

Структурні та оптичні властивості плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу

О.А. Доброжан^{1,*}, В.Б. Лобода², Я.В. Знаменщиков¹, А.С. Опанасюк¹, Х. Чеонг³

¹ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

² Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кондратьєва, 160, 40021 Суми, Україна

³ Соганський університет, Шінсу-Донг, 1, Ману-Гу 121-742 Сеул, Південна Корея

(Одержано 25.11.2016, у відредагованій формі – 31.01.2017, опубліковано online 20.02.2017)

В роботі методами рентгенодифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), енергодисперсійної рентгенівської, раманівської та оптичної спектроскопії досліджені плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отримані методом пульсуючого спреї-піролізу при $T_s = 673$ К з прекурсору, що містить $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_2CHNH_2 . Показано, що стехіометрію, структурні та оптичні характеристики плівок можна змінювати в широких межах, змінюючи об'єм розпиленого прекурсора. Зразки нанесені в оптимальних умовах мали практично однофазну кестеритну структуру, стехіометрію та ширину оптичної забороненої зони близькі до оптимальних для отримання високих значень ККД сонячних елементів.

Ключові слова: Плівки CZTS, Спреї-піроліз, Структура, Стехіометрія, Оптичні властивості.

DOI: [10.21272/jnep.9\(1\).01028](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01028)

PACS numbers: 81.05.Hd, 81.15.Rs

1. ВСТУП

Чотирикомпонентна напівпровідникова сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) є перспективним матеріалом для створення поглинаючих шарів тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) третього покоління. В порівнянні з традиційними поглиначами CdTe, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ (CISSe), $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S},\text{Se})_2$ (CIGSSe) вона не містить токсичних (Cd) та дорогих (In, Te, Ga) хімічних речовин, навпаки всі елементи, що входять до її складу широко поширені в земній корі, а вартість їх видобутку невисока. Сполука CZTS характеризується *p*-типом провідності, високими значеннями коефіцієнту поглинання ($\alpha > 10^4$ см⁻¹), великим часом життя носіїв заряду та досить високою їх рухливістю, оптична ширина забороненої зони напівпровідникового матеріалу ($E_g = 1,0-1,5$ еВ) близька до оптимуму Шоклі-Квайсера [1-3].

Для нанесення плівок CZTS приладового призначення на різні типи підкладок в наш час використовують фізичні вакуумні [4] та хімічні безвакуумні [5, 6] методи. Слід відмітити, що найбільше значення ефективності перетворення сонячної енергії отримано з використанням СЕ поглинаючий шар якого нанесений хімічним методом, і становить 12,6 % [5, 7]. Однак це значення є суттєво нижчим ефективності реальних тонкоплівкових фотоперетворювачів з поглиначами CdTe (22,1 %, [7]) або CIGS (22,3 %, [7]) та теоретичних значень (32-34 %, [1, 8]). Це пояснюється тим, що плівки CZTS мають не оптимальні структурні характеристики та стехіометрію, а також містять вторинні фази з різною шириною забороненої зони. Це призводить до високого послідовного та малого шунтуючого опору, високої швидкості рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду та малого часу життя неосновних носіїв заряду, що суттєво погіршує характеристики створених приладів [3]. Покращують структурні характеристики та знижують вміст вторинних фаз у плівках CZTS, як правило, післяростовими відпалами при

високих температурах в атмосфері різних газів (включаючи пару сірки) [3].

Відомо, що сполука CZTS може кристалізуватися у двох основних фазах: кестериту (просторова група *I4*) та станіту (просторова група *I42m*), які мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом). Це викликає складнощі при створенні плівок необхідного складу [4]. Слід відмітити, що СЕ з поглинаючими шарами CZTS кестеритного типу мають більшу ефективність порівняно з поглиначами із станітною фазою. Крім того, встановлено, що ефективність СЕ залежить від елементного складу плівок; так найвищі значення ККД перетворення сонячної енергії були отримані у приладах з поглиначами, які були збагачені цинком ($C_{\text{Zn}}/C_{\text{Sn}} = 1,10-1,20$) та збіднені міддю ($C_{\text{Cu}}/C_{(\text{Zn} + \text{Sn})} = 0,80-0,85$) [2, 3, 5].

Для цілого ряду застосувань (перш за все в геліоенергетиці та термоелектриці [1]) потрібні плівки сполук CZTS на підкладках великої площі, включаючи гнучкі. Це досягається використанням хімічного методу спреї-піролізу, який має низку переваг перед іншими відомими методами отримання багатокомпонентних сполук [9]:

– 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) К, тобто є енергоощадним;

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

Аналіз літературних джерел показав, що плівки сполуки CZTS, одержані методом спреї-піролізу, як правило, є аморфними або містять значну кількість вторинних фаз, їх елементний склад складно контролювати [11-14]. Крім того, спостерігається «збуд-

* dobrozhan.a@ukr.net

нення» плівок атомами кисню та прекурсорів, що призводить до утворення різноманітних вторинних фаз в шарах. Це чинить негативний вплив на основні функціональні властивості приладових структур на основі напівпровідникового матеріалу. Необхідність відпалу свіжо-сконденсованих плівок при високих температурах для видалення небажаних вторинних фаз, що утворюються в плівах, веде до додаткових енергетичних та часових затрат, а також складності контролю стехіометрії плівок.

В ряді робіт показано, що структурні, морфологічні, оптичні та електричні властивості шарів CZTS, нанесених методом спреї-піролізу, залежать від температури підкладки (T_s) [11, 15], кислотності розчину (Ph) та вибору вихідних прекурсорів [14, 16]. Одним із важливих параметрів плівок є їх товщина (d), яка, зазвичай, контролюється об'ємом розпиленого прекурсорів. Залежність властивостей плівок CZTS від товщини вивчалася авторами [13], де були отримані шари з товщиною (0,244-0,754) мкм при об'ємі розпиленого розчину (40-120) мл. Нажаль, ці значення не є оптимальними для поглинання $\sim 99\%$ сонячного випромінювання, оскільки це звичайно реалізується при товщинах плівок CZTS $d = (1-3)$ мкм [5].

Таким чином, для подальшого зменшення різниці між теоретичними та експериментальними значеннями ККД тонкопліткових СЕ з поглинаючими шарами CZTS та зниження вартості створення таких фотоперетворювачів, необхідно отримувати плівки сполуки кестеритного типу з мінімальним вмістом вторинних фаз, контрольованою стехіометрією, оптимальною товщиною та заданими морфологічними та оптичними властивостями на підкладках великої площі з використанням простих та дешевих методів нанесення.

Все вище викладене і обумовило мету роботи, яка полягала у вивченні морфологічних, структурних, оптичних властивостей та елементного складу плівок CZTS, нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу при різному об'ємі розпиленого вихідного прекурсорів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для нанесення плівок CZTS була використана лабораторна установка описана нами в [20]. Прекурсор був приготовлений шляхом розчинення $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 ммоль, 68 мг), ZnCl_2 (10 ммоль, 27 мг), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15 ммоль, 68 мг) та NH_2CSNH_2 (100 ммоль, 120 мг) у 20 мл деіонізованої води. Розпилення отриманого розчину проводилося на скляні підкладки розміром $(15 \times 25 \times 10)$ мм³, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні з використанням етилового та ізопропилового спирту, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв в кожній. Температура підкладки при цьому становила $T_s = 673 \pm 10$ К, що згідно з літературними даними відповідає оптимальним умовам нанесення плівок CZTS [17]. Об'єм розпиленого розчину складав $V = (2-5)$ мл з кроком $\Delta V = 1$ мл. Відстань між соплом розпилювача та поверхнею підкладки становила 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсорів використовувався потік повітря з тиском 0,2 МПа. Швидкість нанесення плівок складала

3 мл/хв. Для формування шарів без перенасичення прекурсорів біля поверхні нагрітої підкладки розпилення проводилося циклічно (один розпил в 10 с).

Морфологія поверхні та скол плівок CZTS вивчалися методом сканувальної електронної мікроскопії та фрактографії за допомогою мікроскопу Carl Zeiss Auriga при прискорювальній напрузі 20 кВ. Їх елементний склад визначався методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDAX) з використанням відповідної приставки до сканувального електронного мікроскопа. Стехіометрія плівок була розрахована з

використанням наступних співвідношень: $\gamma_1 = \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{(\text{Zn}+\text{Sn})}}$, $\gamma_2 = \frac{C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Sn}}}$, $\gamma_3 = \frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{S}}}$, де C_i – атомна концентрація елементу.

Для визначення структурних особливостей отриманих шарів був використаний метод рентгеноструктурного аналізу. Знімання спектрів проводилося на рентгенодифрактометрі Bruker AXS D8 у $K\alpha$ випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 0,15406$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Вимірювання здійснювалось у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – кут Вульфа-Брегга. Дифрактограми від плівок CZTS нормувалися на інтенсивність піку (112) тетрагональної фази матеріалу. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталону за даними JCPDS. Якість текстури оцінювалась за методом Харіса. Полосна густина при цьому розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (1)$$

де, I_i , I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону; N – кількість ліній, які присутні на дифрактограмі.

Після цього будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) – індекси Міллера. Для розрахунку кута між віссю перпендикулярною до текстур та різних кристалографічних площин тетрагональної ґратки були використані вирази представлені в роботі [18]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i . У цьому випадку орієнтаційний фактор для відповідного зразку

може бути знайдений із виразу $f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}$.

Параметри кристалічної ґратки матеріалу, a і c , визначалися за формулами [18]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2} \quad (2)$$

$$c = \frac{l}{\sqrt{-\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2}} \quad (3)$$

де, θ – половина кута Вульфа-Брегга; λ – довжина

хвилі рентгенівського випромінювання; h, k, l – індекси Міллера.

Для розрахунків a та c було використано екстраполяційний метод Нельсона-Ріллі, методика відповідних обчислень детально описана в роботах [10, 19-20]. Слід відмітити, що при здійсненні першої ітерації обчислень значення параметрів ґратки матеріалу ($a = 0,5427$ нм, $c = 1,0848$ нм, $a/c = 0,5003$) було взяте із довідника [21]. Значення об'єму його елементарної комірки було розраховане з використанням співвідношення $V_{\text{ком}} = a^2c$.

Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), L , плівок визначається за формулою Дебая-Шеррера (див., наприклад, [10]):

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (4)$$

де, k – коефіцієнт, який залежить від форми зерна ($k = 0,9-1,0$); β – фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Визначення уширення відповідних рентгенівських ліній здійснювалось за допомогою програми DIFWIN-1.

Дослідження раманівських спектрів плівок CZTS проводилося при кімнатній температурі за допомогою спектрометра iHR-550 в частотному інтервалі ($100-800$) см^{-1} та використанні трьох різних лазерів для збудження фонових: зеленого (Ar^+ , $\lambda = 514,5$ нм; решітка – 1200 ліній/мм), червоного (He-Ne , $\lambda = 632,8$ нм; решітка – 1200 ліній/мм) та ультрафіолетового (He-Cd , $\lambda = 325$ нм; решітка – 2400 ліній/мм). Потужність лазерного пучка складала 20 мВт, ширина щілини – 0,1 мм.

Оптичні властивості плівок вивчалися за допомогою спектрофотометра Lampda 950 в діапазоні довжин хвиль $\lambda = (550-1500)$ нм при кімнатній температурі. В процесі досліджень вимірювались спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ шарів. Оптична ширина забороненої зони, E_g , матеріалу знаходилась за спектрами поглинання з використанням наступного співвідношення:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

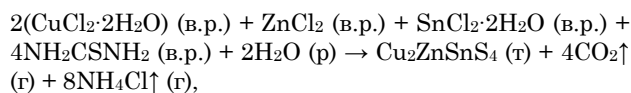
де, α – коефіцієнт поглинання; $h\nu$ – енергія фотона; A – константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка на вісь енергій дозволяє визначити E_g .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок CZTS, нанесених при різному об'ємі V розпиленого водного розчину прекурсорів. Як видно з рис. 1, у всьому інтервалі досліджень на підкладці утворювалися суцільні плівки, які мали добру адгезію до підкладки, а також характеризувалися відсутністю тріщин та дірок на поверхні. При цьому максимальна товщина шару, яка визначалась методом фрактографії, була отримана при розпиленні $V = 5$ мл і досягала $d = 1,3$ мкм.

Ймовірна хімічна формула формування плівок CZTS внаслідок піролітичної реакції прекурсорів біля поверхні нагрітої підкладки має вид [11, 13]:



де, в.р. – водний розчин; р – рідкий стан; т – твердий стан; г – газоподібний стан.

Елементний склад плівок CZTS, отриманих при використанні різного об'єму розпиленого прекурсорів, представлено в табл. 1. Видно, що у матеріалі присутній надлишок міді, цинку і олова, та існує дефіцит сірки. Втрати сірки в плівках в процесі піролітичної реакції вихідного прекурсорів біля поверхні нагрітої підкладки можуть бути пояснені її високою летючістю [22]. Слід відмітити, що стехіометрія плівок покращувалася при збільшенні об'єму розпиленого прекурсорів. Відмітимо, що відношення $\gamma_1 = (0,80-0,84)$ в плівках CZTS, нанесених при розпиленні прекурсорів з об'ємом $V = (2, 3)$ мл, є близьким до оптимальних значень необхідних для створення SE з максимальним значенням ефективності перетворення сонячної енергії ($\gamma_1 = (0,80-0,85)$, $\gamma_2 = (1,1-1,2)$) [3, 5]. А для зразка, отриманого при розпиленні 3 мл прекурсорів, цій вимозі відповідає і відношення $\gamma_2 = 1,17$. Домішки пов'язані з забрудненням плівок матеріалами вихідних прекурсорів у шарах не виявлені. Подібні результати були отримані авторами робіт [14, 15].

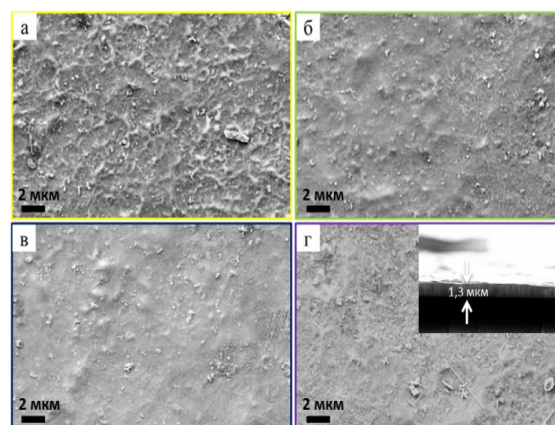


Рис. 1 – Мікроснімки поверхні плівок CZTS, нанесених при об'ємі розпиленого розчину, V , мл: 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г). На вставці (г) наведено знімок сколу плівки

На рис. 2 представлені дифрактограми від плівок CZTS, нанесених на підкладки при різному об'ємі розпиленого розчину.

Фазовий аналіз зразків проводився з використанням довідника JCPDS (картка № 00-026-0575). Як видно з рисунку, на дифрактограмах від плівок домінує лінія на кутах ($28,05-28,50$)°, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (112) тетрагональної фази CZTS. Також присутні лінії на кутах ($47,15-47,50$)° та ($55,55-56,45$)°, що відповідають відбиванням від площин (220) та (312), відповідно. Слід відзначити, що при збільшенні об'єму прекурсорів, інтенсивність піків на дифрактограмах збільшується, а їх напівширина зменшується. Це обумовлено збільшенням товщини плівок та покращенням кристалічної якості матеріалу. Відомо, що відношення інтенсивності ряду дифракційних

Таблиця 1 – Елементний склад плівок CZTS

Елемент	ат. %				Стехиометрія
	V = 2 мл	V = 3 мл	V = 4 мл	V = 5 мл	
Cu	28,56	27,16	27,70	26,43	25,0
Zn	21,36	17,34	16,30	15,18	12,5
Sn	14,33	14,71	15,14	15,39	12,5
S	35,75	40,79	40,86	43,00	50,0
γ_1	0,80	0,84	0,88	0,86	1
γ_2	1,49	1,17	1,07	0,98	1
γ_3	0,79	0,66	0,67	0,61	0,5

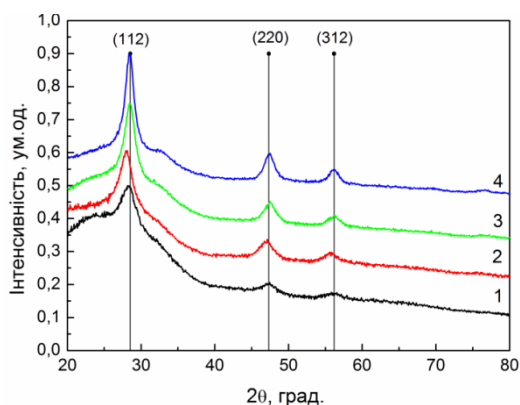


Рис. 2 – Дифрактограми від плівок CZTS, нанесених при об'ємі розпиленого розчину, V, мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). Вертикальні лінії вказують положення піків у рентгенівських спектрах за даними JCPDS (картка № 00-026-0575)

відбивань від кристалографічних площин фаз кестериту і станіту є різним [23]. Саме тому, визначення цих відношень дає можливість точно встановити домінуючу фазу матеріалу. Розраховане нами відношення інтенсивності відбивань від кристалографічних площин (112) та (220), $I_{(112)}/I_{(220)}$ досліджених зразків становило (2,23-2,56). Це значення є близьким до отриманих для нелегованих плівок із кестеритною фазою ($I_{(112)}/I_{(220)} \sim 2,8$) [24]. Таким чином, досліджені шари, швидше за все, мають структуру кестерита. Цей висновок підтверджується експериментальними розрахунками відношення параметрів кристалічної ґратки матеріалу ($c/2a = 0,9970-1,0203$), яке виявилось близьким до одиниці. Це є характерним для кестеритної фази [3, 25].

В табл. 2 представлені результати вивчення структурних і оптичних характеристик плівок CZTS,

отриманих при різних об'ємах розпиленого прекурсор. Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити у шарах CZTS текстуру росту [312]. Встановлено, що при збільшенні V відповідне значення орієнтаційного фактору майже не змінюється ($f = 2,81-2,86$), що говорить про слабкий вплив цього параметру на якість текстури досліджуваних зразків.

Було встановлено, що параметри кристалічної ґратки матеріалу змінюються в діапазоні $a = (0,5423-0,5480)$ нм, $c = (1,0823-1,1182)$ нм, $c/2a = (0,997-1,020)$, а об'єм елементарної комірки знаходиться в межах $V_{ком} = (0,3183-0,3358)$ нм³, що добре корелює з довідниковими даними [21] та значеннями отриманими для плівок, нанесених з використанням методу спреї-піролізу в інших роботах [13, 17].

В табл. 2 представлені результати розрахунків розмірів ОКР зразків у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (112), (220), (312). Ці значення знаходяться в інтервалах $L_{(112)} = (29,2-29,8)$ нм, $L_{(220)} = (53,8-54,4)$ нм та $L_{(312)} = (68,1-68,6)$ нм.

Слід відзначити, що розміри ОКР в плівках при розпиленні різного об'єму вихідного прекурсор майже не змінюються. Це досить передбачувано, адже на величину L в першу чергу здійснює вплив температура підкладки, яка в нашому випадку була незмінною. Аналогічні розміри кристалітів були отримані авторами роботи [13].

Добре відомо, що в плівках CZTS можлива присутність вторинних фаз, таких як: Cu_xS_y , Zn_xS_y , Sn_xS_y , Cu_xSnS_y , ZnO, $ZnSnO_3$ [11, 12, 14, 15, 26], які характеризуються спорідненими кристалічними ґратками та дають на дифрактограмах відбивання на подібних кутах. Це ускладнює фазовий аналіз матеріалу методом рентгенівської дифрактометрії. Тому, для точної ідентифікації вторинних фаз в сполуках CZTS найчастіше додатково використовують раманівську спектроскопію. Вона дозволяє ідентифікувати не тільки вторинні фази, але і такі фази як кестерит та станіт.

На рис. 3 та в табл. 3 представлені результати досліджень раманівських спектрів плівок CZTS з використанням як джерела збудження випромінювання різних лазерів. На всіх спектрах, незалежно від об'єму прекурсор та типу лазера, що застосований, присутній головний пік на частотах (339-340) см⁻¹ (рис. 3а). Це узгоджується з попередніми дослідженнями подібних плівок [26-31]. У спектрі отриманому із застосуванням зеленого лазера спостерігалися лінії на частотах 142 см⁻¹, 340 см⁻¹, 664 см⁻¹, які відповідають фононним модам CZTS E, CZTS A, 2a CZTS A (фононне повторення моди CZTS A), відповідно [27, 28, 30, 32].

Таблиця 2 – Результати розрахунків структурних та оптичних властивостей плівок CZTS

V, мл	1-ша ітерація			5-а ітерація			$V_{ком},$ нм ³	$L, \text{ нм}$			f	$E_g,$ еВ
	a, нм	c, нм	c/2a	a, нм	c, нм	c/2a		(112)	(220)	(312)		
2	0,5458	1,1039	1,011	0,5448	1,0978	1,008	0,3258	29,6	54,3	68,3	2,86	1,06
3	0,5506	1,1344	1,030	0,5480	1,1182	1,020	0,3358	29,2	53,8	68,1	2,85	1,20
4	0,5421	1,0811	0,997	0,5423	1,0823	0,997	0,3183	29,8	54,4	68,8	2,81	1,27
5	0,5449	1,0981	1,008	0,5442	1,0939	1,005	0,3239	29,6	54,3	68,6	2,81	1,30
Довідник	$a = 0,54270$ нм, $c = 1,0848$ нм, $c/2a = 0,9994$, $V_{ком} = 0,3195$ нм ³ [JCPDS № 00-026-0575]; $E_g = 1,30-1,51$ еВ [3, 15]											

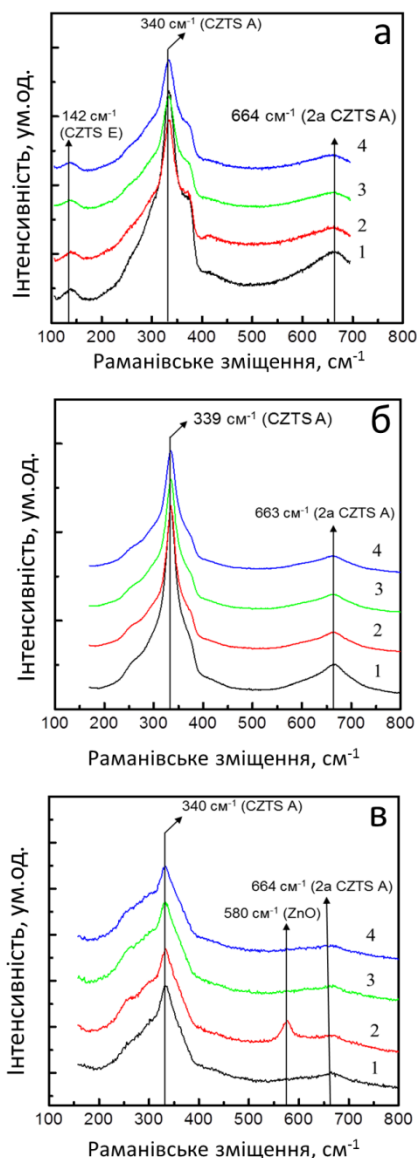


Рис. 3 – Раманівські спектри від плівок CZTS, нанесених при об'ємі розпиленого розчину, V , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). Як джерело збудження фононів використано зелений ($\lambda = 514,5$ нм) (а), червоний ($\lambda = 632,8$ нм) (б) та УФ ($\lambda = 325$ нм) (в) лазери

Таблиця 3 – Ідентифікація піків присутніх на раманівських спектрах від плівок CZTS

Експериментальні дані				Літературні дані			
V , мл				Раманівське зміщення, cm^{-1}	Симетрія	Мода	Посилання
2	3	4	5				
Раманівське зміщення, cm^{-1}							
Зелений лазер ($\lambda = 514,5$ нм)							
142				143-144	E	CZTS E	[30]
340				338-339	A	CZTS A	[27, 28]
664				672	A	2a CZTS A	[32]
Червоний лазер ($\lambda = 632,8$ нм)							
339				338-339	A	CZTS A	[26]
663				672	A	2a CZTS A	[32]
УФ лазер ($\lambda = 325$ нм)							
340				341	A	CZTS A	[29-31]
-	560	-	-	541	-	ZnO	[31]
664				672	A	2a CZTS A	[31, 32]

Використання червоного та УФ лазерів як джерела збудження фононів дало можливість підвищити чутливості досліджень до виявлення сполук з оптичною шириною забороненої зони близькою до $E_g \sim 1,96$ еВ та $E_g \sim 3,81$ еВ. На спектрах отриманих із застосуванням цих лазерів (рис. 3б, в) виявлялися лінії на частотах $(339-340) \text{ cm}^{-1}$, $(663-664) \text{ cm}^{-1}$, які відповідали фононим модам CZTS A та 2a CZTS A [26, 29-32]. З використанням УФ лазера у одному з зразків була виявлена невелика кількість вторинної оксидної фази ZnO. Про це свідчить фононне збудження на частоті 560 cm^{-1} (рис. 5в) присутнє на спектрі плівки, отриманої при розпиленні об'єму прекурсору, що дорівнює $V = 3$ мл. Інші вторинні фази в досліджених шарах не виявлялися.

На рис. 4 наведені спектри поглинання плівок CZTS. Як видно з рисунку, найменші значення α були отримані для шарів, нанесених з об'єму $V = 2$ мл, а найбільші – $V = 5$ мл, що цілком зрозуміло адже товщина відповідних шарів була найменшою та найбільшою. Залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, які використані нами для визначення ширини забороненої зони матеріалу,

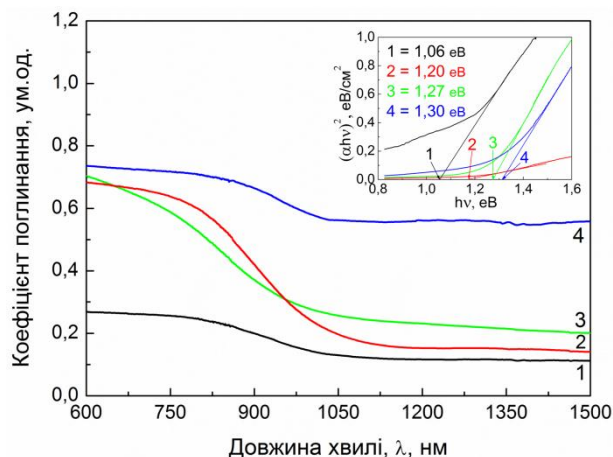


Рис. 4 – Спектральні залежності коефіцієнту поглинання α плівок CZTS, нанесених при об'ємі розпиленого розчину, V , мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). На вставці представлено залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ використані для розрахунку E_g

представлені на вставці рис. 4. Відповідні результати розрахунків представлені в табл. 2. Як видно з рисунку та таблиці, зі збільшенням об'єму розпиленого початкового розчину значення оптичної ширини забороненої зони матеріалу ($E_g = 1,06-1,30$ еВ) наближались до значень характерних для масивного стехіометричного матеріалу ($E_g = 1,5$ еВ). Це вказує на зменшення рівня дефектності плівок. Такі ж тенденції спостерігалися авторами роботи [13].

4. ВИСНОВКИ

В роботі наведені результати дослідження плівок CZTS, нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу при різному об'ємі $V = (2-5)$ мл вихідного прекурсор на скляні підкладки, нагріті до температури $T_s = 673$ К. Встановлено, що плівки CZTS мають тетрагональну кристалічну структуру типу кестерит з текстурою росту [312]. Визначено, що параметри ґратки матеріалу змінювались в діапазоні $a = (0,5423-0,5480)$ нм, $c = (1,0823-1,1182)$ нм, $c/2a = (0,9970-1,0203)$, об'єм елементарної комірки матеріалу складав $V_{\text{ком}} = (0,3183-0,3358)$ нм³. Значення розмірів ОКР знаходились в інтервалах $L_{(112)} = (29,3-29,8)$ нм, $L_{(220)} = (53,4-54,4)$ нм та $L_{(312)} = (67,2-69,2)$ нм та слабо залежали від умов

нанесення шарів. Елементний склад плівок, змінювався у широкому інтервалі значень ($\gamma_1 = 0,80-0,88$; $\gamma_2 = 0,98-1,49$; $\gamma_3 = 0,61-0,79$), включаючи значення, необхідні для отримання СЕ з максимально відомим ККД.

Дослідження плівок за допомогою раманівської спектроскопії виявило присутність піків на частотах 142 см⁻¹, $(339-340)$ см⁻¹, $(663-664)$ см⁻¹, які були інтерпретовані як CZTS E, CZTS A, 2a CZTS A фононні моди. Вторинні фази, окрім ZnO, у зразках не виявляються.

Встановлено, що зі збільшенням об'єму розпиленого прекурсор значення оптичної ширини забороненої зони матеріалу ($E_g = 1,06-1,30$ еВ) наближались до значень характерних для масивного стехіометричного матеріалу ($E_g = 1,5$ еВ), що відповідають оптимуму Шоклі-Квайсера.

Результати досліджень можуть бути використані при розробці тонкоплівкових СЕ третього покоління.

ПОДЯКА

Дана робота була підтримана Міністерством освіти і науки України (держбюджетна тема № 0116U002619).

Структурные и оптические свойства плёнок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ полученные методом пульсирующего спреї-піролиза

А.А. Доброжан¹, В.Б. Лобода², Я.В. Знаменщиков¹, А.С. Опанасюк¹, Х. Чеонг³

¹ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

² Сумский национальный аграрный университет, ул. Герасима Кондратьева, 160, 40021 Сумы, Украина

³ Соганский университет, Шинсу-Донг, 1, Мапу-Гу 121-742 Сеул, Южная Корея

В работе методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской, рамановской и оптической спектроскопии исследованы плёнки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученные методом пульсирующего спреї-піролиза при $T_s = 673$ К из прекурсор, содержащего $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_2CHNH_2 . Показано, что стехиометрия, структурные и оптические характеристики плёнок можно изменять в широких пределах, изменяя объем распыленного прекурсор. Образцы, нанесенные в оптимальных условиях, имели практически однофазную кестеритную структуру, стехиометрию и ширину запрещенной зоны близкие к оптимальной для получения высоких значений КПД солнечных элементов.

Ключевые слова: Плёнки CZTS, Спреї-піролиз, Структура, Стехиометрия, Оптические свойства.

Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Obtained by Pulsed Spray Pyrolysis

О.А. Dobrozhan¹, V.B. Loboda², Ya.V. Znamenshchikov¹, A.S. Opanasyuk¹, H. Cheong³

¹ Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov st., 40007 Sumy, Ukraine

² Sumy National Agrarian University, 160, Gerasim Kondratyev st., 40021 Sumy, Ukraine

³ Sogang University, Sinsu-dong, 1, Mapo-gu 121-742 Seoul, Republic of Korea

In this work $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films obtained by pulsed spray pyrolysis at $T_s = 673$ K using a precursor contained $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_2CHNH_2 were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray, Raman and optical spectroscopies. It was showed that the stoichiometry, structural, and optical properties of the films were altered in the broad ranges by changing the volume of sprayed precursor solution. The samples, deposited in optimal conditions, had almost single structure of kesterite, as well as stoichiometry and band gap are close to the optimal values for designing highly efficient solar cells.

Keywords: CZTS films, Spray Pyrolysis, Structure, Stoichiometry, Optical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. K. Ito, *Copper zinc tin sulfide-based thin film solar cells* (Chichester: John Wiley & Sons, Ltd: 2015).
2. T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* **3**, 34 (2013).
3. D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95**, 1421 (2011).
4. D. Nam, A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, A.G. Ponomarev, A.R. Jeong, G.Y. Kim, W. Jo, H. Cheong, *Thin Solid Films* **562**, 109 (2014).
5. W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465 (2014).
6. T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, *Adv. Mater.* **22**, E156 (2010).
7. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics* **24**, 905 (2016).
8. A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke, *Science* **352**, 4424 (2016).
9. P.S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* **59**, 185 (1999).
10. D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Khlyap, *phys. status solidi a* **206**, 1549 (2009).
11. N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films* **515**, 5949 (2007).
12. M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 445103 (2012).
13. N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **100**, 12 (2013).
14. Y.B.K. Kumar, P.U. Bhaskar, G.S. Babu, V.S. Raja, *phys. status solidi a* **207**, 149 (2010).
15. Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **93**, 1230 (2009).
16. Y.B.K. Kumar, G.S. Babu, P.U. Bhaskar, V.S. Raja, *phys. status solidi a* **206**, 1525 (2009).
17. V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energy* **85**, 249 (2011).
18. M. Birkholz, P.F. Fewster, C. Genzel, *Thin film analysis by X-ray scattering* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006).
19. M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, V.I. Perekrestov, V.V. Kosyak, Yu.P. Gnatenko, V.M. Kolomiets *Vacuum* **119**, 81 (2015).
20. O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, A. Cabot, *Surf. Interface Anal.* **47**, 601 (2015).
21. *Selected power diffraction data for education and training (search manual and data cards)* (Pennsylvania: International Center for Diffraction Data: 1998).
22. K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91**, 1199 (2007).
23. G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**, 205305 (2008).
24. Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, J. Chu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95**, 2136 (2011).
25. J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79**, 115126 (2009).
26. P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, *J. Alloy. Compd.* **509**, 7600 (2011).
27. P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, *Thin Solid Films* **517**, 2519 (2009).
28. X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 181905 (2011).
29. M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021901 (2014).
30. D. Dumcenco, Y.-S. Huang, *Opt. Mater.* **35**, 419 (2013).
31. A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Marino, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **112**, 97 (2013).
32. S.R. Kodigala, *Thin film solar cells from earth abundant materials: growth and characterization of $\text{Cu}_x(\text{ZnSn})(\text{SSe})_4$ thin films and their solar cells* (London: Elsevier, Inc.: 2013).