

Ministry of Education and Science of Ukraine  
**ODESSA NATIONAL ACADEMY OF  
FOOD TECHNOLOGIES**

International Competition of  
Student Scientific Works

# **BLACK SEA SCIENCE 2018**

## **PROCEEDINGS**



April, 4, 2018  
**ODESSA, ONAFT 2018**

Ministry of Education and Science of Ukraine  
Odessa National Academy of Food Technologies

International Competition of Student Scientific Works

# **BLACK SEA SCIENCE 2018**

**Proceedings**

**April 4, 2018**

Odessa, ONAFT 2018

Міністерство освіти і науки України  
Одеська національна академія харчових технологій

Міжнародний конкурс студентських наукових робіт

## **BLACK SEA SCIENCE 2018**

**Матеріали**

**4 квітня 2018 року**

Одеса, ОНАХТ 2018

**UDC 001(262.5):378.4.091.27(08)**  
**BBC 421D221**  
**B64**

Editorial board:

**Prof. B. Yegorov**, D.Sc., Rector of the Odessa National Academy of Food Technologies, Editor-in-chief

**Prof. M. Mardar**, D.Sc., Vice-Rector for Scientific and Pedagogical Work and International Relations, Editor-in-chief

**Dr. I. Solonytska**, Ph.D., Assoc. Professor, Director of the M. V. Lomonosov Technological Institute of Food Industry, Head of the jury of «Food Science and Technology»

**Dr. O. Kalaman**, Ph.D., Assoc. Professor, Director of the G. E. Weinstein Institute of Applied Economics and Management, Head of the jury of «Economics and Administration»

**Prof. V. Volkov**, D.Sc., Head of the Department of Applied Mathematics and Programming, Head of the jury of «Automation»

**Prof. S. Artemenko**, D.Sc., Head of the Department of Computer Engineering, Head of the jury of «IT Technologies and Cybersecurity»

**Prof. B. Kosoy**, D.Sc., Director of the V. S. Martynovsky Institute of Refrigeration, Cryotechnology and Ecoenergetics, Head of the jury of «Renewable Energy Sources and Environmental Protection»

**Prof. L. Morozyuk**, D.Sc., Professor of the Department of Cryogenic Engineering, Head of the jury of «Refrigerating Machines and Equipment»

**Dr. V. Kozhevnikova**, Ph.D., Assistant Professor of the Department of Hotel and Catering Business, ONAFT, Technical Editor

**Black Sea Science 2018**: Proceedings of the International Competition of Student Scientific Works, April 4, 2018, Odessa / Odessa National Academy of Food Technologies; B. Yegorov, M. Mardar (editors-in-chief.) [*et al.*]. – Odessa: ONAFT, 2018. – 827 p.

Proceedings of International Competition of Student Scientific Works «Black Sea Science 2018» contain the works of winners of the competition.

The author of the work is responsible for the accuracy of the information.

УДК 001(262.5):378.4.091.27(08)  
ББК 421D221  
В64

Редакційна колегія:

**Єгоров Б.В.** – д.т.н., професор, ректор Одеської національної академії харчових технологій, відповідальний редактор

**Мардар М.Р.** – д.т.н., професор, проректор з науково-педагогічної роботи та міжнародних зв'язків, відповідальний редактор

**Солоницька І.В.** – к.т.н., доцент, директор технологічного інституту харчової промисловості ім. М.В. Ломоносова, голова журі напрямку «Харчова наука і технологія»

**Каламан О.Б.** – к.е.н., доцент, директор інституту прикладної економіки та менеджменту ім. Г.Е. Вейнштейна, голова журі напрямку «Економіка і управління»

**Волков В.Е.** – д.т.н., професор, зав. кафедри прикладної математики і програмування, голова журі напрямку «Автоматизація»

**Артеменко С.В.** – д.т.н., професор, зав. кафедри комп'ютерної інженерії, голова журі напрямку «ІТ технології та кібербезпека»

**Косой Б.В.** – д.т.н., професор, директор інституту холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського, голова журі напрямку «Відновлювані джерела енергії та охорона навколишнього середовища»

**Морозюк Л.І.** – д.т.н., професор кафедри кріогенної техніки, голова журі напрямку «Холодильні машини і установки»

**Кожевнікова В.О.** – к.т.н., асистент кафедри готельно-ресторанного бізнесу, технічний редактор

**Black Sea Science 2018:** Матеріали Міжнародного конкурсу студентських наукових робіт, 4 квітня 2018 р., Одеса / Одеська національна академія харчових технологій; Б. В. Єгоров, М. Р. Мардар (відп. ред.) [та ін.]. – Одеса: ОНАХТ, 2018. – 827 с.

Збірник включає матеріали робіт переможців Міжнародного конкурсу студентських наукових робіт «Black Sea Science 2018».

За достовірність інформації відповідає автор публікації.

### **Organizing committee:**

**Prof. Bogdan Yegorov**, D.Sc., Rector of Odessa National Academy of Food Technologies, Head of the Committee

**Prof. Maryna Mardar**, D.Sc., Vice-Rector for Scientific and Pedagogical Work and International Relations of Odessa National Academy of Food Technologies, Deputy Head of the Committee

**Prof. Stefan Dragoev**, D.Sc., Vice-Rector on Research and Business Partnerships of University of Food Technologies (Bulgaria)

**Prof. Baurzhan Nurakhmetov**, D.Sc., First Vice-Rector of Almaty Technological University (Kazakhstan)

**Prof. Andrzej Kowalski**, Dr. habil., Director of Institute of Agricultural and Food Economics (Poland)

**Dr. Olivera Djuragic**, Ph.D., Director of Scientific Institute of Food Technology of University of Novi Sad (Serbia)

**Prof. Mircea Bernic**, Dr. habil., Vice-Rector on Research and Doctorate of Technical University of Moldova (Moldova)

**Prof. Jacek Wrobel**, Dr. habil., Rector of West Pomeranian University of Technology (Poland)

**Prof. Michael Zinigrad**, D.Sc., Rector of Ariel University (Israel)

**Dr. Mei Lehe**, PhD, Vice-President of Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University (China)

**Prof. Plamen Kangalov**, Ph.D., Vice-Rector on Education of “Angel Kanchev” University of Ruse (Bulgaria)

**Dr. Alexander Sychev**, Ph.D., Assoc. Professor of Sukhoi State Technical University of Gomel (Belarus)

**Dr. Hanna Lilishentseva**, Ph.D., Assoc. Professor, Head of the Department of Merchandise of Foodstuff of Belarus State Economic University (Belarus)

**Prof. Heinz Leuenberger**, Ph.D., University of Applied Sciences and Arts Northwestern Switzerland (Switzerland)

### **Організаційний комітет:**

**Сторов Богдан Вікторович** – д.т.н., професор, ректор – Одеська національна академія харчових технологій – голова оргкомітету

**Мардар Марина Ромиківна** – д.т.н., професор, проректор з науково-педагогічної роботи та міжнародних зв'язків – Одеська національна академія харчових технологій – заступник голови оргкомітету

**Драгоєв Стефан Георгієв** – д.т.н., професор, проректор з наукової роботи і бізнес партнерства – Університет харчових технологій (Болгарія)

**Нурахметов Бауржан Кумаргалієвич** – д.т.н., професор, перший проректор – Алматинський технологічний університет (Казахстан)

**Ковальські Анджей** – доктор-хабілітат, професор, директор інституту економіки сільськогосподарської та харчової промисловості – Інститут сільськогосподарської та продовольчої економіки (Польща)

**Дюрагіц Олівера** – доктор, директор інституту харчових технологій – Університет в м. Нові Сад (Сербія)

**Бернік Мірча** – доктор-хабілітат, професор, проректор з наукової роботи та докторантури – Технічний університет Молдови (Молдова)

**Вробель Яцек** – доктор-хабілітат, професор, ректор – Західнопоморський технологічний університет (Польща)

**Зініград Михайл** – доктор наук, професор, ректор – Аріельський університет (Ізраїль)

**Лехе Мей** – доктор, віце-президент – Технологічний інститут Нінбо Чжэцзянського університету (Китай)

**Кангалов Пламен** – професор, доктор, проректор з навчальної роботи – Русенський університет «Ангел Канчев» (Болгарія)

**Сичев Олександр Васильович** – к.т.н, доцент, проректор з навчальної роботи – Гомельський державний технічний університет ім. П. Й. Сухого (Білорусь)

**Лілішенцева Анна Миколаївна** – к.т.н, доцент, зав. кафедрою товарознавства продовольчих товарів – Білоруський державний економічний університет (Білорусь)

**Леунбергер Хайнц** – доктор, професор – Університет прикладних наук і мистецтв Північно-західної Швейцарії (Швейцарія)

## **OBTAINING OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ THIN FILMS AS AN ACTIVE LAYER OF SOLAR CELL**

Author – Musharovskiy O.

Supervisor – Hilchuk A.

*National Technical University of Ukraine  
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*

*The subject of the work is the production of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films obtained by the self-propagating high-temperature synthesis method for use in the active layer of solar cells.*

*The object of the study is films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  synthesized by the method of high-temperature synthesis, self-propagating.*

*The subject of the study is the structure and elemental composition of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films obtained by the SHS method. The aim of the work is to obtain  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by self-propagating high-temperature synthesis and to study their structure in the context of further use in solar energy. The study of morphology was carried out by scanning electron microscopy, elemental composition – rettenospectral microanalysis with energy dispersion, studying the structure of the combination scattering of light samples. The tasks of the work are: an overview of the methods for obtaining thin films for solar cells; synthesis of films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; study of their elemental composition and crystalline structure.*

*As a result of the study, the following results were obtained:*

*1. Synthetic and annealed thin film CZTS at temperatures of 300 °C and 800 °C.*

*2. Research of morphology, elemental composition and combination the light scattering of the samples showed that the material, annealed at 300 °C, has a cesterite structure, at 800 °C it decomposes into separate phases of sulfur and ZnS.*

## **ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ В ЯКОСТІ АКТИВНОГО ШАРУ СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТУ**

Автор – Мушаровський О. О.

Керівник – Гільчук А. В.

*НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

### Вступ

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) в останні роки привернув до себе велику увагу як поширений, дешевий і нетоксичний матеріал, з властивостями, необхідними для застосування в тонкоплівковій фотовольтаїці (надалі PV).

Відносно низькі потреби в кількості активного матеріалу дозволять значно знизити витрати на виробництво сонячних елементів (СЕ). Крім того, гнучкість способів конструювання приладу і його виробництва, в зв'язку з широким вибором різних підложок (жорстких, гнучких і т.д.) і методів осадження для шарів плівки, дозволяють розробляти та оптимізувати набір сонячних елементів так, щоб отримати кращі характеристики пристрою. Тонкоплівкові сонячні елементи, відтак, виявляються перспективною технологією для отримання високоефективних пристроїв з низькими затратами.

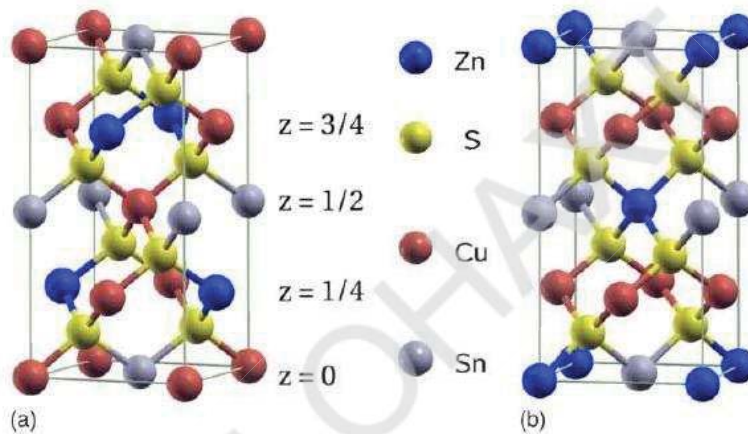
Тонкоплівкові сонячні елементи, що беруть за основу халькогеніди, такі як  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) і  $\text{CdTe}$ , продемонстрували значне поліпшення ефективності впродовж останніх 30 років і на даний час досягли масового виробництва. У 2014 сонячні батареї на основі CIGS досягли ККД 20,9% (близького до рекордної ефективності об'ємних кристалічних кремнієвих сонячних елементів, 25% [1]), і, на сьогодні, модулі великої площі з ефективністю приблизно 13-14% виробляються в промислових масштабах. Незважаючи на активний розвиток і дослідження СЕ на основі халькогенідів, ці технології мають недоліки: використання токсичних (Cd) і рідкісних елементів (In, Ga і Ti), критична нестача запасів котрих може бути одним з головних обмежень для розробки і впровадження цих технологій в наступні роки [2].

Розвиток нових ефективних, екологічних і недорогих матеріалів, як можливої альтернативи з'єднанням CIGS, є одним із можливих варіантів виконання вимог масового виробництва СЕ у тераватних масштабах, запланованих на 2020-2040 рр.[2]. Одним з можливих заміників є  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , який досить просто інтегрується в пристрої, сконструйовані для CIGS.

### Кристалічна структура та поліморфізм CZTS

Сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  можуть існувати у формі двох основних кристалічних модифікацій, відомих як кестирит та станніт. Обидві являються третрагональними структурами, складені з закритих кубічних масивів аніонів сульфуру, з катіонами, що займають половину порожнин тетраедра, з упакуванням, схожим до цинкової обманки. Структурні відмінності між ними полягають у різному порядку катіонних шарів: для кесте-

риту, з кристалографічною групою  $I\bar{4}$ , характерне чергування катіонних шарів CuSn, CuZn, CuSn, CuZn на  $z=0, 1/4, 1/2$  та  $3/4$  відповідно, тоді як у структурі станніту, з симетрією  $I\bar{4}2m$ , шари ZnS чергуються з шарами  $\text{Cu}_2$ . Іони Sn та S займають однакові позиції в решітці в обох структурах. Тетрагональні будови кестериту та станніту показані на Рис. 1. Константи решітки  $a$  і  $c$  однакові для обох утворень: для кестериту  $a \approx 5.46 \text{ \AA}$  та  $c \approx 10.93 \text{ \AA}$ .



**Рис. 1. Схематичне зображення кристалічних структур кестериту(a) та станніту(b) [3]**

Ab-initio розрахунки передбачують, що стабільною структурою для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  є кестерит, однак і інші поліморфні модифікації з дещо більшою повною енергією були розглянуті в літературі. Найбільш важливим з них є станніт, з різницею енергії відносно кестериту лише в декілька меВ на атом (значення між 1.3 та 3.4 меВ/атом можна знайти в [4]). Також були передбачені додаткові тетрагональні структурні модифікації [4, 5]. Ці модифікації відносяться до груп  $P4_2c$ ,  $P4_21c$  та  $P2$  та одержуються заміною двох іонів в підрешітці катіонів. Ширина забороненої зони та енергії утворення структур CZTS показані в Таблиці 1. Загальний надлишок енергії ( $\Delta E$ ) структур симетрії  $P4_2c$  та  $I\bar{4}2m$ , на відміну від стабільного стану кестериту ( $I\bar{4}$ ), набагато менше від  $kT$  при кімнатній температурі, тож можливе співіснування цих модифікацій було відмічене в літературі [5].

**Таблиця 1 – Ширина забороненої зони ( $E_g$ ) та різниця енергії формування в ( $\Delta E$ ) порівнянні з стабільним станом кестериту**

Симетрія	$I\bar{4}$	$P\bar{4}2c$	$I\bar{4}2m$	$P2$	$P\bar{4}21c$
$E_g$ (eV)	1.49	1.46	1.29	1.07	1.20
$\Delta E$ (meV/атом)	0	0.75	3.37	17	24.4
Структура	Kest.	Mod.	Stann.	Mod.	Mod.

Ці теоретичні результати були частково підтвержені даними нейтронної дифракції [6], яка показує невпорядкований розподіл атомів Zn та Cu у зразках CZTS.

#### Власні дефекти і електронні властивості CZTS

У четвертинних сполуках, яким являється CZTS, можливі декілька власних точкових дефектів, в тому числі вакансії ( $V_{Cu}$ ,  $V_{Zn}$ ,  $V_{Sn}$  і  $V_S$ ), антивузлові дефекти ( $Cu_{Zn}$ ,  $Zn_{Cu}$ ,  $Cu_{Sn}$ ,  $Sn_{Cu}$ ,  $Zn_{Sn}$  і  $Sn_{Zn}$ ), і міжвузлові ( $Cu_i$ ,  $Zn_i$ , і  $Sn_i$ ). Ці дефекти можуть ввести поверхневі або глибокі рівні всередині забороненої зони, можуть проявляти поведінку донора або акцептора, виступати в якості пастки або центру рекомбінації, тим самим впливаючи на оптоелектронні властивості матеріалу.

CZTS проявляє спонтанну провідність р-типу. Така поведінка пов'язується з наявністю власних акцепторних дефектів з низькою енергією формування.

Теоретичні розрахунки утворення дефектів в CZTS з'єднаннях активно проводяться з 2010 р. [7, 8]. Значення рівнів іонізації власних дефектів всередині забороненої зони  $Cu_2ZnSnS_4$  передбачається Ченом і ін. [4], і наведені на рис. 2.

Згідно з цими роботами, вакансії міді проявляються в неглибокому акцепторному рівні трохи вище валентної зони, в той час як антивузловий  $Cu_{Zn}$  додає рівень на 0,12 eV вище. Розрахунки [7, 8] показують, що в CZTS домінуючим дефектом є антивузловий  $Cu_{Zn}$ , що має найнижчу енергію формування. Негативне значення спостерігається в [8], тоді як розрахунки, представлені в [7] передбачають, що енергія утворення  $Cu_{Zn}$  стає негативною для рівня Фермі вище, ніж 0,12 eV. Обидві роботи розкривають механізм самокомпенсації, який передбачує можливість легування n-типу та інверсії типу CZTS на p-n гетеропереходах.

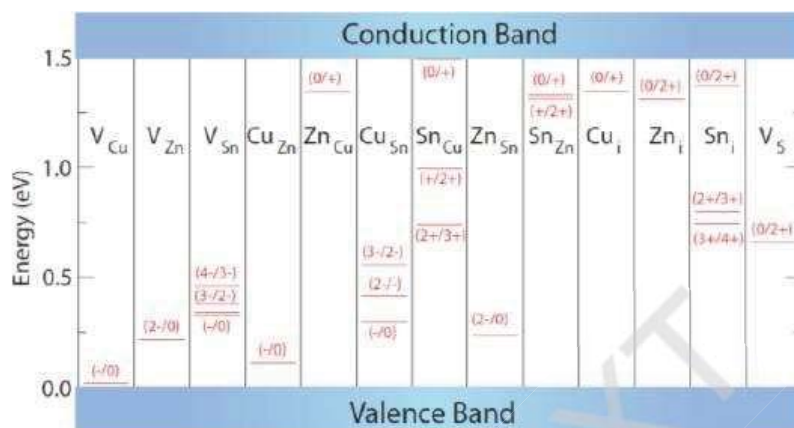


Рис. 2. Рівні іонізації власних дефектів CZTS [3]

Окрім антивузлових  $Cu_{Zn}$ , передбачені чотири інші важливі дефекти, що демонструють відносно низьку енергію формування для бідних на мідь структур CZTS (які зазвичай використовуються у СЕ). Ці дефекти, в порядку зростання енергії формування:  $V_{Cu}$ ,  $Zn_{Sn}$ ,  $V_{Zn}$  та  $Cu_{Sn}$ .

Власні дефекти грають важливу роль з точки зору ефективності напівпровідника в якості шару поглинання. Глибокі рівні дійсно шкідливі для фотоелектричних характеристик, оскільки вони являють собою пастки або центри рекомбінації для фотоіндукованих електронно-діркових пар.

Розрахунки, наведені в роботі [7], передбачають антивузловий  $Cu_{Sn}^{3-}$  як глибокорівневий акцепторний дефект, з енергією, близькою до середини забороненої зони і з низькою енергією формування. Тому цей дефект, як очікується, буде найактивнішим центром рекомбінації в CZTS. Однак ті ж розрахунки показують, що можливе утворення комплексів дефектів з компенсацією заряду, таких як  $[Cu_{Sn} + Sn_{Cu}]$ , які деактивують глибокі рівні в CZTS [7]. Подальші розрахунки [9] також передбачують кластерний дефект  $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$  як шкідливий для фотоелектричних характеристик, з порівняно низькою енергією формування і глибоким донорним рівнем. Згідно з цими прогнозами, бідним на мідь та багатим на цинк сполукам варто надавати перевагу, щоб звести до мінімуму формацію цих шкідливих дефектів. Крім комплексів дефектів, згаданих вище, було також передбачено утворення й інших. Серед них з найнижчими енергіями формування (для бідних на мідь сполук) є  $[V_{Cu}^- + Zn^+]$ ,  $[Zn^{2-} + 2Zn^+]$  [7] і  $[2Cu + Sn]$  [9].

Теоретичні результати, представлені в літературі і коротко описані тут, роблять важливий внесок у розуміння електронних властивостей CZTS та їх зв'язок з власними дефектами матеріалу. Проте, необхідні подальші дослідження, щоб зрозуміти природу різних дефектів, які можуть виникнути в результаті відхилень від стехіометрії сполуки і нерівноважних умов, характерних для реальних процесів виготовлення, для того, щоб контролювати шкідливі дефекти і поліпшити якість матеріалу поглинаючого шару.

### **Методи отримання тонкоплівкового CZTS**

Для отримання плівок CZTS і їх нанесення на підкладку використовуються різні фізичні вакуумні і хімічні безвакуумні методи.

- Тонкоплівковий CZTS зі складених випарованих прекурсорів (stacked evaporated precursors)

У даному методі CZTS отримують шляхом сульфуризації складених випарованих прекурсорів, осаджених електронно-променевим випаровуванням. Цей метод був відмічений в літературі як вдалий спосіб вирощення високоякісних тонких плівок CZTS, який дозволяє виробляти пристрої з ККД більше ніж 5% [10].

Тонкоплівковий CZTS вирощують у дві стадії. Першим кроком є вакуумне осадження методом електронно-променевого випаровування складених прекурсорів, утворених кількома шарами ZnS, Cu і Sn. Цей крок супроводжується термічною обробкою прекурсорів в атмосфері сірки (сульфуризація), необхідної для перетворення в первинному стеку в тонку плівку CZTS. Вапняно-натрієве скло (SLG) і покрите молібденом SLG використовують в якості підкладок, таким чином, обидві є ізольованими плівками (на діелектрику і прозорій підкладці) і можуть служити в якості поглинаючих шарів в сонячних елементах. Підкладки витримують при 150°С протягом процесу випаровування, щоб забезпечити першу інтердифузію металів у первинному стеку.

- Тонкоплівковий CZTS зі спільнорозпилених прекурсорів

Спільне осадження прекурсорів виявилось досить перспективним методом з точки зору контролю стехіометрії, і в даний час цей спосіб синтезу дає найкращі результати з точки зору ефективності пристрою [11, 12]. Рівномірне включення Cu, Zn, Sn і S, через коротку необхідну довжину дифузії, забезпечує швидке і однорідне утворення фази CZTS під час відпалу прекурсорів, тим самим зменшуючи ймовірність утворення вторинних фаз і втрати олова [13]. Цей підхід використовувався кількома групами, і різні способи (наприклад, спільним випаровуванням [11],

спільним напиленням [12], реактивним напиленням [14], гібридним розпиленням [15]) було випробувано для осадження прекурсору. Осадження розпиленням CZTS з однієї четвертинної мішені було протестовано деякими групами вчених [13, 16], але ця процедура має недоліки, пов'язані з управлінням стехіометрією, так як, зазвичай, існують суттєві композиційні відмінності між мішенню і напиленою плівкою [13]. Осадження спільним напилюванням з трьох різних джерел є кращим методом для контролю стехіометрії кінцевого матеріалу, так як потужність напилення, що подається на кожну мішень, можна регулювати окремо. Цей підхід був вперше досліджений групою вчених [17], що використовували елементні Cu, ZnS і SnS з'єднання в якості джерел розпилення, і пізніше інші роботи були опубліковані на основі аналогічних процесів росту [12, 18].

- Хімічний спрей-піроліз

Для цілого ряду застосувань (перш за все в геліоенергетиці та термоелектриці) потрібні плівки сполук CZTS на підкладках великої площі, в тому числі гнучкі. Це досягається використанням хімічного методу спрей-піролізу, який має низку переваг перед іншими відомими методами отримання багатокомпонентних сполук:

- він не вимагає наявності вакууму та високоякісних мішеней, процес розпилення проводиться у звичайній атмосфері;

- метод може бути використаний для нанесення плівкових покриттів на підкладки великої площі з різного матеріалу (скла, полімерних матеріалів, кераміки, тощо) в діапазоні помірних температур (373-773 K), тобто є енергоощадним;

- гнучкість у виборі початкових параметрів нанесення дозволяє контролювати швидкість нанесення та товщину плівок, їх стехіометрію та рівень легування.

Аналіз літературних джерел показує, що плівки сполуки CZTS, одержані методом спрей-піролізу, як правило, є аморфними, або містять значну кількість вторинних фаз, їх елементний склад складно контролювати [19]. Крім того, спостерігається «забруднення» плівок атомами кисню та прекурсорів, що призводить до утворення різноманітних вторинних фаз в шарах. Це чинить негативний вплив на основні функціональні властивості структур пристрою на основі напівпровідникового матеріалу. Необхідність відпалу свіжосконденсованих плівок при високих температурах для видалення небажаних вторинних фаз, що утворюються в плівках, веде до додаткових енергетичних та часових затрат, а також складності контролю стехіометрії плівок.

- СВС

Високотемпературний синтез, що самопоширюється був розроблений на основі поширення хвилі безкисневого горіння і дозволяє отримувати тугоплавкі, термостійкі та надтверді матеріали з порошків та їх компонентів [20, 21].

Характерною особливістю реакцій горіння є практично відсутнє виділення газу та утворення повністю сконденсованих продуктів. Чистота отриманих матеріалів визначається чистотою вхідних компонент. Крім того, під час синтезу досягаються високі температури, що сприяє додатковому очищенню матеріалу в процесі [22].

При СВС за хвилину горіння протікають вторинні постпроцеси (догорання, фазоутворення та структуроутворення), що визначають характеристики кінцевого продукту та не стосуються горіння.

Технологія заснована на спалюванні вихідних сумішей реагентів (шихт) у спеціальних реакторах ємністю від 1 до декількох десятків літрів у середовищі інертного або реагуючого газу, а також у вакуумі або на повітрі. Продукти горіння отримуються у вигляді порошку, спікання або злитка з подальшою механічною або хіміко-термічною переробкою, розсівом і т.д.

Метод СВС впливає на формування синтезованого матеріалу, оскільки реакція протікає при високих температурах, що дає можливість вивчення кінетики хімічної взаємодії та дослідження високотемпературних фазових переходів [20, 22]. Для одержання матеріалу з потрібними параметрами необхідний контроль умов синтезу, таких як температура ініціації, тиск тощо.

### **Синтез та дослідження структури плівок CZTS**

В нашому випадку при отриманні зразків методом СВС для отримання стехіометричних сполук із співвідношенням компонент (2:1:1:4) потрібно враховувати інтенсивне випаровування сірки з поверхні при високотемпературному відпалі. Можливо, додатково потрібно проводити відпал в атмосфері сірки, тобто сульфуризацію. Відомо, що при відпалі металів в атмосфері сірки, цинк першим забирає всю сірку до насичення відповідно до електрохімічного ряду активності металів. Але, при використанні сульфідів відповідних металів під час синтезу чотирьохкомпонентних сполук стандартні окисно-відновлювальні потенціали для подвійних сполук є наступними [23]:

**Таблиця 2 – Стандартні окисно-відновлювальні потенціали**

Електродний процес	E, В
$\text{CuS} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,76
$\text{SnS} + 2\text{e}^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,87
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,89
$\text{ZnS} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405

З табл. 3.1 видно, що перший метал, який буде відновлюватися до атомарного стану це мідь. Тому, спостереження в синтезованих зразках фаз CuS та Cu<sub>2</sub>S є найбільш ймовірним. Дійсно, це підтверджується результатами досліджень подібних структур методом раманівської спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії (XRD) в багатьох роботах [24, 25]. З іншого боку фази CuS та Cu<sub>2</sub>S є менш стабільними в порівнянні з ZnS. Дійсно, як видно з табл. 3.2, стандартна молярна ентальпія їхнього утворення є мінімальною по абсолютній величині для ряду подвійних сполук [26].

**Таблиця 3 – Стандартна молярна ентальпія утворення**

Сульфіди	$\Delta H^0$ , кДж/моль
CuS	-53,1
Cu <sub>2</sub> S	-53,1
SnS <sub>2</sub>	-82,4
SnS	-110,2
ZnS	-205,4

Стандартна молярна ентальпія утворення будь-якої речовини є мірою його стійкості. Чим більше по абсолютній величині значення ентальпії утворення

сполуки, тим вона стійкіша. Тому, якщо в процесі синтезу CZTS сформувалися такі сполуки як ZnS, CuS, Cu<sub>2</sub>S, то перша сполука буде значно стабільніша за дві останні, що знову ж таки необхідно враховувати при синтезі та подальших технологічних обробках зразків.

Морфологія тонкої плівки CZTS досліджувалася методом скануючої електронної мікроскопії на установці РЕМ-106И. Дослідження проводились в режимі зворотньо-розсіяних електронів з прискорюючою напругою 20 кеВ.

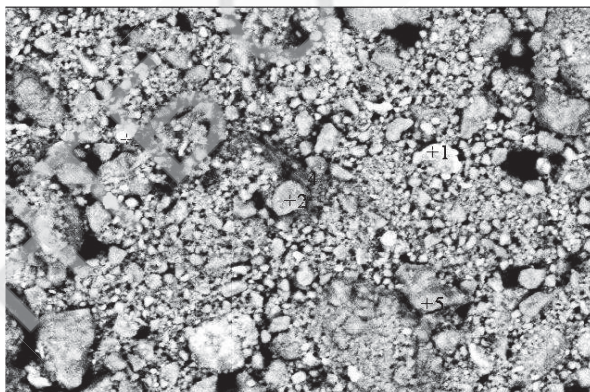
Елементний склад вивчався методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям.

Вимірювання спектрів проводилося на спектрометрі ДФС-52 із вдосконаленою мікроспектроскопічною приставкою і ПЗС детектором для реєстрації спектрів. Для збудження раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотільного лазера з довжиною хвилі 457 нм і потужністю 30 мВт.

### **Синтез порошку CZTS та дослідження його структури, морфології та елементного складу**

Порошки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  синтезували методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Компоненти шихти брали в стехіометричному співвідношенні 2:1:1:4. Синтез зразків проводився в атмосфері азоту. Далі порошок розмішували в спирті та наносили на скло, покрите оксидом індія олова (ІТО). Для того, щоб скріпити матеріал, порошок на підкладці відпалюють при певній температурі.

В рамках даної роботи було синтезовано й відпалено два зразки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  при 300 °С та 800 °С протягом 1,5 годин. При цьому під час відпалу частинки порошка за рахунок дифузії як спікаються між собою, так і вплаваються в скляну підкладку. Зображення СЕМ одержаного матеріалу показано на рис. 3.



**Рис. 3.** Електронно-мікроскопічне зображення  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

В точках 1-5 зі знімку був досліджений елементний склад матеріалу методом рентгеноспектрального аналізу з дисперсією за енергіями. Відсоткове відношення елементів у матеріалі наведено в таблиці 4. Аналізуючи результати вимірювання локального елементного складу можна зробити наступний висновок. Світлим областям відповідають фази сильно

збагачені оловом. В той же час присутні області за елементним складом близькі до ZnS.

**Таблиця 4 – Локальний та інтегральний елементний склад плівки Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>**

Спектр	S, ат.%	Cu, ат.%	Zn, ат.%	Sn, ат.%
Загальний	49,5	6,8	38,4	5,3
1	17,3	0,6	10,9	71,1
2	57,7	0,6	40,9	0,6
3	12,9	2,4	8,9	75,8
4	28,1	6,8	59,0	6,1
5	49,9	5,3	39,3	5,4

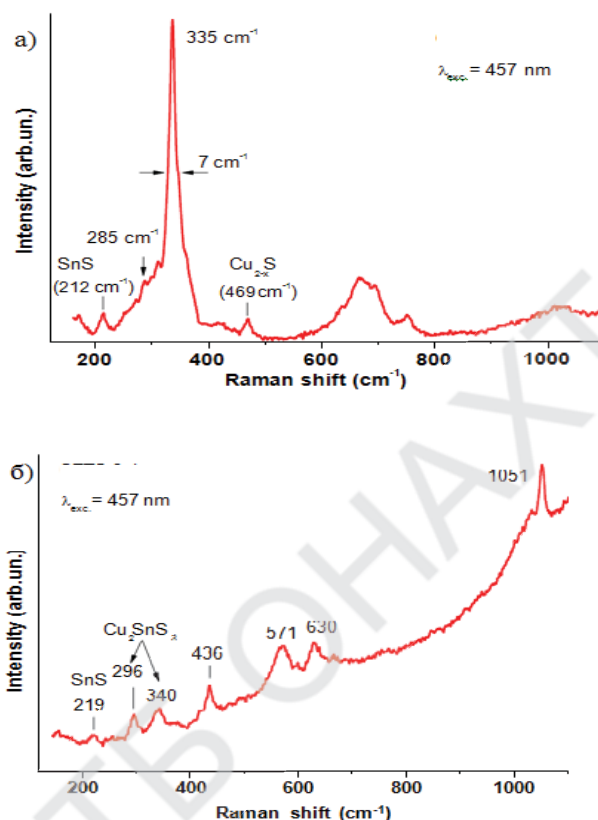
В таблиці 5 наведено елементний склад початкової шихти Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> – суміші елементних порошків, з яких був проведений синтез. Необхідно приймати до уваги, що дослідження локального елементного складу суміші порошків методом рентгеноспектрального аналізу містять в собі досить значну похибку, оскільки даний метод для точного аналізу потребує плоскої поверхні зразку та гомогенного складу матеріалу.

**Таблиця 5 – Елементний склад вихідної шихти Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>**

Елемент	S	Cu	Zn	Sn
Атом. %	68,9	19,9	3,1	7,4

Для того, щоб впевнитися, яку саме структуру має матеріал, було вивчено комбінаційне розсіювання світла на зразках. Спектри розсіювання наведено на рис. 4 а) та рис. 4 б) для плівок, відпалених при 300 °C та 800 °C відповідно.

З рис. 4 а) видно, що частотне положення найбільш інтенсивної смуги з частотою 335 см<sup>-1</sup> відповідає коливання А-моди структури кестериту. Смуга з частотою 285 см<sup>-1</sup>, яка також відноситься до коливань А-моди CZTS на спектрі спостерігається менш виражено. Поряд зі структурою кестериту у зразку також сформовані вторинні фази, такі як SnS з частотою смуги 212 см<sup>-1</sup> та смуга з частотою 469 см<sup>-1</sup>, що відповідає фазі Cu<sub>2-x</sub>S.



**Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання порошку CZTS, відпаленого при температурі а) 300 °С б) 800 °С**

Незважаючи на присутність у синтезованому порошку вторинних фаз варто відзначити, що на спектрах є повторення (другий і третій порядок) коливань А-моди кестеріту в області 600-700  $\text{cm}^{-1}$  та 1000-1050  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, спостереження яких на раманівських спектрах відображає якість сформованої фази CZTS. Вузька напівширина (всього 7  $\text{cm}^{-1}$ ) А- моди з частотою 335  $\text{cm}^{-1}$ , також підтверджує якісної сформованої фази CZTS.

З рис. 4 б) можна побачити, що порошок CZTS, відпалений при 800 °С розпався на окремі фази Sn та ZnS.

### Перспективи дослідження

Було розглянуто структуру, властивості і методи одержання матеріалів на основі  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Одержано плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Електронномікроскопічні дослідження і локальні дослідження елементного складу показують наявність сильного розшарування плівки за фазовим складом. Виявлені фази сильно збагачені оловом, а також фази за елементним складом близькі до  $\text{ZnS}$ .

Дослідження комбінаційного розсіювання зразків показує, що відпалу при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  достатньо для формування структури кестериту. Одночасно, відпал при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до розпадання кестериту на окремі фази.

Плівки CZTS, отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, мають пористу структуру. Для їх використання в якості активного шару у сонячних елементах, плівку потрібно просочити органічним провідником р-типу задля заповнення пор та покращення фотоелектричних характеристик. У поєднанні з підкладкою – склом ІТО – плівка CZTS формує р- n гетероперехід. Для визначення ефективності плівок CZTS в якості активного шару сонячних елементів необхідне подальше дослідження фотоелектричних характеристик матеріалу.

### Висновки

1. Зроблений огляд щодо сучасного стану досліджень у напрямку методів синтезу тонких плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  та їх властивостей.
2. Виявлено необхідність у пошуку нових ефективних методик одержання тонких плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .
3. Вперше одержано тонкі плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється та відпалено на підкладці ІТО при різних температурах.
4. Досліджено морфологію, локальний та інтегральний елементний склад і кристалічну структуру тонких плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , одержаних з допомогою СВС, методами SEM, EDX та Раманівської спектроскопії відповідно.
5. Показано, що синтезовані плівки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  мають структуру кестериту.
6. Необхідні подальші дослідження фотоелектричних властивостей одержаних тонких плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

**Список літератури**

1. Green.M. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17, 183–189, 2009.
2. Delbos S. Kesterite thin films for photovoltaics: a review. *EPI Photovolt.*, 3, 35004, 2012.
3. Malerba, Claudia. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films solar cells: material and device characterization. PhD thesis, University of Trento, 2014.
4. Paier J., Asahi R., Nagoya A. and Kresse G. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Physical Review B*, 79(11), 115126, 2009.
5. Sevik C. and Çağın T. Assessment of thermoelectric performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub>, X=S, Se and Te. *Applied Physics Letters*, 95(11), 112105, 2009.
6. Schorr S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1482–1488, 2011.
7. Chen S., Yang J.H., Gong X.G., Walsh A. and Wei S.H. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 81(24), 245204, 2010.
8. Nagoya A., Asahi R., Wahl R. and Kresse G. Defect formation and phase stability of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic material. *Physical Review B*, 81(11), 113202, 2010.
9. Chen S., Wang L., Walsh A., Gong X.G. and Wei S.H. . Abundance of CuZn + SnZn and 2CuZn + SnZn defect clusters in kesterite solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(22), 223901, 2012.
10. Katagiri H. . Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480–481, 426–432, 2005. Presented at EMRS 2004.
11. Wang K., Gunawan O., Todorov T., Shin B., Chey S. J., Bojarczuk N. A., Mitzi D. and Guha S. Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(14), 143508, 2010
12. Katagiri H., Jimbo K., Yamada S., Kamimura T., Maw W. S., Fukano T., T. Ito and T. Motohiro. Enhanced conversion efficiencies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express*, 1(4), 041201, 2008.
13. Johnson L. J., Nukala H., Bhatia A., Hlaing Oo W.M., Loren W. R., Scarpulla M. A. and Lund E. A. Effects of 2nd phases, stress and Nja at the Mo/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> interface. In *Proc. of the 2010 MRS Spring meeting*, volume 1268, page 1268-EE03-03, 2010.

14. Liu F., Zhang K., Lai Y., Li J., Zhang Z. and Liu Y. . Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by DC reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(11), H379–H381, 2010.
15. Tanaka T., Nagatomo T., Kawasaki D., Nishio M., Guo Q., Wakahara A., Yoshida A. and Ogawa H. . Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by hybrid sputtering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11), 1978–1981, 2005.
16. Seol J.-S., Lee S.-Y., Lee J.-C., Nam H.-D. and Kim K.-H. Electrical and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1-2), 155–162, 2003.
17. Jimbo K., Kimura R., Kamimura T., Yamada S., Win S. M., Araki H., Oishi K. and Katagiri H. . Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films*, 515(15), 5997–5999, 2007.
18. Ge J., Wu Y., Zhang C., Zuo S., Jiang J., Ma J., Yang P. and Chu J. Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films. *Applied Surface Science*, 258(19), 7250–7254, 2012.
19. Kamoun N., Bouzouita H., Rezig B., *Thin Solid Films* 515, 5949, 2007.
20. Koda T., S. Shionoya, Nature of the Self-Activated Blue Luminescence Center in Cubic ZnS:Cl Single Crystals, *Phys. Rev.* 1964.
21. Козицький С. В., Писарський В. П., Зубрицький С. В., Уланова О. О., Властивості полікристалів ZnS з додатком NH<sub>4</sub>Cl, отриманих методом СВС, *Укр. Фізичн. Журнал*, 1994.
22. Милославский А. Ч., Сукнов Н. В., Поддужный Р. В., Нафеев Р. К., Природа центров свечения спектров люминисценции ZnS<AgCl>; Синтез и свойства особо чистых веществ. Сборник трудов ВНИИ Люминофоров, 1990.
23. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, Э. Я. Хавич. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
24. Schorr, S. The crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and x- ray diffraction study [Text]/ S. Schorr // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – V. 95 – P. 1482–1488
25. Olekseyuk, I. D. Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>S-ZnS-SnS<sub>2</sub> system [Text]/ I. D. Olekseyuk, E. V. Dudchak, L. V. Piskach // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 368 – P. 135–143
26. Amiri N.B.M. Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from first-principles calculations / N.B.M. Amiri, A. Postnikov // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 205204(1–8).

DEVELOPMENT OF A GRAPHICAL USER INTERFACE FOR EGG QUALITY ASSESSMENT BASED ON A COMPUTER VISION SYSTEM Author – Zhelezarova P., Paskova N., Supervisor – Georgieva T.....	567
DYNAMIC PROPERTIES OF PROVIDING CYBERSECURITY PROCESSES AT THE EXAMPLE OF CYBERSECURITY'S AUDIT Author – Kozlova O., Supervisor – Kononovych V. ....	573
<b>5. RENEWABLE ENERGY SOURCES AND ENVIRONMENTAL PROTECTION.....</b>	<b>598</b>
MODELLING OF PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS BY MODIFYING FINS CONFIGURATION OF THE AIR-COOLED HEAT SINKS FOR POWER GENERATION Author – Siarova A., Supervisor – Shixue Wang .....	598
THE PROSPECTS OF APPLICATION THE GENERATORS WITH PERMANENT MAGNETS FOR SMALL WIND POWER PLANTS Author – Sergienko I., Supervisor – Shevchenko V. ....	614
COMPARISON OF VARIOUS METHODS FOR REDUCING GASOLINE LOSSES DURING STORAGE USING ECOLOGICAL AND ENERGY CRITERIA Author – Oleksenko O., Supervisor – Volhusheva N. ....	636
DEVICE FOR CLEANING OF FLUE GASES FROM SULFUR OXIDES AND CARCINOGENIC RESIN Author – Mukminov I., Supervisor –Kogut V., Boshkova I.....	654
THE IDENTIFICATION OF PLANTS-INDICATORS OF POLLUTION OF TERRITORIES BY HEAVY METALS IN THE ZONE OF EFFECTS OF HEAT-ELECTRICAL POWER STATIONS Author – Konopelko O., Supervisor – Pozniak A.....	663
INTENSIFICATION OF THE MATERIAL DRYING PROCESS WITH USE OF THE MICROWAVE FIELD ENERGY Author – Mykhailova O., Supervisor – Boshkova I.....	676
ECOLOGICAL SAFETY OF FOOD PRODUCTS GROWN WITHIN THE URBOHEOSYSTEM Author – Medvedeva Yu., Supervisor – Nekos A. ....	690
OBTAINING OF $Cu_2ZnSnS_4$ THIN FILMS AS AN ACTIVE LAYER OF SOLAR CELL Author – Musharovskiy O., Supervisor – Hilchuk A.....	710
ELECTRIC PASSENGER TRANSPORT VEHICLES: TECHNICAL CHARACTERISTICS AND ENERGY EFFICIENCY Author – Ivanov R., Supervisor – Koev K.....	725

*Наукове видання*

**Міжнародний конкурс студентських наукових робіт**

**BLACK SEA SCIENCE 2018**

Матеріали

Верстка – Н.М. Ковальчук

Формат 60x84/16. Гарнітура Times New Roman.  
Умовно-друк. арк. 48,07. Тираж 300. Замовлення № 0518-105.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»  
73034, м. Херсон, вул. Паровозна, 46-а, офіс 105  
Телефон +38 (0552) 39 95 80  
E-mail: [mailbox@helvetica.com.ua](mailto:mailbox@helvetica.com.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 4392 від 20.08.2012 р.