

13,03

Структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок Cu_2SnS_3 , полученных золь-гель-методом

© И.Г. Орлецкий¹, М.Н. Солован¹, F. Pinna², G. Cicero², П.Д. Марьянчук¹, Э.В. Майструк¹, E. Tresso²

¹Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, Черновцы, Украина

²Politecnico di Torino, Torino, Italia

E-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2016 г.)

Представлен комплексный анализ структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок Cu_2SnS_3 *p*-типа электропроводности, полученных путем нанесения на подложки золь-гель-раствора на основе диметилсульфоксида методом центрифугирования с последующей термообработкой сформированных слоев. Проанализированы режимы формирования пленок с использованием низкотемпературной кратковременной обработки в открытой атмосфере и конечного отжига в низком вакууме (0.1 Па). С помощью рентгеновского фазового анализа определены размеры кристаллитов $D \sim 42$ nm в поликристаллических пленках. Подтвержден их состав на основе спектров комбинационного рассеяния и данных энергодисперсионного рентгеновского анализа. В результате исследований пропускания и поглощения света определена оптическая ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных ($E_g^d \approx 1.25$ eV) и прямых запрещенных ($E_g^{df} \approx 0.95$ eV) оптических переходов. На основании анализа электрических свойств с использованием модели для поликристаллических материалов установлена пригодность полученных пленок с удельным сопротивлением $\rho \approx 0.21 \Omega \cdot \text{cm}$, концентрацией дырок $p_0 \approx 1.75 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и эффективной подвижностью $\mu_p \approx 1.67 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ для изготовления солнечных элементов.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44283.354

1. Введение

Тройное полупроводниковое соединение Cu_2SnS_3 (CTS) вызывает интерес в первую очередь в качестве материала для фотоактивного поглощающего слоя солнечных элементов. Ширина запрещенной зоны экспериментально получаемых тонких пленок CTS, отвечающая прямым оптическим переходам, расположена в приемлемом для фотопреобразователей диапазоне: $E_g = 0.95\text{--}1.35$ eV [1]. Материалу свойствен высокий коэффициент поглощения $\alpha > 10^6 \text{ m}^{-1}$ [2,3], что способствует полному поглощению света в тонких слоях $\sim 1\text{--}2$ nm. В отличие от успешно используемых для изготовления фотопреобразователей тройных соединений $\text{CuInS}(\text{Se})_2$, в составе которых присутствует дорогой индий, Cu_2SnS_3 состоит из широко распространенных и недорогих элементов. В тонких пленках CTS отсутствуют токсичные составляющие. При использовании для создания солнечных элементов полупроводников со структурой кестерита, к которым принадлежит CTS, наибольший успех достигнут в создании гетероструктур на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ с коэффициентом полезного действия $\eta = 12.6\%$ [4]. Прогресс эффективности фотопреобразователей на основе CTS менее значителен (достигнута величина $\eta \sim 4.29\text{--}4.63\%$ [5,6]) и требует интенсификации исследований.

Для получения тонких пленок Cu_2SnS_3 преимущественно используются сульфуризация предварительно нанесенных в вакууме слоев меди и олова [3], терми-

ческое испарение в вакууме [5], магнетронное напыление [7], золь-гель-метод [8–10] и спрей-пиролиз [11,12]. Среди невакуумных методов, которые открывают перспективы изготовления недорогих солнечных элементов, создание тонких пленок CTS с использованием золь-гель-растворов позволяет получить образцы с наиболее стабильными и воспроизводимыми электрофизическими и оптическими свойствами. Для тонкопленочных фотопреобразователей с фотоактивным слоем CTS, изготовленным с использованием золь-гель-технологии, достигнуто значение эффективности $\eta = 2.1\%$ [10]. Золь-гель-метод включает в себя процессы изготовления золь-гель-раствора, его нанесение на подложки и термообработку полученных слоев. Состав, качество и свойства золь-гель-раствора оказывают определяющее влияние на свойства получаемых пленок Cu_2SnS_3 . Для его изготовления используются соли меди, олова и тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, которые растворяются преимущественно в 2-метоксиэтанолу [8], метаноле [9] или диэтаноламине [13]. Несмотря на успешное создание солнечных элементов ($\eta = 8\%$), на кестеритах $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ из золь-гель-растворов на основе диметилсульфоксида (ДМСО) [14], в литературе отсутствуют данные о применении ДМСО для изготовления пленок Cu_2SnS_3 . К преимуществам растворителя ДМСО в золь-гель-технологии относятся высокая растворимость солей металлов, низкая вязкость золь-гель-растворов, стабильность свойств при комнатных температурах, а также нетоксичность в сравнении с 2-метоксиэтанолом и мета-

нолом, подтвержденная учреждениями здравоохранения ряда стран [15].

Целью настоящей работы является получение тонких пленок Cu_2SnS_3 высокого кристаллического качества путем нанесения на подложки золь-гель-растворов на основе ДМСО методом центрифугирования (spin coating) с последующей термообработкой. Окончательное формирование пленок осуществлялось отжигом в низком вакууме на несложном оборудовании с отсутствием расхода инертных газов. Пригодность пленок Cu_2SnS_3 для создания солнечных элементов определялась комплексным анализом структурных, оптических и электрических свойств.

2. Эксперимент

Тонкие пленки Cu_2SnS_3 *p*-типа электропроводности толщиной до $1\ \mu\text{m}$ получались путем нанесения на стеклянные подложки методом центрифугирования предварительно приготовленного золь-гель-раствора. Для его создания растворялись соли двухлористой меди ($11.4\ \text{mmol}\ \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%), двухлористого олова ($7.8\ \text{mmol}\ \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%) и тиомочевины ($37.8\ \text{mmol}\ (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, 99%) в $10\ \text{ml}$ диметилсульфоксида ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, 99.8%) при комнатной температуре. Начальная стадия смешивания солей сопровождалась нагреванием смеси до $\sim 40^\circ\text{C}$ с образованием золя, который при перемешивании на протяжении 30 min превращался в гомогенный прозрачный раствор со свойствами геля. Для полной гомогенизации раствор выдерживался при температуре окружающей среды ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) до четырех дней. Путем контроля воспроизводимости параметров пленок CTS, изготавливаемых из золь-геля разного времени выдержки, установлена пригодность раствора на протяжении одного месяца со времени приготовления.

В качестве подложек использовались круглые пластины силикатного стекла диаметром $24\ \text{mm}$ и толщиной $1\ \text{mm}$, которые предварительно обезжиривались в аммиачно-перекисном растворе $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$, обрабатывались 5% раствором двуххромового калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в серной кислоте и промывались в бидистиллированной воде. На установленные в центрифуге подложки золь-гель-раствор наносился капельным путем при скорости вращения $1500\ \text{rpm}$, которая в течение $30\ \text{s}$ увеличивалась до $2000\ \text{rpm}$. Предварительная термообработка нанесенных слоев золь-геля осуществлялась в воздушной атмосфере при температуре $T_1 = 220^\circ\text{C}$ на протяжении $\sim 2\ \text{min}$. Процессы нанесения золь-гель-раствора и термообработки повторялись до получения необходимой толщины пленок. При указанных молярностях растворов и режимах центрифугирования нанесение семи слоев позволяло получать пленки Cu_2SnS_3 толщиной до $1\ \mu\text{m}$.

Конечная термообработка пленок на протяжении $20\ \text{min}$ осуществлялась при температуре $T_2 = 540^\circ\text{C}$ в кварцевом контейнере, вакуумированном до $0.1\ \text{Pa}$. Все

полученные из золь-гель-раствора пленки Cu_2SnS_3 имели высокую адгезию к подложкам и не отслаивались при нагревании до 550°C .

Структурные свойства выращенных пленок Cu_2SnS_3 исследовались на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с длиной волны излучения ($\text{CuK}\alpha$) $\lambda = 0.15418\ \text{nm}$ в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ с шагом 0.02° . Идентификация фаз осуществлялась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний с данными ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Морфология поперечного сечения пленок Cu_2SnS_3 исследовалась на силовом электронном микроскопе ZEISS Supra 40. Элементный состав определялся системой Oxford EDX microanalysis detector. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в диапазоне $100\text{--}600\ \text{cm}^{-1}$ на Renishaw InVia Raman Microscope с использованием Ar–Kr-лазера с длиной волны $514.5\ \text{nm}$. Толщина пленок Cu_2SnS_3 контролировалась микроинтерферометром Линника МИИ-4. Спектры пропускания и отражения в области $0.4\text{--}1.1\ \mu\text{m}$ исследовались на спектральной установке СФ-2000.

Измерение электрических параметров проводилось на вырезанных образцах пленок определенного геометрического размера, нанесенных на стекло. Для создания электрических контактов использовался графит, который в конструкциях солнечных элементов на основе Cu_2SnS_3 рассматривается как омический контакт [10]. Контактные площадки на пленках формировались графитовыми стержнями согласно методике, описанной в работе [16]. Омичность контактов контролировалась трехзондовым методом.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства тонких пленок Cu_2SnS_3 . Из анализа изображений поперечного сечения, полученных на основе данных атомно-силовой микроскопии (рис. 1) и рентгеновского фазового анализа

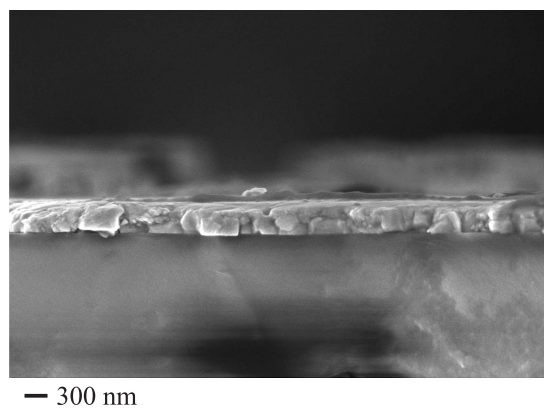


Рис. 1. Морфология поперечного сечения тонких пленок Cu_2SnS_3 .

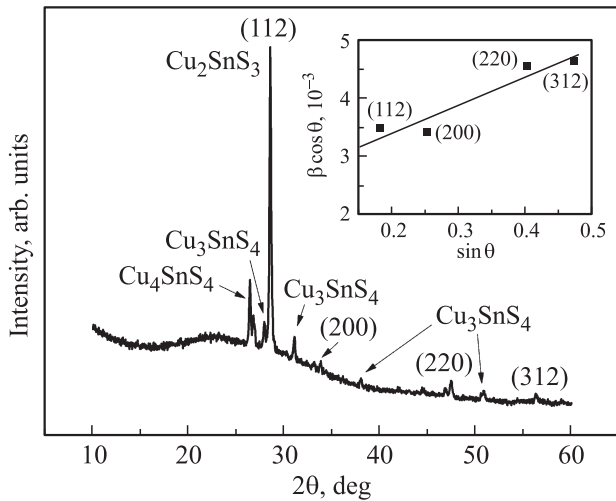


Рис. 2. Рентгенограммы тонких пленок Cu_2SnS_3 , изготовленных золь-гель-методом, и определение размеров кристаллитов D , микродеформации ε методом Вильямсона–Холла (на вставке).

(рис. 2), следует, что пленки Cu_2SnS_3 являются поликристаллическими и имеют кристаллическую структуру кестерита. На дифрактограммах слоев CTS проявляется доминирующий рефлекс плоскости (112) Cu_2SnS_3 при 28.53° и рефлексы меньшей интенсивности плоскостей (200) при 33.13° , (220) при 47.43° и (312) при 56.31° . Угловое положение пиков для тетрагональной ($I\bar{4}2m$) фазы Cu_2SnS_3 хорошо согласуется с данными ICDD N 01-089-4714.

Присутствие на рентгенограммах пиков с угловыми положениями 27.89 , 31.05 , 38.50 , 51.81° указывает на наличие в пленках орторомбической ($Pmn2_1$) фазы Cu_3SnS_4 , для которой характерны указанные рефлексы согласно данным ICDD N 00-36-0217. Тетрагональная ($I\bar{4}2m$) и кубическая ($F\bar{4}3m$) (ICDD N 01-089-2877) фазы Cu_2SnS_3 имеют очень близкие угловые положения рефлексов на рентгенограммах. Присутствие этих фаз проявляется незначительным смещением (раздвоением) пиков отражения от плоскостей (200) и (220). Наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы при 26.42 и 26.71° характерны для отражения от плоскостей (400) и (220) включений соединения Cu_4SnS_4 [2,17].

С учетом положения и ширины на полувысоте (FWHM) основного дифракционного рефлекса (112) рассчитывался размер кристаллитов по формуле Шеррера [18]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos \theta}, \quad (1)$$

где β_0 — ширина дифракционного максимума на полувысоте (FWHM), λ — длина волны используемого излучения (0.15418 nm), D — размер областей когерентного рассеяния, θ — брэгговский угол, $K = 0.9$ — коэффициент формы.

Микродеформация решетки ε определяется соотношением $\varepsilon = \Delta d/d_0$, где d_0 — среднее межплоскостное расстояние, а Δd — его изменение. Микродеформация приводит к уширению дифракционных рефлексов на величину $\beta_w = 4\varepsilon \tan \theta$. С учетом ε их ширина составляет $\beta = \beta_0 + \beta_w$ и описывается уравнениями Вильямсона–Холла [19]

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta, \quad (2)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (3)$$

С помощью спектра рентгеновского фазового анализа (рис. 2) определены значения FWHM наблюдаемых рефлексов (112), (200), (220), (312) и построены зависимости $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$ согласно (3) (рис. 2, вставка). Путем линейной аппроксимации полученных данных методом наименьших квадратов и экстраполяции линии к оси ординат $\sin \theta = 0$ найдено числовое значение $\beta \cos \theta$, на основании которого определялись размеры кристаллитов D (по соотношению (3) при $\sin \theta = 0$). По углу наклона линии к оси $\sin \theta$ (рис. 2, вставка) вычислялась микродеформация решетки ε в пленках Cu_2SnS_3 ($\tan \alpha = 4\varepsilon$).

Согласно формуле Шеррера, размеры кристаллитов в пленках CTS равны $D = 41.7$ nm. По расчетам на основе соотношений Вильямсона–Холла $D = 44.1$ nm при микронапряжениях кристаллической решетки $\varepsilon = 0.0012$. Полученные значения хорошо коррелируют с результатами исследований поликристаллических пленок Cu_2SnS_3 с помощью силовой электронной микроскопии (рис. 1).

Полученные золь-гель-методом с использованием растворителя ДМСО тонкие пленки Cu_2SnS_3 имеют на порядок больший размер кристаллитов, чем пленки CTS, изготовленные с применением золь-гель-технологии с использованием других растворителей: 2-метоксиэтанола ($D \sim 2.4$ nm) [8], метанола ($D \sim 3–6$ nm) [9]. Малые размеры зерен осажденных из растворов пленок Cu_2SnS_3 являются одной из основных причин низких значений коэффициента полезного действия фотопреобразователей на их основе ($\eta \sim 2\%$) [10]. Использование для изготовления солнечных элементов полученных пленок с $D > 40$ nm должно способствовать росту эффективности преобразования энергии.

Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света полученных пленок CTS (рис. 3) хорошо согласуются с данными рентгеновского фазового анализа. В рамановских спектрах присутствует основной максимум на частоте 337 cm^{-1} , который свойствен тетрагональной ($I\bar{4}2m$) фазе Cu_2SnS_3 [3,20]. Уширение основного максимума в высокочастотную область спектра связано с колебаниями молекул тетрагональной фазы на частоте 352 cm^{-1} и кубической ($F\bar{4}3m$) фазы Cu_2SnS_3 при 355 cm^{-1} [3,20]. Частоте 295 cm^{-1}

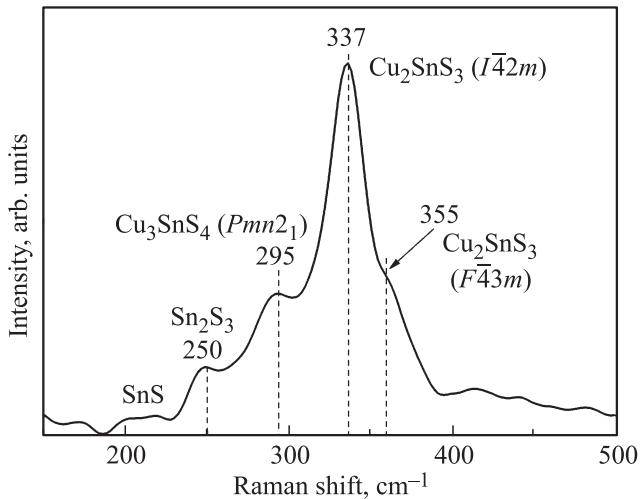


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света тонких пленок Cu_2SnS_3 , изготовленных золь-гель-методом.

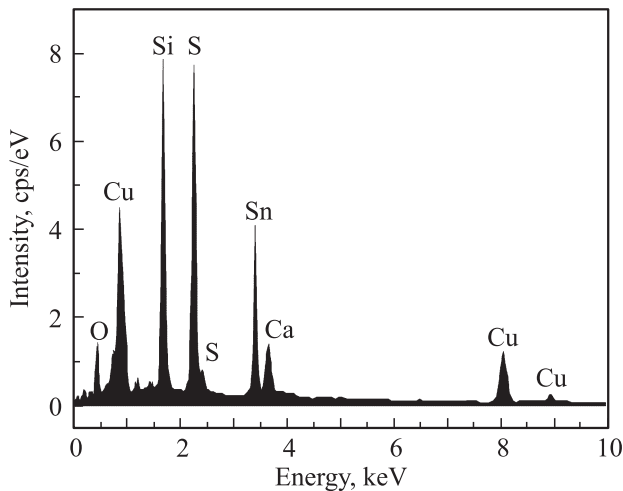


Рис. 4. Энергодисперсионный рентгеновский анализ тонких пленок CTS (Ca, O, Si — элементы подложки).

соответствуют колебания орторомбической ($Pmn2_1$) фазы Cu_3SnS_4 . Присутствие Cu_3SnS_4 приводит к уширению основного максимума из-за колебаний на частоте 318 cm^{-1} [3,20]. Идентифицированная по спектрам рентгеновского фазового анализа фаза Cu_4SnS_4 отвечает частоте 317 cm^{-1} [21] и дополнительно влияет на размытие максимума спектра комбинационного рассеяния. В рамановских спектрах пленок CTS наблюдаются включения фаз SnS ($190\text{--}220\text{ cm}^{-1}$) и Sn_2S_3 (250 cm^{-1}) [22].

Исследования элементного состава полученных пленок Cu_2SnS_3 по результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа (рис. 4) указывают на обеднение пленок медью по сравнению со стехиометрическим составом. Полученное соотношение компонентов Cu/Sn ~ 1.8 соответствует условиям возникновения в исследуемых материалах вакансий Cu, которые обуславливают p -тип электропроводности [5]. В плен-

ках Cu_2SnS_3 , изготавливаемых методом сульфуризации слоев металлов и используемых для солнечных элементов с наилучшим (на основе CTS) коэффициентом полезного действия ($\eta \sim 4.63\%$), наблюдается соотношение Cu/Sn $\sim 1.41\text{--}1.88$ [6]. В полученных из золь-гель-раствора на основе ДМСО пленках Cu_2SnS_3 количество серы отвечает соотношению S/(Cu + Sn) ~ 1.5 , что хорошо согласуется со значениями для эффективных фотопреобразователей на основе CTS (S(Cu + Sn) = $1.37\text{--}1.93$ [6]).

3.2. Оптические свойства тонких пленок Cu_2SnS_3 . Тонкие пленки Cu_2SnS_3 , полученные с помощью низкотемпературной обработки слоев золь-геля при $T_1 = 220^\circ\text{C}$ с последующим отжигом при $T_2 = 540^\circ\text{C}$, имеют в области длин волн $\lambda > 1\text{ }\mu\text{m}$ при толщине $d \approx 0.5\text{ }\mu\text{m}$ коэффициент пропускания $T \approx 15\%$ (рис. 5, вставка). Коэффициент поглощения α пленок рассчитывался по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]. \quad (4)$$

Коэффициент отражения пленок CTS в области спектра $0.4\text{--}1.1\text{ }\mu\text{m}$ равен $R \approx 10\%$ (рис. 5, вставка). Данные оптических исследований анализировались с использованием соотношения

$$\alpha = \frac{B^2(h\nu - E_g)^m}{h\nu}, \quad (5)$$

где B — константа, m — константа, которая зависит от типа оптического перехода. Для прямых разрешенных переходов $m = 1/2$, для прямых запрещенных переходов $m = 3/2$.

По данным расчета зонной структуры соединений Cu_2SnS_3 [1] валентная зона образуется гибридизацией d -состояний Cu и p -состояний S. Максимум валентной зоны формируется d -состояниями с большей энергией и

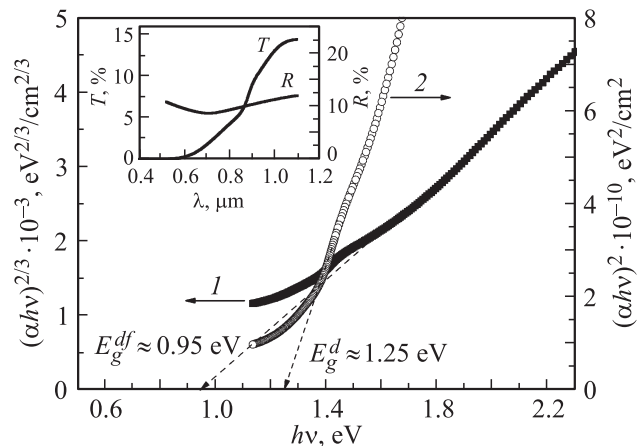


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициентов пропускания T , отражения R (на вставке) и коэффициента поглощения для прямых запрещенных (1) и разрешенных (2) переходов тонких пленок Cu_2SnS_3 .

p -состояниями с меньшей энергией. Зона проводимости образуется гибридизацией s -состояний Sn и S и имеет один четко выраженный минимум. Переходы электронов между зонами при сохранении волнового числа из d -состояний валентной зоны на s -состояния зоны проводимости отвечают прямым запрещенным переходам, а из p -состояний на s -состояния — прямым разрешенным переходам.

Определенная по спектральной зависимости коэффициента поглощения для прямых запрещенных переходов $(\alpha hv)^{2/3} = f(hv)$ оптическая ширина запрещенной зоны $E_g^{df} \approx 0.95$ eV тонких пленок Cu_2SnS_3 (рис. 5) хорошо согласуется с теоретически рассчитанными значениями $E_g = 0.8–0.9$ eV [1] для данного соединения. Такое же значение $E_g^{\text{opt}} = 0.95$ eV для прямых запрещенных переходов ($m = 3/2$) экспериментально наблюдалось в работе [3] для пленок Cu_2SnS_3 , полученных путем сульфуризации металлических слоев меди и олова.

Прямые разрешенные оптические переходы ($m = 1/2$) имеют большую вероятность по сравнению с прямыми запрещенными переходами ($m = 3/2$), и именно они определяют основную часть процессов поглощения квантов света в тонких пленках соединений Cu_2SnS_3 . Оптическая ширина запрещенной зоны полученных с использованием ДМСО тонких пленок CTS, определенная исходя из зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ (рис. 5), равна $E_g^d = 1.25$ eV и располагается в диапазоне значений, которые экспериментально наблюдаются для прямых оптических переходов в Cu_2SnS_3 , изготавливаемых с помощью золь-гель-технологии с использованием различных растворителей. При термообработке слоев золь-гель-растворов на основе диметилформамида получается значение $E_g^{\text{opt}} = 1.27$ eV [13], из золь-гель-растворов на основе 2-метоксиэтанола — $E_g^{\text{opt}} = 1.23$ eV [8], на основе метанола — $E_g^{\text{opt}} = 1.34$ eV [23].

3.3. Электрические свойства тонких пленок Cu_2SnS_3 . Для анализа электрических свойств тонких пленок Cu_2SnS_3 , полученных золь-гель-методом, использовалась поликристаллическая модель материалов, состоящих из отдельных кристаллитов (зерен) [24,25]. Эта модель хорошо себя зарекомендовала при описании электрических свойств кестеритов [26,27], кристаллической структуре которых соответствуют исследуемые пленки CTS. В модели используется среднее значение размеров кристаллитов L . На границах зерен из-за наличия ненасыщенных валентных связей образуется значительное количество энергетических состояний, которые могут захватывать носители заряда из объема кристаллитов. В случае полупроводника p -типа электрическое поле положительных зарядов на границах зерен образует энергетические барьеры E_b для движения дырок (рис. 6, вставка). Между кристаллитами образуются обедненные основными носителями заряда области толщиной δ .

Общий ток в поликристаллическом материале определяется проводимостью зерен и механизмами перехода носителей заряда из одного кристаллита в другой

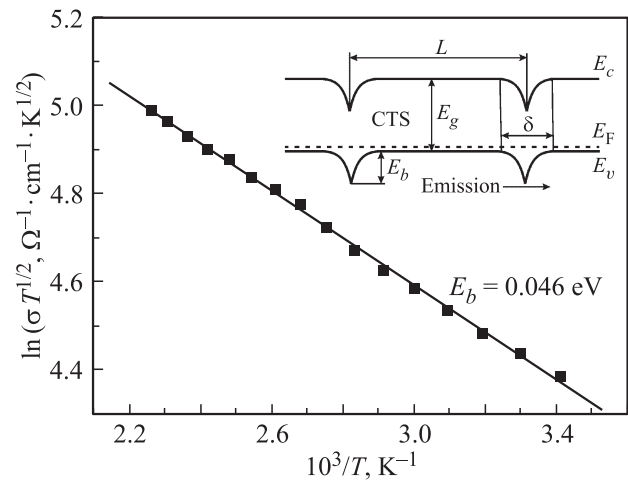


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности $\ln(\sigma T^{1/2}) = f(10^3/T)$ пленок Cu_2SnS_3 и модель границ зерен в поликристалле p -типа проводимости (на вставке); E_b — барьер для дырок, L — средний размер кристаллитов, δ — толщина обедненной области.

(проводимостью межзеренных границ). Проводимость зерен существенно выше проводимости границ. Поэтому при изучении движения носителей заряда в поликристаллических пленках в первую очередь следует рассматривать проводимость областей между кристаллитами. Проводимость поликристаллических пленок σ и эффективная подвижность носителей заряда μ с учетом энергетических барьеров на границе зерен описывается выражениями [24,25]

$$\sigma = \frac{Lq^2 p_0}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (6)$$

$$\mu = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (7)$$

где L — средний размер кристаллитов, m^* — эффективная масса носителей заряда, p_0 — концентрация носителей заряда внутри кристаллита; $qV_b = E_b$ — высота барьера на границе зерен.

Для определения высоты барьеров E_b на границах зерен в пленках Cu_2SnS_3 использовалась температурная зависимость электропроводности в диапазоне $293 < T < 440$ K, построенная в координатах $\ln(\sigma T^{1/2}) - 10^3/T$ (рис. 6). При увеличении температуры от $T = 293$ до 440 K наблюдается полупроводниковый характер изменения удельного сопротивления пленок Cu_2SnS_3 . Оно уменьшается от значений $\rho \approx 0.21 \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре до $\rho \approx 0.14 \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 440$ K. Средняя высота барьеров на границах зерен в пленках CTS равна $E_b \approx 0.046$ eV.

По известным из рентгеноструктурных исследований средним размерам кристаллитов $L \approx 41–44$ nm пленок CTS с учетом эффективной массы дырок $m_h = 0.2m_0$ [7] из соотношений (6) и (7) рассчитывались концентрация

носителей заряда p_0 и их эффективная подвижность μ_p . Для пленок Cu_2SnS_3 , полученных золь-гель-методом с использованием растворителя ДМСО, концентрация и подвижность дырок при комнатной температуре равны $p_0 \approx 1.75 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_p \approx 1.67 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ соответственно.

С использованием экспериментальных данных по p_0 , E_b и диэлектрической проницаемости $\epsilon_r \approx 9.6$ [28] для исследуемых пленок CTS рассчитана толщина границ зерен $\delta \approx 2 \text{ nm}$ согласно выражению [29]

$$\delta = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 E_b}{q^2 p_0} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Оценка коэффициента туннелирования W носителей заряда сквозь границы зерен толщиной δ производилась в приближении барьера прямоугольной формы по формуле

$$W = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \delta \sqrt{2m^* E_b}\right). \quad (9)$$

Согласно расчетам, коэффициент туннельной прозрачности барьеров на границах зерен $W = 0.13$ и основным механизмом токопереноса дырок между кристаллитами в пленках Cu_2SnS_3 является надбарьерная эмиссия.

По сравнению с тонкими пленками Cu_2SnS_3 , получаемыми с помощью золь-гель-технологии с отличающимися от использованных в работе компонентами золь-гель-раствора, изготовленные на основе растворителя ДМСО пленки имеют меньшее сопротивление $\rho \approx 0.21 \Omega \cdot \text{cm}$, оставаясь при этом невырожденными полупроводниками ($E_F - E_V = 0.06 \text{ eV}$ при $T = 293 \text{ K}$). При использовании таких пленок CTS в качестве фотоактивного слоя солнечных элементов низкое удельное сопротивление способствует снижению потерь энергии на составляющей последовательного сопротивления фотопреобразователей — сопротивлению базового слоя. Близкое расположение уровня Ферми к валентной зоне полупроводника предполагает получение высоких значений контактной разности потенциалов на гетеропереходах с участием Cu_2SnS_3 и связанных с ней высоких значений фотоэдс. При использовании золь-гель-растворов на основе диэтанолamina [13] удельное сопротивление на три порядка превышает полученные в настоящей работе значения ($\rho \sim 200 \Omega \cdot \text{cm}$), в случае растворов на метаноле $\rho \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ [10]. Среди всех невакуумных технологий золь-гель-метод позволяет реализовать наиболее приемлемые для солнечных элементов значения электросопротивления пленок Cu_2SnS_3 . Например, при применении спрей-пиролиза пленки CTS имеют слишком низкое удельное сопротивление: $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [12].

4. Заключение

Полученные из золь-гель-растворов солей металлов и тиомочевины в диметилсульфоксиде с последующей термообработкой в условиях низкого вакуума (0.1 Па)

тонкие пленки Cu_2SnS_3 обладают хорошей адгезией к подложкам, воспроизводимыми свойствами и стабильными параметрами. Выбор режимов двухступенчатой термообработки позволяет оптимизировать условия формирования качественных пленок p -типа проводимости. По результатам исследований с помощью силовой электронной микроскопии и рентгеновского фазового анализа пленки Cu_2SnS_3 являются поликристаллическими (размер кристаллитов 41–44 nm) и имеют кристаллическую структуру кестерита. В рамановских спектрах CTS присутствуют свойства пленкам системы Cu–Sn–S тетраэдрическая, кубическая и орторомбическая фазы Cu_2SnS_3 , а также включения фаз Cu_3SnS_4 и Cu_4SnS_4 . Полученные пленки CTS имеют оптическую ширину запрещенной зоны $E_g^d \approx 1.25 \text{ eV}$ для прямых разрешенных и $E_g^{df} \approx 0.95 \text{ eV}$ для прямых запрещенных оптических переходов. Электрические свойства пленок удовлетворительно интерпретируются моделью для поликристаллических полупроводников с барьерами на границах зерен. Высота межкристаллитных энергетических барьеров $E_b \approx 0.046 \text{ eV}$. Ширина обедненных основными носителями заряда областей на границах кристаллитов пленок Cu_2SnS_3 составляет $\delta \approx 2 \text{ nm}$, и основным механизмом преодоления границ зерен является надбарьерная эмиссия. Полученные золь-гель-методом с температурной обработкой в низком вакууме пленки p - Cu_2SnS_3 толщиной $d \approx 1 \mu\text{m}$ имеют следующий набор электрических параметров: удельное сопротивление $\rho \approx 0.21 \Omega \cdot \text{cm}$, концентрация дырок $p_0 \approx 1.75 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, подвижность $\mu_p \approx 1.67 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Такой набор параметров способствует получению высоких значений контактной разности потенциалов и соответственно фотоэдс на гетеропереходах солнечных элементов.

Список литературы

- [1] Y.T. Zhai, S.Y. Chen, J.H. Yang, H.J. Xiang, X.G. Gong, A. Walsh, J. Kang, S.H. Wei. Phys. Rev. B **84**, 075 213 (2011).
- [2] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair. J. Electrochem. Soc. **157**, D346 (2010).
- [3] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha. J. Phys. D **43**, 215 403 (2010).
- [4] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi. Adv. Energy Mater. **4**, 1 301 465 (2014).
- [5] A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, H. Araki. Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 08KC06 (2015).
- [6] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, M. Izak. Appl. Phys. Express **8**, 042 303 (2015).
- [7] L.L. Baranowski, K. McLaughlin, P. Zawadzki, S. Lany, A. Norman, H. Hempel, R. Eichberger, T. Unold, E.S. Toberer, A. Zakutaev. Phys. Rev. Appl. **4**, 044 017 (2015).
- [8] S. Dias, S.B. Krupanidhi. AIP Adv. **6**, 025 217 (2016).
- [9] S. Rabaoui, H. Dahman, S. Dekhil, K. Omri, A. Alyamani, L. El Mir. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **26**, 8588 (2015).
- [10] D. Tiwari, T.K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, R. Rawat. Solar Energy Mater. Solar Cells **113**, 165 (2013).

- [11] V.V. Brus, I.S. Babichuk, I.G. Orletskyi, P.D. Maryanchuk, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, I.B. Yanchuk, M.M. Solovan, I.V. Babichuk. *Appl. Opt.* **55**, B158 (2016).
- [12] Z. Jia, Q. Chen, J. Chen, T. Wang, Z. Li, X. Dou. *RSC Adv.* **5**, 28 885 (2015).
- [13] S. Rabaoui, H. Dahman, N.B. Mansour, L. El Mir. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26**, 1119 (2015).
- [14] H. Xin, J.K. Katahara, I.L. Braly, H.W. Hillhouse. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1 301 823 (2014).
- [15] Dimethyl Sulfoxide Producers Association. US Environmental Protection Agency, Leesburg, VA (2003). Report number 201-14721A.
- [16] V.V. Brus, P.D. Maryanchuk. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173 501 (2014).
- [17] Powder Diffraction File Card 27-0196. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA.
- [18] U. Holzwarth, N. Gibson. *Nature Nanotechnol.* **6**, 534 (2011).
- [19] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Met.* **1**, 22 (1953).
- [20] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha. *J. Alloys Compd.* **509**, 7600 (2011).
- [21] V.P.G. Vani, M.V. Reddy, K.T.R. Reddy. *Condens. Matter Phys.* **2013**, 142 029 (2013).
- [22] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha. *Thin Solid Films* **517**, 2519 (2009).
- [23] H. Dahman, S. Arrabaoui, A. Alyamani, L. El Mir. *Vacuum* **101**, 208 (2014).
- [24] J.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [25] G. Vaccarani, B. Ricco. *J. Appl. Phys.* **49**, 5565 (1978).
- [26] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, Д.П. Козярский, С.Л. Абашин. *ФТТ* **58**, 1024 (2016).
- [27] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, М.Н. Солован, Э.В. Майструк, Д.П. Козярский. *Письма в ЖТФ* **42**, 6, 27 (2016).
- [28] A. Crovetto, R. Chen, R.B. Ettliger, A.C. Cazzaniga, J. Schou, C. Persson, O. Hansen. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **154**, 121 (2016).
- [29] C.H. Seager. *J. Appl. Phys.* **52**, 3960 (1981).