

УДК 548.736.5539.26538.913538.953

## СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

© 2020 г. В. Ф. Гременок<sup>1</sup>, В. Г. Гуртовой<sup>1</sup>, А. В. Станчик<sup>1</sup>, Т. В. Шёлковая<sup>1</sup>, В. А. Чумак<sup>1</sup>,  
Е. В. Рабенко<sup>2</sup>, В. В. Ракитин<sup>2</sup>, Б. И. Голованов<sup>2</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. академика Семенова, 1,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: gfnovikov@gmail.com

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 18.05.2020 г.

Однотемпературным методом из элементов Cu, Zn, Sn, S и Se получены поликристаллы твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ . С помощью рентгеноспектрального микроанализа определен химический состав полученных материалов, а также с использованием рентгеновского метода и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы их кристаллическая структура и фазовый состав. Методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости изучено влияние содержания серы и селена на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в твердых растворах  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ . Обнаружено, что при большем содержании серы образуются дополнительные глубокие уровни, которые могут служить акцепторами для электронов.

**Ключевые слова:** твердые растворы, комбинационное рассеяния света, метод время-разрешенной микроволновой фотопроводимости

**DOI:** 10.31857/S0002337X20100048

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно общим представлениям о природе фотовольтаического напряжения, возникающего при освещении двухслойной системы<sup>1</sup>, в которой поглощающий слой – неорганический полупроводник [1], эффективность прямого преобразования света в электричество существенно зависит от диффузионной длины пробега носителей тока  $L = (D\tau)^{1/2}$  в этом слое (здесь  $D$  и  $\tau$  – коэффициент диффузии и время жизни носителей тока). Наглядные представления о степени такой зависимости дают численные расчеты SCAPS [2], позволяющие при наличии необходимых расчетных параметров учесть влияние химического состава и структуры поглощающих слоев на фотовольтаические свойства фотопреобразователей.

Ярким примером систем, позволяющих в широких пределах менять химический состав поглощающих слоев, которые активно изучаются в по-

следние десятилетия, являются четверные соединения меди типа  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (CZTSSe). В последнее время пленки на основе соединений этого типа хорошо зарекомендовали себя в тонкопленочных солнечных элементах (ТСЭ). Однако эффективность преобразования ТСЭ на основе таких тонких пленок на сегодняшний день составляет 12.6%, что еще далеко от теоретического предела ~32% [3]. Причины такого отставания пока не выяснены. Вероятно, нестехиометрический состав и неидеальная структура слоев могут способствовать образованию побочных фаз и дефектов в пленках, что в свою очередь также может сказываться на снижении КПД тонкопленочных фотопреобразователей.

Дело в том, что энергетические дефекты в запрещенной зоне материала-полупроводника могут выступать в качестве центров захвата или рекомбинации носителей заряда и влиять на процессы гибели в них носителей заряда, генерированных светом [3]. В литературе также отмечено, что полученная низкая эффективность преобразования ТСЭ на основе тонких пленок CZTSSe может быть обусловлена наличием в их составе побочных фаз из-

<sup>1</sup> Имеется в виду классическая модель двухслойного образца с гетеропереходом на основе широкозонного (или оптического окна) и узкозонного полупроводникового материалов (или поглощающего слоя) [1].

за узкой однофазной области существования CZTSSe, которые приводят к формированию дефектов различных типов. Так, в работе [4] отмечено, что такие дефекты приводят к образованию хвостовых полос поглощающего слоя и существенной рекомбинации, происходящей вблизи границы поглощающего слоя и подложки, что является основной причиной ухудшения напряжения холостого хода и коэффициента заполнения в ТСЭ на основе пленок CZTSSe.

Влияние состава поглощающих слоев на их фотовольтаические свойства экспериментально наблюдалось неоднократно. Возможным объяснением данного эффекта может быть то, что в стехиометрическом и обедненном составах могут существенно различаться не только концентрации, но и пространственные распределения дефектов, а это может влиять на дрейфовые подвижности, времена жизни носителей тока и процессы разделения зарядов.

Целью данной работы является получение поликристаллов твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , исследование их кристаллической структуры, фазового состава, а также изучение влияния содержания серы и селена на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез соединений.** Для синтеза четверных твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  использовался однотемпературный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. В качестве исходных веществ выступали элементарные медь, цинк и олово чистотой 99.999%, сера и селен квалификации "ос. ч.". Синтез проводился в двойных кварцевых ампулах. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих формульному составу, в количестве ~15 г загружались в ампулу, которую затем вакуумировали. Далее ампула с исходными компонентами помещалась в другую вакуумированную ампулу, которая устанавливалась в вертикальную однозонную печь.

Ранее выполненные исследования температуры фазовых превращений соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  и их твердых растворов с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) показали, что на ДТА-кривых присутствует один тепловой эффект [5, 6]. Для соединений он соответствует температуре плавления, для твердых растворов — точкам солидуса и ликвидуса. Построенная по результатам ДТА диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ — $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  характеризуется небольшим интервалом кристаллизации, ее можно отнести к первому типу по классификации Розебома [7].

Температуру в печи поэтапно с двухчасовой выдержкой поднимали до значений, превышающих на 20–30°C температуру плавления соединения, либо до температуры ликвидуса твердого раствора соответствующего состава [8]. При достижении нужной температуры включали вибрационное перемешивание, которое в значительной мере ускоряет образование соединения и препятствует взрыву ампул, и выдерживали в течение 4 ч. Затем вибрацию отключали и уменьшали температуру со скоростью 5°/ч до полного затвердения раствора. Для гомогенизации полученных слитков твердых растворов их отжигали в вакууме при 750 °C в течение 300 ч.

**Методики измерений.** Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. В качестве монохроматора применяли монокристаллическую графитовую пластинку, которую устанавливали на пути следования отраженного пучка. Образцами служили порошки полученных соединений и твердых растворов, запрессованные в пластмассовые кюветы. Дифрактограммы записывали с шагом 0.03° по шкале 2θ и выдержкой 3 с. Анализ фазового состава проводился с использованием баз данных Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) и Crystallography Open Database (COD).

Химический состав образцов определяли методом рентгеновского спектрального микроанализа (PCM) с дисперсией по энергии, используя сканирующий электронный микроскоп Stereoscan-360 с рентгеновским спектрометром AN 10000 (погрешность порядка 2 ат. %). Для исследования химического состава были использованы 5 кристаллитов каждого полученного соединения и твердых растворов.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре со спектральным разрешением не хуже 3  $\text{см}^{-1}$  с помощью конфокального комбинационного спектрометра Nanofinder HE (LOTIS TII). Возбуждение КРС осуществлялось твердотельным лазером в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и оптической мощностью 200 мкВт. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял ~0.6–0.7 мкм.

Для исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока был применен метод времязащенной микроволновой фотопроводимости (FTRMC) в диапазоне частот 36 ГГц при комнатной температуре. Временное разрешение регистрирующей цепи было ~5 нс. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ-21 с  $\lambda = 337$  нм и длительностью импульса 8 нс. Максимальная плотность светового потока, падающего на образец за импульс (экспозиция), составляла  $10^{15}$  фотон/ $\text{см}^2$  за импульс. Интенсивность света

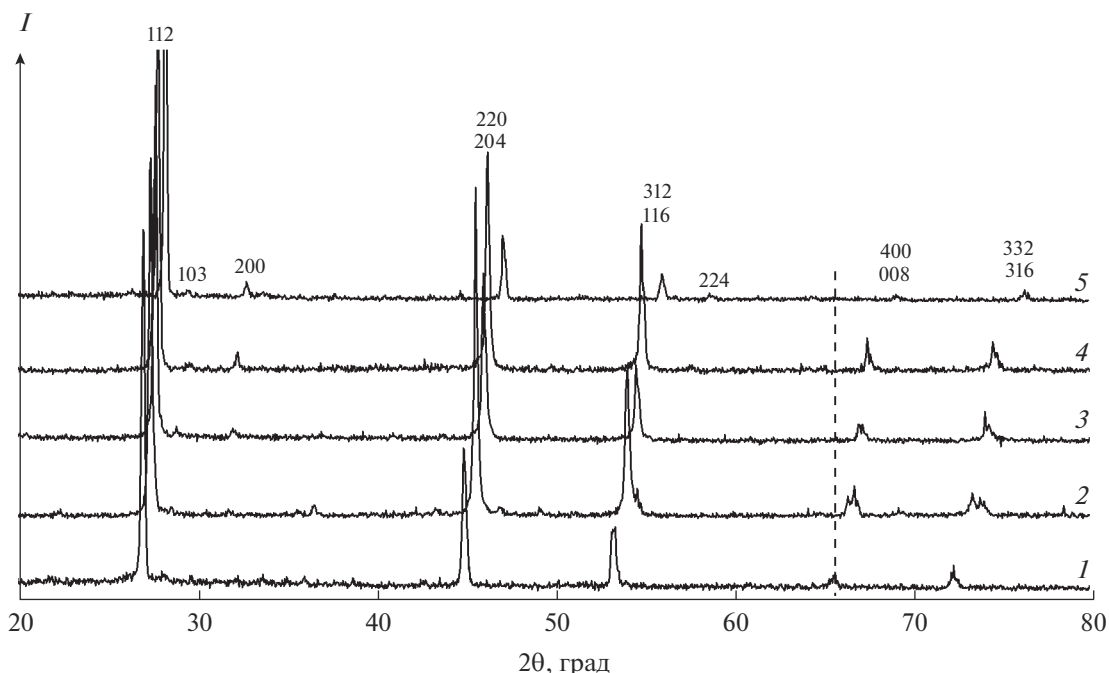


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 1.0 (5).

в экспериментах изменяли с помощью свето-фильтров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ . На дифрактограммах присутствуют рефлексы, характерные только для тетрагональной структуры этих соединений, что свидетельствует об однофазности полученных образцов. Кроме того, из представленных дифрактограмм видно, что в  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  при замещении атомов селена атомами серы с меньшим атомным радиусом все рефлексы смещаются в область больших углов, т.е. происходит сжатие кристаллической решетки. Установлено, что зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) [3, 8], рассчитанных методом наименьших квадратов, от  $x$  линейная в соответствии с законом Вегарда. Выполнение данного закона подтверждает, что исследованные образцы  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  являются твердыми растворами.

Из табл. 1 видно, что экспериментальные данные химического состава поликристаллов соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  и их твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , полученные с помощью РСМ, удовлетворительно согласуются с расчетными значениями в пределах погрешности измерений, которая не превышала 2%. Атомные соотношения элементов  $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ ,  $\text{Cu}/\text{Zn}$ , и

$\text{Zn}/\text{Sn}$  в полученных поликристаллических образцах находятся в диапазонах 0.96–1.03, 1.89–2.12 и 0.91–1.03 соответственно.

Как известно, метод КРС полезен для анализа кристаллической структуры и фазового состава соединений CZTSSe, поскольку основные рефлексы в рентгеновских спектрах соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  могут перекрываться с рефлексами возможных побочных фаз, таких как  $\text{ZnS}(\text{Se})$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}(\text{Se})_3$  и  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$  [9, 10], что затрудняет их обнаружение. Согласно неопределенному/неполному представлению структуры кестерита (пр. гр.  $I\bar{4}$  ( $\Gamma = 3A + 6B + 6E$ )), для CZTSSe теоретически предусмотрено 27 активных комбинационных мод, из которых большинство экспериментально обнаружено для соединений CZTS и CZTSe [11, 12]. Обычно из всех этих мод наиболее сильными являются две моды  $A_1$ -симметрии.

На рис. 2 представлены спектры КРС поликристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , измеренные при комнатной температуре. В спектре КРС поликристаллов соединения CZTS ( $x = 1.0$ ) обнаруживаются пики при 286, 336 и 370  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как для CZTSe ( $x = 0$ ) – при 172, 194 и 232  $\text{cm}^{-1}$ . В обоих случаях все обнаруженные пики могут быть отнесены к колебательным модам кестерита CZTS или CZTSe и находятся в хорошем соответствии с рассчитанными [13] и экспериментальными [14, 15] положениями для этих соединений. Причем получен-

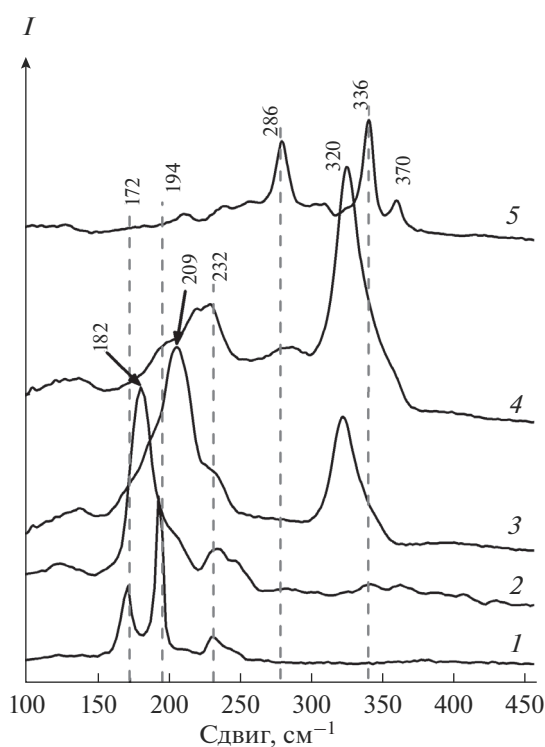
**Таблица 1.** Расчетные и экспериментальные данные химического состава соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  и их твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

x	Cu, ат. %		Zn, ат. %		Sn, ат. %		S, ат. %		Se, ат. %	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1.0	25.00	24.26	12.50	12.82	12.50	12.47	50.00	50.45	—	—
0.3	25.00	24.72	12.50	12.68	12.50	12.60	15.00	14.78	35.00	35.22
0.5	25.00	25.16	12.50	11.86	12.50	12.98	25.00	25.42	25.00	24.58
0.7	25.00	24.87	12.50	12.14	12.50	12.99	35.00	35.22	15.00	14.78
0.0	25.00	25.37	12.50	12.48	12.50	12.21	—	—	50.00	49.94

ные соединения CZTS и CZTSe имеют основную моду  $A_1$ -симметрии около  $336$  и  $194 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Никаких колебательных мод, характерных для побочных фаз, явно не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии примесных фаз в полученных поликристаллах.

В отличие от соединений CZTS и CZTSe твердые растворы  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0.3, 0.5$  и  $0.7$  имеют более сложные спектры КРС (см. рис. 2) и характеризуются наличием двух доминирующих широких пиков в области высоких ( $280\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ ) и низких ( $150\text{--}270 \text{ см}^{-1}$ ) частот [16]. Пики в высокочастотной области идентифицируются как CZTS-подобные, соответствующие модам  $A_1$ -симметрии, включающим в себя колебания только ионов S,

а пики в более низкой частотной области идентифицируются как CZTSe-подобные, соответствующие также модам  $A_1$ -симметрии, включающим колебания только ионов Se. На представленных спектрах КРС  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0.3, 0.5$  и  $0.7$  хорошо видно, что изменение концентрации халькогенов (S, Se) приводит к сдвигу комбинационных мод  $A_1$ -симметрии CZTS и CZTSe в сторону более высокого (увеличение содержания серы) или более низкого (увеличение содержания селена) волнового числа. Кроме того, при увеличении содержания серы происходит снижение интенсивности колебательных мод CZTSe, а моды CZTS становятся доминирующими. Такое поведение хорошо согласуется с двухмодовым поведением соединения CZTSSe из-за сосуществования атомов S и Se [17]. Наблюдаемый сдвиг мод  $A_1$ -симметрии CZTS и CZTSe в направлении высокой частоты при увеличении содержания серы имеет линейный характер. Это явление обусловлено масс-эффектом и изменением прочности связи в образцах CZTSSe [18, 19].



**Рис. 2.** Спектры КРС  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 1.0 (5).

Одним из методов, позволяющих исследовать кинетику гибели фотогенерированных носителей тока, является метод время-разрешенной люминесценции [20, 21], основанный на исследовании кинетики затухания спектра излучения. Однако этим методом регистрируются только процессы, протекающие с излучением света, например рекомбинационная люминесценция. Для регистрации процессов гибели свободных носителей тока, идущих без излучения света — захват акцепторами, ловушками, электрон-дырочная рекомбинация, рекомбинация через локализованные состояния и т.д., — этот метод не пригоден. Электрические методы применимы в более общем случае. Одним из таких методов является метод время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FTRMC) [22]. Этот метод позволяет следить за изменением концентрации носителей тока в образце. Кроме того, важно отметить, что благодаря обычно малому дрейфовому смещению носителей тока под действием электрического поля метод позволяет исследовать микро- и макрообъекты.

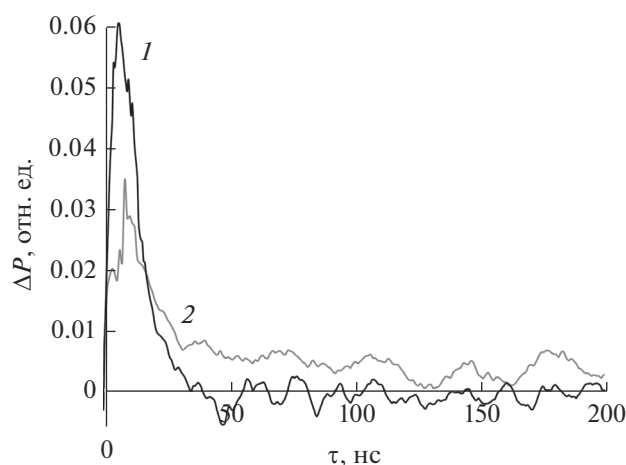


Рис. 3. Спады микроволновой фотопроводимости образцов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0.3$  (1) и 1.0 (2).

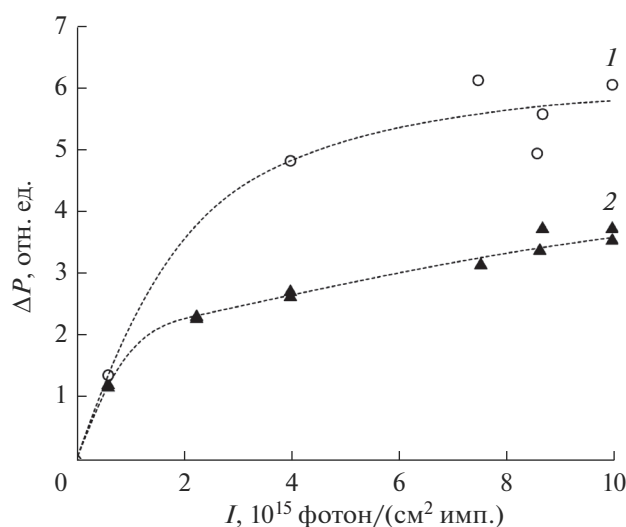


Рис. 4. Зависимости амплитуды микроволнового фотоответа от интенсивности падающего света для образцов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с  $x = 0.3$  (1) и 1.0 (2).

Исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока показало, что при включении света отраженная мощность сначала резко возрастала – фотоотклик, а затем постепенно возвращалась к исходному состоянию. На рис. 3 для примера приведены спады микроволновой фотопроводимости для двух образцов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  с разным содержанием серы и селена ( $x = 0.3$  и 0.1). Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности света  $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$  для исследуемых образцов были нелинейными. Этот факт свидетельствует о том, что при использованных в эксперименте интенсивностях света был заметен вклад в фотоотклик процесса гибели второго порядка (рекомбинация электронов и дырок) на време-

нах, меньших временного разрешения установки  $\tau_{\text{пр}} < 5$  нс. Из рис. 3 можно видеть, что на больших временах проявляется “медленная” компонента фотоотклика (кривая 2), свидетельствующая о перзахвате электронов в мелких ловушках для образцов с большим содержанием серы. Таким образом, обнаружено, что при большом содержании серы образуется большая концентрация мелких ловушек по сравнению с образцами, в которых содержание селена выше [23].

Если принять это предположение, то разная степень нелинейности зависимости  $\Delta P_{\text{max}}(I)$  в образцах с разным  $x$  может быть связана с разным соотношением процессов гибели избыточных носителей тока первого и второго порядков в этих образцах. Так, для процесса гибели электрона первого порядка (например, захват в ловушки) следует ожидать линейной зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности света. Тогда как для процесса рекомбинации свободных электронов и дырок (второй порядок реакции) зависимость  $\Delta P_{\text{max}}(I)$  лишь при очень малых временах может быть линейной, а далее должна приближаться к  $I^{1/2}$  [23].

Различия соотношения процессов гибели избыточных носителей тока первого и второго порядков естественно ожидать в образцах  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  при увеличении содержания серы, поскольку возникают дополнительные глубокие уровни, которые могут служить акцепторами электронов (рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликристаллические четверные полупроводниковые соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и их твердые растворы  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  были синтезированы одномоментным методом из элементов Cu, Zn, Sn, S и Se. Установлено, что экспериментальные данные химического состава полученных поликристаллических образцов незначительно отличаются от расчетных в пределах относительной погрешности измерений (2 ат. %). Показано, что как исходные соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , так и твердые растворы на их основе являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональной структуре. Установлено также, что параметры элементарной ячейки уменьшаются с ростом концентрации серы линейно в соответствии с законом Vegарда, что свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов в области  $0 < x < 1$ .

Показано, что основные моды  $A_1$ -симметрии в спектрах КРС твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  сдвигаются в область высоких частот с увеличением содержания серы, что обусловлено масс-эффектом и изменением силы связи.

Исследование влияния содержания серы и селена на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в поликристаллических твердых растворах  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  показало различное соотношение процессов гибели избыточных носителей тока первого и второго порядков. Это обусловлено тем, что при увеличении содержания серы возникают дополнительные глубокие уровни, которые могут служить акцепторами для электронов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Данные исследования выполнены с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты Ф18Р-243, Бел\_а 18-58-00021, Т20УКА-014), а также в рамках госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1987. 280 с.
2. Burgelman M., Marlein J. Analysis of Graded Band Gap Solar Cells with SCAPS // Proc. of the 23rd Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. Valencia. 2008. P. 2151–2155.
3. Rakitin V.V., Novikov G.F. The Solar Cells of Third Generation Based on Copper Quadruple Compounds with Kesterite Structure // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 2. P. 99–112.
4. Yan Q., Cheng S., Li H., Yu X., Fu J., Tian Q., Jia H., Wu S. High Flexible  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Solar Cells by Green Solution-Process // Solar Energy. 2019. V. 177. P. 508–516.
5. Matsushita H., Ichikawa T., Katsui A. Structural, Thermodynamical and Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  Quaternary Compounds // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2003–2005.
6. Боднарь И.В., Викторов И.А., Волкова Л.В., Бунцевич Р.Л. Исследование системы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  // Докл. БГУИР. 2015. № 4(90). С. 10–15.
7. Новоселова А.В., Лазарев В.Б., Медведева З.С., Лужная Н.П., Левин А.А., Елисеев А.А., Зломанов В.П. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. М.: Наука, 1979. 340 с.
8. Гременок В.Ф., Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Хорошко В.В., Новиков Г.Ф. Получение и исследование кристаллической структуры системы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  // Матер. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. “Элементы, приборы и системы электронной техники”. Запорожье. 2018. С. 29–31.
9. Oleksyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase Equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  System // J. Alloys Compd. 2014. V. 368. P. 135–143.
10. Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase Equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}_2\text{-ZnSe}$  System // J. Alloys Compd. 2003. V. 351. P. 145–150.
11. Dimitrievska M., Fairbrother A., Fontane X., Jawhari T., Izquierdo-Roca V., Saucedo E., Perez-Rodriguez A. Multiwavelength Excitation Raman Scattering Study of Polycrystalline Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 021901.
12. Guc M., Levchenko S., Izquierdo-Roca V., Fontane X., Arushanov E., Perez-Rodriguez A. Polarized Raman Scattering Analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  Single Crystals // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 193514.
13. Khare A., Himmetoglu B., Johnson M., Norris D.J., Coccioni M., Aydil E.S. Calculation of the Lattice Dynamics and Raman Spectra of Copper Zinc Tin Chalcogenides and Comparison to Experiments // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 083707.
14. Redinger A., Honess K., Fontane X., Izquierdo-Roca V., Saucedo E., Valle N., Perez-Rodriguez A., Siebentritt S. Detection of a ZnSe Secondary Phase in Coevaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Thin Films // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 101907.
15. Wang K., Gunawan O., Todorov T., Shin B., Chey S.J., Bojarczuk N.A., Mitzi D., Guha S. Thermally Evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Solar Cells // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 143508.
16. Dimitrievska M., Xie H., Fairbrother A., Fontane X., Guriyeva G., Saucedo E., Perez-Rodriguez A., Schorr S., Izquierdo-Roca V. Multiwavelength Excitation Raman Scattering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Polycrystalline Thin Films: Vibrational Properties of Sulfoselenide Solid Solutions // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 031913.
17. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Timmo K., Altonaar M., Raadik T. Photoluminescence and Raman Study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  Monograins for Photovoltaic Applications // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 7403–7406.
18. Papadimitriou D., Esser N., Xue C. Structural Properties of Chalcopyrite Thin Films Studied by Raman Spectroscopy // Phys. Status. Solidi. B. 2005. V. 242. P. 2633–2643.
19. Neumann H. Lattice Vibrations in AIBIIIC2VI Chalcopyrite Compounds // Helv. Chim. Acta. 1985. V. 58. P. 337–346.
20. Repins I.L., Metzger W.K., Perkins C.L., Li J.V., Contreras M.A. Measured Minority-Carrier Lifetime and CIGS Device Performance // Proc. of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Philadelphia. Pennsylvania. 2009. P. 000978–000983.
21. Sakurai T., Taguchi K., Islam M.M., Ishizuka S., Yamada A. Time-Resolved Microphotoluminescence Study of  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 05FC01–05FC05.
22. Novikov G.F., Marinin A.A., Rabenok E.V. Microwave Measurements of the Pulsed Photoconductivity and Photoelectric Effect // Instrum. Exp. Tech. 2010. V. 53. № 2. P. 233–239.
23. Novikov G.F. Two Advanced Research Methods: Frequency-Time-Resolved Microwave Photoconductivity and Broadband Photodielectric Spectroscopy // J. Renew. Sustain. Energy. 2015. V. 7. P. 011204-1–011204-10.