

УДК 621.315.592

**Влияние температуры подложки на физические свойства пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$  для тонкопленочных солнечных элементов**

**Т.М. Разыков<sup>1</sup>, К.М. Кучкаров<sup>1\*</sup>, Б.А. Эргашев<sup>1</sup>, М. Баиев<sup>1</sup>, М. Махмудов<sup>1</sup>,  
Р.Т. Йулдошов<sup>1</sup>, А. Насиров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз,  
Узбекистан, 100084, Ташкент, ул. Чингиз Айтматов, д. 2Б  
тел.: +99(871)235-41-03; \*e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана,  
Узбекистан, 100174, Ташкент, ул. Университетская, д. 4

*Дата поступления: 29.03.2019 После доработки: 14.05.2019 Принята в печать: 10.07.2019*

**Аннотация.** В настоящее время 92% рынка фотоэлектрической продукции производится с использованием кристаллического или поликристаллического пластинчатого кремния. Однако, выработка электроэнергии с помощью этих элементов остается дорогой, по сравнению с обычным производством электроэнергии. Чтобы снизить производственные затраты, были разработаны тонкопленочные солнечные элементы, основанные на теллуриде кадмия и диселениде меди-индия-галлия. Несмотря на успехи в разработке солнечных элементов, остаются некоторые проблемы, связанные с высокой стоимостью индия и галлия, что побуждает исследователей искать альтернативные материалы для солнечных элементов.

Новые недорогие и высокоэффективные тонкопленочные солнечные элементы, на основе селенида цинка и олова ( $Zn_xSn_{1-x}Se$ ), лишены этих недостатков. Однако, в мировой литературе нет информации об этом новом материале.

Образцы пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$  были получены методом химического молекулярно-лучевого осаждения (ХМПО) при атмосферном давлении в потоке водорода. В качестве прекурсоров использовали порошки ZnSe и SnSe, с чистотой 99,999%. Температура прекурсоров варьировалась в пределах (850 - 950) °С. Пленки наносились при температуре подложки (500 - 600) °С. В качестве подложки использовалось боросиликатное стекло. Результаты показали, что состав образцов перемещался в сторону ZnSe с температурой подложки. Размер зерен образцов увеличился с (2-5) мкм до (15 -17) мкм, при температурах подложки 500 °С и 550 °С, соответственно. В то время как при температуре подложки 600°С, размер зерна уменьшился до (3-5) мкм, возможно, из-за увеличения содержания ZnSe. Рентгенограмма показала, что образцы имеют фазы ZnSe, SnSe, Se и Sn.

**Ключевые слова:**  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , рентгенограмма, морфология, размер зерен, электропроводность.

UDC 621.315.592

**Effect of the substrate temperature on the physical properties of  $Zn_xSn_{1-x}Se$  films for thin-film solar cells**

**T.M. Razykov<sup>1</sup>, K.M. Kuchkarov<sup>1\*</sup>, B.A. Ergashev<sup>1</sup>,  
M. Baiev<sup>1</sup>, M. Mahmudov<sup>1</sup>, R.T. Yuldoshov<sup>1</sup>, A. Nasirov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Physical-Technical Institute of SPA "Physics-Sun" of Uz AS,  
2B house, Chingiz Aytmatov str., 100084, Tashkent, Uzbekistan  
tel.: +99(871)235-41-03; \*e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

<sup>2</sup>National University of Uzbekistan,  
4 house, University str., 100174, Tashkent, Uzbekistan

*Submitted: 29.03.2019 Revised: 14.05.2019 Accepted: 10.07.2019*

**Abstract** Currently, 92% of the PV market is made using crystalline or multi-crystalline polycrystalline wafer silicon. However, producing power with these cells remains expensive compared to conventional power generation. In order to reduce production costs, thin film solar cells have been developed, especially those based on cadmium telluride and on copper indium gallium diselenide. Despite successes in the development of solar cells, some problems remain associated with the high cost of indium and gallium, which prompts researchers to look for alternative materials for solar cells

Novel low cost and high efficiency zinc and tin selenide ( $Zn_xSn_{1-x}Se$ ) thin film solar cells are without these drawbacks. However, there is no information in world literature regarding this new material.

We have fabricated  $Zn_xSn_{1-x}Se$  (ZTS) films for the first time. Samples were fabricated by chemical molecular beam deposition method at atmospheric pressure in hydrogen flow. ZnSe and SnSe powders with 99.999 % purity were used as precursors. The temperature of precursors varied in the range of (850 – 950) °C. Films were deposited at substrate temperature of (500 – 600) °C. Borosilicate glass was used as a substrate. We have studied ZTS films by EDS, XRD and SEM. Results of EDS have shown that, composition of samples moved to ZnSe side with substrate temperature. SEM pictures have shown. The grain size of samples increased from (2-5)  $\mu m$  to (15 -20)  $\mu m$  for substrate temperatures of 500 °C and 550 °C respectively. While, at substrate temperature of 600 °C the grain size decreased up to (3-5)  $\mu m$ , possibly, because of increasing of ZnSe content. XRD has shown, that samples have ZnSe, SnSe, Se and Sn phases.

**Key words:**  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , X-ray, morphology, grain size, conductivity.

### Введение

В настоящее время лидирующими солнечными элементами (СЭ) являются СЭ, на основе пластинчатого кремния и тонких пленок,  $Cu(In,Ga)_2Se_2$  и  $CdTe$ , с эффективностью 26% и 22.0-23.0% соответственно [1-3]. Несмотря на широкое применение этих материалов, имеются существенные ограничения их использования в мировом производстве фотовольтаических модулей. Например, основным недостатком солнечных элементов на основе кристаллического кремния является их высокая стоимость, так как 50 % от общей стоимости данных элементов составляет стоимость Si-подложки. При изготовлении солнечных элементов данного вида используется высококачественное сырье, производство которого в настоящее время является очень энергозатратным. Велики общие потери кремния в результате его обработки и резки. В связи с тем, что монокристаллический и поликристаллический кремний - непрямозонные полупроводники, и их коэффициент поглощения невысок, для эффективного поглощения солнечного света, толщина изготавливаемых из них солнечных элементов должна составлять сотни микрон. Это приводит к значительным расходам кремния и высокой стоимости солнечных элементов. В то же время, для тонкопленочных солнечных элементов, на основе  $Cu(In,Ga)_2Se_2$  и  $CdTe$ , их дальнейшее широкомасштабное применение осложняется, из-за ограниченности In, Ga, Te в земной коре, а также токсичностью кадмия (Cd), который входит в состав структуры солнечного элемента.

На сегодняшний день, для достижения высокой эффективности тонкопленочных солнечных элементов, разрабатываются и исследуются новые структуры, на основе соединений SnSe, SbSe,  $CuSb(S_{1-x}Se_x)_2$ ,  $Cu_2(Sn_{1-x}Ga_x)Se_3$  (CTGS), и  $Cu_2SnS_3$ . Элементы, входящие в состав этих структур, имеют низкую себестоимость и нетоксичны. Эти новые материалы являются привлекательными и имеют такие же свойства, как  $Cu(In, Ga)_2Se_2$ , так как ширина их запрещенной зоны лежит в диапазоне 0.87-1.7 эВ [4-10]. Первая попытка получения пленочных солнечных элементов на их основе дала результат эффективности 4-9.2% [11-19].

Некоторые характеристики пленок соединений  $A^2B^6$  и их твердых растворов  $ZnCdS$ ,  $(ZnSe)_x(CdTe)_{1-x}$ , изготовленных методом химического молекулярно-пучкового осаждения были рассмотрены в работах [20-21]. Результаты, полученные в этих работах, показали, что существенное влияние на физические свойства синтезированных пленок твердого раствора оказывали температура подложки и их состав.

В нашей работе [22] впервые были получены и исследованы физические свойства нового материала  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , методом химического молекулярно - пучкового осаждения. Для дальнейшей оптимизации технологических параметров этих материалов необходимы детальное исследование их структурных и электрических свойств, в зависимости от температуры подложки. Результаты этих исследований приведены в данной работе.

## Эксперимент

Получение пленок твердых растворов II-VI, методом ХМПО подробно описано в работе [23]. В качестве исходного вещества были использованы порошки SnSe и ZnSe чистоты (99,999%), которые испарялись в потоке водорода при атмосферном давлении. Температурный интервал находился в пределах  $850^{\circ}C - 950^{\circ}C$ , а температура подложки варьировалась в интервале  $500^{\circ}C - 600^{\circ}C$ . Поток газа носителя водорода составлял  $\sim 20 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Длительность процесса осаждения зависела от требуемой толщины пленок и находилась в интервале от 30 до 60 мин. В качестве подложек использовались боросиликатные стекла.

Рентгеновские исследования образцов выполнялись на рентгеновском дифрактометре «Panalytical Empyrean» ( $CuK_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta$  от  $20^{\circ}$  до  $80^{\circ}$ . Морфологические исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM - EVO MA 10, составы пленок определялись с помощью энерго-дисперсионного элементного анализатора марки EDX (Oxford Instrument) – Aztec Energy Advanced X-act SDD.

Методом вакуумного напыления, на свежесоздаваемые пленки наносили серебряные омические контакты для проведения электрических измерений. Удельное сопротивление образцов определялось методом Ван-дер-Пау, тип проводимости образцов определялся по знаку термо-ЭДС. Толщину пленок (до 0.5-3 мкм) определяли на микроинтерферометре МИИ-4, а также методом прецизионного микровзвешивания на весах FA 120 4C (с точностью 0,1 мг).

## Результаты и их обсуждение

Результаты энерго-дисперсионного анализа показали (табл.1), что осажденные пленки твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  при температурах подложки  $500^{\circ}C$ ,  $550^{\circ}C$  и  $600^{\circ}C$ , имеют различный состав:  $x=0.026$  при  $500^{\circ}C$ ,  $x=0.04$ , при  $550^{\circ}C$  и  $x=0.4$ , при  $600^{\circ}C$ .

При уменьшении температуры подложки, наоборот, начинает преобладать конденсация паров олова. В тоже время, пары цинка, не доходя до подложки сублимируются в более высокотемпературной зоне на стенках реактора и, следовательно, состав пленок смещается в сторону возрастания содержания узкозонной компоненты SnSe, что более подробно описано в работе [23]. Это обусловлено тем, что для бинарных соединений термическая стабильность, теплота сублимации и энергия образования решетки прямо пропорциональны ширине запрещенной зоны.

На рис. 2 приведены рентгенограммы для пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , при различных температурах подложки. Основными пиками на рентгенограмме являлись пики, соответствующие плоскостям (400), (600) и (800). Суммарная интенсивность пиков плоскостей (400), (600) и (800) для образцов составляла 90–95% от интенсивности всех пиков пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$  на рентгенограмме. Наряду с пиками указанных плоскостей, на рентгенограммах образцов также присутствовали пики, соответствующие плоскостям (101), (100), (111), (311), (501), (200), (511), (402), (502), (022) и (323), интенсивность которых была крайне мала по сравнению с интенсивностью основных пиков (400), (600) и (800). Дополнительные пики, изображенные на спектре, обусловлены стеклянной подложкой, на которой была выращена пленка. Пики, соответствующие оксидным фазам, не наблюдались.

Как видно из рентгенограммы, почти все наблюдаемые пики пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  соответствуют фазе SnSe и ZnSe. Также наблюдается рефлекс малой интенсивности при  $34.75^{\circ}$ , свидетельствующий о формировании фазы Sn [24].

Как показано на рис. 2, все наблюдаемые пики пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  незначительно увеличивались при увеличении температуры подложки. Это может быть связано с различной толщиной пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$ . Увеличение интенсивностей двух пиков, соответствующих плоскостям (111) и (200), при увеличении температуры подложки, связаны с увеличением молярного содержания широкозонной компоненты (ZnSe).

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, пленки имели орторомбическую и кубическую структуры. Параметры кристаллической решетки для образцов были вычислены по следующей формуле:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

где  $d$  – расстояние между плоскостями,  $h, k, l$  – индексы Миллера. Параметры постоянной решетки пленок, при температуре подложки  $500^{\circ}C$ , имели следующие значения:  $a=11.487 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.215 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.471 \text{ \AA}$ , а при  $550^{\circ}C$   $a= 11.475 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.214 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.473 \text{ \AA}$  и при  $600^{\circ}C$   $a= 11.467 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.205 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.485 \text{ \AA}$ , соответственно. Структурные параметры пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  представлены в табл. 2. Как видно, значения параметров кристаллической решетки «а» и «b» для пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , при увеличении температуры подложки уменьшаются, а значение «с» увеличивается. На рентгенограмме наблюдаются сдвиги пиков. На рис. 3 показан пик (400). Сдвиг максимума в сторону увеличения  $2\theta$  свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния и параметров решетки соответственно.

На рис. 4 показаны снимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе для всех образцов, осажденных при различных температурах подложки. Микрокристаллы для всех пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  равномерно распределены по поверхности подложки. Как видно из рис. 4, микроструктура (форма и размер зерен) образцов зависит от температуры подложки. При увеличении температуры подложки, форма зерен пленок не изменялись, а размеры зерен увеличивались. При этом, формы зерен всех образцов, осажденных при температурах  $500^{\circ}C$ ,  $550^{\circ}C$  и  $600^{\circ}C$ , были уплотнены. Размеры зерен для всех образцов составляли 2-15 мкм и имели поликристаллическую структуру, но размеры зерен пленок, осажденных при температуре подложки  $550^{\circ}C$ , увеличились до 8-20 мкм, а структура стала более плотно упакованной. В то время как размер зерен пленок, осажденных при температуре подложки  $600^{\circ}C$ , уменьшался. Это может быть обусловлено увеличением молярной доли  $ZnSe$ .

Таблица 1

**Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия анализа пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$  при различных температурах подложки**

Table 1

**Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis for  $Zn_xSn_{1-x}Se$  films at different substrate temperatures**

$T_{п}$ ( $^{\circ}C$ )	Соотношение ZnSe/SnSe в паровой фазе	Состав пленок	Zn%	Sn%	Se%
500	$x=0.1$	$x =0.026$	0.85	54.7	54.57
550	$x=0.1$	$x =0.04$	2.7	59.4	37.9
600	$x=0.1$	$x =0.4$	6.4	58.7	34.9

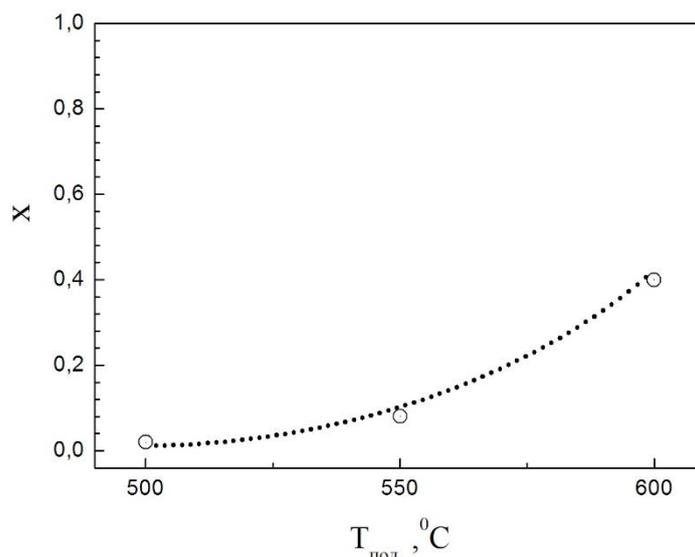


Рис. 1. Зависимость состава пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  от температуры подложки

Fig. 1. Dependence of the composition of  $Zn_xSn_{1-x}Se$  films on substrate temperature

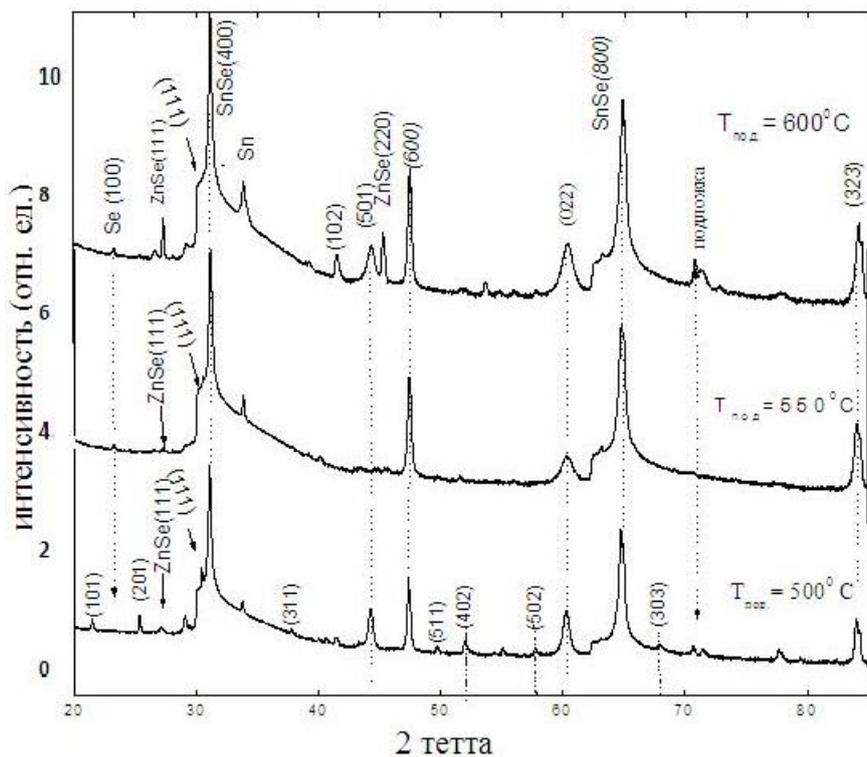


Рис. 2. Рентгенограммы пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , при различных температурах подложки  
 Fig.2. X-ray diffraction patterns of  $Zn_xSn_{1-x}Se$  films at different substrate temperatures

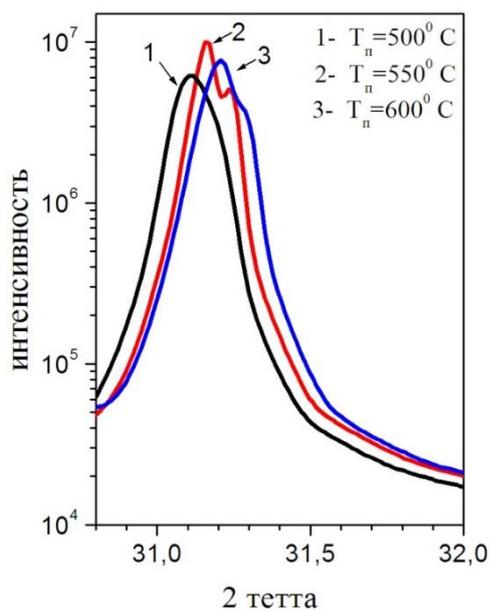


Рис. 3. Сдвиг пика (400) в рентгенограммы пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$   
 Fig. 3. Shift of the peak (400) of X-ray patterns for  $Zn_xSn_{1-x}Se$  films

Структурные параметры пленок Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se

Structural parameters of Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se films

T <sub>п</sub> (°C)	Состав пленок	2θ	(h k l)	Размер зерен (Å)	d (Å)	Параметры постоянной решетки (Å)
500	x= 0.026	25,3	201	28120	3.72	a= 11.487, b = 4.215, c = 4.471
		27.14	111	12056	3.23	
		30.04	111	28765	2.935	
		31,05	400	28968	2,871	
		44,2	501	1299	2,04	
		47,4	600	3316	1,9	
		60,26	022	228	1,51	
		64,86	800	4886	1,45	
550	x= 0.04	23,2	100	28493	3.8	a= 11.475, b = 4.214, c = 4.473
		27,14	111	28718	3.2	
		30.04	111	28700	2.93	
		31,05	400	2647	2.868	
		60,26	022	594	1.5	
		64,86	800	5595	1.44	
		70,8		905	1.33	
600	x= 0.4	84,02	323	685	1.15	a= 11.467, b = 4.205, c = 4.485
		23.2	100	826	3.7	
		27,14	111	11092	3.2	
		30.04	111	28505	2.93	
		31,05	400	28975	2.864	
		44,2	501	1299	2,04	
		45.14	220	2659	2.0	
		47,4	600	11646	1.9	
		60,26	202/022	513	1.53	
64,86	800	1329	1.43			
70,8		1438	1.33			

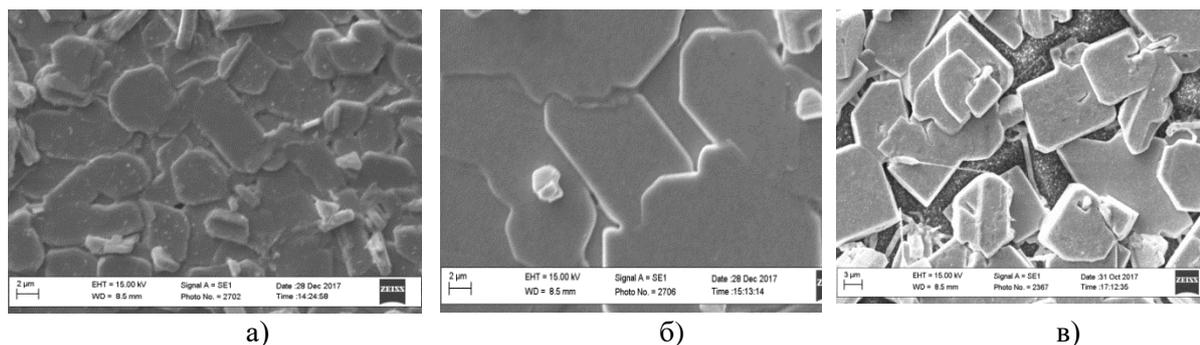


Рис. 4. Морфология пленок Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se, полученная на сканирующем электронном микроскопе: Пленки получены при: а) T<sub>п</sub>= 500°C; б) T<sub>п</sub>= 550°C; и в) T<sub>п</sub>= 600°C

Fig. 4. SEM images of Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se films at different substrate temperatures. а) T<sub>s</sub>= 500°C; б) T<sub>s</sub>= 550°C; и в) T<sub>s</sub>= 600°C

Электрические параметры пленок Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se (σ, E<sub>ак</sub> и тип проводимости) приведены в табл. 3. Как видно, при увеличении температуры подложки, электропроводность пленок Zn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se, полученных при T<sub>п</sub>= 500°C и 550°C, изменялась незначительно, а при T<sub>п</sub>= 600°C - значительно уменьшалась, и составляла σ=1x10<sup>-6</sup> (Ом•см)<sup>-1</sup>. В то же время была обнаружена инверсия типа проводимости пленок твердого раствора, при увеличении температуры подложки, а именно, при T<sub>п</sub>= 500°C и 550°C, образцы имели p-тип проводимости, а при T<sub>п</sub>= 600°C - n-тип. Значительное

уменьшение электропроводности пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  при  $T_n=600^\circ C$  обусловлено увеличением молярного содержания широкозонной компоненты  $ZnSe$ . Наибольшее значение  $\sigma = 1 \cdot 10^2$  (Ом·см)<sup>-1</sup> пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$  наблюдалось при  $T_n= 500^\circ C$ .

Таблица 3

### Электрические параметры пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$

Table 3

#### Electrical parameters of $Zn_xSn_{1-x}Se$ film

$T_n$ (°C)	Пленки, осажденные из соединения $ZnSe$ и $SnSe$ стехиометрического состава			
	Состав пленок	$\sigma$ (Ом·см) <sup>-1</sup>	$E_{активации}$ (эВ)	Тип проводимости
500	$x= 0.026$	100	0.02	$p$
550	$x= 0.04$	25	0.04	$p$
600	$x= 0.4$	$1 \times 10^{-6}$	0.22	$n$

#### Заключение

Получены пленки твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  химическим молекулярно-пучковым осаждением при атмосферном давлении потока водорода, при различных температурах подложки, в интервале  $500^0-600^0$ . Исследованы их морфологические, структурные и электрические свойства.

Результаты энерго-дисперсионного анализа показали, что осажденные пленки твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$  при температурах подложки  $500^\circ C$ ,  $550^\circ$  и  $600^\circ$ , имеют различный состав:  $x=0.026$ , при  $500^\circ C$ ,  $x=0.04$ , при  $550^\circ C$  и  $x=0.4$ , при  $600^\circ C$ , соответственно.

Данные сканирующего электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа показали: 1) пленки имеют орторомбическую и кубическую поликристаллическую структуру; 2) размеры зерен пленок составляют 2-20 мкм.

Экспериментальные результаты измерения электрических свойств образцов показали, что электропроводность пленок твердого раствора  $Zn_xSn_{1-x}Se$ , значительно уменьшалась при  $T_n= 600^\circ C$  и имела  $n$  –тип проводимости. Наибольшее значение  $\sigma = 1 \cdot 10^2$  (Ом·см)<sup>-1</sup> пленок  $Zn_xSn_{1-x}Se$  наблюдалось при  $T_n= 500^\circ C$ .

Наблюдалась инверсия типа проводимости: образцы, полученные при температурах подложки  $500^\circ C$  и  $550^\circ C$  имели  $p$  тип, а при температуре  $600^\circ C$  имели  $n$  тип проводимости.

Полученные результаты дают возможность изготовления новых и дешевых солнечных элементов на их основе.

#### Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта  $\Phi A-\Phi 3-003$  Физико-технического института АН РУз.

#### Acknowledgment

This work was carried of the  $FA-F3-003$  project at the Physical-technical institute of the Uzbekistan Academy of Sciences.

#### Литература

- [1] A. Jäger-Waldau, P.D. Veneri, A. Bosio, et al, “Recent Progress in Photovoltaics”, Part 2 ed. *Solar Energy*, vol. 175, pp. 1-110, 2018.
- [2] P. Jackson, R. Wuerz and D. Hariskos. “Effects of heavy alkali elements in  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells with efficiencies up to 22.6%,” *Physics Status Solidi*, vol. 8, pp. 583–586, 2016. DOI:10.1002/pssr.201600199.
- [3] *First Solar Sets Record for CdTe Solar PV Efficiency*, 2016, <http://solarbuzz.com/industry-news/first-solar-sets-record-cdte-solar-pv-efficiency>.
- [4] F. De B. Sánchez and M.T.S. Nair, “Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells”, *Applied Surface Science*, vol. 454, pp. 305-312, 2018.
- [5] T.M. Razykov, G.S. Boltaev, A. Bosio, et al, “Characterisation of  $SnSe$  thin films fabricated by chemical molecular beam deposition for use in thin film solar cells”, *Solar Energy*, vol. 159, pp. 834–840, 2018.

- [6] M. Meng, L. Wan, P. Zou, et al, “ $Cu_2ZnSnSe_4$  thin films prepared by selenization of one- electrochemically deposited  $Cu-Zn-Sn-Se$  precursors”, *Applied Surface Science*, vol. 273, pp. 613–616, 2013.
- [7] V. Kumar and A. Sinha, “Concentration and temperature dependence of the energy gap in some binary and alloy semiconductors”, *Infrared Physics & Technology*, vol. 69, pp. 222–227, 2015.
- [8] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, Y. Bharath Kumar Reddy, and V. Sundara Raja, “Growth and characterization of  $Cu_2SnSe_3$  thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 96, pp. 442–446, 2006.
- [9] K. Takei, T. Maeda, and T. Wada, “Crystallographic and optical properties of  $CuSbS_2$  and  $CuSb(S_{1-x}Se_x)_2$  solid solution”, *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 263–268, 2015.
- [10] V. Reddy and M. Reddy, “Perspectives on  $SnSe$ -based thin film solar cells: a comprehensive review”, *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 6, pp. 5491-5508, 2016.
- [11] Z. Chen, X. Guo, H. Guo, and J. Ding, “Fabrication of a semi-transparent thin-film  $Sb_2Se_3$  solar cell”, *Materials Letters*, vol. 236, pp. 503-505, 2019.
- [12] G.H. Zhang, P.P. Boix, L.H. Wong, et al, “Towards high efficiency thin film solar cells”, *Progress in Materials Science*, vol. 87, pp. 246–291, 2017.
- [13] K.F. Abd El-Rahman, A.A.A. Darwish, and E.A.A. El-Shazly, “Electrical and photovoltaic properties of  $SnSe/Si$  heterojunction”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 25, pp. 123–129, 2014.
- [14] J. Li, C. Xue and Y. Wang “ $Cu_2SnS_3$  solar cells fabricated by chemical bath deposition–annealing of  $SnS/Cu$  stacked layers”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. vol. 144, pp. 281-288, 2016.
- [15] M. Umehara, Y. Takeda, and Sh. Tajima, “Improvement of red light response of  $Cu_2Sn_{1-x}Ge_xS_3$  solar cells by optimization of  $CdS$  buffer layers”, *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 154, 2015.
- [16] M. He, J. Kim, and M.P. Suryawanshi, “Influence of sulfurization temperature on photovoltaic properties of  $Ge$  alloyed  $Cu_2SnS_3$ (CTGS) thin film solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 174, pp. 94–101, 2018.
- [17] X. Wen, Ch. Chen, Sh. Lu, and Kanghua, “Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency”, *Nature Communications*. [DOI: 10.1038/s41467-018-04634-6].
- [18] Z. Li, X. Liang, G. Li and Haixu, “9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells”, *Nature Communications*. doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6.
- [19] D.V. Shinde, Sun-KiMin, M. Sung, et al, “Photovoltaic properties of nanocrystalline  $SnSe-CdS$ ”, *Materials Letters*, vol. 115, pp. 244–247, 2014.
- [20] Т.М. Разыков, “Физические свойства пленок  $Zn_xCd_{1-x}S$ , полученных химическим осаждением из паровой фазы в потоке водорода”, *Гелиотехника*, № 6, стр. 13-16, 1984.
- [21] Т.М. Razykov, B.Kh. Kadyrov, and M.A. Khodyaeva, “Energy Band Models of  $n-Zn_xCd_{1-x}S$  -  $p-CdTe$  and  $n-Zn_xCd_{1-x}S$ - $p-Si$  Heterojunctions”, *Physica Status Solidi*, vol. 91, pp. 87-91, 1985.
- [22] Т.М. Razykov, К.М. Kuchkarov, B.A. Ergashev, et al, “Production and Characteristics of  $(ZnSe)_{0.1}(SnSe)_{0.9}$  Films for Use in Thin Film Solar Cells”, *Applied Solar Energy*, vol. 54, no. 4, pp. 255–260, 2017.
- [23] Т.М. Razykov, “Physical properties of II-VI binary and multicomponent compound films and heterostructures fabricated by chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 164, pp. 301-308, 1988.
- [24] D. Shikha, V.M. Jeewan, and R.P. Sharma, “Electrical characterization of nanocrystalline  $SnSe$  and  $ZnSe$  thin films: effect of annealing Deep”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 13614–13619, 2018.

## References

- [1] A. Jäger-Waldau, P.D. Veneri, A. Bosio, et al, “Recent Progress in Photovoltaics”, Part 2 ed. *Solar Energy*, vol. 175, pp. 1-110, 2018.
- [2] P. Jackson, R. Wuerz and D. Hariskos. “Effects of heavy alkali elements in  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells with efficiencies up to 22.6%,” *Physics Status Solidi*, vol. 8, pp. 583–586, 2016. DOI:10.1002/pssr.201600199.
- [3] *First Solar Sets Record for CdTe Solar PV Efficiency*, 2016, <http://solarbuzz.com/industry-news/first-solar-sets-record-cdte-solar-pv-efficiency>.
- [4] F. De B. Sánchez and M.T.S. Nair, “Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells”, *Applied Surface Science*, vol. 454, pp. 305-312, 2018.
- [5] T.M. Razykov, G.S. Boltaev, A. Bosio, et al, “Characterisation of SnSe thin films fabricated by chemical molecular beam deposition for use in thin film solar cells”, *Solar Energy*, vol. 159, pp. 834–840, 2018.
- [6] M. Meng, L. Wan, P. Zou, et al, “ $Cu_2ZnSnSe_4$  thin films prepared by selenization of one- electrochemically deposited Cu–Zn–Sn–Se precursors”, *Applied Surface Science*, vol. 273, pp. 613–616, 2013.
- [7] V. Kumar and A. Sinha, “Concentration and temperature dependence of the energy gap in some binary and alloy semiconductors”, *Infrared Physics & Technology*, vol. 69, pp. 222–227, 2015.
- [8] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, Y. Bharath Kumar Reddy, and V. Sundara Raja, “Growth and characterization of  $Cu_2SnSe_3$  thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 96, pp. 442–446, 2006.
- [9] K. Takei, T. Maeda, and T. Wada, “Crystallographic and optical properties of  $CuSbS_2$  and  $CuSb(S_{1-x}Se_x)_2$  solid solution”, *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 263–268, 2015.
- [10] V. Reddy and M. Reddy, “Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review”, *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 6, pp. 5491-5508, 2016.
- [11] Z. Chen, X. Guo, H. Guo, and J. Ding, “Fabrication of a semi-transparent thin-film  $Sb_2Se_3$  solar cell”, *Materials Letters*, vol. 236, pp. 503-505, 2019.
- [12] G.H. Zhang, P.P. Boix, L.H. Wong, et al, “Towards high efficiency thin film solar cells”, *Progress in Materials Science*, vol. 87, pp. 246–291, 2017.
- [13] K.F. Abd El-Rahman, A.A.A. Darwish, and E.A.A. El-Shazly, “Electrical and photovoltaic properties of SnSe/Si heterojunction”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 25, pp. 123–129, 2014.
- [14] J. Li, C. Xue and Y. Wang “ $Cu_2SnS_3$  solar cells fabricated by chemical bath deposition–annealing of SnS/Cu stacked layers”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. vol. 144, pp. 281-288, 2016.
- [15] M. Umehara, Y. Takeda, and Sh. Tajima, “Improvement of red light response of  $Cu_2 Sn_{1-x}Ge_xS_3$  solar cells by optimization of CdS buffer layers”, *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 154, 2015.
- [16] M. He, J. Kim, and M.P. Suryawanshi, “Influence of sulfurization temperature on photovoltaic properties of Ge alloyed  $Cu_2SnS_3$ (CTGS) thin film solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 174, pp. 94–101, 2018.
- [17] X. Wen, Ch. Chen, Sh. Lu, and Kanghua, “Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency”, *Nature Communications*. [DOI: 10.1038/s41467-018-04634-6].
- [18] Z. Li, X. Liang, G. Li and Haixu, “9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells”, *Nature Communications*. doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6.
- [19] D.V. Shinde, Sun-KiMin, M. Sung, et al, “Photovoltaic properties of nanocrystalline SnSe–CdS”, *Materials Letters*, vol. 115, pp. 244–247, 2014.
- [20] T.M. Razykov, “Fizicheskiye svoystva plenok  $Zn_xCd_{1-x}S$ , poluchennykh khimicheskim osazhdeniyem iz parovoy faze v potoke vodoroda” [Physical properties of thin film  $Zn_xCd_{1-x}S$  obtained by chemical deposition from vapor phase in Hitrogen flow], *Geliotekhnika*, no. 6, pp. 13-16, 1984 (in Russian).
- [21] .M. Razykov, B.Kh. Kadyrov, and M.A. Khodyaeva, “Energy Band Models of n- $Zn_xCd_{1-x}S$  - p-CdTe and n- $Zn_xCd_{1-x}S$ -p-Si Heterojunctions”, *Physica Status Solidi*, vol. 91, pp. 87-91, 1985.
- [22] T.M. Razykov, K.M. Kuchkarov, B.A. Ergashev, et al, “Production and Characteristics of

- (ZnSe)<sub>0.1</sub>(SnSe)<sub>0.9</sub> Films for Use in Thin Film Solar Cells”, *Applied Solar Energy*, vol. 54, no. 4, pp. 255–260, 2017.
- [23] Т.М. Разыков, “Physical properties of II-VI binary and multicomponent compound films and heterostructures fabricated by chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 164, pp. 301-308, 1988.
- [24] D. Shikha, V.M. Jeewan, and R.P. Sharma, “Electrical characterization of nanocrystalline SnSe and ZnSe thin films: effect of annealing Deep”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 13614–13619, 2018.