

06

Особенности электрических и оптических свойств пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$, полученных спрей-пиролизом

© И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, М.Н. Солован, Э.В. Майструк, Д.П. Козьярский

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
Черновцы, Украина
E-mail: m.solovan@chnu.edu.ua

Поступило в Редакцию 15 июля 2015 г.

Впервые методом спрей-пиролиза водных растворов солей хлоридов меди, цинка, марганца, олова и тиомочевины при температуре пиролиза $T_S = 563 \text{ K}$ получены тонкие пленки твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) с электропроводностью $\sigma \approx 35\text{--}422 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и оптической шириной запрещенной зоны, которая увеличивается с ростом содержания марганца от $E_g^{op} = 1.54 \text{ eV}$ ($x = 0$) до $E_g^{op} = 2.25 \text{ eV}$ ($x = 1$). Исследованы электрические свойства пленок и проведен их анализ с использованием модели для поликристаллических материалов с границами зерен, определена величина энергетических барьеров E_b между зернами. На основе исследований спектральных зависимостей коэффициента пропускания и поглощения установлена зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ от состава.

Для фотоэлектрического преобразования энергии излучения широко исследуются тонкопленочные солнечные элементы на основе соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [1], которые состоят из распространенных и нетоксичных химических элементов и имеют близкую к оптимальной для фотопреобразователей ширину запрещенной зоны $E_g \approx 1.5 \text{ eV}$ и характеризуются высоким коэффициентом поглощения света ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [2]. Наряду с ними привлекают внимание соединения $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) и твердые растворы на их основе, которые обладают подобными CZTS свойствами [3]. Перспективными для фотоэлектрического преобразования энергии считаются также соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) и твердые растворы на их основе из-за ожидаемого сходства физических характеристик с CFTS. В литературе отсутствуют

систематизированные данные об электрических свойствах тонких пленок $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$. Оптические свойства исследованы только для пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$, полученных методом золь-гель [4,5]. Целью данной работы было установление условий изготовления тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ методом спрей-пиролиза и исследование их электрических и оптических свойств.

Тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ *p*-типа электропроводности толщиной до $1\ \mu\text{m}$ изготавливались методом спрей-пиролиза 0.1 М водных растворов двуххлористых солей меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и марганца $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, четыреххлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. С целью получения дырочного типа проводимости пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$, более перспективного для солнечных элементов, использовалась увеличенная концентрация меди по отношению к цинку, марганцу и олову $[\text{Cu}] : [\text{Zn}(\text{Mn})] : [\text{Sn}] : [\text{S}] = 2.1 : 1 : 1 : 10$. Данное соотношение компонентов обеспечивалось соответствующим расчетом молярных масс химических реагентов. Увеличенная концентрация тиомочевина ($[\text{Zn}(\text{Mn})] : [\text{S}] = [\text{Sn}] : [\text{S}] = 1 : 10$) связана с высокой летучестью серы при температурах пиролиза и необходимостью обеспечения состава пленок, близкого к стехиометрическому по отношению к сере. Также учитывалось, что при недостаточном количестве $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ образуются нерастворимые комплексы металлов [6], которые делают раствор мутным и непригодным для спрей-пиролиза.

Температура пиролиза для получения образцов пленок на подложках стекла и ситалла составляла $T_S = 563\ \text{K}$. Подложки перед нанесением пленок обезжиривались в аммиачно-перекисном растворе $\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{NH}_2)\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$, обрабатывались в растворе двухромовокислого калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и промывались в бидистиллированной воде. Для исследования оптических свойств использовались образцы пленок, изготовленных на стекле размером $18 \times 18\ \text{mm}$. Удельное электросопротивление пленок контролировалось четырехзондовым методом, измерение его температурной зависимости осуществлялось с использованием сформированных с заданными геометрическими размерами образцов пленок на подложках ситалла. Контактные участки для исследования электрических свойств изготавливались магнетронным напылением молибдена на вакуумной установке Leybold Heraeus L560 [7]. Омичность контактов контролировалась трехзондовым методом. Удельное сопротивление контактов было менее $10\ \Omega \cdot \text{cm}^2$. Толщина пленок

$\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ измерялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4. Спектры пропускания в видимой области исследовались на спектральной установке СФ-2000, в инфракрасной области — на установке Nicolette 6700.

Электрические свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ анализировались с использованием модели для поликристаллических полупроводниковых слоев, состоящих из отдельных кристаллитов (зерен) [8]. На границах зерен из-за существования оборванных валентных связей существует значительное количество энергетических состояний, способных захватывать носители заряда из объемов кристаллитов. Электрическое поле на границе зерен образует энергетические барьеры E_b . Суммарный ток через поликристаллический материал определяется как проводимостью зерен, так и механизмом перехода носителей заряда с одного кристаллита в другой, т.е. проводимостью межзеренных границ. Проводимость зерен существенно больше проводимости границ, поэтому при изучении движения носителей заряда в поликристаллических пленках в первую очередь следует рассматривать проводимость областей между кристаллитами. Проводимость поликристаллических пленок σ , с учетом энергетических барьеров на границе зерен, описывается выражением [8]

$$\sigma = \frac{Lq^2 p_0}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (1)$$

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 на границах зерен в пленках твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ была использована температурная зависимость удельной электропроводности в диапазоне $292 \text{ K} < T < 423 \text{ K}$, построенная в координатах $\ln(\sigma T^{1/2}) = f(10^3/T)$ (рис. 1). При росте температуры пленок с составом $x = 0$ (соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) от $T = 292$ до 385 K температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер и увеличивается от $\sigma \approx 35$ до $46 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Значение высоты барьера на границах зерен на этом участке равно $E_b = 0.045 \text{ eV}$. При температурах $T > 385 \text{ K}$ электропроводность с повышением температуры уменьшается до $\sigma \approx 40 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

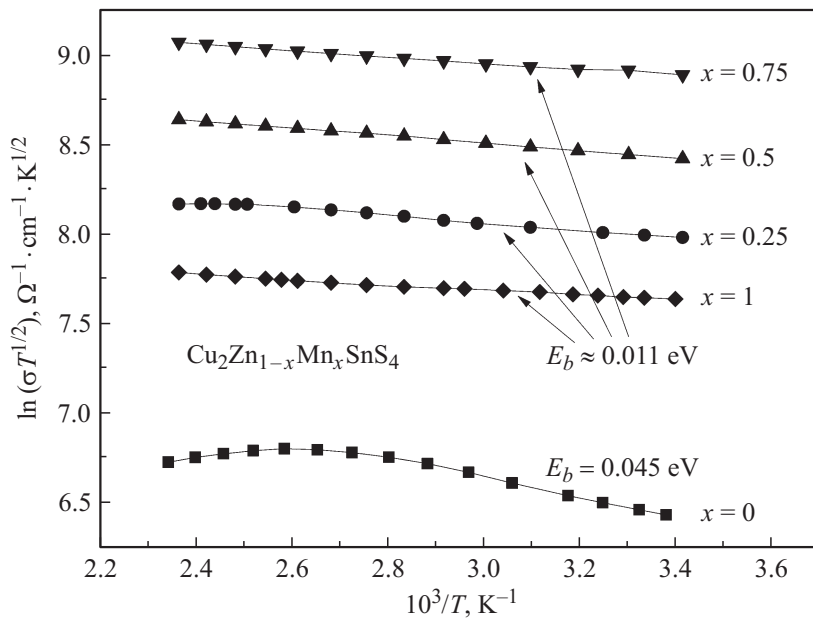


Рис. 1. Зависимость $\ln(\sigma T^{1/2}) = f(10^3/T)$ пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ в диапазоне $292\text{ K} < T < 423\text{ K}$.

При увеличении содержания марганца в пленках $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ от $x = 0.25$ до 0.75 электропроводность при комнатных температурах возрастает от $\sigma \approx 170$ до $\approx 422\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. При $x = 1$ (соединение $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$) наблюдаемое значение $\sigma \approx 100\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при $T = 293\text{ K}$. В отличие от пленок с составом $x = 0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) величина энергетических барьеров на границах зерен в пленках при $x = 0.25, 0.5, 0.75$ и $x = 1$ составляет $E_b \approx 0.011\text{ eV}$ и не меняется в процессе нагрева до температуры $T = 423\text{ K}$ (рис. 1). Невысокие значения E_b в пленках с содержанием марганца указывают на несущественное влияние границ зерен на величину электропроводности, которая определяется объемными электрическими свойствами кристаллитов.

Спектральная зависимость коэффициента пропускания T тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ при $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и $x = 1$ представлена на рис. 2. При одинаковых условиях изготовления (тем-

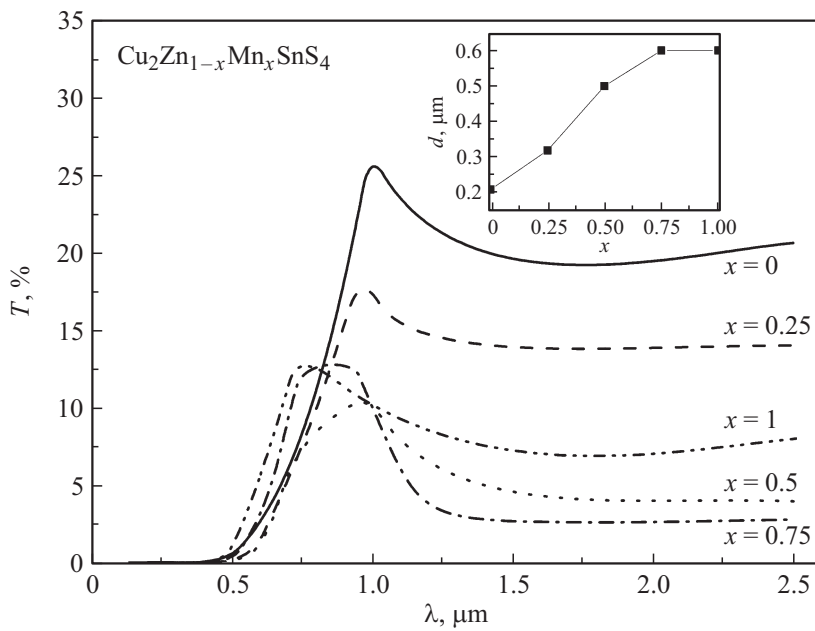


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания T и зависимость толщины d (вставка) от состава тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$.

пература пиролиза $T_S = 563 \text{ K}$, концентрация растворов 0.1 M , объем использованных растворов 25 ml , скорость распыления $V = 3 \text{ ml/min}$, состав раствора $[\text{Cu}] : [\text{Zn}(\text{Mn})] : [\text{Sn}] : [\text{S}] = 2.1 : 1 : 1 : 10$: после спрей-пиролиза толщина тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ при составе $x = 0$ получалась наименьшей $d = 0.21 \mu\text{m}$ и увеличивалась с ростом содержания марганца до $d = 0.6 \mu\text{m}$ ($x = 1$; рис. 2, вставка). Также с увеличением количества Mn наблюдается смещение края пропускания на зависимостях $T(\lambda)$ в коротковолновую область.

Коэффициент поглощения α для исследуемых пленок рассчитывали по формуле

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

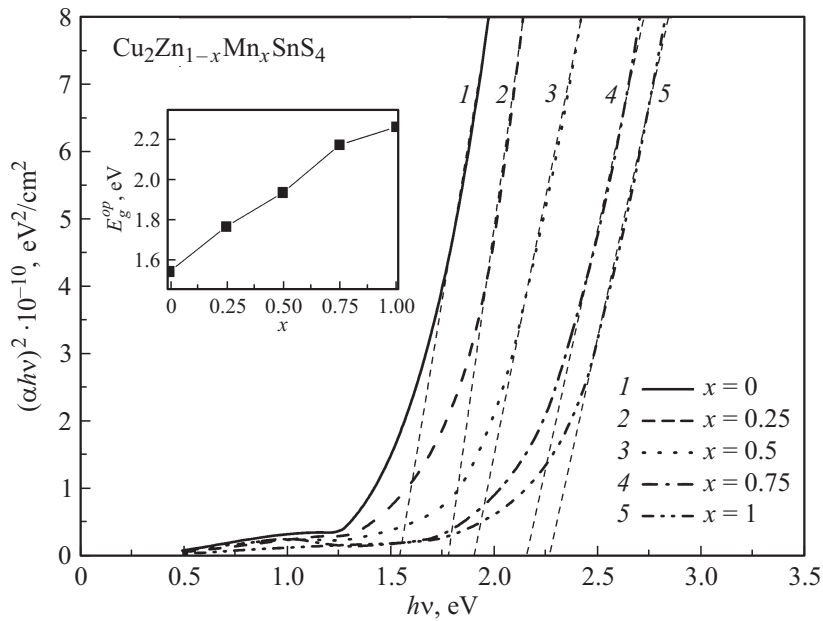


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ и зависимость ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{op}) от состава (вставка).

Коэффициент отражения пленок, изготовленных методом спрей-пиролиза, невысокий и в исследуемой области спектра составляет $R \approx 9-12\%$ [9].

Данные оптических исследований анализировались на основе соотношений

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

где α_0 — константа, n — константа, которая зависит от типа оптического перехода. Для прямых переходов $n = 1/2$.

На рис. 3 показаны спектральные зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$, подтверждающие участие прямых оптических переходов при поглощении квантов света при различном составе $0 \leq x \leq 1$. Экстраполяцией прямолинейных участ-

ков зависимостей $(ahv)^2 = f(hv)$ к $(ahv)^2 = 0$ определяем величину оптической ширины запрещенной зоны E_g^{op} для исследуемых пленок. Полученные значения составляли для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($x = 0$) $E_g^{op} = 1.54$ eV, для $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ $E_g^{op} = 1.78$ eV при $x = 0.25$, $E_g^{op} = 1.9$ eV при $x = 0.5$, $E_g^{op} = 2.15$ eV при $x = 0.75$, для $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ($x = 1$) $E_g^{op} = 2.25$ eV. Ширина запрещенной зоны твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ увеличивается с содержанием в пленках марганца от (рис. 3, вставка).

Электрические и оптические свойства твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ недостаточно изучены. В литературе отсутствуют данные об электрических свойствах этих тонких пленок. По результатам оптических исследований изготовленных методом золь-гель пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ [4,5] ширина запрещенной зоны меняется в зависимости от состава в интервале $E_g^{op} \sim 1.23-1.51$ eV, что отличается от результатов для пленок, полученных методом спрей-пиролиза, $E_g^{op} \sim 1.54-2.25$ eV. Такое расхождение может быть связано с особенностями условий выращивания пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ различными технологиями и получением пленок с различными структурами. Похожее на полученное для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ увеличение ширины запрещенной зоны с содержанием магнитной примеси наблюдается в пленках $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ со структурой кестерита и станита [10].

В заключение стоит отметить, что полученные методом спрей-пиролиза водных растворов солей хлоридов металлов и тиомочевинны при температуре $T_S = 563$ K тонкие пленки твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) обладают высокой электропроводностью $\sigma \approx 35-422 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и оптической шириной запрещенной зоны, которая увеличивается с ростом содержания марганца от $E_g^{op} = 1.54$ ($x = 0$) до 2.25 eV ($x = 1$). Материалы с такими электрическими и оптическими свойствами являются перспективными для использования в качестве фронтального слоя для фотопреобразователей на основе соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Высокая электропроводность способствует получению низкого сопротивления растекания, а возможность изменения ширины запрещенной зоны при $E_g > 1.54$ eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) делает перспективным создание варизонного фронтального слоя в солнечных элементах.

Список литературы

- [1] *Ito Kentaro*. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 452 p.
- [2] *Zhao Y, Burda C*. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 5564.
- [3] *Cui Y, Deng R, Wang G* et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 23136.
- [4] *Chen L, Deng H, Cui J* et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 627. P. 388.
- [5] *Chen L, Deng H, Tao J* et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 640. P. 23.
- [6] *Seboui Z, Gassoumi A, Kamoun-Turki N*. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2014. V. 26. P. 360.
- [7] *Солован М.Н., Брус В.В., Марьянчук П.Д., Ковалюк Т.Т., Раррич Ж., Глуба М.* // *ФТТ*. 2013. Т. 55. С. 2123.
- [8] *Sato Y*. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 5247.
- [9] *Adelifard M., Torkamani R*. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. V. 26. P. 3700.
- [10] *Shibuya T, Goto Y, Ramihara Y*. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 0219121.