

# Оптические и структурные свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , полученных методом импульсного лазерного осаждения в атмосфере $\text{H}_2\text{S}$ с последующим отжигом в $\text{N}_2$

© Г.Д. Тетерина<sup>+</sup>, В.Н. Неволин<sup>\*‡</sup>, И.П. Сипайло<sup>\*</sup>, С.С. Медведева<sup>\*</sup>, П.Е. Тетерин<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Московский физико-технический институт,  
141700 Долгопрудный, Московская область, Россия

<sup>\*</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия

<sup>‡</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта,  
236041 Калининград, Россия

E-mail: silvereeye@bk.ru

(Получена 24 сентября 2015 г. Принята к печати 6 октября 2015 г.)

Исследовались структурные и оптические свойства тонкопленочных слоев  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , сформированных посредством реактивного импульсного лазерного осаждения в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  с использованием металлической мишени Cu и сплавной мишени Zn–Sn при комнатной температуре, в зависимости от параметров отжига в атмосфере азота.

## 1. Введение

Четырехкомпонентное полупроводниковое соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) привлекает в последние годы значительное внимание ученых как один из наиболее перспективных материалов для поглощающего слоя тонкопленочных солнечных батарей с одним переходом. Обладая оптимальной для этого шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 1.5$  эВ и показателем поглощения  $> 10^4 \text{ см}^{-1}$ , CZTS содержит только доступные, широко распространенные химические элементы, при этом он нетоксичен в производстве — все это делает CZTS многообещающим материалом для солнечных батарей четвертого поколения [1–4]. Максимальная эффективность, полученная к настоящему моменту на чистом сульфиде CZTS, уже достигла значения 8.4% [5], а на сульфиде–селениде CZTSSe — 12.6% [6], при этом порогом коммерциализации считается КПД = 10%.

Исследования тонкопленочного материала CZTS ведутся во всем мире широким фронтом. Поэтому важно исследовать не только технологические особенности производства солнечных батарей на основе этого материала, но и сам материал, чтобы внести ясность в физические и химические процессы, протекающие в нем как на этапе производства, так и на этапе отработки технологии. Такие данные могут послужить важным шагом к созданию дешевых, но эффективных солнечных батарей. Существует много различных подходов к получению пленок CZTS: соиспарение [7], сульфидизация из металлических прекурсоров [8], осаждение из золь-геля [9], электроосаждение [10–12], термическое осаждение [13], спрей-пиролиз [14,15], магнетронное распыление [16], импульсное лазерное осаждение из спеченной четырехкомпонентной мишени [17–19] и др.

Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) имеет ряд преимуществ перед другими методиками. Многие методы роста тонких пленок требуют сверхвысокого вакуума и поэтому не могут использоваться для осаждения в атмосфере реактивных газов. Только методы химического осаждения из паровой фазы, распыление и ИЛО способны работать при таких давлениях. В автоматизированных установках ИЛО возможна установка нескольких мишеней любого размера и формы и поочередное осаждение из каждой, что дает возможность роста слоев с различной стехиометрией. Таким образом, метод ИЛО является исключительно гибким и удобным инструментом при проведении исследований наноразмерных слоев металлов и различных их соединений.

Недавно мы показали возможность формирования тонких пленок CZTS методом реактивного ИЛО из металлической мишени Cu и сплавной мишени Zn–Sn в атмосфере сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) при комнатной температуре [20].

Цель настоящей работы — исследование влияния параметров отжига в атмосфере буферного газа азота ( $\text{N}_2$ ) на структурные и оптические свойства тонких пленок CZTS, полученных методом реактивного ИЛО в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 2. Методика эксперимента

Тонкопленочные образцы CZTS были сформированы методом реактивного ИЛО в специально собранной для роста тонких пленок сульфидов автоматизированной установке, оборудованной магистралью для напуска сероводорода (НИЯУ МИФИ, Москва), с использованием лазера YAG:Nd (длина волны излучения  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ),

работающего в режиме модуляции добротности (период  $\tau \approx 10^{-8}$  с). Для многих металлов сера является более предпочтительной для образования химической связи, чем кислород, поэтому, несмотря на относительно невысокий вакуум, можно ожидать получения тонких пленок сульфидов без примеси кислорода. Для нейтрализации откачиваемого из рабочей камеры в процессе осаждения пленки реактивного газа выхлопная магистраль была оснащена емкостью с моноэтанололамином.

Основываясь на ранее полученных результатах [20,21], плотность мощности лазерных импульсов выбрали  $\sim 7.5$  Дж/см<sup>2</sup> при частоте  $\nu = 20$  Гц. Производилась последовательная абляция в субмонослойных порциях из металлической мишени Cu и сплавной мишени Zn<sub>0,9</sub>–Sn<sub>1,0</sub>, изготовленной методом дуговой плавки. С учетом высокой нестабильности соединений Sn сплавная мишень была сделана с небольшим избытком олова. Рост проводился в атмосфере H<sub>2</sub>S при давлении  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 5$  Па (остаточное давление в камере не более  $P \sim 10^{-4}$  Па). Абляция проводилась при комнатной температуре на подложки из кварцевого стекла (14 × 7 × 1 мм) марки КУ-1. Расстояние между мишенью и подложкой 3 см. Перед осаждением подложки промывались в этиловом спирте и ацетоне с использованием ультразвуковой ванны.

Исходные пленки CZTS подвергались отжигу в N<sub>2</sub>. Ранее было показано [20], что использование азота в качестве буферного газа при отжиге CZTS оказывает положительное влияние на его свойства, препятствуя десорбции S и Sn. В настоящей работе проводится более глубокое и подробное исследование влияния параметров отжига в N<sub>2</sub> на структурные и оптические свойства этого материала.

Образцы отжигались с использованием двух различных методик — резистивный отжиг (РО) и так называемый быстрый термический отжиг (БТО). В первом случае в качестве нагревателя использовали пластину проводящего Si марки КЭС-0.01, во втором случае нагревание происходило за счет излучения инфракрасной лампы. Время отжига варьировалось от 0.5 мин до 3 ч.

Состав исходных и отожженных пленок CZTS исследовали методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) на ускорителе Ван де Графа (НИИЯФ, Москва) с использованием пучка ионов <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> с энергией  $E = 1.5–1.7$  МэВ. Расчетные кривые получали с помощью стандартного пакета Rump от Genplot. Для определения фазового состава и кристаллической структуры образцов CZTS использовали методы рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр D8 Discover Bruker & Advance, линия CuK<sub>α</sub> в стандартной геометрии  $\theta–2\theta$ ; БФУ им. Иммануила Канта, Калининград) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на длине волны  $\lambda = 632.817$  нм (спектрометр Horiba LabRam HR800; БФУ им. Иммануила Канта, Калининград). Средний размер кристаллита оценивали по данным рентгеновской дифрактометрии с использованием

формулы Шеррера

$$D = 0.94\lambda \cos \theta / \cos[\theta(\beta - \beta_i)], \quad (1)$$

где  $\lambda = 0.15418$  нм — длина волны излучения,  $\beta$  — уширение (ширина на полувысоте) рентгеновской линии,  $\beta_i = 0.12^\circ$  — инструментальное уширение,  $\theta$  — угол отражения.

Коэффициент поглощения определяли из спектров пропускания и отражения, полученных с помощью спектрофотометра Cary-300 (НИЯУ МИФИ, Москва) в интервале длин волн  $\lambda = 200–900$  нм при комнатной температуре. Для его определения спектры были пере-строены в осях  $(\alpha h\nu)^2–h\nu$  ( $h\nu$  — энергия фотона) с учетом того, что вблизи края поглощения коэффициент поглощения  $\alpha$  в случае прямых переходов подчиняется закону

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

где  $A = \text{const}$ . Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  участки были аппроксимированы прямыми.

Также были получены значения удельного сопротивления для исследуемых образцов CZTS. Электрическое сопротивление пленок измерялось 4-контактным методом. Контакты были осаждены методом ИЛО из металлической мишени молибдена.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Состав образцов CZTS

Анализ спектров РОР пленок CZTS затруднителен из-за того, что пики от Cu и Zn не разрешаются друг относительно друга. Чтобы обойти эту проблему, методом дуговой плавки были изготовлены сплавы Zn–Sn с различным атомным соотношением элементов, которые использовались в качестве мишеней для ИЛО наряду с мишенью металлической Cu. Пленки, осажденные из сплавов Zn–Sn, имели, согласно спектрам РОР (не представлены), такой же состав, как и соответствующие сплавы, что указывает на близкие значения сечения поглощения Zn и Sn на длине волны лазера при комнатной температуре. Таким образом, зная атомное соотношение Zn к Sn в пленках CZTS, по спектрам РОР можно вычислить и полный состав (методика подробно описана в работе [20]).

Исходные тонкие пленки CZTS, согласно спектрам РОР (не представлены), имеют состав Cu<sub>2,0</sub>Zn<sub>0,9</sub>Sn<sub>1,0</sub>S<sub>4,2</sub>, т. е. имеют небольшой избыток олова и недостаток цинка.

Пленки CZTS, отожженные методом БТО в течение времени  $t = 3$  мин в интервале температур  $T = 200–400^\circ\text{C}$  практически не отличаются по составу от исходных, за исключением значительного уменьшения содержания S при  $T = 400^\circ\text{C}$  (табл. 1, 2). При этой же температуре, но в течение более короткого времени,  $t = 0.5$  мин, был отожжен другой образец, содержание S

**Таблица 1.** Зависимость отношения атомных концентраций  $[Cu + Zn]/[Sn]$  в образцах CZTS от температуры и длительности отжига согласно анализу спектров РОР (погрешность  $\pm 0.05$ )

Температура отжига $T, ^\circ C$	Время отжига $t$		
	0.5 мин	3.0 мин	3.0 ч
200	—	2.58	2.56
250	—	2.67	2.60
300	—	2.67	2.60
350	—	2.58	2.70
400	2.85	2.77	2.60
Исходный образец	2.63		

**Таблица 2.** Зависимость отношения атомных концентраций  $[S]/[Me]$  ( $[Me]=[Cu + Zn + Sn]$ ) в образцах CZTS от температуры и длительности отжига согласно анализу спектров РОР (погрешность  $\pm 0.03$ )

Температура отжига $T, ^\circ C$	Время отжига		
	0.5 мин	3.0 мин	3.0 ч
200	—	0.93	1.00
250	—	0.95	1.00
300	—	0.93	1.00
350	—	0.93	0.95
400	0.82	0.70	0.72
Исходный образец	1.06		

в котором оказалось значительно ближе к исходному, чем в образце, отожженном в течение  $t = 3$  мин. Соотношение металлов в отожженных методом БТО пленках во всем интервале исследуемых температур при  $t = 3$  мин и при  $t = 0.5$  мин в случае  $T = 400^\circ C$  в пределах погрешности сохраняется.

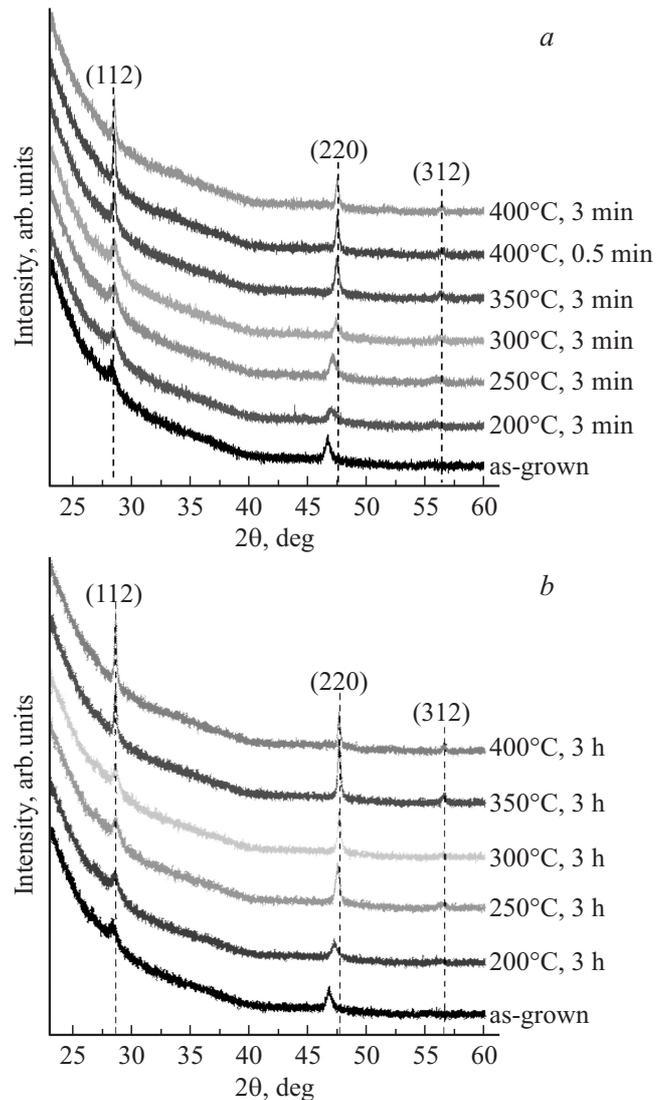
Состав образцов, отожженных посредством РО в том же интервале температур, что и при БТО, но в течение более длительного времени,  $t = 3$  ч, ведет себя практически так же, как и в случае БТО, т. е. практически не изменяется, при  $T = 200-350^\circ C$ , а при  $T = 400^\circ C$  происходит частичная десорбция серы: отношение атомных концентраций приобретает значение  $[S]/[Me] \approx 0.7$ , тогда как в случае исходного образца  $[S]/[Me] \approx 1.05$ .

Кроме того, при  $T = 400^\circ C$ , как при БТО с  $t = 3$  мин, так и при РО с  $t = 3$  ч, имеет место небольшое окисление пленок (материал пленки реагирует с остаточным кислородом в камере), однако в первом случае оно значительно меньше, чем во втором, а при  $t = 0.5$  мин оно практически отсутствует.

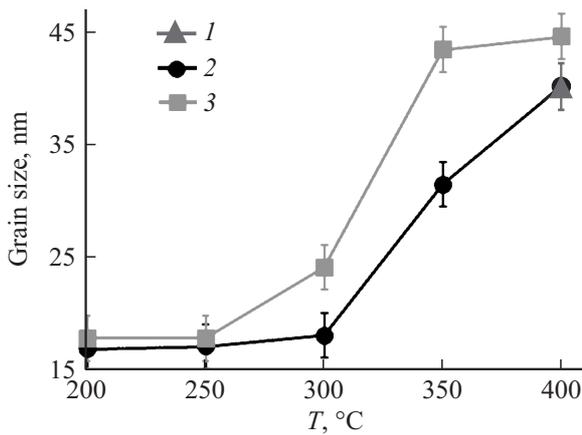
### 3.2. Структурные свойства

Рентгеновские дифрактограммы тонкопленочных образцов CZTS представлены на рис. 1 ( $a$  — БТО,

$b$  — РО). Толщина пленок  $\sim (75-85)$  нм. На дифрактограммах исходных образцов имеются 2 пика, соответствующих плоскостям (112) и (220) структуры кестерита, однако они немного сдвинуты в область меньших углов по сравнению с данными для объемного CZTS (стандарт PDF 26-0575). Очевидно, причина во внутренних напряжениях, характерных для пленок, осажженных методом ИЛО [22]. Сравнивая дифрактограммы образцов, отожженных при одинаковых температурах, но в течение различного времени, можно заключить, что при длительном отжиге релаксация напряжений происходит уже при  $T = 250^\circ C$ , а при быстром — только начиная с  $T = 300^\circ C$ , однако ширина пиков не сильно зависит от способа и времени отжига. Зависимость среднего размера зерна, рассчитанного по формуле Шеррера, от температуры отжига (рис. 2) подтверждает это: значительная разница в размере зерна между пленками,



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов CZTS, отожженных при различных температурах:  $a$  — БТО при  $t = 0.5$  и  $3.0$  мин,  $b$  — РО при  $t = 3$  ч.



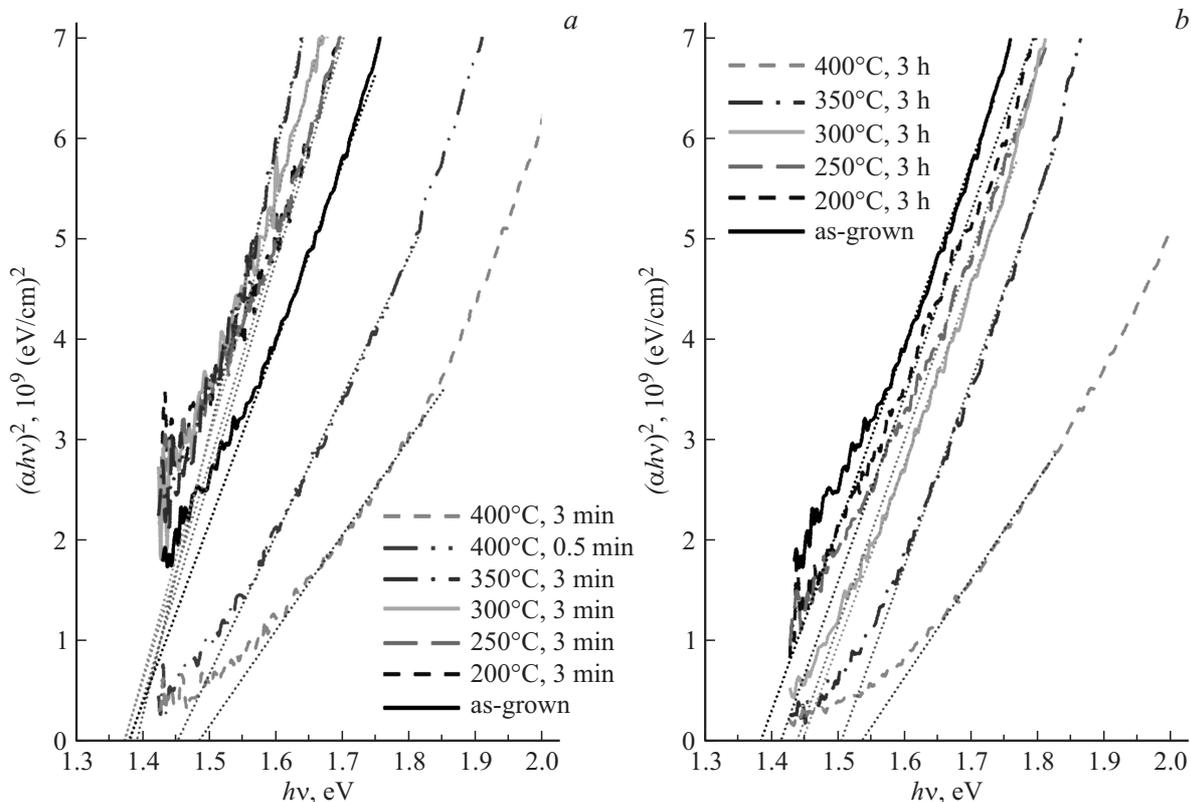
**Рис. 2.** Зависимость размера зерна от температуры отжига образцов CZTS: 1 — БТО при  $t = 0.5$  мин, 2 — БТО при  $t = 3.0$  мин, 3 — РО при  $t = 3$  ч.

подвергнутыми БТО в течение  $t = 3$  мин, и пленками, подвергнутыми РО в течение  $t = 3$  ч, наблюдается только при температуре  $T = 350^\circ\text{C}$  и достигает  $\sim 12$  нм, при остальных же температурах разница незначительна. Надо заметить, что образцы, отожженные в течение  $t = 0.5$  и 3 мин (БТО) при  $T = 400^\circ\text{C}$ , имеют одинаковый средний размер зерна  $d \approx 40$  нм, а в случае отжига в течение  $t = 3$  ч размер увеличивается до 45 нм.

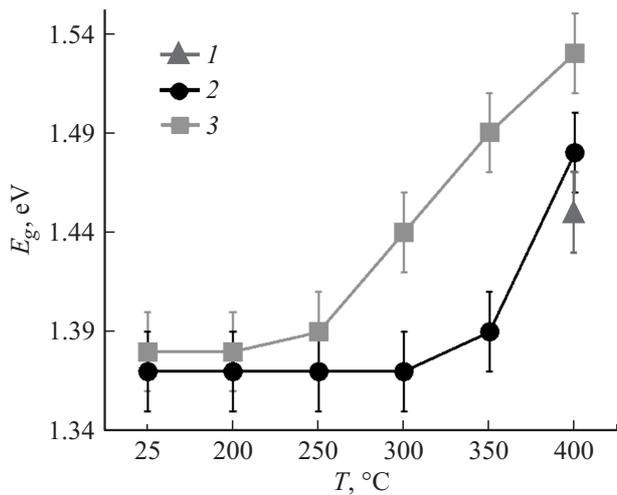
При обоих способах отжига размер зерна почти не изменяется в интервале температур  $T = 200 - 300^\circ\text{C}$ , зато при дальнейшем увеличении температуры отжига его величина значительно возрастает.

Таким образом, отжиг образцов CZTS при повышенных температурах ( $T = 350 - 400^\circ\text{C}$ ) приводит к улучшению кристаллической структуры кестерита. Помимо увеличения размера зерна это подтверждается появлением на дифрактограммах соответствующих образцов третьего рефлекса, относящегося к плоскости (312) структуры кестерита. Наилучшей кристаллической структурой обладают образцы, отожженные в течение различного времени при  $T = 400^\circ\text{C}$ . На дифрактограммах соответствующих образцов рефлексы расположены при значениях  $2\theta = 28.53^\circ, 47.56^\circ, 56.39^\circ$  (БТО,  $t = 0.5-3.0$  мин) и  $28.55^\circ, 47.52^\circ, 56.42^\circ$  (РО,  $t = 3$  ч). Эти значения хорошо согласуются с данными для объемного CZTS ( $2\theta_{112} = 28.53^\circ, 2\theta_{220} = 47.33^\circ, 2\theta_{312} = 56.18^\circ$  (стандарт PDF 26-0575) и с результатами, полученными другими авторами [23,24].

Никаких вторичных пиков дифрактограммы исследованных образцов не содержат. По той причине, что некоторые вторичные фазы CZTS (такие как ZnS и  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) имеют схожие со структурой кестерита дифрактограммы, мы использовали еще один метод структурного анализа — спектроскопию комбинационного рассеяния (КР). Спектры были сняты при возбужде-



**Рис. 3.** Эволюция ширины запрещенной зоны  $E_g$  в зависимости от режимов отжига образцов CZTS: *a* — БТО при  $t = 0.5$  и 3.0 мин, *b* — РО при  $t = 3$  ч.



**Рис. 4.** Зависимость  $E_g$  от температуры отжига образцов CZTS: 1 — БТО при  $t = 0.5$  мин, 2 — БТО при  $t = 3.0$  мин, 3 — РО при  $t = 3$  ч.

нии на длине волны 632.8 нм. Спектры КР (не представлены) всех исследованных пленок CZTS имеют схожую форму, характерную для структуры кестерита с главным пиком в районе 330 и 332–335  $\text{см}^{-1}$  для исходных и отожженных образцов соответственно. Эти результаты соответствуют результатам других авторов (331–339  $\text{см}^{-1}$  [25–30]). Дополнительные пики при 250–251, 285–286 и 370–371  $\text{см}^{-1}$  присутствуют как печи главного пика. Положения этих рефлексов также соответствуют результатам других авторов. Никаких вторичных пиков в спектрах КР образцов CZTS в интервале 120–500  $\text{см}^{-1}$  не наблюдается, что согласуется с результатами рентгеновской дифракции.

### 3.3. Оптические свойства

Для определения ширины запрещенной зоны спектры поглощения тонкопленочных образцов CZTS были перестроены в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (рис. 3, а и б). При температурах  $T = 200$ – $250$  °C при обоих способах отжига ширина запрещенной зоны прямого перехода близка к соответствующему значению в исходной пленке  $E_g = 1.36$  эВ (рис. 4). Это значение меньше теоретического для CZTS ( $E_g = 1.50$  эВ), что объясняется большой концентрацией дефектов, главным образом дефектов замещения Zn–Cu, уровни которых расположены в запрещенной зоне CZTS [31]. При более высоких температурах отжига значение  $E_g$  растет, причем величина, на которую оно изменяется, зависит от времени отжига. В случае БТО значительные изменения происходят только при  $T = 400$  °C: при  $t = 0.5$  мин  $E_g = 1.45$  эВ, а при  $t = 3.0$  мин  $E_g = 1.48$  эВ. В случае длительного РО в течение  $t = 3$  ч  $E_g$  начинает увеличиваться уже при  $T = 300$  °C, а при  $T = 400$  °C достигает значения  $E_g = 1.53$  эВ. Таким образом, в интервале температур

отжига  $T = 300$ – $350$  °C решающее значение имеет длительность отжига, тогда как при  $T = 400$  °C даже короткий отжиг приводит к заметному улучшению оптических характеристик, а значит, и кристаллической структуры. Это согласуется с результатами структурного анализа.

### 3.4. Электрофизические свойства

Электрическое сопротивление образцов CZTS измерялось 4-контактным методом. Для этого на пленки методом ИЛО были осаждены Mo-контакты. Удельное сопротивление рассчитывали исходя из соотношения

$$\rho = \frac{\pi d \cdot V}{\ln 2 \cdot I}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление,  $d$  — толщина пленки,  $V$  — напряжение между центральными контактами,  $I$  — ток, подаваемый на крайние контакты.

Удельное сопротивление образцов CZTS, отожженных в исследуемом диапазоне температур, лежит в интервале  $\rho = 0.7$ – $36.2$  Ом · см. Наибольшее сопротивление имеют образцы, отожженные при  $T = 400$  °C в течение  $t = 3$  ч. Вероятно, причина заключается в начинающемся процессе окисления.

## 4. Заключение

Тонкопленочные образцы CZTS были изготовлены методом реактивного ИЛО в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  при комнатной температуре на подложках из кварцевого стекла. Исходные образцы отжигались в атмосфере азота (давление  $P_{\text{N}_2} \sim 10^5$  Па) при температурах  $T = 200$ – $400$  °C двумя способами: быстрый термический отжиг (БТО,  $t = 0.5$  и 3.0 мин) и длительный резистивный отжиг (РО,  $t = 3$  ч). Исходные пленки имели нанокристаллическую структуру кестерита без каких-либо вторичных фаз, ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.36$  эВ.

Для обоих типов отжига при увеличении температуры отжига увеличивается как размер зерна, так и  $E_g$ , улучшается кристаллическая структура.

Время отжига оказывает значительное влияние на свойства отжигаемых пленок только при температурах  $T \leq 350$  °C. При  $T = 400$  °C разница в размере зерна и значениях  $E_g$  между пленками, отожженными в течение разного времени, минимальна.

Наилучшими характеристиками обладают пленки, отожженные при  $T = 350$ – $400$  °C в течение  $t = 3$  ч (РО): размер зерна  $\sim 45$  нм,  $E_g = 1.50$ – $1.53$  эВ.

Рентгеноструктурные исследования были проведены при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-12-10038).

## Список литературы

- [1] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, I.K. Kim, S.W. Shin, J.H. Moon, J.I. Rhee, J.H. Kim. *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 565 (2010).
- [2] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki. *Phys. Status Solidi C*, **3**, 2618 (2006).

- [3] K. Ito, T. Nakazawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2094 (1988).
- [4] H. Katagiri. *Thin Sol. Films*, **426**, 480 (2005).
- [5] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **21**, 72 (2013).
- [6] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.*, **3**, 1, 34 (2013).
- [7] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi. *Thin Sol. Films*, **518**, 29 (2010).
- [8] H. Yoo, J. Kim. *Thin Sol. Films*, **518**, 6567 (2010).
- [9] S. Kahraman, S. Çetinkaya, M. Podlogar, S. Bernik, H.A. Çetinkara, H.S. Güder. *Ceram. Int.*, **39** (8), 9285 (2013).
- [10] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 996 (2009).
- [11] Y. Wang, J. Ma, P. Liu, Y. Chen, R. Li, J. Gu, J. Lu, S. Yang, X. Gao. *Mater. Lett.*, **77**, 13 (2012).
- [12] R. Schurr, A. Hoelzing, S. Jost, R. Hock, T. Vob, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Koetschau, H.-W. Schock. *Thin Sol. Films*, **517**, 2465 (2009).
- [13] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 143 508 (2010).
- [14] N. Nakayama, K. Ito. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 171 (1996).
- [15] M. Aono, K. Yoshitake, H. Miyazaki. *Phys. Status Solidi C*, **10**, 1058 (2013).
- [16] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, Ch. Yan, Y. Lai, Zh. Zhang, J. Li, Y. Liu. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 2431 (2010).
- [17] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 602 (2008).
- [18] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, G.L. Agawane, S.H. Jo, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim. *J. Alloys Comp.*, **544**, 145 (2012).
- [19] L. Sun, J. He, Y. Chen, F. Yue, P. Yang, J. Chu. *J. Cryst. Growth*, **361**, 147 (2012).
- [20] G.D. Surgina, A.V. Zenkevich, I.P. Sipaylo, V.N. Nevolin, W. Drube, P.E. Teterin, M.N. Minnekaev. *Thin Sol. Films*, **535**, 44 (2013).
- [21] Г.Д. Сургина, В.Н. Неволин, И.П. Сипайло, П.А. Ершов, К.Ю. Максимова, П.Е. Тетерин. *Перспективные материалы*, № 2, 28 (2012).
- [22] R. Eason. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (New Jersey, Wiley and Sons, 2006) sect. 3, chap. 16, p. 371.
- [23] V. Kheraj, K.K. Patel, S.J. Patel, D.V. Shah. *J. Cryst. Growth*, **362**, 174 (2013).
- [24] S. Kahraman, S. Çetinkaya, H.A. Çetinkara, H.S. Güder. *Thin Sol. Films*, **550**, 36 (2014).
- [25] S.K. Swami, A. Kumar, V. Dutta. *Energy Procedia*, **33**, 198 (2013).
- [26] G. Chao, S. Honglie, J. Feng, G. Hao. *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 189 (2012).
- [27] R.S. Kumar, B.D. Ryu, S. Chandramohan, J.K. Seol, S.K. Lee, C.H. Hong. *Mater. Lett.*, **86**, 174 (2012).
- [28] O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, Maykel Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **117**, 246 (2013).
- [29] 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**, 258 (2013).
- [30] H. Park, Y.H. Hwang, B.-S. Bae. *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **65**, 23 (2013).
- [31] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, X.-G. Gong. *Adv. Energy Mater.*, **2**, 400 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

### Optical and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by pulsed laser deposition in $\text{H}_2\text{S}$ atmosphere with subsequent annealing in $\text{N}_2$

G.D. Teterina<sup>+</sup>, V.N. Nevolin<sup>\*‡</sup>, I.P. Sipaylo<sup>\*</sup>, S.S. Medvedeva<sup>\*</sup>, P.E. Teterin<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Moscow Institute of Physics and Technology, 141700 Moscow Region, Russia

<sup>\*</sup> National Research Nuclear University „MEPhI“, 115409 Moscow, Russia

<sup>‡</sup> Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>•</sup> Immanuel Kant Baltic Federal University, 236041 Kaliningrad, Russia

**Abstract** The effect of annealing parameters on structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, grown by reactive pulsed laser deposition in  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere from metallic (Cu) and alloyed (Zn–Sn) targets at room temperature have been studied.