

Исследование кристаллической структуры, оптических и электрофизических свойств нового полупроводникового материала $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ для тонкопленочных солнечных элементов

© М.В. Гапанович^{1,2}, И.Н. Один⁴, И.М. Левин², В.В. Ракитин¹, Д.М. Седловец³,
Г.В. Шилов¹, Д.В. Корчагин¹

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Московская обл., Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
(факультет фундаментальной физико-химической инженерии),
119991 Москва, Россия

³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
142432 Московская область, Черноголовка, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 24 марта 2022 г.

Принята к публикации 24 марта 2022 г.

Впервые методом твердофазного синтеза получены микрокристаллические порошки и пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ с орторомбической структурой, впервые записаны их рамановские спектры. Методом оптической спектроскопии установлено, что их $E_g = 1.70$ эВ, при этом в запрещенной зоне порошков присутствует донорный уровень с энергией $E = 1.23$ эВ. Впервые показано, что пленки данного материала фоточувствительны и имеют p -тип темновой проводимости.

Ключевые слова: твердофазный синтез, микрокристаллический порошок, пленка, темновая проводимость.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52594.9830

1. Введение

Среди различных полупроводников, применяемых для создания поглощающего слоя солнечных батарей, особое место занимают различные четверные соединения меди [1,2]. К ним также относятся соединения со структурой кестерита $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ (CZTS(Se)). Элементы, входящие в состав данных материалов, сравнительно малотоксичны, кроме того, они широко распространены в природе. Однако к настоящему времени КПД солнечных элементов на их основе не превышает 13%. По мнению ряда авторов, это обусловлено особенностями структуры данного материала, но подробно этот вопрос не обсуждался. Одно из предположений заключается в том, что из-за близости ионных радиусов цинка Zn^{2+} и Cu^+ в таком материале образуется большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu} , которые служат ловушками для фотогенерированных носителей тока [3,4]. Существенный научный и практический интерес представляет замена ионов в катионной подрешетке данного материала на ионы с радиусом, отличным от такового для Cu^+ . Такими материалами могут оказаться тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ (CCrTS). К настоящему времени существует всего одна работа, описывающая синтез и свойства данного материала [5], однако она описывает пленки с наноразмерными кристаллитами, полученные методом центрифугирования. Свойства таких образцов могут отличаться от таковых для объемного материала.

В нашей работе описаны свойства микрокристаллических порошков и пленок $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$, полученных методом твердофазного синтеза.

2. Методика эксперимента

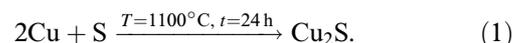
2.1. Материалы

Для синтеза использовали медь (99.99%), олово (99.99%), хром (99.97%) и серу (99.999%).

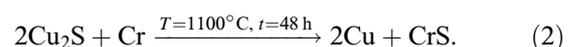
2.2. Синтез поликристаллических порошков $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$

Синтез осуществлялся в несколько этапов из металлов Cu, Cr, Sn и элементной S в вакуумированных ($p_{\text{res.press.}} = 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) кварцевых ампулах.

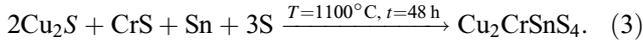
На первом этапе получали Cu_2S :



Далее ампулу вскрывали, ее содержимое растирали в агатовой ступке и вновь запаивали под вакуумом с хромом, количество которого рассчитывали исходя из уравнения реакции (2), и отжигали при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 48 ч:



Затем ампулу вскрывали, ее содержимое вновь запаивали совместно с оловом и серой и отжигали при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 48 ч:



Нагрев до указанных температур осуществлялся со скоростью 2 град/мин.

На заключительном этапе содержимое ампулы растирали в агатовой ступке для гомогенизации, затем вновь запаивали под вакуумом и отжигали при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 1000 ч.

Полученное вещество представляло собой слитки черного цвета с металлическим блеском.

Для синтеза пленок CCrTS на подложки стекло и стекло/600 нм Mo методом термического испарения в глубоком вакууме ($P_{\text{res.press.}} = 8 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.) последовательно наносили 155 нм Cr , 345 нм Sn и 300 нм Cu . Полученные прекурсоры пленки запаивались в вакуумированных стеклянных ампулах с ~ 50 мг SnS_2 . Данное соединение при нагревании в вакууме диспропорционирует с образованием паров S и SnS . Пары S сульфуризируют прекурсорную пленку, тогда как SnS позволяет уменьшить потери олова из образующейся пленки CCrTS [6].

2.3. Характеризация образцов

Исследование фазового состава полученных образцов проводилось комбинацией методов РФА (дифрактометр PANalytical Aeris, излучение CuK_α) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм).

Запись спектров отражения проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PC.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) снимали при 78 К. Возбуждение образцов проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13. Более подробно методика снятия спектров КЛ описана в работе [7]. Погрешность в определении длины волны в спектре составила ± 4 нм, а погрешность в расчете энергии фотонов (максимум линии мы оценили как ± 0.01 эВ).

Исследование фотопроводимости проводилось методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕЯ) [8–10]. В качестве электролита использовали 0.2 М водный раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, рабочий электрод — исследуемый образец. Для увеличения шунтирующего сопротивления края его изолировали эпоксидной смолой. Контрэлектрод — графитовый стержень, электрод сравнения 3 М Ag/AgCl . В качестве источника света использовали металлогалогеновую лампу с интенсивностью 0.1 Вт/см².

3. Экспериментальные результаты

3.1. Фазовый состав и структурные данные

На рис. 1, *a* приведена рентгенограмма для полученных порошков. Для наиболее ярких линий приведены кристаллографические индексы.

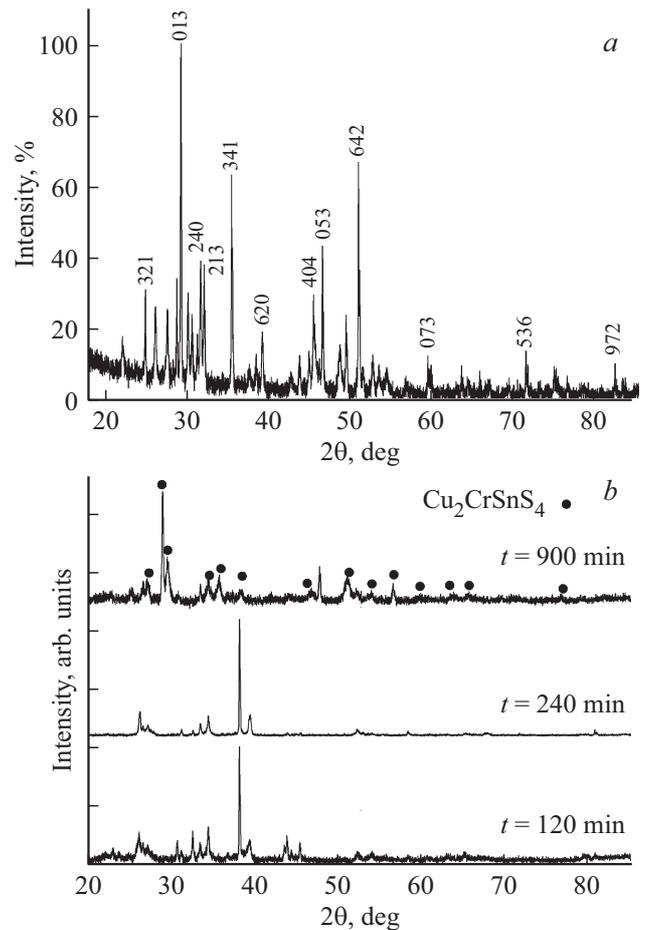


Рис. 1. Данные РФА для синтезированных порошков (*a*) и пленок (*b*).

Как следует из данных рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), структура полученных порошков — орторомбическая пространственная группа Pmn_{21} , параметры решетки $a = 6.28(9)$ Å, $b = 8.32(8)$ Å, $c = 6.17(16)$ Å, $V = 322.7(71)$ Å³. В работе же [5] предполагается, что структура $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ — тетрагональная, пространственная группа $I42 - m$, близкая к такой для кестеритов CZTS. Однако на рентгенограмме, приведенной в данной работе, имеется всего 4 линии, к тому же имеющие значительную полуширину ввиду того, что они относятся к наночастицам. При этом стоит отметить, что их положение на рентгенограмме $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$, приведенной в работе [5], близко к таковому для ярких линий на нашем рисунке.

На рис. 1, *b* приведены рентгенограммы полученных нами пленок в зависимости от времени отжига. В качестве эталона для $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ использовали рентгенограмму полученного нами порошка. Из рисунка видно, что лишь для времени отжига $t = 900$ мин большинство линий на рентгенограмме относится к $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$. Остальные пленки состоят из иных фаз. Этими фазами являются сульфиды меди, хрома и олова.

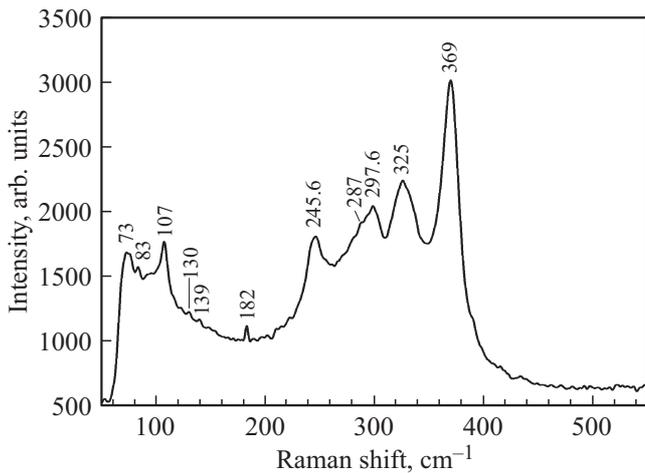


Рис. 2. Рамановский спектр синтезированного порошка $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$.

На рис. 2 приведен рамановский спектр для полученного порошка.

Из рисунка видно, что данный спектр достаточно сложен, на нем нет линий, характерных для сульфидов меди, хрома или олова. Также он значительно отличается от спектров шпинелей CuCrSnS_4 , приведенных в работе [11]. Все это свидетельствует об образовании нового соединения.

3.2. Оптические свойства

На рис. 3 приведён спектр поглощения пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ с временем отжига $t = 900$ мин в координатах Тауца.

Данный спектр был получен путем перестроения спектра отражения, приведенного на вставке к рис. 3, с

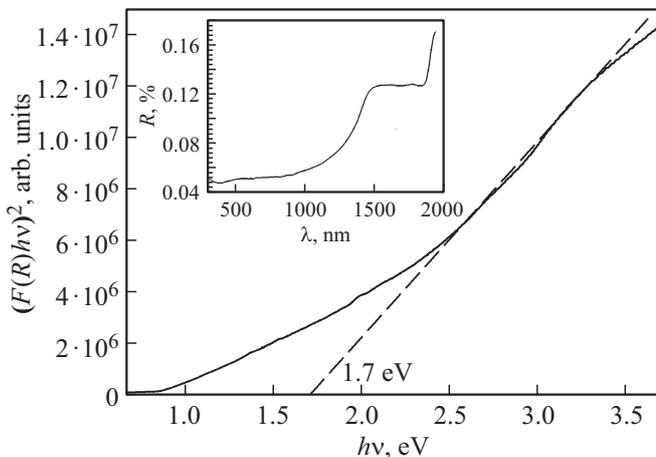


Рис. 3. Спектр поглощения для пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ с временем отжига $t = 900$ мин в координатах Тауца. На вставке — спектр отражения, использованный для построения.

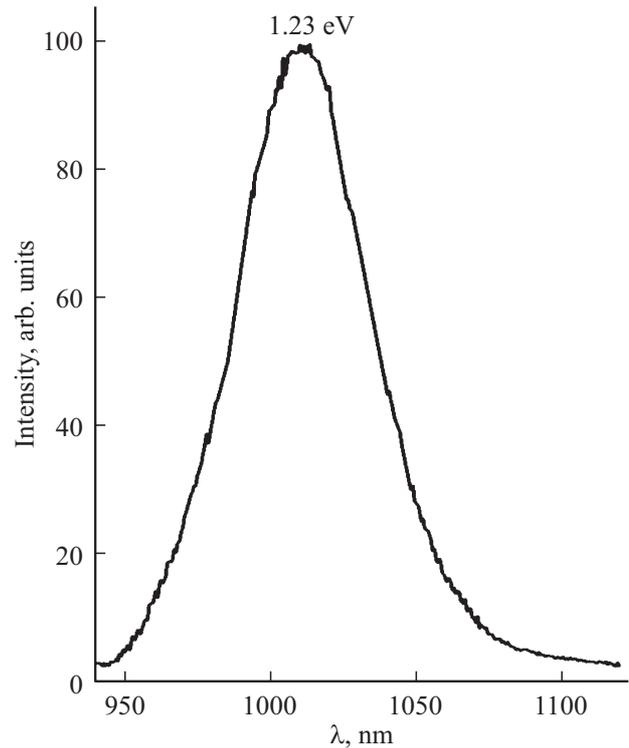


Рис. 4. Спектр КЛ порошка $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$, записанный при $T = 78$ К.

использованием формулы Кубелки–Мунка:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \sim \alpha, \quad (4)$$

где R — коэффициент отражения, α — коэффициент поглощения.

Из рисунка видно, что значение ширины запрещенной зоны пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ составляет $E_g = 1.70$ эВ.

На рис. 4 приведен спектр катодолуминесценции синтезированного порошка, записанный при $T = 78$ К.

Максимум данного спектра лежит около 1.23 эВ. Исходя из значения ширины запрещенной зоны данного соединения можно предположить, что данный максимум соответствует донорному уровню в зоне $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$, однако природа его пока не ясна.

3.3. Фотоэлектрохимические измерения

На рис. 5 приведена вольтамперограмма для пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ с временем отжига $t = 900$ мин в условиях импульсного освещения.

Как видно, из рисунка, при включении света наблюдается некоторое возрастание плотности тока по амплитуде, что свидетельствует о фоточувствительности полученной пленки. При этом возрастание амплитуды фототока при смещении в отрицательную область потенциалов свидетельствует о p -типе темновой проводимости образца [7]. Из полученной вольтамперограммы было оценено удельное последовательное сопротивление

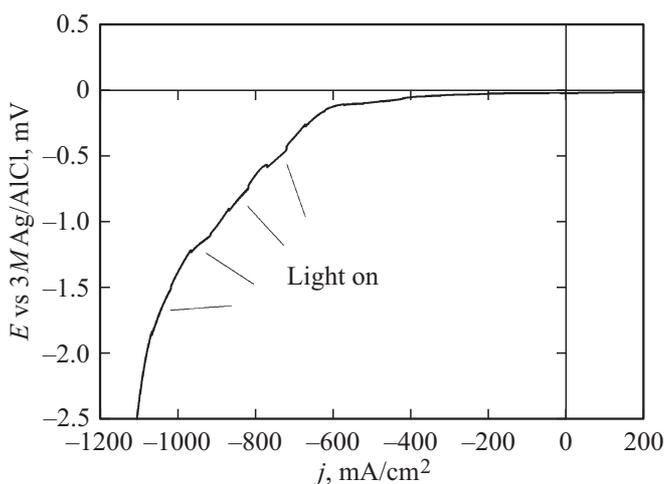


Рис. 5. Вольтамперограмма для пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ с временем отжига $t = 900$ мин.

полученной пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$. Оно оказалось равным 2.30 МОм/см . Стоит отметить, что полученные значения фототока и удельного сопротивления заметно выше, чем у кестеритных пленок CZTS, обычно используемых для создания солнечных элементов [4]. Однако для тех же пленок известно [4], что на их электрофизические свойства существенное влияние оказывает стехиометрия. Поэтому изучение влияния стехиометрии $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ на оптические и электрофизические свойства может быть темой дальнейших исследований.

4. Заключение

Таким образом, впервые методом твердофазного синтеза получены микрокристаллические порошки и пленки $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$. Методом РФА установлено, что их структура порошков — орторомбическая, определены параметры их кристаллической решетки.

Впервые записаны рамановские спектры для микрокристаллических порошков $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$.

Впервые установлено, что ширина запрещенной зоны микрокристаллического $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ составляет $E_g = 1.70 \text{ эВ}$, при этом для порошков характерно наличие донорного уровня в запрещенной зоне. Кроме того полученные пленки являются фоточувствительными и имеют p -тип темновой проводимости.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119070790003-7 и № АААА-А19-119092390076-7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Tian, Sh. Liu. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 24920 (2020).
- [2] М.В. Гапанович, В.В. Ракитин, Г.Ф. Новиков. *ЖХХ*, **67** (1), 3 (2022) [M.V. Gapanovich, V.V. Rakitin, G.F. Novikov. *Rus. J. Inorg. Chem.*, **67**, 3 (2022)].
- [3] M.S. Kumar, S.P. Madhusudanana, S.K. Batabyal. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **185**, 287 (2018).
- [4] K. Ito. *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells* (West Sussex. UK, John Wiley and Sons Ltd, 2015).
- [5] H. Hussein, Ya. Ahmad. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **91**, 58 (2019).
- [6] M. Kauk, K. Muska, M. Altosaar, J. Raudoja, M. Pilvet, T. Varema, K. Timmo, O. Volobujeva. *Energy Procedia*, **10**, 197 (2011).
- [7] М.В. Гапанович, И.Н. Один, М.В. Чукичев, В.Ф. Козловский, Г.Ф. Новиков. *Неорг. матер.*, **52** (1), 56 (2016).
- [8] S.M. Pawar, V. Pawar, A.V. Moholkar, D.S. Choi, J.H. Yun, J.H. Moon, S. Kolekar, J.H. Kim. *Electrochim. Acta*, **55**, 4057 (2010).
- [9] V.D. Das, L. Damodare. *Mater. Chem. Phys.*, **56**, 116 (1998).
- [10] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale. *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 2386 (2006).
- [11] P. Valencia-Gálvez, O. Peña, S. Moris, P. Barahona. *J. Chil. Chem. Soc.*, **64**, 4285 (2019).

Редактор Г.А. Оганесян

The study of crystal structure, optical and electrophysical properties of the $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ new semiconductor material for thin-film solar cells

M.V. Gapanovich^{1,2}, I.N. Odin², I.M. Levin², V.V. Rakitin¹, D.M. Sedlovets³, G.V. Shilov¹, D.V. Korchagin¹

¹ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Moscow region, Chernogolovka, Russia

² M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

³ Institute of Microelectronics Technology and High Purity, Russian Academy of Sciences, 142432 Moscow region, Chernogolovka, Russia

Abstract The $\text{Cu}_2\text{CrSnS}_4$ microcrystalline powders and films with orthorhombic structure were obtained by solid-phase synthesis, and their Raman spectra were recorded for the first time. By optical spectroscopy, it was found that their $E_g = 1.70 \text{ eV}$, while in energy band gap of the powders there is a donor level with $E = 1.23 \text{ eV}$. It is shown for the first time that films of this material are photosensitive and have p -type of dark conductivity.