

13,03

Структурные и оптические свойства пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, полученных методом магнетронного распыления мишени из сплава Cu_2ZnSn

© М.Н. Солован¹, А.И. Мостовой^{1,2}, С.В. Биличук¹, F. Pinna³, Т.Т. Ковалюк¹, В.В. Брус⁴,
Э.В. Майструк¹, И.Г. Орлецкий¹, П.Д. Марьянчук¹

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

²Lund University,
Lund, Sweden

³Politecnico di Torino,
Torino, Italy

⁴Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
Berlin, Germany

E-mail: m.solovan@chnu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2017 г.)

Представлены результаты исследований структурных и оптических свойств тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, полученных путем сульфитации (селенизации) пленок Cu_2ZnSn , которые были напылены методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием мишени Cu_2ZnSn (99.99%) стехиометрического состава. Установлено, что тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ являются поликристаллическими с размерами зерен ~ 60 nm. Определена оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($E_g^{op} = 1.65$ eV) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($R_g^{op} = 1.2$ eV).

А.И. Мостовой благодарит программу HUMERIA за присужденную постдоктовую стипендию.

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44767.32

1. Введение

В последние годы получили широкое использование солнечные элементы на основе объемных моно- и поликристаллического кремния. Использование прямозонных полупроводников в отличие от традиционного кремния, который является непрямозонным, позволило перейти к тонкопленочной технологии благодаря высокому коэффициенту поглощения прямозонных полупроводников. Наиболее перспективными материалами для создания тонкопленочных солнечных элементов считались CdTe, GaAs, CuInS₂ и CuGaS₂ [1], которые обладают оптимальной шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.5$ eV и большим значением коэффициента поглощения ($\sim 10^5$ cm⁻¹).

Но, если учесть, что при изготовлении CdTe, GaAs используются токсические вещества, а также высокую стоимость индия и галлия альтернативными стали четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), в состав которых входят безопасные, дешевые и широко распространенные материалы.

Разработано около десятка методов получения пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ [2,3]. Одним из самых перспективных считается метод основанный на последовательном нанесении тонких слоев Zn, Sn, Cu толщиной 200/200/350 μm Cu_2ZnSn с использованием трех различных мишеней Zn (99.999%), Sn (99.99%), Cu (99.99%). После напыления полученные структуры Zn/Sn/Cu подвергаются процессу сульфитации (селенизации) путем отжига при 500–580°C в тече-

ние 5 min в парах серы (селена) для образования пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ [4–6]. Основными недостатками этого способа является сложность технологии, поскольку необходимо наносить поочередно три различных металлов заданной толщины, что значительно усложняет управление стехиометрией пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$. Также необходима высокая температура сульфитации (селенизации) (500–580°C) при образовании соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ вследствие необходимости равномерной интердиффузии всех компонент.

В данной работе вместо трех металлических мишеней (Zn, Sn, Cu) была изготовлена мишень Cu_2ZnSn (99.99%) стехиометрического состава для дальнейшего нанесения пленки методом магнетронного распыления, которую подвергают процессу сульфитации (селенизации) путем отжига при $450 \pm 5^\circ\text{C}$ в парах серы (селена) для образования пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$. Проведено исследование структурных и оптических свойств пленок полученных таким методом.

2. Экспериментальная часть

Напыление тонких пленок Cu_2ZnSn проводилось на предварительно очищенные подложки из стекла (типоразмером $10 \times 10 \times 1$ mm) в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 с помощью магнетронного распыления мишени Cu_2ZnSn в атмосфере аргона при постоянном напряжении.

При изготовлении мишени использовались Zn (99.999%), Sn (99.99%), Cu (99.99%), которые расплавились в кварцевом стакане в атомном соотношении Cu_2ZnSn и выливались в форме шайбы диаметром 100 mm толщиной 8 mm.

Мишень Cu_2ZnSn — шайба диаметром 100 mm и толщиной 8 mm, размещается на столике магнетрона с водяным охлаждением на расстоянии 7 cm под подложками.

Подложки из стекла размещались над магнетроном с последующим вращением столика для обеспечения однородности пленок по толщине. Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Для удаления неконтролируемого загрязнения поверхности мишени и подложек использовали кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона.

Давление аргона в вакуумной камере во время прохождения процесса напыления составляло ~ 0.3 Pa. Установленная мощность магнетрона ~ 120 W. Длительность напыления ~ 10 min с температурой подложки ~ 300 K.

Полученные пленки Cu_2ZnSn подвергаются процессу сульфатации и селенизации путем отжига при 450°C в парах серы и селена соответственно для образования пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$.

Структурные свойства выращенных пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ исследовались на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с длиной волны излучения ($\text{CuK}\alpha$) $\lambda = 0.15418$ 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). Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в диапазоне $100\text{--}600$ cm^{-1} на Renishaw InVia Raman Microscope с использованием Ar-Kr лазера длиной волны 514.5 nm. Толщина пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ контролировалась микроинтерферометром Линника МИИ-4. Спектры пропускания и отражения в области $0.4\text{--}1.1$ μm исследовались на спектральной установке СФ-2000.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. Согласно данным рентгеновского фазового анализа (рис. 1, *a*) пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ являются поликристаллическими и имеют кристаллическую структуру кестерита. На дифрактограммах слоев CZTS проявляется доминирующий рефлекс от плоскости (112) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при 28.57° и рефлексы меньшей интенсивности от плоскостей (101) при 18.37° , (200) — 33.12° , (220) — 47.47° и (312) — 56.33° , указывающие на формирование фазы кестерита [7]. Однако всегда существует вероятность образования других бинарных и тройных

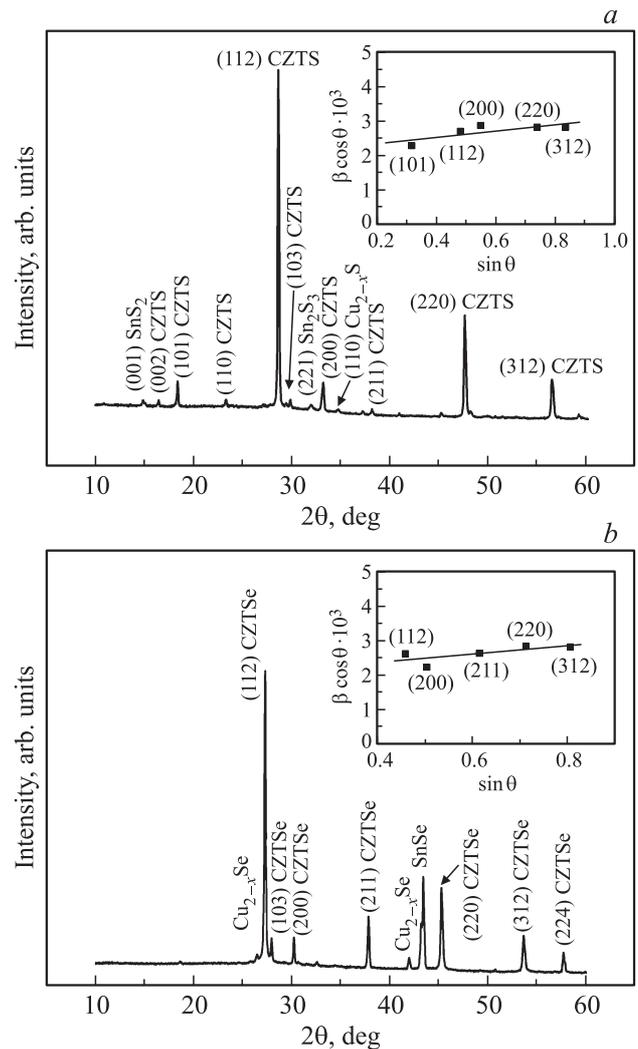


Рис. 1. Рентгенограммы тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (*a*) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (*b*). На вставках зависимости для определения размеров кристаллитов D и микродеформаций ϵ методом Вильямсона—Холла.

фаз из составляющих элементов в процессе роста CZTS [8]. Как видно из рис. 1, *a*, наблюдаются рефлексы малой интенсивности от плоскостей (001) при 14.88° и (221) при 31.88° , указывающие на формирование фаз SnS_2 и Sn_2S_3 соответственно [9,10]. Также наблюдается рефлекс малой интенсивности от плоскости (110) при 34.75° , свидетельствующий о формировании фазы Cu_{2-x}S [11].

На рис. 1, *b* представлены данные рентгеновского фазового анализа пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Основные рефлексы от плоскостей (112) при 27.29° , (200) — 30.21° , (211) — 37.81° , (220) — 45.25° и (312) — 53.63° указывают на формирование фазы кестерита [12]. Из рис. 1, *b* также видно образование других бинарных фаз из составляющих элементов в процессе роста CZTSe, таких как Cu_{2-x}Se при 26.44° и 41.91° и SnSe при 43.38° [12,13].

Размеры кристаллитов D и микродеформации ε в пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Пленка	Толщина, μm	Формула Шеррера, D , nm	Формула Уильямсона–Холла	
			D , μm	микродеформация решетки, ε
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	0.5	51.4	63.7	0.0022
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0.5	52.6	72.9	0.0029

На основе расположения и ширины на полувысоте (FWHM) основного дифракционного рефлекса (112) пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ рассчитывался размер кристаллитов по формуле Шеррера [14]

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

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 (shape factor).

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 $\beta_w = 4\varepsilon \cdot \text{tg}(\theta)$. С учетом ε их ширина составляет: $\beta = \beta_0 + \beta_w$ и они описываются уравнениями Уильямсона–Холла [15]

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

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

Из XRD-спектра (рис. 1) были определены FWHM наблюдаемых рефлексов (101), (112), (200), (220), (312) и (112), (200), (211), (220), (312) для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ соответственно. Согласно уравнению (3) были построены зависимости $\beta \cos(\theta) = f(\sin(\theta))$ (рис. 1, вставки). Линейная аппроксимация полученных данных методом наименьших квадратов и экстраполяция линий к $\sin(\theta) = 0$ позволила найти числовое значение $\beta \cos(\theta)$, на основе которого определялись размеры кристаллитов D для исследуемых пленок (из соотношения (3) при $\sin(\theta) = 0$). По углу наклона α линий к оси $\sin(\theta)$ (рис. 1, вставки) исчислялась величина микродеформации решетки ε в пленках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{tg}(\alpha) = 4\varepsilon$). Результаты расчетов по формулам Шеррера и Уильямсона–Холла представлены в таблице.

На рис. 2 представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. На рамановских спектрах (рис. 2, а) присутствуют характерные для фазы кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ пики при 337 cm^{-1} и 286 cm^{-1} , соответствующие колебаниям мод A_1 , в которых участвуют только

S-анионы [16]. Четкий пик при 473 cm^{-1} свидетельствует о присутствии фазы Cu_{2-x}S [11]. Малые пики при 250 cm^{-1} и при 349 cm^{-1} отвечают за двойные фазы Sn_2S_3 и ZnS соответственно [17].

Из рис. 2, б видно присутствие одного пика при 193 cm^{-1} , который характеризует фазу кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, с соответствующими колебаниями мод A_3 . Пики при 153 cm^{-1} и при 258 cm^{-1} отвечают за двойные фазы SnSe и Cu_{2-x}Se соответственно [17].

Таким образом, результаты исследования спектров комбинационного рассеяния полученных пленок хоро-

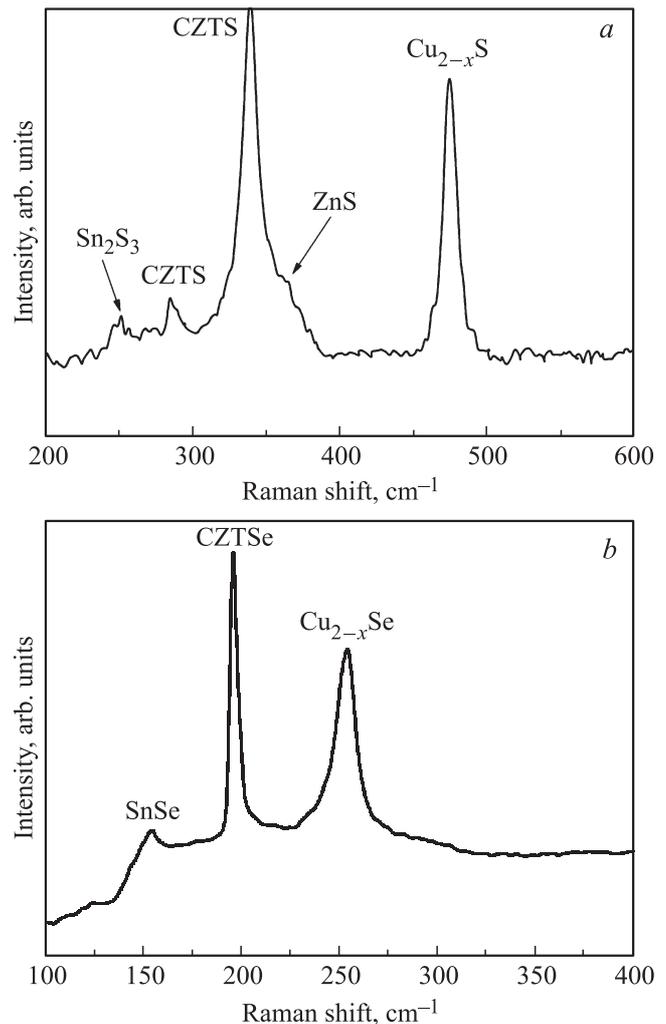


Рис. 2. Рамановские спектры тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б).

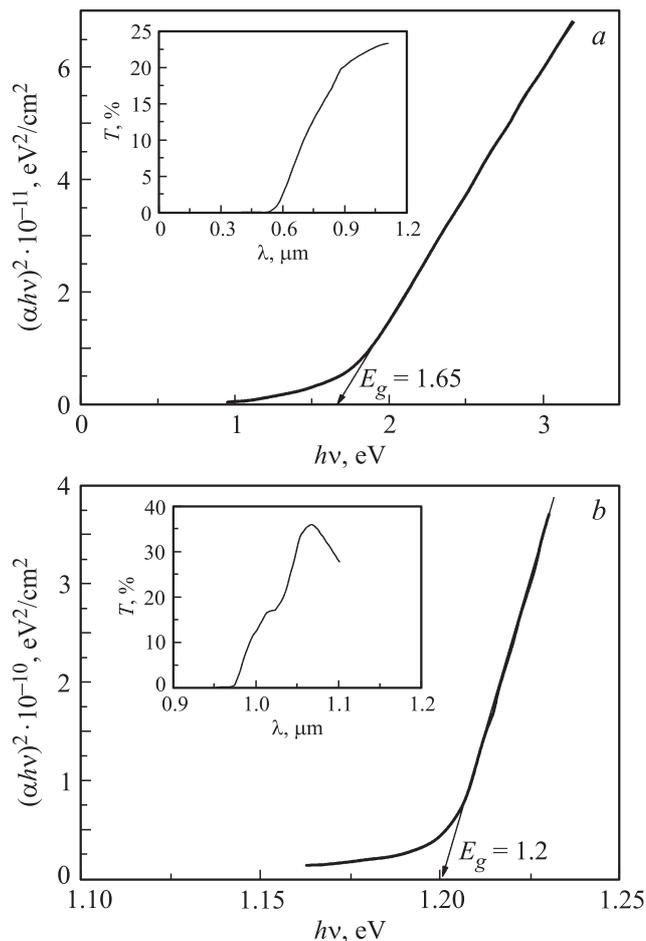


Рис. 3. Зависимость коэффициентов пропускания T (вставка) и поглощения $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (а) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (б).

по согласуются с данными рентгеновского фазового анализа.

3.2. Оптические свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$. Спектры пропускания тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (вставка рис. 3) получены с помощью спектрофотометра СФ-2000. Тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ характеризуются коэффициентом пропускания $T > 20\%$ (рис. 3, а, вставка) при длинах волн $\lambda > 0.6 \mu\text{m}$, а тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ — $T > 30\%$ (рис. 3, б, вставка) при длинах волн $\lambda \sim 1.1 \mu\text{m}$.

Коэффициент поглощения α пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ рассчитывался по формуле [18]

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

где d — толщина пленок, R — коэффициент отражения пленок, T — коэффициент пропускания пленок.

Коэффициент отражения пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ в исследуемой области спектра составляет примерно 10%.

Известно, что пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ являются прямозонными полупроводниками. Поэтому коэффициент

поглощения пленок в области собственного поглощения описывается следующей зависимостью:

$$(\alpha hv) = B(hv - E_g)^{1/2}. \quad (5)$$

где B — некоторый коэффициент, значение которого зависит от эффективных масс носителей заряда.

Определена оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($E_g^{op} = 1.65 \text{ eV}$ (рис. 3, а) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($E_g^{op} = 1.2 \text{ eV}$ (рис. 3, б) путем экстраполяции линейного участка зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ до пересечения с осью энергии hv . Отличие оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ от $E_g \approx 1.5\text{--}1.55 \text{ eV}$ связано с отклонением от стехиометрического состава $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Согласно рамановским исследованиям пленки содержат двойные фазы Cu_{2-x}S , ZnS и Sn_2S_3 , которые имеют ширину запрещенной зоны $E_g > 2 \text{ eV}$. Это касается и тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, для которых ширина запрещенной зоны при стехиометрическом составе составляет 1 eV [19].

4. Заключение

Впервые получены пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием мишени сплава Cu_2ZnSn (99.99%) стехиометрического состава с последующий сульфитацией (селенизацией) пленок Cu_2ZnSn . Тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ владеют хорошей адгезией к подложкам, воспроизводимыми свойствами и стабильными параметрами. По результатам исследований рентгеновского фазового анализа пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ являются поликристаллическими (размер кристаллитов $51\text{--}73 \text{ nm}$) и владеют кристаллической структурой кестерита. На рамановских спектрах $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ присутствуют фазы свойственные для пленок системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также включения фаз Cu_{2-x}S , Sn_2S_3 и ZnS для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и фаз SnSe и Cu_{2-x}Se для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ соответственно. Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния пленок хорошо согласуются с данными рентгеновского фазового анализа. Полученные пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ являются прямозонными полупроводниками с оптической шириной запрещенной зоны $E_g^{op} = 1.65 \text{ eV}$ для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $E_g^{op} = 1.2 \text{ eV}$ для пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Дальнейшая оптимизация технологических процессов необходима для получения стехиометрических образцов. Однако приведенные результаты свидетельствуют о перспективности предложенного нами метода напыления тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$.

Список литературы

- [1] Y. Hirai, Y. Kurokawa, A. Yamada. Jpn J. Appl. Phys. **53**, 0123011 (2014).
- [2] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota. Solar Energy Mater. Solar Cells **49**, 407 (1997).

- [3] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465 (2014).
- [4] S.M. Pawar, A.I. Inamdar, B.S. Pawar. *Mater. Lett.* **118**, 76 (2014).
- [5] M. Chunhong, S. Yuanqiang, W. Xiaoning. *Mater. Lett.* **155**, 44 (2015).
- [6] M.G. Sousa, A.F. Cunha, P.A. Fernandes. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **126**, 101 (2014).
- [7] JCPDS card: 26-0575.
- [8] V. Kheraj, K.K. Patel, S.J. Patel, D.V. Shah. *J. Crystal Growth* **362**, 174 (2013).
- [9] JCPDS card: 23-0677.
- [10] L.A. Burton, A. Walsh. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24262 (2012).
- [11] W. Suhua, H. Qunjian, W. Xiaogang, Li Xiao-yuan, Y. Shihe. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3425 (2002).
- [12] Chi-Jie Wang, Shih-Chang Shei, Shoou-Jinn Chang. *IEEE Transac. Nanotechnology* **14** (5), 896 (2015).
- [13] JCPDS card: 23-0602.
- [14] U. Holzwarth, N. Gibson. *Nature Nanotechnology* **6**, 534 (2011).
- [15] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Met.* **1**, 22 (1953).
- [16] I.G. Orletskyi, M.M. Solovan, V.V. Brus, F. Pinna, G. Cicero, P.D. Maryanchuk, E.V. Mastruk, M.I. Ilashchuk, T.I. Boichuk, E. Tresso. *J. Phys. Chem. Solids* **100**, 154 (2017).
- [17] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha. *Thin Solid Films* **517**, 2519 (2009).
- [18] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, Д.П. Козьярский, С.Л. Абашин. *ФТТ* **58** (5), 1024 (2016).
- [19] T. Gurel, C. Sevik, T. Cagın. *Phys. Rev. B* **84**, 205201 (2011).