к кристаллическому полю и невырожденному максимуму валентной зоны [17]. Все пленки CZTSSe имеют близкие значения $c/2a$, которое немного меньше 1. Это хорошо согласуется с литературными данными для пленок CZTSSe [18].

По полученным данным рентгеновской дифракции для пленок CZTSSe рассчитаны размер кристаллитов (D) и микронапряжение (ϵ) с помощью программы MAUD. Результаты, представленные в таблице 3, показывают увеличение размера кристаллитов, как и ожидалось по мере увеличения содержания Se в пленках. Наблюдаемое изменение микронапряжений в кристаллитах возможно за счет дефектов (в основном из-за дислокаций), тепловых расширений и сжатий и т. д. [19].

Таблица 3. – Структурные характеристики тонких пленок CZTSSe

Серия	D, нм	ϵ
А	69 ± 2	0,0002 ± 0,0008
Б	110 ± 12	0,0024 ± 0,0002
В	172 ± 47	0,0033 ± 0,0002

Типичные спектры отражения пленок CZTSSe представлены на рисунке 2. Обнаружено, что в диапазоне видимых длин волн (~400–740 нм) отсутствуют пики и коэффициент оптического отражения (R) составляет ~0,1%. Это указывает на потенциал использования синтезированных пленок в качестве светопоглощающих материалов для СЭ.

Численное значение оптической ширины запрещенной зоны пленок CZTSSe оценивалось по измеренным спектральным зависимостям коэффициента отражения $R(\lambda)$ с помощью методов *Tauc* [20] и *Kubelka – Munk* [21]. Выбор данных методов для определения ширины запрещенной зоны пленок обусловлен тем, что стеклянные подложки с токопроводящим слоем Mo (Mo/SLG) в отличие от прозрачных подложек не позволяют регистрировать спектры пропускания исследуемых материалов. Принцип данных методов заключается в построении зависимостей $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ и $(k/s)^2$ от $h\nu$ соответственно, по которым путем экстраполяции прямолинейного участка до пересечения с осью абсцисс определяется численное значение E_g .

Согласно методу *Tauc* коэффициент поглощения (α) полупроводниковых материалов с прямой оптической шириной запре-

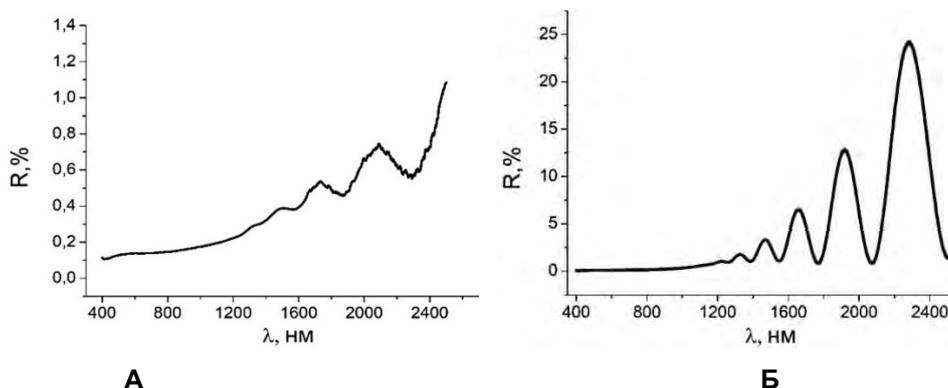


Рисунок 2. – Типичные спектры отражения пленок CZTSSe серия А (а) и В (б)

щенной зоны определяется с помощью выражения (1) [20].

$$\alpha = \ln((R_{max} - R_{min}) / (R - R_{min})) / 2d, \quad (1)$$

где R – коэффициент отражения, R_{max} и R_{min} – максимальное и минимальное значения коэффициента отражения, соответственно, определяемые по спектру отражения $R(\lambda)$, d – толщина исследуемой пленки (~2,5 мкм) [11].

Метод *Kubelka – Munk* основан на следующем уравнении [21]:

$$f(R) = k/s = (1 - R)^2 / 2R, \quad (2)$$

где R , k и s – коэффициенты отражения, поглощения и рассеяния соответственно.

На рисунках 3 и 4 представлены зависимости, построенные с помощью методов

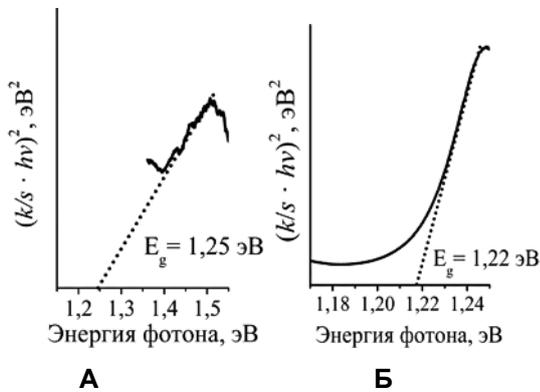


Рисунок 3. – Зависимости $[(k/s \cdot hv)^2]$ от hv , полученные с помощью метода *Kubelka – Munk*, для пленок CZTSSe серий А (а) и В (б)

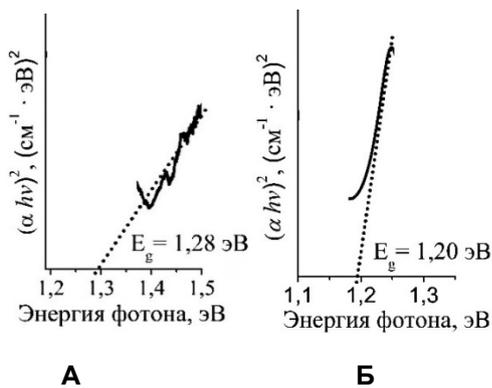


Рисунок 4. – Зависимости $[\alpha \cdot hv]^2$ от hv , полученные с помощью метода *Tauc*, для пленок CZTSSe серий А (а) и В (б)

Kubelka – Munk и *Tauc*, соответственно, для пленок CZTSSe серий А и В. Оцененные численные значения E_g для одних и тех же образцов с помощью обоих методов близки, что указывает на достоверность полученных результатов. Обнаружено, что значение E_g изменяется от 1,25/1,28 до 1,22/1,20 эВ в зависимости от соотношения Se/(Se + S) в пленках и обусловлено анионным замещением атомов S на Se. Как известно, замещение S→Se в пленках CZTSSe приводит к уменьшению их ширины запрещенной зоны от 1,5 до 1,0 эВ [2].

Численное значение E_g синтезированных тонких пленок CZTSSe должно быть близким к значению для CZTSe, то есть ~1,0 эВ [2], поскольку содержание серы в пленках не превышает 7 % (таблица 1). Увеличение E_g до ~280 эВ по сравнению со значением для CZTSe (~1,0 эВ) связано с наличием побочных фаз в пленках, поскольку они могут приводить к искажениям спектров отражения из-за наложения их оптических переходов [22]. Согласно РФА пленки CZTSSe содержат наряду с основной фазой также фазу Zn(S,Se). Аналогично в [22, 23] увеличение значения E_g пленок CZTSe более 1,0 эВ связывают с влиянием побочных фаз.

Заключение. Полученные пленки твердых растворов CZTSSe путем селенизации послойно нанесенных прекурсоров Cu/Sn/ZnS на подложку Mo/SLG были исследованы с помощью рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии. Обнаружено, что пленки CZTSSe во всех случаях содержат основную фазу CZTSe, а также побочную фазу Zn(S,Se). Пленки CZTSSe кристаллизуются в тетрагональной структуре и имеют параметры элементарной ячейки, близкие к CZTSe. Установлено, что в зависимости от общего содержания S и Se тонкие пленки CZTSSe демонстрировали сдвиг оптической ширины запрещенной зоны от 1,22/1,20 до 1,25/1,28 эВ, что связано с анионным замещением серы на селен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Solar cell efficiency tables (version 57) / M. Green [et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2021. – Vol. 29. – P. 3–15.
2. Das, S. Earth-Abundant Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) Solar Cells / S. Das, K. C. Mandal, R. N. Bhattacharya // Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / ed.: M. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. Bhattacharya. – Switzerland, 2016. – Vol. 2. – P. 25–74.

REFERENCES

1. Solar cell efficiency tables (version 57) / M. Green [et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2021. – Vol. 29. – P. 3–15.
2. Das, S. Earth-Abundant Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) Solar Cells / S. Das, K. C. Mandal, R. N. Bhattacharya // Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / ed.: M. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. Bhattacharya. – Switzerland, 2016. – Vol. 2. – P. 25–74.

3. Структура поверхности металлических прекурсоров Cu-Zn-Sn, послойно электрохимически осажденных на подложки Mo/стекло и Mo-фольга / С. М. Барайшук [и др.] // Весті БДПУ. Серія 3. – 2017. – № 4. – С. 5–10.
4. High efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells by applying a double In₂S₃/CdS emitter / J. Kim [et al.] // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 7427–7431.
5. *Shockley, W.* Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32, № 3. – P. 510–519.
6. Hydrazine-processed Gesubstituted CZTSe solar cells / S. Bag [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24. – P. 4588–4593.
7. *Biswas, K.* The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in Cu₂ZnSnSe₄ / K. Biswas, S. Lany, A. Zunger // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 96. – P. 201902 (1–3).
8. *Gunawan, O.* Loss mechanisms in hydrazine-processed Cu₂ZnSn(Se,S)₄ solar cells / O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – P. 3506 (1–3).
9. Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed Cu₂ZnSnSe₄ thin films and its impact on the high power conversion efficiency / O. Vigil-Galán [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 117. – P. 246–250.
10. Electronic properties of the Cu₂ZnSn(Se,S)₄ absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods / O. Gunawan [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – P. 253905 (1–4).
11. Исследование влияния типа подложки на формирование морфологии и топологии пленок твердых растворов CZTSSe: справка-отчет о НИР / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; рук. А. В. Станчик. – Минск, 2020. – 7 с. – № ГР 20191891.
12. Phase composition of selenized Cu₂ZnSnSe₄ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy / M. Ganchev [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, № 21. – P. 7394–7398.
13. The effect of Zn excess on kesterite solar cells / W. C. Hsu [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 113. – P. 160–164.
14. Effects of Growth Conditions on Secondary Phases in CZTSe Thin Films Deposited by Coevaporation / D. M. Bishop [et al.] // *Material Research Society Symposium Proceedings*. – 2013. – Vol. 1538. – P. 75–82.
15. Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions / Ch. Platzer-Björkman [et al.] // *Journal Physics: Energy*. – 2019. – P. 044005 (1–22).
16. *Shin, B.* On the kinetics of MoSe₂ interfacial layer formation in chalcogenbased thin film solar cells with a molybdenum back contact / B. Shin, N. A. Bojarczuk, S. Guha // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 091907 (1–4).
17. *Siebentritt, S.* Kesterites – a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2012. – Vol. 20. – P. 512–519.
3. Struktura poverhnosti metallicheskih prekursorov Cu-Zn-Sn, poslojno elektrohimičeski osazhdennyh na podlozhki Mo/steklo i Mo-fol'ga / S. M. Barajshuk [i dr.] // *Vesci BDPU. Seryya 3.* – 2017. – № 4. – S. 5–10.
4. High efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells by applying a double In₂S₃/CdS emitter / J. Kim [et al.] // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 7427–7431.
5. *Shockley, W.* Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32, № 3. – P. 510–519.
6. Hydrazine-processed Gesubstituted CZTSe solar cells / S. Bag [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24. – P. 4588–4593.
7. *Biswas, K.* The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in Cu₂ZnSnSe₄ / K. Biswas, S. Lany, A. Zunger // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 96. – P. 201902 (1–3).
8. *Gunawan, O.* Loss mechanisms in hydrazine-processed Cu₂ZnSn(Se,S)₄ solar cells / O. Gunawan, T.K. Todorov, D. B. Mitzi // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – P. 3506 (1–3).
9. Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed Cu₂ZnSnSe₄ thin films and its impact on the high power conversion efficiency / O. Vigil-Galán [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 117. – P. 246–250.
10. Electronic properties of the Cu₂ZnSn(Se,S)₄ absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods / O. Gunawan [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – P. 253905 (1–4).
11. Issledovanie vliyaniya tipa podlozhki na formirovanie morfologii i topologii plenok tverdyh rastvorov CZTSSe: spravka-otchet o NIR / GO «NPC NAN Belarusi po materialovedeniyu»; ruk. A. V. Stanchik. – Minsk, 2020. – 7 s. – № GR 20191891.
12. Phase composition of selenized Cu₂ZnSnSe₄ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy / M. Ganchev [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, № 21. – P. 7394–7398.
13. The effect of Zn excess on kesterite solar cells / W. C. Hsu [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 113. – P. 160–164.
14. Effects of Growth Conditions on Secondary Phases in CZTSe Thin Films Deposited by Coevaporation / D. M. Bishop [et al.] // *Material Research Society Symposium Proceedings*. – 2013. – Vol. 1538. – P. 75–82.
15. Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions / Ch. Platzer-Börkman [et al.] // *Journal Physics: Energy*. – 2019. – P. 044005 (1–22).
16. *Shin, B.* On the kinetics of MoSe₂ interfacial layer formation in chalcogenbased thin film solar cells with a molybdenum back contact / B. Shin, N. A. Bojarczuk, S. Guha // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 091907 (1–4).
17. *Siebentritt, S.* Kesterites – a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2012. – Vol. 20. – P. 512–519.

-
18. The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells-Supporting information / A. Redinger [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – P. 3320–3323.
 19. Lifshin, E. X-ray Characterization of Materials / E. Lifshin. – Weinheim; Wiley-VCH, 2008. – 261 p.
 20. Band gap determination in thick films from reflectance measurements / V. Kumar [et al.] // Optical Materials. – 1999. – Vol. 12. – P. 115–119.
 21. *Kubelka, P.* New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials / P. Kubelka // Journal of the Optical Society of America. – 1948. – Vol. 38. – P. 448–457.
 22. Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values / S. J. Ahn [et al.] // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97, № 2. – P. 021905 (1–4).
 23. Device Characteristics of an 11.4% CZTSe Solar Cell Fabricated from Sputtered Precursors / T. Taskesen [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8, № 16. – P. 1703295 (1–6).
 18. The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells-Supporting information / A. Redinger [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – P. 3320–3323.
 19. Lifshin, E. X-ray Characterization of Materials / E. Lifshin. – Weinheim; Wiley-VCH, 2008. – 261 p.
 20. Band gap determination in thick films from reflectance measurements / V. Kumar [et al.] // Optical Materials. – 1999. – Vol. 12. – P. 115–119.
 21. *Kubelka, P.* New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials / P. Kubelka // Journal of the Optical Society of America. – 1948. – Vol. 38. – P. 448–457.
 22. Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values / S. J. Ahn [et al.] // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97, № 2. – P. 021905 (1–4).
 23. Device Characteristics of an 11.4% CZTSe Solar Cell Fabricated from Sputtered Precursors / T. Taskesen [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8, № 16. – P. 1703295 (1–6).