## УДК 538.975

## Фазовый состав и микроструктура тонких пленок Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>

## А.В. СТАНЧИК<sup>1</sup>, С.М. БАРАЙШУК<sup>2</sup>, Д.В. ЖИГУЛИН<sup>3</sup>, А.Н. ПЕТЛИЦКИЙ<sup>3</sup>, Е.Л. ТРУХАНОВА<sup>1</sup>, В.А. ЧУМАК<sup>1</sup>

Тонкие пленки  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  (CZTSSe) получены путем селенизации послойно нанесенных прекурсоров Cu/Sn/ZnS магнетронным напылением на подложки Мо/стекло и из чистого стекла. С помощью рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии установлено влияние элементного состава прекурсоров и типа подложек на формирование пленок CZTSSe.

Ключевые слова: прекурсор, тонкие пленки, CZTSSe, микроструктура, параметры шероховатости.

 $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  (CZTSSe) thin films were obtained by selenization of layer-by-layer Cu/Sn/ZnS precursors by magnetron sputtering on Mo/glass and glass substrates. The influence of the elemental composition of precursors and the type of substrates on the formation of CZTSSe films was established using Xray spectral microanalysis, X-ray phase analysis, scanning electron and atomic force microscopy. **Keywords:** precursor, thin films, CZTSSe, microstructure, roughness parameters.

**Введение.** Кестерит Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> (CZTSSe) является перспективным светопоглощающим материалом для использования в тонкопленочных солнечных элементах (CЭ) благодаря прямой запрещенной зоне (1,0–1,5 эВ), высокому коэффициенту поглощения (>  $10^4$  cm<sup>-1</sup>), высокой теоретической эффективности (~30 %) и потенциальной дешевизне [1], [2]. CZTSSe состоит из широко распространенных, недорогих и малотоксичных составляющих элементов, что делает его потенциальным кандидатом на замену традиционных тонкопленочных материалов Culn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>(S,Se)<sub>2</sub> и CdTe, содержащих дорогие и токсичные элементы [1]. Достигнутая эффективность СЭ на основе пленок CZTSSe составляет 12,6 % [3], что пока ниже теоретически возможной (~30 %) [2] и существующих СЭ [3]. Причиной отставания эффективности принято считать дефицит напряжения холостого хода (V<sub>OC</sub>) [4]–[6]. Одной из гипотетических причин низкого значения V<sub>OC</sub> является наличие большого количества дефектов и/или разупорядочения внутри CZTSSe, а также наличие побочных фаз [5], [6]. Поэтому требуется контроль формирования пленок CZTSSe с целью получения однофазного состава с минимальным количеством дефектов.

Для синтеза тонких пленок CZTSSe применяются вакуумные и невакуумные методы с одно- или двухступенчатым процессом [1]. Двухступенчатые вакуумные методы, в частности магнетронное напыление с последующим отжигом в парах халькогена, являются предпочтительными для получения пленок CZTSSe. Ключевые особенности данного метода – это точное управление стехиометрией состава, получение пленок с высокой плотностью и однородностью, а также минимальное загрязнение вакуумной камеры, что позволяет получить пленки высокого качества.

Цель данной работы – исследование фазового состава и микроструктуры тонких пленок CZTSSe, сформированных методом магнетронного напыления с последующей селенизацией на подложках стекло/Мо и из чистого стекла, в зависимости от элементного состава их прекурсоров.

Методика эксперимента. Получение прекурсоров Cu/Sn/ZnS осуществлялось в магнетронной распылительной системе (Nanovak, NVTS500), снабженной тремя двухдюймовыми мишенями Cu, Sn и ZnS с чистотой 99,99 %. Последовательность нанесения слоев – стекло/(Mo)/ZnS/Sn/Cu. Во всех случаях прекурсоры напылялись общей толщиной ~1350 нм при комнатной температуре и базовом давлении в камере ~20 мТорр. Мощность распыления мишеней Cu, Sn и ZnS составляла 40, 50 и 100 Вт, соответственно. Время напыления слоев Cu, Sn и ZnS составляло 28, 30 и 60 с, соответственно. Селенизация прекурсоров Cu/Sn/ZnS осуществлялась в трехзонной трубчатой печи OFT-1200х, оборудованной диффузионным и турбонасосами, при температуре 580°C в течение 30 мин. В процессе селенизации прекурсоры были помещены в полуизолирующий кварцевый контейнер (объем 12,5 см<sup>3</sup>) с 13 мг порошкообразного Se при давлении газа Ar в 1 бар. Данные элементного состава и морфологии синтезированных образцов были получены с помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания), растровых электронных микроскопов серии ZEISS EVO и «S-4800» (Hitachi). Образцы исследовались с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием CuK<sub> $\alpha$ </sub>-излучения. Фазовый состав определялся путем сопоставления экспериментально измеренных данных со стандартными данными, опубликованными Crystallography Open Database (COD) при помощи программы Match. Исследование топологии проводилось на атомно-силовом микроскопе NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь).

**Результаты и их обсуждение.** Микроструктура и фазовый состав прекурсоров Cu/Sn/ZnS. В таблице 1 представлены данные элементного состава прекурсоров Cu/Sn/ZnS, нанесенных на различные подложки. Соотношения элементов прекурсоров на подложках Мо/стекло (серии **A** и **Б**) и из чистого стекла (серия **B**) отличаются незначительно. Элементный состав прекурсоров серии **Б** характеризуется бо́льшим содержанием олова и меньшим содержанием меди по сравнению с серией **A**.

Серия	Подложка	Cu		Zn		Sn		S	
		ат.%	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	вес.%
Α	Мо/стекло	77,54	67,04	1,94	1,74	18,89	30,51	1,63	0,71
Б		73,51	62,01	2,13	1,85	22,41	35,31	<sup>•</sup> 1,94	0,83
В	стекло	78,62	67,81	1,56	1,39	18,85	30,37	0,96	0,42

Таблица 1 – Элементный состав прекурсоров Cu/Sn/ZnS

Представленные на рисунке 1 рентгенограммы прекурсоров Cu/Sn/ZnS во всех случаях демонстрируют пики, характерные для гексагональной фазы Cu<sub>6.26</sub>Sn<sub>5</sub> (COD № 00-047-1575) и тетрагональной фазы Sn (COD № 00-086-2264). В составе всех серий прекурсоров также возможно существование фаз Zn (COD № 96-151-2554), CuS<sub>2</sub> (COD №00-033-0492) и SnS (COD № 00-022-0953), определение которых затруднено перекрытием их основных рефлексов с фазами Cu<sub>6.26</sub>Sn<sub>5</sub> и Sn.



Рисунок 1 – Типичные рентгенограммы прекурсоров Cu/Sn/ZnS, нанесенных на подложки Мо/стекло (серии A (a) и Б (б)) и из чистого стекла (серия B (в))

На рентгенограммах прекурсоров серий **Б** и **В** присутствуют пики от фазы ZnS (COD № 00-005-0492). Отсутствие фазы ZnS в прекурсорах серии **A** возможно связано с меньшим содержанием цинка и серы в их составе по сравнению с прекурсорами серии **Б** (таблица 1). В то время как образование ZnS в прекурсорах серии **B** обусловлено отсутствием молибденового подслоя на стеклянных подложках, и вся содержащаяся сера в составе данных прекурсоров расходуется на реакцию не только с оловом и медью, но и с цинком. На рентгенограммах прекурсоров, синтезированных на подложках Мо/стекло (серии **A** и **Б**), также присутствуют пики, соответствующие молибдену (COD № 96-901-1606).

Из представленных на рисунке 2, *а–в* СЭМ-изображений поверхности прекурсоров Cu/Sn/ZnS видно, что во всех случаях сформирована схожая морфология. На поверхности прекурсоров серий **А** и **Б** присутствуют единичные крупные зерна диаметром до 3,6 и 2 мкм,

соответственно, а также агломерированные в нитевидные образования длиной до 4 мкм более мелкие зерна диаметром ~0,4 мкм. Аналогично на поверхности прекурсоров серии **B**, нанесенных на подложки из стекла, наблюдаются единичные крупные зерна диаметром до 2 мкм и нитевидные образования длиной до 5 мкм.



Рисунок 2 – Типичные СЭМ-изображения поверхности и поперечного скола прекурсоров Cu/Sn/ZnS, нанесенных на подложки Мо/стекло (серии **A** (*a*, *г*) и **Б** (*б*, *d*)) и из чистого стекла (серия **B** (*e*, *e*))

Во всех случаях прекурсоры Cu/Sn/ZnS демонстрируют слоистую структуру (рисунок 2, *г*–*е*), что подтверждается элементным картированием (рисунок 3). Напыляемые слои сульфида цинка, олова и меди соответствуют порядку их напыления (рисунок 3). В процессе селенизации пленок CZTSSe происходит потеря олова и цинка из-за их низкого парциального давления. Поэтому олово наносилось как подслой, чтобы предотвратить его потерю, а с целью предотвращения потери цинка использовался ZnS. Медь не осаждалась в качестве первого слоя прекурсоров, так как ее диффузия в молибденовый подслой может создавать пустоты на границе подложка-прекурсор. Толщина слоя Cu/Sn/ZnS на подложках Мо/стекло и из чистого стекла составляет ~1,3 и 1,4 мкм, соответственно, что отвечает технологически задаваемой (~1350 нм). При этом толщина слоя ZnS в прекурсорах на стеклянных подложках больше, чем на подложках Мо/стекло.



Рисунок 3 – Картирование поперечного сечения прекурсоров Cu/Sn/ZnS (серия Б)

Исследования показали, что сформированные на поверхности прекурсоров Cu/Sn/ZnS крупные зерна характеризуются высокой концентрацией олова и меди (рисунок 3), что может указывать на образование сплава Cu-Sn. Данный сплав включает фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ( $\eta$ '-Cu<sub>6.26</sub>Sn<sub>5</sub>),  $\varepsilon$ -(Cu-Sn), которые способны образовываться при комнатной температуре [1], [7]. Согласно тройной фазовой диаграмме Cu-Sn-Zn, сплав между Sn и Zn отсутствует [7], [8]. Учитывая выше сказанное и результаты РФА прекурсоров Cu/Sn/ZnS (рисунок 1), можно предположить, что крупные зерна соответствуют соединению Cu<sub>6.26</sub>Sn<sub>5</sub>. Кроме того, на картированных изображениях поперечного скола видна взаимная диффузия меди и олова, что также может подтверждать образование сплава Cu-Sn в слоях прекурсоров. На полученных изображениях (рисунок 3) не наблюдается диффузии цинка в слой меди, что может говорить

об отсутствии образования сплава Cu-Zn (фазы  $Cu_5Zn_8$ ). Диффузия серы в слой олова и наоборот, а также в слой меди обусловлены образованием бинарных сульфидов, CuS и SnS. Полученные результаты согласуются с результатами РФА (рисунок 1).

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что параметры шероховатости поверхности прекурсоров Cu/Sn/ZnS, полученных на разных подложках, имеют близкие значения. Тем не менее, прекурсоры на подложках Мо/стекло характеризуются меньшей степенью шероховатости, чем на подложках из чистого стекла. Полученная зависимость говорит о влиянии поверхности подложек на формирование морфологии напыляемых слоев.

Таблица 2 – Значения максимальной высоты неровности рельефа (Z), средней арифметической ( $R_a$ , и квадратичной ( $R_q$ ) шероховатости поверхности прекурсоров Cu/Sn/ZnS и тонких пленок CZTSSe

Серия	Поддолжи	Преку	рсор	Тонкая пленка			
	ПОДЛОжка	$R_a$ , нм	$R_q$ , HM	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	Z, нм	
Α	Мо/отокно	280	333	202	253	2215	
Б	мо/стекло	225	297	109	141	1149	
В	стекло	304	356	431	547	3495	

Параметры шероховатости прекурсоров на подложках Мо/стекло в среднем на 7 и 22 % меньше для серий **A** и **Б**, соответственно, чем для прекурсоров на стекле (серия **B**). Меньшая степень шероховатости прекурсоров на стеклянных подложках с подслоем Мо обусловлена их более гладкой и однородной поверхностью (меньшей поверхностной плотностью нитевидных образований) по сравнению с прекурсорами на стекле без молибдена. В то же время, параметры шероховатости для прекурсоров серии **A** выше, чем для серии **Б**, что связано с формированием на их поверхности более крупных зерен и их большей поверхностной плотностью (рисунок 2 *a*, *б*). Следует отметить, что полученные прекурсоры Cu/Sn/ZnS имеют в 3-4 раза большие параметры шероховатости их поверхности, чем электроосажденные прекурсоры Cu/Sn/Zn на подложках Mo/стекло [9].

Микроструктура и фазовый состав тонких пленок CZTSSe. Из представленных данных в таблице 3 видно, что элементный состав синтезированных тонких пленок CZTSSe во всех случаях отличается незначительно. Соотношение элементов Cu/(Zn + Sn) указывает на обеднение медью всех серий пленок CZTSSe, а соотношение Zn/Sn – на обеднение цинком пленок серии **Б**, обогащение цинком пленок серии **B**, в то время как для пленок серии **A** соотношение Zn/Sn соответствует стехиометрии (Zn/Sn = 1,0).

Серия	Подложка	Элементный состав, ат.%					Атомное соотношение элементов			
		Cu	Zn	Sn	S	Se	Cu/(Zn + Sn)	Zn/Sn	S/Se	
Α	Мо/стекло	25,33	13,56	13,55	5,9	41,66	0,93	1,00	0,14	
Б		25,26	12,25	13,45	6,43	42,61	0,98	0,91	0,15	
В	стекло	25,69	16,74	11,90	3,88	41,79	0,90	1,41	0,09	
	•									

Таблица 3 – Элементный состав тонких пленок CZTSSe

Типичные рентгенограммы пленок CZTSSe, синтезированных на различных подложках, представлены на рисунке 4. В [10] отмечено, что фаза кестерита CZTSSe близка к CZTSe и идентифицируется на рентгенограммах по ее основным рефлексам при  $2\theta \approx 27,2$ , 45,1 и 53,5° (COD №96-722-0527). Во всех случаях рентгенограммы демонстрируют пики, характерные для тетрагональной фазы CZTSe (COD №96-722-0527). Основной пик при  $2\theta \approx 27,2^{\circ}$ фазы CZTSe смещен на 27,50, 27,59 и 27,46° для пленок серий **А**, **Б** и **В**, соответственно, изза замещения S на Se и образования твердых растворов CZTSSe. В составе пленок CZTSSe также возможно существование кубической фазы ZnSe (COD №96-900-8859), которую сложно исключить по причине близости наиболее интенсивных пиков с CZTSe.



Рисунок 4 – Типичные рентгенограммы пленок CZTSSe на подложках из стекла (a) и Мо/стекло (б)

Анализ рентгенограмм пленок серии **B** указывает на возможное присутствие в их составе побочных фаз ZnS (COD № 00-002-0564) и Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> (COD № 96-410-5298). Помимо рефлексов от Mo (COD № 96-901-1607) и MoS<sub>2</sub> (COD № 00-009-0312) на рентгенограммах пленок серий **A** и **Б** были зарегистрированы также низкоинтенсивные пики при  $2\theta \approx 28,4$  и 68,9°, которые могут быть отнесены к фазе ZnS (COD № 00-002-0564).

На рисунке 5 представлены типичные СЭМ-изображения пленок CZTSSe, полученных на двух различных подложках. Как видно, структура поверхности пленок во всех случаях схожа и характеризуется плотно упакованными крупными кристаллами с незначительными пустотами. В случае пленок, синтезированных на стекле, на поверхности присутствуют крупные зерна размером до 16 мкм (рисунок 5e). Исследования РСМ показали, что состав данных зерен обогащен Си и обеднен Sn и Zn, в то время как содержание Se близко к составу пленок (рисунок 5e). Полученный результат согласуется с данными РФА пленок серии **В** (рисунок 4a) и, тем самым, подтверждает существование фазы селенида меди в их составе.



Рисунок 5 – Типичные СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения (скола) пленок CZTSSe, полученных на подложках Мо/стекло (серии  $\mathbf{A}(a, z)$  и  $\mathbf{b}(\delta, \partial)$ ) и из чистого стекла (серия  $\mathbf{B}(6)$ )

Толщина слоя CZTSSe во всех случаях составляет ~2,5 мкм (рисунок 5*г*, *д*). В слое пленок и на границе пленка-подложка присутствуют пустоты размером до 200 нм. Присутствие таких пустот на границе подложки (Mo/стекло) с пленкой CZT(S,Se) наблюдали и в других работах [11]–[13]. Но причина их появления не обсуждалась и не ясна. Представленное изображение поперечного скола пленок CZTSSe на рисунке 5*д* отчетливо демонстрирует их двухслойную структуру, где нижний слой толщиной ~1,2 мкм состоит из плотно упакованных мелких зерен, а верхний – представлен однородным слоем толщиной ~1,0 мкм. Согласно полученным результатам элементного картирования все элементы (Cu, Zn, Sn) распределены равномерно по толщине пленок CZTSSe во всех случаях за исключением S и Se (рисунок 6). На картированных изображениях поперечного скола пленок CZTSSe видно, что вся сера находится в слое Мо и только незначительная ее концентрация диффундирует в слой CZTSSe в пределах 500 нм. В то же время селен распределен по всей толщине пленок и только на границе с подложкой в области смешивания с серой наблюдается незначительное снижение концентрации. Это может частично объяснить образование двухслойной структуры пленок изза замещения S на Se. Помимо этого, на картированных изображениях пленок серии **Б** видно небольшое увеличение концентрации цинка вблизи границы пленка-подложка, что может указывать на существование побочной фазы ZnS(Se) в данной области (рисунок 6).



Рисунок 6 – Элементное картирование поперечного сечения пленок CZTSSe на подложках Мо/стекло (серия Б)

На рисунке 7 представлены типичные ACM-изображения пленок CZTSSe, нанесенных на подложки Мо/стекло и из чистого стекла. Во всех случаях поверхность пленок представлена зернистой структурой. Для пленок, полученных на подложках Мо/стекло (рисунок 7*a* и  $\delta$ ), характерны крупные образования до 2 мкм, состоящие из более мелких зерен (хорошо видно для серии **A**). В то время как для пленок CZTSSe, полученных на подложке из чистого стекла, характерны крупные образования размером до 3 мкм (рисунок 7*в*).



Рисунок 7 – Типичные ACM-изображения тонких пленок CZTSSe, полученных на подложках Мо/стекло (серии A (*a*) и Б (*б*)) и из чистого стекла (серия B (*в*))

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что значения параметров шероховатости поверхности пленок CZTSSe, полученных на подложках Мо/стекло, имеют незначительное расхождение, но значительно отличаются от значений для пленок на подложках из стекла без Мо. Параметры шероховатости поверхности для пленок CZTSSe, нанесенных на подложки Мо/стекло, меньше в 2–4 раза, чем для пленок на подложках из чистого стекла, что указывает на влияние топографии (типа) подложек на формирование морфологии пленок.

Параметры шероховатости для пленок серии **A** увеличены в два раза по сравнению с пленками серии **Б** (на подложках Мо/стекло). Большие параметры шероховатости для пленок серии **A** можно объяснить влиянием крупных образований, состоящих из мелких зерен, которые приводят к увеличению числа границ и, соответственно, к увеличению шероховатости поверхности; формирование такой морфологии обусловлено по-видимому большей концентрацией меди в составе пленок (таблица 3). Для пленок серии **Б** характерны крупные образования округлой формы, что приводит к уменьшению числа границ и, соответственно, к снижению шероховатости их поверхности. Кроме того, значение перепада рельефа поверхности для пленок серии **A** выше, чем для серии **Б** (таблица 2).

Заключение. В данной работе были проведены исследования фазового состава и микроструктуры тонких пленок CZTSSe, полученных путем селенизации послойно нанесенных магнетронным напылением прекурсоров Cu/Sn/ZnS на стеклянные подложки с и без Мо-подслоя. Установлено, что элементный состав прекурсоров, нанесенных на различные подложки, отличается незначительно и их толщина во всех случаях соответствует технологически задаваемой. Обнаружено, что все прекурсоры содержат фазы  $Cu_{6.26}Sn_5$  и Sn, а также возможные фазы Zn и CuS<sub>2</sub>. Кроме того, прекурсоры, нанесенные на подложки без Мо-подслоя или с большим содержанием серы в составе, содержат дополнительную фазу ZnS. Установлено, что тонкие пленки CZTSSe по элементному составу отличаются незначительно при использовании для их получения прекурсоров с отличающимися концентрациями по Cu и Sn (<4 ат.%). РФА показал, что пленки на подложках Мо/стекло содержат основную фазу CZTSe, а также побочную фазу ZnS(Se). В случае пленок на подложках без Мо-подслоя обнаружено сосуществование фазы CZTSe и побочных фаз ZnS(Se) и Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>. Независимо от типа подложек поверхность пленок CZTSSe представлена плотно упакованными крупными кристаллами, а их толщина составляет ~2,5 мкм. Установлено, что параметры шероховатости поверхности пленок зависят от их элементного состава и типа подложек.

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

## Литература

1. Earth-Abundant  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  (CZTSSe) Solar Cells // Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / S. Das [et al.]; editors M. P. Paranthaman [et al.]. – Switzerland, 2016. – Vol. 2. – P. 25–74.

2. 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.

3. Solar cell efficiency tables (Version 53) / M. A. Green [et al.] // Progress in Photovoltaics : Research and Applications. -2018. -Vol. 27, No 1. - P. 3-12.

4. Improving the open circuit voltage through surface oxygen plasma treatment and 11,7 % efficient  $Cu_2ZnSnSe_4$  solar cell / H. Tampo [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11, No 14. – P. 13319–13325.

5. High flexible Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells by green solution-process / Y. Qiong [et al.] // Solar Energy. – 2019. – Vol. 177. – P. 508–516.

6. Device Characteristics of an 11,4 % CZTSe Solar Cell Fabricated from Sputtered Precursors / T. Taskesen [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2018. – Vol. 8, № 16. – P. 1703295.

7. Scragg, J. J. Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics / J. J. Scragg. – Berlin : Springer Heidelberg, 2011. – 204 p.

8. Yu-Chih, H. Liquidus projection and thermodynamic modeling of Sn-Zn-Cu ternary system / H. Yu-Chih [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 477, № 1–2. – P. 283–290.

9. Влияние типа подложки на морфологию поверхности тонких пленок Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> / C. M. Барайшук [и др.] / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 11. – С. 35–40.

10. Microstructure and optical properties of  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  thin films / E. P. Zaretskaya [et al.] // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2018. – Vol. 23. – Р. 230–239.

11. Highly Efficient Copper-Zinc-Tin-Selenide (CZTSe) Solar Cells by Electrodeposition / J. O. Jeon [et al.] // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7, № 4. – P. 1073–1077.

12. A CZTSe solar cell with 8,2 % power conversion efficiency fabricated using electrodeposited Cu/Sn/Zn precursor and a three-step selenization process at low Se pressure / L. Yao [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2017. – Vol. 159. – P. 318–324.

13. Characterization of  $Cu_2ZnSnSe_4$  solar cells prepared from electrochemically co-deposited Cu-Zn-Sn alloy / R. Kondrotas [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2015. – Vol. 132. – P. 21–28.

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет

<sup>3</sup>ОАО «Интеграл»

Поступила в редакцию 12.03.2021