

Определение структурных и оптических характеристик тонких пленок полупроводниковых соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

© А.У. Шелег⁺, В.Г. Гуртовой⁺, А.В. Мудрый[†], М.Я. Валах^{*}, В.А. Юхимчук^{*},
И.С. Бабичук^{*}, М. Leon[‡], R. Caballero[‡]

⁺ ГНПО „Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению“,
220072 Минск, Беларусь

^{*} Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

[‡] Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Física Aplicada,
Madrid, Spain

(Получена 5 марта 2014 г. Принята к печати 26 марта 2014 г.)

Приведены результаты рентгенографических и оптических исследований пленок соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученных методом мгновенного испарения (flash evaporation) бинарных сульфидных соединений при разных технологических условиях. Показано, что можно получить достаточно качественные в структурном и оптическом отношении пленки этого соединения путем подбора оптимальных значений температуры отжига при разных давлениях паров Ag. Определены параметры решетки полученных соединений. Установлена закономерность смещения полос фотолюминесценции от уровня возбуждения. Установлено, что характеристики полос в значительной степени зависят от температуры отжига, давления аргона при термической обработке и в конечном итоге от стехиометрии образцов. Показано, что исследования комбинационного рассеяния света и люминесценции могут быть использованы для оценки качества синтезированных пленок соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и получения информации об энергетической структуре дефектов в запрещенной зоне.

1. Введение

В настоящее время в качестве фотоэлектрического преобразователя солнечного излучения в основном используется кремний. Однако этот материал имеет непрямозонную энергетическую структуру и, как результат, не очень большой коэффициент поглощения в красной и ближней инфракрасной областях спектра (1–2 эВ). Это обуславливает необходимость использования относительно большой толщины кремния (сотни мкм). Поэтому в последнее время большое внимание уделяется исследованию прямозонных полупроводников как перспективных фотоэлектрических материалов, причем в тонкопленочном исполнении. Тонкопленочные солнечные элементы имеют малый вес и объем, что дает снижение расхода материала, использование поверхностей разной формы для нанесения на них фоточувствительного материала. В настоящее время наиболее перспективными материалами для создания поглощающих слоев тонкопленочных преобразователей солнечного излучения являются CdTe и твердые растворы $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$, $\text{CuGa}(\text{S,Se})_2$. При использовании $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ в фотопреобразователях солнечного излучения получен коэффициент полезного действия (кпд) $\sim 20.3\%$ в лабораторных условиях и $\sim (12–15)\%$ для готовых модулей солнечных элементов в промышленном масштабе [1–3]. Однако неэкологичность Cd, Te и ограниченность земных запасов In, Ga, а также их высокая стоимость заставляют исследователей заменять In и Ga на более распространенные элементы II и IV групп, именно Zn и Sn, и

переходить к исследованию новых полупроводниковых соединений, таких как $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), и твердых растворов на их основе (CZTSSe). Однако, несмотря на быстрый прогресс в этом направлении за последние несколько лет, кпд солнечных элементов на основе CZTSSe пока составляет $\sim 11.1\%$ [4–6].

При получении четверных соединений (CZTS, CZTSe) возникает целый ряд проблем, решение которых может увеличить эффективность фотоэлектрического преобразования данного материала. Одной из главных проблем является значительная нестехиометрия этих соединений (избыток или недостаток Cu и Zn), что приводит к высокой концентрации собственных структурных дефектов разной природы. Отклонение от стехиометрического состава может привести к образованию нежелательных примесей в виде двойных или тройных фаз. Кроме того, в этих соединениях возможна реализация различных кристаллографических форм (например, структур кестерита и станнита). Все это, как правило, обусловлено технологическими параметрами получения этих материалов. Целенаправленно варьируя различные технологические параметры получения пленок CZTSSe, в том числе соотношение Cu/Zn, и исследуя их физические свойства, можно управлять качеством и важными для фотоэлектрического преобразования характеристиками этих соединений. Поэтому целью данной работы было исследование кристаллографических и оптических характеристик пленок соединений CZTS, полученных при различных технологических параметрах.

[†] E-mail: mudryi@iftpt.bas-net.by

2. Методика эксперимента

Исследованные в данной работе пленки были получены методом мгновенного испарения (flash evaporation) бинарных порошкообразных соединений ZnS, CuS, SnS на покрытые слоем молибдена стеклянные подложки, нагретые до 100°C. Ввиду известного факта избыточного давления паров Zn соединение ZnS использовалось в избытке, составлявшем 10–20%. Исследовались как непосредственно осажденные образцы, так и отожженные затем в специальных графитовых контейнерах в атмосфере Ar. Варьировались температура отжига (T_a), его длительность и давление аргона (P). Детали технологии роста, отжига образцов и определения их компонентного состава представлены в работе [7].

Рентгенографические исследования пленок соединения Cu_2ZnSnS_4 проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического излучения $CuK\alpha$. Монохроматором служила графитовая пластинка, установленная на пути следования отраженного пучка. Регистрация дифракционных спектров проводилась автоматически в пошаговом режиме с использованием компьютера. Параметры элементарной ячейки исследуемых соединений определялись на основе записанных дифрактограмм с использованием полнопрофильного анализа методом Ритвельда с применением программного пакета Fullprof [8].

Измерение фотолюминесценции (ФЛ) проводили при температурах $T = 4.2$ и 78 К, образец помещался в специальный оптический криостат. Для регистрации спектров фотолюминесценции использовался однолучевой монохроматор МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \approx 60$ см, оснащенный дифракционной решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия 26 \AA/мм). Возбуждение неравновесных носителей заряда в образцах Cu_2ZnSnS_4 осуществлялось излучением твердотельного лазера с диодной накачкой на длине волны $\lambda = 532$ нм с мощностью до 500 мВт (вторая гармоника *cw*-лазера DPSS на основе $Nd^{3+} : YVO_3$ типа KLM-532/h-500). Модуляция лазерного луча диаметром до 1 мм осуществлялась механическим прерывателем с частотой 20 Гц. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs-*p-i-n*-фотодиод, работающий в спектральной области 0.5–1.7 мкм (фирма Hamamatsu, Япония). Сигнал с детектора обрабатывался низкочастотным узкополосным усилителем и преобразовывался методом синхронного детектирования в постоянный сигнал с последующим аналого-цифровым преобразованием и записью спектров в файл. Подробности экспериментов по ФЛ описаны в работе [9].

Измерения спектров комбинационного рассеяния света выполнялись при комнатной температуре на микро-рамановском спектрометре T64000 Horiba, Jobin-Ivon с использованием для возбуждения линии 514.5 нм излучения Ar-лазера (мощность на образце < 1 мВт), сфокусированного объективом 50х в пятно ~ 1 мкм.

Ввиду недостаточной однородности поверхности некоторых образцов измерения усреднялись по нескольким точкам.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Рентгенографические и оптические исследования тонких пленок соединения Cu_2ZnSnS_4 проводились на сериях образцов F20E, F22B и F24F, которые различались между собой составом (табл. 1).

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов трех серий (F20E, F22B и F24F) тонких пленок соединения CZTS. Дифрактограммы снимались как от неотожженных пленок, так и от пленок после термической обработки. Видно, что для всех трех образцов отжиг при температуре до 600°C и давлении до 10 мбар приводит к значительному росту степени совершенства кристаллической структуры исследуемых пленок: интенсивность дифракционных линий растет, а их полуширина (ширина на полувысоте) уменьшается. Однако следует отметить, что для серии F24F отжиг при температуре 475°C в течение 1 ч приводит к лучшим результатам, чем отжиг при 600°C в течение 30 мин, при одинаковом давлении

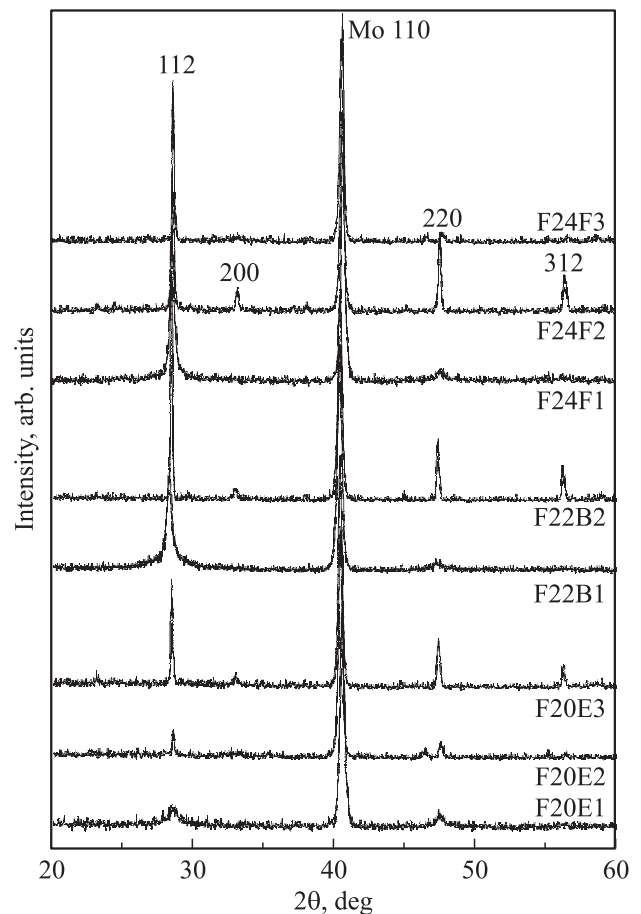


Рис. 1. Дифрактограммы тонких пленок Cu_2ZnSnS_4 .

Таблица 1. Элементный состав, режимы получения и термического отжига тонких пленок соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Серия	Образец	Избыток ZnS, %	T_a , °C	P , мбар	Элементный состав, ат%				Соотношение элементов		
					Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn + Sn)	Zn/Sn	S/M
F20E	F20E1	20	—	—	22.26	13.96	11.63	52.15	0.87	1.20	1.09
	F20E2		600	1	24.21	16.89	8.02	50.87	0.97	2.12	1.04
	F20E3		600	10	21.64	13.55	12.14	53.25	0.82	1.11	1.14
F24F	F24F1	15	—	—	23.08	11.86	13.21	51.85	0.92	0.90	1.08
	F24F2		475	1	28.78	9.90	11.69	49.64	1.33	0.85	0.99
	F24F3		600	1	28.35	19.86	3.81	47.99	1.20	5.44	0.92
F22B	F22B1	10	—	—	22.55	11.45	14.65	51.36	0.87	0.78	1.06
	F22B3		600	10	22.11	11.05	12.43	54.41	0.94	0.89	1.19

Примечание. Температура подложки $T_s = 100^\circ\text{C}$, T_a — температура отжига, P — давление паров Ar, M = металлы = Cu + Zn + Sn.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки тонких пленок соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

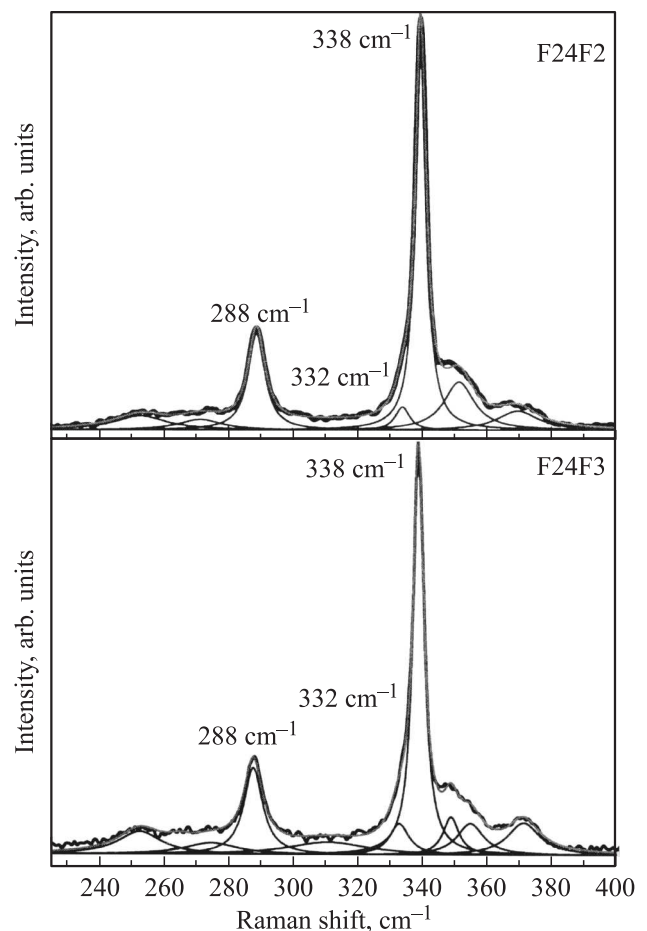
Образец	a , Å	c , Å
F20E1	5.40	10.99
F20E2	5.40	10.96
F20E3	5.41	10.98
F24F1	5.40	10.89
F24F2	5.40	10.90
F24F3	5.40	10.91
F22B1	5.42	10.90
F22B3	5.42	10.90

паров Ar. По полученным дифрактограммам рассчитаны параметры элементарной ячейки исследуемых пленок соединения CZTS (см. табл. 2). Следует отметить, что полученные нами значения параметров удовлетворительно согласуются с литературными данными [10]. Важно также, что представленные дифрактограммы дали дополнительное подтверждение установленной ранее [11–14] тенденции к разупорядочению структуры кестерита с изменением симметрии его решетки от $I4$ к $I\bar{4}2m$ при нестехиометрии с обеднением компонентного состава атомами меди и одновременным обогащением атомами цинка. В этом случае реализуется аномально высокая концентрация собственных дефектов Zn_{Cu} и V_{Cu} . Эта тенденция является следствием предсказываемой теоретически очень малой разницы энергии (~ 3 мэВ в пересчете на один атом) для структур кестерита и станнита кристалла $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Первая более выгодна в случае обогащения Cu, обеднения Zn, а вторая — в случае обеднения Cu, обогащения Zn [6,15]. Представленные выше дифрактограммы образцов F20E2, F20E3 коррелируют с отмеченным эффектом разупорядочения кестерита. Для второго из них, в котором отношение Cu/Zn больше, рефлексы оказались более узкими и интенсивными, чем для первого.

Еще более отчетливо роль соотношения Cu/Zn проявилась для пары образцов F24F3, F24F2, для которых

соотношение количества меди и цинка различается почти вдвое. Сравнение дифрактограмм на рис. 1 показывает для образца F24F2 наивысшее из всех образцов совершенство структуры кестерита.

Обсуждаемый факт такого характера трансформации кристаллической структуры образца серии F24F при разных отжигах был дополнительно исследован нами

**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Образцы: F24F2, F24F3.

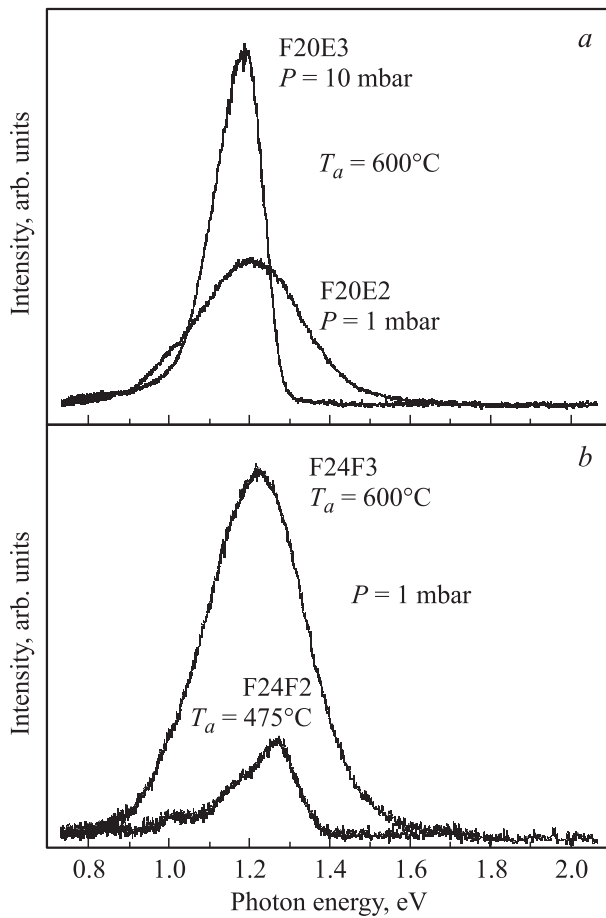


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при 4.2 К. Спектральное разрешение 3 мэВ. Образцы серий: *a* — F20E, *b* — F24F.

по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). Для указанных двух режимов отжига спектры КРС представлены на рис. 2. Наиболее интенсивные полосы при $338, 288 \text{ см}^{-1}$ отвечают двум характеристическим полносимметричным колебаниям атомов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ со структурой кестерита [13,14,16–19]. Индикатором областей с высокой концентрацией катионных антиструктурных дефектов является полоса при 332 см^{-1} . По ее большей интенсивности, а также по уширению основной полосы при 338 см^{-1} (рис. 2) видно, что действительно в образце F24F3 эффект статистического разупорядочения в катионной подрешетке больше, что коррелирует с рентгеновскими данными.

На рис. 3,4 приведены спектры фотолюминесценции тонких пленок соединения CZTS, полученных при разных режимах отжига и давления. Прежде всего отметим, что все исходные неотожженные пленки F20E1, F24F1 и F22B1 (см. табл. 1) не обладали люминесценцией. Причиной этого является значительное отклонение элементного состава от стехиометрии в исходных пленках CZTS, их неудовлетворительное структурное качество и соответствующие электронные свойства из-за наличия

эффективных каналов безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Такую сильную разупорядоченность кристаллической структуры кестерита в исходных пленках подтвердили и спектры КРС, в которых вместо достаточно узких фоновых пиков при 338 и 288 см^{-1} проявились очень сильно уширенные полосы при 331 и 287 см^{-1} (рис. 5). Первая из них соответствует по частоте отмеченной выше колебательной полосе „дефектного“ кестерита, которая после отжига резко уменьшается по интенсивности и полуширине (рис. 2).

Люминесценция наблюдалась только на пленках CZTS, отожженных при температурах $> 400^\circ\text{C}$, когда на рентгенограммах начинают появляться все рефлексы — они становятся интенсивными и их полуширина значительно уменьшается. В качестве примера на рис. 3,а приведены спектры фотолюминесценции пленок CZTS, отожженных при температуре 600°C в атмосфере Ag при давлениях ~ 1 и 10 мбар. Спектры сняты при 4.2 К со спектральным разрешением ~ 3 мэВ. В спектрах фотолюминесценции образца, отожженного в течение 30 мин при 600°C и давлении среды Ag

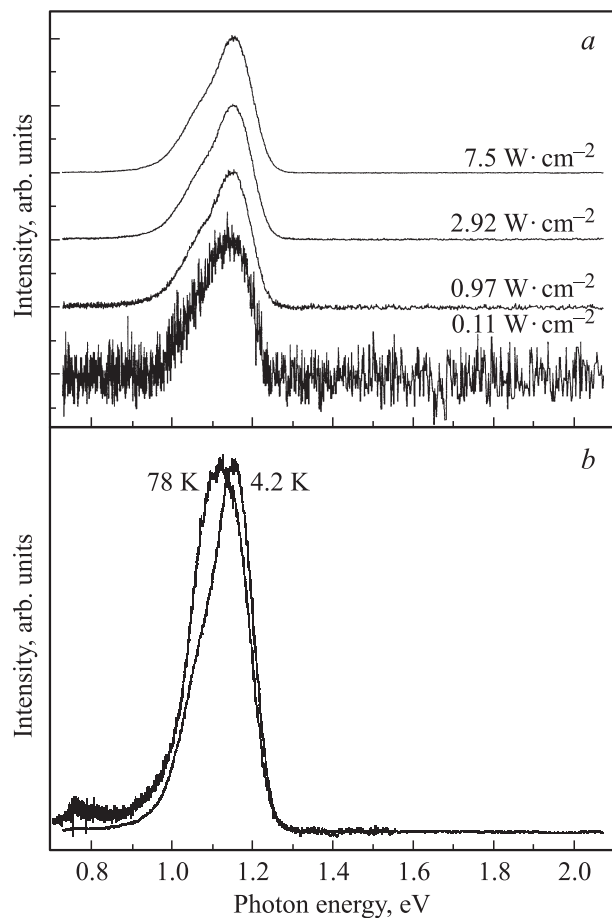


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (образец F22B3): *a* — $T = 4.2 \text{ K}$, спектральное разрешение 3 мэВ, различные уровни возбуждения; *b* — $T = 4.2$ и 78 K .

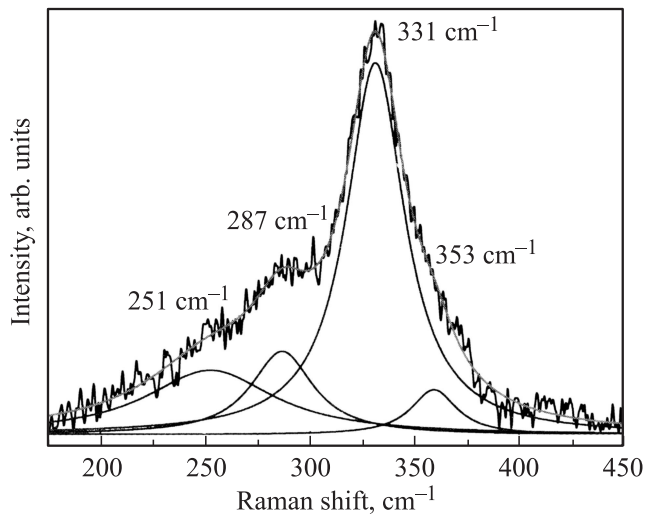


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (образец F24F1).

~ 1 мбар, обнаружена полоса с максимумом при 1.2 эВ и полушириной ~ 310 мэВ. Как видно из рис. 3, а, увеличение давления Ar до 10 мбар при сохранении времени и температуры отжига приводит к увеличению интенсивности полосы люминесценции приблизительно в 2.4 раза и значительному уменьшению ее полуширины, до 145 мэВ (приблизительно в 2.1 раза). При этом полоса незначительно смещается в низкоэнергетическую область спектра, до 1.184 эВ, а ее контур становится асимметричным с затянутым низкоэнергетическим крылом. Таким образом, этот эксперимент указывает на значительное влияние давления инертной среды (аргона) при высокотемпературном отжиге на изменение электронной структуры процесса излучательной рекомбинации в тонких пленках CZTS.

На рис. 3, б представлены спектры фотолюминесценции двух пленок, F24F2, F24F3, отожженных при давлении Ar ~ 1 мбар и температурах 475 и 600°C соответственно. Как видно, в этом случае проявляется сильное влияние температуры отжига на люминесцентные свойства соединений CZTS. В результате отжига при $T_a \approx 475^\circ\text{C}$ полоса с энергией максимума ~ 1.265 эВ имеет асимметричную спектральную форму с затянутым низкоэнергетическим крылом и полушириной ~ 185 мэВ при 4.2 К. Увеличение температуры отжига до 600°C привело к увеличению интенсивности полосы фотолюминесценции в ~ 3.9 раза, она стала симметричной с полушириной ~ 290 мэВ, а ее максимум сместился в область низких энергий до 1.223 эВ. При этом, в отличие от полосы ФЛ, характерной для пленки F20E3 (см. рис. 3, а), интенсивность полосы при ~ 1.223 эВ для образца F24F3 в 2 раза ниже, а ее полуширина приблизительно в 2 раза больше. Это различие люминесцентных свойств логично связать с различием химического состава пленок CZTS при различных условиях их формирования (см. табл. 1).

Наибольшая интенсивность излучения была достигнута на образце F22B3, отожженном при 600°C и давлении 10 мбар. Соответствующие спектры представлены на рис. 4, и показана зависимость смещения полосы люминесценции от уровня возбуждения при одновременном увеличении интенсивности. Ослабление мощности лазерного излучения осуществлялось с использованием калиброванных нейтральных светофильтров. Установлено, что при увеличении мощности лазерного излучения наблюдается сдвиг полосы люминесценции в область высоких энергий до значения 1.151 эВ (рис. 4, а). Максимальная интенсивность полосы люминесценции для образца F22B3 оказалась в 6 раз больше, чем интенсивность аналогичной полосы, зарегистрированной для образца F20E3 (рис. 3, а). Кроме этого, полуширина полосы ФЛ для образца F22B3 составила ~ 145 мэВ и была сопоставима с значением, найденным для полосы ФЛ образца F20E3. Обращает на себя внимание асимметрия полосы при ~ 1.151 эВ и наличие перегиба на длинноволновом крыле в области энергий ~ 1.1 эВ. Этот факт может указывать на существование другой, неразрешаемой полосы в вышеуказанной области энергий.

Эксперименты показали, что зависимость интенсивности полосы от уровня возбуждения описывается известным соотношением $I \propto J^k$ (I — интенсивность полосы, J — плотность мощности возбуждения, k — безразмерный коэффициент) и увеличивается по-разному для центров люминесценции с различным типом оптических переходов [20–22]. Для полосы с энергией ~ 1.151 эВ коэффициент составил $k \approx 0.8$. Такое значение k , по аналогии с твердыми растворами $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [22,23], указывает на возможность реализации в этом случае излучательной рекомбинации через донорно-акцепторные пары или через оптические переходы зона—глубокий уровень. Нами установлено, что полоса с увеличением плотности мощности возбуждения от 0.11 до 1.5 Вт/см² смещается в высокоэнергетическую область спектра до значения 1.151 эВ, а в области относительно невысоких уровней возбуждения, $\sim (0.11–3)$ Вт · см⁻², энергетическое смещение полосы ~ 1.151 эВ (E_p) от плотности мощности возбуждения J может быть описано экспоненциальной функцией $J = J_0 \exp(E_p/j)$, где j — коэффициент, соответствующий энергии смещения при увеличении мощности возбуждения на один порядок [22,23]. Численное значение коэффициента j по нашим оценкам составило ~ 4 мэВ. Обычно значение энергии j относится к величине пространственных флуктуаций кристаллического потенциала в сильно легированных полупроводниках, особенно многокомпонентных, из-за наличия высокой концентрации собственных дефектов структуры [22–24]. Необходимо отметить, что значение $j = 4$ мэВ, полученное нами для пленок CZTS, значительно меньше, чем значение этого коэффициента для подобной полосы люминесценции в области 1.3 эВ в монокристаллах CZTS (~ 11 мэВ) [25] и поликристаллическом порошке CZTS (~ 15 мэВ) [19,26]. Это может свидетельствовать о более высоком качестве пленок

CZTS, исследовавшихся в настоящей работе, или другом типе оптических переходов, ответственных за появление полос. Отметим, что невысокое значение, $j \sim 2.9$ мэВ, недавно было найдено для полосы донорно-акцепторной рекомбинации в тонких пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [9]. Недавно было отмечено отсутствие смещения ближней полосы люминесценции в области 1.29 эВ для монокристаллов CZTS от уровня возбуждения [27].

На рис. 4, б представлены спектры фотолюминесценции для образца F22B3, измеренные при температурах жидкого гелия и азота. Видно изменение энергетического положения полосы с температурой на 35 мэВ от 1.151 до значения 1.116 эВ и ее незначительное уширение до 162 мэВ при 78 К. Изменение энергетического положения полосы на 35 мэВ при увеличении температуры эксперимента от 4.2 до 78 К можно объяснить перераспределением интенсивности от полосы 1.151 эВ в область энергий 1.116 эВ, т.е. изменением каналов рекомбинации при повышенной температуре 78 К. Как отмечалось выше, существование перегиба в области ~ 1.1 эВ отчетливо видно на низкоэнергетическом крыле полосы 1.151 эВ при 4.2 К (см. рис. 3 и 4). Поэтому логично предположить существование в запрещенной зоне CZTS двух близко расположенных энергетических уровней, ответственных за процессы излучательной рекомбинации. Недавно также было подтверждено существование двух близких по энергии акцепторных уровней различной природы с энергиями ~ 277 и ~ 289 мэВ, обуславливающих появление полос при 1.27 и 1.35 эВ в спектрах люминесценции поликристаллов CZTS [19]. Кроме этого, было показано, что спектральное положение полос фотолюминесценции в области температур $T = 10\text{--}80$ К изменяется незначительно, в пределах < 4 мэВ. Это не противоречит выводам, сделанным в нашей работе, поскольку изменение энергии kT в экспериментах от 4.2 ($kT \approx 0.36$ мэВ) до 78 К ($kT \approx 6.7$ мэВ) значительно меньше энергии 35 мэВ, т.е. разницы в спектральном положении полосы при 4.2 и 78 К. Изменение ширины запрещенной зоны соединения CZTS в этом интервале температур, по данным [28], также незначительное (< 4 мэВ). Поэтому большое смещение полосы от 1.151 до 1.116 эВ не может быть приписано температурному сдвигу энергетических уровней. Если принять во внимание значение ширины запрещенной зоны соединения CZTS $E_g \approx 1.52$ эВ [29], то энергии глубоких акцепторных уровней для полос с энергиями 1.151 и 1.116 эВ по оценке составляют ~ 0.37 и 0.40 эВ соответственно. Все вышеперечисленные факты позволяют связать появление полос в спектрах фотолюминесценции образцов серий F20E, F24F и F22B с процессом излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне пленок CZTS, т.е. на переходах электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни дефектов (переходы зона–акцептор). Отметим, что подобная полоса люминесценции в области 1.35 эВ поликристаллического CZTS недавно была отнесена к

излучательной рекомбинации на дефектах с глубокими уровнями типа $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}^{2+}})$ [30].

Анализируя представленные в табл. 1 данные по условиям роста и режимам термического отжига тонких пленок CZTS и проведенные оптические измерения, можно сделать ряд физических обобщений. Для получения наиболее интенсивной люминесценции и требуемой электронной структуры тонких пленок CZTS необходим высокотемпературный отжиг при $T_a \approx 500\text{--}600^\circ\text{C}$. Оптические характеристики полос (интенсивность, энергетическое положение, полуширина и т.д.) в значительной степени зависят также от давления аргона, в атмосфере которого происходит термический отжиг. Разупорядочение в катионной подрешетке обуславливает нестехиометрическое соотношение элементов, и для образца с соотношением $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \approx 1.20$ в спектрах фотолюминесценции наблюдается сильно уширенная полоса, с полушириной ~ 290 мэВ при 4.2 К, и невысокой интенсивностью. Соотношение элементов $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \approx 0.94$, т.е. близкое к 1, для образца F22B3 дает наиболее высокую интенсивность люминесценции с меньшей полушириной, что свидетельствует об улучшении электронной структуры тонких пленок этой серии. Таким образом, люминесцентные исследования при криогенных температурах показывают чувствительность метода к технологическим условиям получения тонких пленок CZTS. Подобные исследования могут быть в дальнейшем использованы для оценки качества выращиваемых соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и получения информации об энергетической структуре уровней дефектов в запрещенной зоне.

4. Заключение

На основании исследования структурных характеристик и оптических свойств (люминесценция, рамановское рассеяние света) выявлена их сильная зависимость от технологических условий получения тонких пленок полупроводниковых соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Показано, что температура отжига, его длительность, а также давление паров аргона при отжиге тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ оказывают сильное влияние на их элементный состав.

Установлено, что нестехиометрическое соотношение элементов $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ в значительной степени определяет люминесцентные свойства (интенсивность, полуширину полос) соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Показано, что процесс излучательной рекомбинации через глубокие энергетические уровни является основным механизмом, отвечающим за люминесценцию тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Рентгенографическим и оптическим методами установлены наиболее оптимальные режимы получения качественных пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Данные исследования были поддержаны грантом № 269167 (PVICOKEST) Фонда Марии Кюри в рамках 7-й Европейской рамочной программы, грантом

Ф54.1/005 и грантом Ф13К-027 в рамках сотрудничества Фондов фундаментальных исследований Украины и Беларуси.

Список литературы

- [1] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **19** (1), 84 (2011).
- [2] C.A. Wolden, J. Kurtin, J.B. Baxter, I. Repins, S.E. Shaheen, J.T. Torvik, A.A. Rockett, V.M. Fthenakis, E.S. Aydil. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **29** (3), 030 801 (2011).
- [3] M.A. Contreras, L.M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, W. Mannstadt. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **20** (7), 843 (2012).
- [4] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.*, **3** (1), 34 (2013).
- [5] S. Siebentritt, S. Schorr. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **20** (5), 512 (2012).
- [6] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, X.-G. Gong. *Adv. Energy Mater.*, **2** (4), 400 (2012).
- [7] R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J.M. Merino, M. León, I. Babichuk, V. Dzhagan, V. Strelchuk, M. Valakh. *Acta Mater.*, **65**, 412 (2014).
- [8] J. Rodríguez-Carvajal. *Newsletter*, **26**, 12 (2001).
- [9] F. Luckert, D.I. Hamilton, M.V. Yakushev, N.S. Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A.V. Karotki, A.V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, R.W. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (6), 062 104 (2011).
- [10] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **95** (6), 1421 (2011).
- [11] S. Schorr. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **95** (6), 1482 (2011).
- [12] T. Washio, H. Nozaki, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo, H. Katagiri. *J. Appl. Phys.*, **110** (7), 074 511 (2011).
- [13] M.Y. Valakh, O.F. Kolomys, S.S. Ponomaryov, V.O. Yukhymchuk, I.S. Babichuk, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, S. Schorr, I.V. Bodnar. *Phys. Status Solidi RRL*, **7** (4), 258 (2013).
- [14] M.Y. Valakh, V.M. Dzhagan, I.S. Babichuk, X. Fontane, A. Perez-Rodriguez, S. Schorr. *Письма ЖЭТФ*, **98** (5), 292 (2013).
- [15] L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moelo, S. Jobic. *Inorg. Chem.*, **51** (6), 3346 (2012).
- [16] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, S. Jobic. *Zeitsch. Anorg. Allgem. Chem.*, **638** (15), 2571 (2012).
- [17] J.P. Leitão, N.M. Santos, P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, J.C. González, G.M. Ribeiro, F.M. Matinaga. *Phys. Rev. B*, **84** (2), 024 120 (2011).
- [18] X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V.O. Ykhymchuk, M.Y. Valakh, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante. *J. Alloys Comp.*, **539**, 190 (2012).
- [19] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, T. Raadik. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (10), 102 102 (2012).
- [20] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner. *Phys. Rev. B*, **45** (16), 8989 (1992).
- [21] F. Luckert, M.V. Yakushev, C. Faugeras, A.V. Karotki, A.V. Mudryi, R.W. Martin. *J. Appl. Phys.*, **111** (9), 093 507 (2012).
- [22] H. Zachmann, S. Puttins, M.V. Yakushev, F. Luckert, R.W. Martin, A.V. Karotki, V.F. Gremenok, A.V. Mudryi. *Thin Sol. Films*, **519**, 7264 (2011).
- [23] A.B. Короткий, А.В. Мудрый, М.В. Якушев, Ф. Луккерт, Р. Мартин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **77** (5), 725 (2010).
- [24] J. Krustok, H. Collan, M. Yakushev, K. Hjelt. *Physica Scripta*, **1999** (T79), 179 (1999).
- [25] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, H. Araki. *Phys. Status Solidi A*, **203** (11), 2891 (2006).
- [26] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov. *Phys. Status Solidi A*, **205** (1), 167 (2008).
- [27] S. Levchenko, V.E. Tezlevan, E. Arushanov, S. Schorr, T. Unold. *Phys. Rev. B*, **86** (4), 045 206 (2012).
- [28] P.K. Sarswat, M.L. Free. *Physica B: Condens. Matter*, **407** (1), 108 (2012).
- [29] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, S. Siebentritt. *Physica B: Condens. Matter*, **404** (23–24), 4949 (2009).
- [30] M. Grossberg, T. Raadik, J. Raudoja, J. Krustok. *Current Appl. Phys.*, **14** (3), 447 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductor compounds thin films

A.U. Sheleg⁺, V.G. Hurtavy⁺, A.V. Mudryi⁺,
M.Ya. Valakh^{*}, V.O. Ykhymchuk^{*}, I.S. Babichuk^{*},
M. Leon[‡], R. Caballero[‡]

⁺ State Scientific and Production association
„Scientific-Practical Materials Research Center
of the National Academy of Sciences of Belarus“,
220072 Minsk, Belarus

^{*} Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

[‡] Universidad Autónoma de Madrid,
Departamento de Física Aplicada,
Madrid, Spain

Abstract We present the results of X-ray and optical studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound films, obtained by „flesh evaporation“ of binary sulfide compounds at different process conditions. It is shown the possibility to obtain this compound films of sufficiently high quality in relation to structure and optical properties by choosing optimal annealing temperature values at different Ar vapor pressures. Lattice parameters of the obtained compounds were determined. The regularity of band shifts of photoluminescence bands on excitation level was determined. It was established that the characteristics of the bands mainly depends on the annealing temperature, the argon pressure during thermal processing and, ultimately, on the stoichiometry of the samples. It was shown that the study of Raman scattering and luminescence can be used for assessing the quality of the synthesized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films and obtaining the information about the defects energy states in the band gap.