

Short Communication

Электрические свойства тонких плёнок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2(\text{S}_2)$, полученных методом термовакuumного напыления

И.П. Козьярский*, Э.В. Майструк, Д.П. Козьярский, П.Д. Марьянчук

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина

(Получено 15.09.2017, в отредактированной форме – 27.10.2017, опубликовано online 24.02.2018)

Представлены технологические особенности синтеза и выращивания объемных кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$. Получены поликристаллические слитки длиной до 50 мм и диаметром до 10 мм. Методом термовакuumного напыления напылены тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$. С помощью четырехзондового метода определены значения удельного сопротивления полученных пленок.

Ключевые слова: Тонкие пленки, CZTS, Удельное сопротивление, Термовакuumное напыление.

DOI: 10.21272/jnep.10(1).01028

PACS numbers: 73.61.Le, 81.15.Ef

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития науки и техники подталкивают к поиску альтернативных, экологически чистых и по возможности дешевых источников энергии. К таким источникам можно отнести солнечную энергию. Полученная энергия превращается в электрическую с помощью солнечных элементов. На сегодняшний день основным недостатком солнечных батарей является то, что стоимость электроэнергии выше, чем производимой традиционными методами.

Использование солнечных элементов в различных современных научно-технических областях способствует развитию материаловедения и научной деятельности в этой сфере [1]. Ранее известные материалы и разного рода соединения, которые используются в изготовлении солнечных элементов являются дорогостоящими, редкими и имеют сложную технологию изготовления. В последнее время проводятся исследования оптических и электрических свойств материалов на основе халькогенидов Cu, Zn и Sn (CZTS) [2, 3] достаточно широко распространенных в природе элементов. Поэтому и солнечные элементы, разработанные на основе CZTS, будут иметь низкую стоимость. Кроме того, эти материалы владеют прямыми оптическими переходами с шириной запрещенной зоны $E_{gon} \sim 0,9 - 1,5$ эВ и большой коэффициент оптического поглощения 10^4 см^{-1} .

Целью данной работы является исследование электрических свойств тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$ полученных методом термического испарения синтезированных ранее материалов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основном многокомпонентные полупроводниковые материалы получают путем непосредственно сплавления выходных компонент [4], но в случае

твердых растворов ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$), синтез сплавов и получение монокристаллов осложняется значительным давлением паров летучих компонент над расплавом. Летучими компонентами в этих твердых растворах являются сера и селен.

В качестве исходных веществ для синтеза сплавов ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$), использовали гранулы вакуумплавленной меди, кусочки цинка N7, серу элементарную (ОСЧ 16-5), селен (ОСЧ 22-4), олово ОВЧ-000, телур марки N7.

Для синтеза использовали ампулы из толстостенного (2 – 3 мм) кварца с внутренним диаметром 9 – 10 мм. Применение ампул с толщиной стенок менее 2 мм увеличивает вероятность их разрушения при синтезе. Перед загрузкой ампулы травили в смеси 1 ч. HF + 1 ч. H_2O , затем промывали бидистиллированной водой. После этого их сушили под вакуумом.

Внутренняя часть ампул покрывалась пиролизным углеродом (для избежания взаимодействия элементов с поверхностью ампулы). Для этого использовали термическое разложение на кислородно-газовой горелке ОСЧ ацетона. После чего ампула повторно просушивалась и находилась все время под вакуумом до загрузки в нее исходных компонент (Cu, Zn, S, Se, Sn, Te).

Синтез и выращивание кристаллов ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$) проводили в одних и тех же ампулах с оттянутым коническим дном с углом порядка 30 – 40 град., что увеличивает вероятность получения монокристалла [5, 6].

Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 г (класс точности - 0,02) и электронных микровесах RADWAG MXA 31 (класс точности – 0,00 мг) в соответствии с рассчитанной навеской.

Для ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$) температуру, при которой проводили синтез и выращивание кристаллов подбирали эксперименталь-

* i.koziarskyi@chnu.edu.ua

но (для каждого состава) с учетом диаграмм состояния для твердых растворов и соединений, которые входят в их состав.

Контроль температуры осуществляли термопарой ХА, э.р.с. которой измеряли электронным микровольтметром. В результате синтеза получили плотные поликристаллические слитки длиной до 50 мм и диаметром до 10 мм.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CZTS

Напыление тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$ проводилось в вакуумной установке УВН – 70 методом термовакuumного напыления. Вакуумная система предназначена для создания и поддержания вакуума, необходимого для выполнения технологического процесса нанесения плёнки в рабочей камере установки.

В вакуумной установке УВН-70 используется двухступенчатая система откачки, которая состоит из двух форвакуумных насосов 2НВР-5ДМ и диффузионного насоса типа Н-2Т.

Термовакuumный метод получения тонких пленок основан на нагреве в вакууме вещества до температуры его активного испарения, с последующей конденсацией атомов на поверхности подложки. К достоинствам метода осаждения тонких пленок термическим испарением относятся высокая чистота осаждаемого материала (процесс проводится при высоком и сверхвысоком вакууме), универсальность и относительная простота реализации. Недостатками метода являются нерегулируемая скорость осаждения, низкая, непостоянная и нерегулируемая энергия частиц.

4. МЕТОДИКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Исследование электрических свойств тонких пленок CZTS проводили путём измерения удельного сопротивления. Удельное сопротивление пленок измеряют с помощью четырехзондового метода, который не требует специального изготовления образца для каждого измерения, и преимуществом которого является простая конструкция измерительных средств. На плоской поверхности пленки, устанавливаются четыре точечных зонда (рис. 1), размещенных достаточно близко друг от друга и относительно далеко от границ образца, чтобы последние не влияли на электрическое поле вблизи контактов.

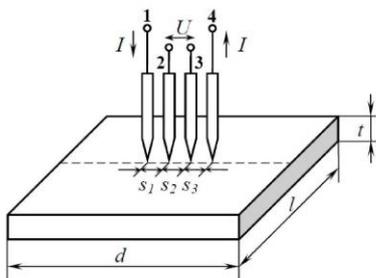


Рис. 1 – Схематическое изображение четырехзондового метода для измерения удельного сопротивления тонких пленок

Через внешние зонды (1, 4) пропускают ток I (А), а на внутренних зондах (2, 3) измеряют падение напряжения U (В).

В случае малой толщины пленки по сравнению с расстоянием между зондами ($t < S_1, S_2, S_3$), и полубесконечного латерального размера ($l, d \gg S_1, S_2, S_3$), распространение тока в пленке имеет цилиндрическую симметрию, поэтому, закон Ома и выражение для плотности тока J имеют вид: $d\varphi/dx = -J\rho$, $J = I / 2\pi xt$, где ρ – удельное сопротивление пленки, x – расстояние от точечного контакта, φ – потенциал, I – ток через зонды. При размещении зондов в линию, плотность тока в точке x , расположенной на линии зондов, и разность потенциалов между зондами 2 и 3 определяются как:

$$J = I2\pi xt - I2\pi t(S_{1\pm} + S_{2\pm} + S_{3\pm} - x),$$

$$U = - \int_{S_1+S_2}^{S_1} \rho J dx$$

Интегрирование приводит к следующей формуле четырехзондового метода для определения удельного сопротивления тонких пленок:

$$\rho = - \frac{U}{I} \frac{2\pi t}{\ln[S_1 S_3 / (S_1 + S_2)(S_2 + S_3)]}.$$

Учитывая расположение на одинаковых расстояниях зондов ($S_1 = S_2 = S_3 = S$), латеральный размер и толщина пленок находятся из уравнения:

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln(2)} f_1 f_2 = 4.5324 \frac{U}{I} f_1 f_2,$$

где $f_1 = f_1(t/s)$ – поправочный коэффициент на толщину пленки, осаждаемой на изолирующей подложке; $f_2 = f_2(d/l, l/s)$ – поправочный коэффициент на латеральный размер образца (ширины d , длины l).

Для $t \ll s$, $f_1 = 1$, для $l/s \gg 1$, $f_2 \sim 1$. Поскольку в нашем случае, пленки осаждались на подложках размером 1 x 1 см, то $l/s = 10$, и тогда поправочный коэффициент в формуле будет равным: $f_2 \sim 0,9$.

Следовательно, сопротивление тонкой пленки прямоугольного сечения (измеренное в направлении: параллельно поверхности пленки), можно выразить формулой нахождения поверхностного сопротивления.

Уравнение записывается следующим образом: $R = \rho(ltd)$. В случае $l = d$, сопротивление пленки можно выразить соотношением $R = \rho/t = R_s$. Величина R_s – называется поверхностным сопротивлением, измеряется в омах на квадрат (Ом/□), и не зависит от размера квадрата, а только от удельного сопротивления и толщины пленки. R_s – имеет большое значение и широко используется для сравнения пленок, по большей части из одного материала, осаждаемых при идентичных условиях.

Из проведенных исследований были получены значения поверхностного сопротивления пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_2\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2\text{Te}_2$ (табл. 1).

Имея значение поверхностного сопротивления R_s , толщины пленок определенные с помощью конвертного метода и превратив формулу $R_s = \rho(ltd)$ в формулу для определения удельного сопротивления (при

Таблица 1 – Режимы напыления и поверхностное сопротивление пленок

Пленка	Температура положки, °C	Ток испарителя, А	Время напыления, мин	Сопротивление R_s , М Ом/□
Cu ₂ ZnSnSe ₄	210	6	2	0,0985
Cu ₂ ZnSnSe ₄	260	7	3	0,0212
Cu ₂ ZnSnSe ₂ Te ₂	300	6	3	0,000065
Cu ₂ SnZnSe ₂ S ₂	300	6,75	3	0,0441

Таблица 2 – Величина удельного сопротивления исследуемых пленок.

Пленка	Сопротивление ρ , Ом м
Cu ₂ ZnSnSe ₄ (210 °C, 6 А, 2 мин)	0,2751
Cu ₂ ZnSnSe ₄ (260 °C, 7 А, 3 мин)	0,0287
Cu ₂ ZnSnSe ₂ Te ₂ (300 °C, 6 А, 3 мин)	0,0001
Cu ₂ SnZnSe ₂ S ₂ (300 °C, 6,75 А, 3 мин)	0,1228

$l = d = 1$) $\rho = R_s \cdot t$, получим значения величины удельного сопротивления исследуемых пленок, которые приведены в таблице 2.

Рассчитанные значения удельного сопротивления исследуемых образцов достаточно малы, что свидетельствует о низкоомности данных пленок и перспективности их использования как материала для гетероструктур.

5. ВЫВОДЫ

Синтезированы новые соединения Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnSe₂S₂, Cu₂ZnSnSe₂Te₂ и на основе этих синтезированных кристаллов методом термического испарения получены тонкие пленки Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnSe₂S₂ и Cu₂ZnSnSe₂Te₂.

Электрические исследования показали, что полученные пленки р-типа и имеют низкое удельное электрическое сопротивление, что позволяет использовать их как материал для гетероструктур.

Електричні властивості тонких плівок Cu₂ZnSnSe₄ і Cu₂ZnSnSe₂Te₂ (S₂) отриманих методом термовакuumного напылення

І.П. Козярьський, Е.В. Майструк, Д.П. Козярьський, П.Д. Мар'янчук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

Представлено технологічні особливості синтезу і вирощування об'ємних кристалів Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnSe₂S₂ і Cu₂ZnSnSe₂Te₂. Отримано полікристалічні злитки довжиною до 50 мм та діаметром до 10 мм. Методом термовакuumного напылення отримано тонкі плівки Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnSe₂S₂ і Cu₂ZnSnSe₂Te₂. Чотиризондовим методом визначено значення питомого опору отриманих плівок.

Ключові слова: Тонкі плівки, CZTS, Питомий опір, Термовакuumне напылення.

Electric Properties of Thin Films Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSnSe₂Te₂ (S₂) Obtained by Thermal Vacuum Deposition

I.P. Koziarskyi, E.V. Maistruk, D.P. Koziarskyi, P.D. Maryanchuk

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine

The technological features of synthesizing and growing bulk crystals Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnSe₂S₂ and Cu₂ZnSnSe₂Te₂. Obtained polycrystalline ingot to 50 mm long and 10 mm in diameter. Sputtering of thin films Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnSe₂S₂, Cu₂ZnSnSe₂Te₂ carried out in the vacuum system UVN - 70 by thermal vacuum deposition. Investigation of the electrical properties of thin films CZTS performed by resistivity measurement. The resistivity of the films was measured by four-probe method.

Keywords: Thin films, CZTS, Resistivity, Thermal vacuum deposition.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. J.-H. Guo, J. E. Cotter, *Prog. Photovoltaics* **15**, 211 (2007).
2. W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, *Adv. Energ. Mater.* **4**, 1301465 (2014).
3. H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H Araki, A. Takeuchi, *Thin Solid Films* **517**, 2455 (2009).
4. I.P. Koziarskyi, E.V. Maistruk, D.P. Koziarskyi, P.D. Maryanchuk, *Inorg. Mater.* **50**, 447 (2014).
5. P.D. Mar'yanchuk, I.P. Koziarskyi, *Russ. Phys. J.* **53**, 60 (2010).
6. I.P. Koziarskyi, S.L. Abashin, E.V. Maistruk, P.D. Maryanchuk, D.P. Koziarskyi, Y.A. Yatsina, *J. Surf. Invest. X-Ray* **9**, 415 (2015).