

13,03

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

© М.Н. Солован<sup>1</sup>, А.И. Мостовой<sup>1,2</sup>, С.В. Биличук<sup>1</sup>, F. Pinna<sup>3</sup>, Т.Т. Ковалюк<sup>1</sup>, В.В. Брус<sup>4</sup>,  
Э.В. Майструк<sup>1</sup>, И.Г. Орлецкий<sup>1</sup>, П.Д. Марьянчук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,  
Черновцы, Украина

<sup>2</sup>Lund University,  
Lund, Sweden

<sup>3</sup>Politecnico di Torino,  
Torino, Italy

<sup>4</sup>Helmholtz-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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$ , которые были напылены методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием мишени  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  (99.99%) стехиометрического состава. Установлено, что тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  являются поликристаллическими с размерами зерен  $\sim 60$  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 постдокковскую 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, CuInS<sub>2</sub> и CuGaS<sub>2</sub> [1], которые обладают оптимальной шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 1.5$  eV и большим значением коэффициента поглощения ( $\sim 10^5$  cm<sup>-1</sup>).

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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  (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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  и выливались в форме шайбы диаметром 100 mm толщиной 8 mm.

Мишень  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  — 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.

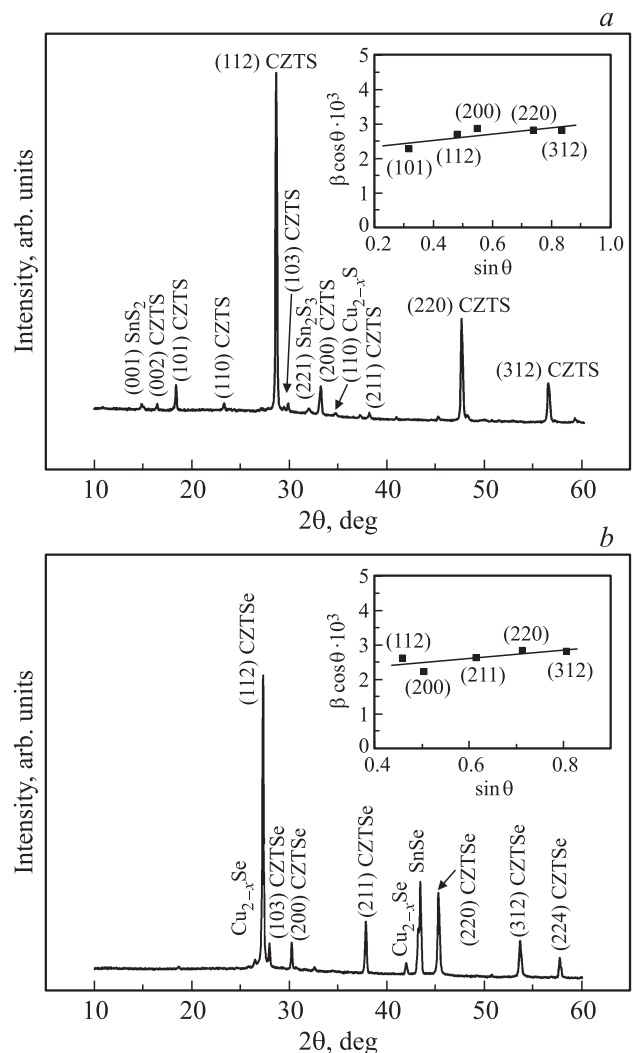
Давление аргона в вакуумной камере во время прохождения процесса напыления составляло  $\sim 0.3$  Pa. Установленная мощность магнетрона  $\sim 120$  W. Длительность напыления  $\sim 10$  min с температурой подложки  $\sim 300$  K.

Полученные пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  подвергаются процессу сульфатации и селенизации путем отжига при  $450^\circ\text{C}$  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  $0.02^\circ$ . Идентификация фаз осуществлялась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний с данными ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в диапазоне  $100\text{--}600$   $\text{cm}^{-1}$  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  $0.4\text{--}1.1$   $\mu\text{m}$  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  $28.57^\circ$  и рефлексы меньшей интенсивности от плоскостей (101) при  $18.37^\circ$ , (200) —  $33.12^\circ$ , (220) —  $47.47^\circ$  и (312) —  $56.33^\circ$ , 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  $\epsilon$  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  $14.88^\circ$  и (221) при  $31.88^\circ$ , указывающие на формирование фаз  $\text{SnS}_2$  и  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  соответственно [9,10]. Также наблюдается рефлекс малой интенсивности от плоскости (110) при  $34.75^\circ$ , свидетельствующий о формировании фазы  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [11].

На рис. 1, *b* представлены данные рентгеновского фазового анализа пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Основные рефлексы от плоскостей (112) при  $27.29^\circ$ , (200) —  $30.21^\circ$ , (211) —  $37.81^\circ$ , (220) —  $45.25^\circ$  и (312) —  $53.63^\circ$  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  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при  $26.44^\circ$  и  $41.91^\circ$  и SnSe при  $43.38^\circ$  [12,13].

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

Пленка	Толщина, $\mu\text{m}$	Формула Шеррера, $D$ , nm	Формула Уильямсона–Холла	
			$D$ , $\mu\text{m}$	микродеформация решетки, $\varepsilon$
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	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  $\beta_0$  — ширина дифракционного максимума на полувысоте (FWHM);  $\lambda$  — длина волны используемого излучения (0.15418 nm);  $D$  — размер областей когерентного рассеяния;  $\theta$  — брэгговский угол;  $K = 0.9$  — коэффициент формы (shape factor).

Микродеформация решетки  $\varepsilon$  определяется соотношением  $\varepsilon = \Delta d/d_0$ , где  $d_0$  — среднее межплоскостное расстояние, а  $\Delta d$  — его изменение. Микродеформация приводит к уширению дифракционных рефлексов на величину  $\beta_w = 4\varepsilon \cdot \text{tg}(\theta)$ . С учетом  $\varepsilon$  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  $\alpha$  линий к оси  $\sin(\theta)$  (рис. 1, вставки) исчислялась величина микродеформации решетки  $\varepsilon$  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, *a*) присутствуют характерные для фазы кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  пики при  $337 \text{ cm}^{-1}$  и  $286 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям мод  $A_1$ , в которых участвуют только

S-анионы [16]. Четкий пик при  $473 \text{ cm}^{-1}$  свидетельствует о присутствии фазы  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [11]. Малые пики при  $250 \text{ cm}^{-1}$  и при  $349 \text{ cm}^{-1}$  отвечают за двойные фазы  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  и  $\text{ZnS}$  соответственно [17].

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

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

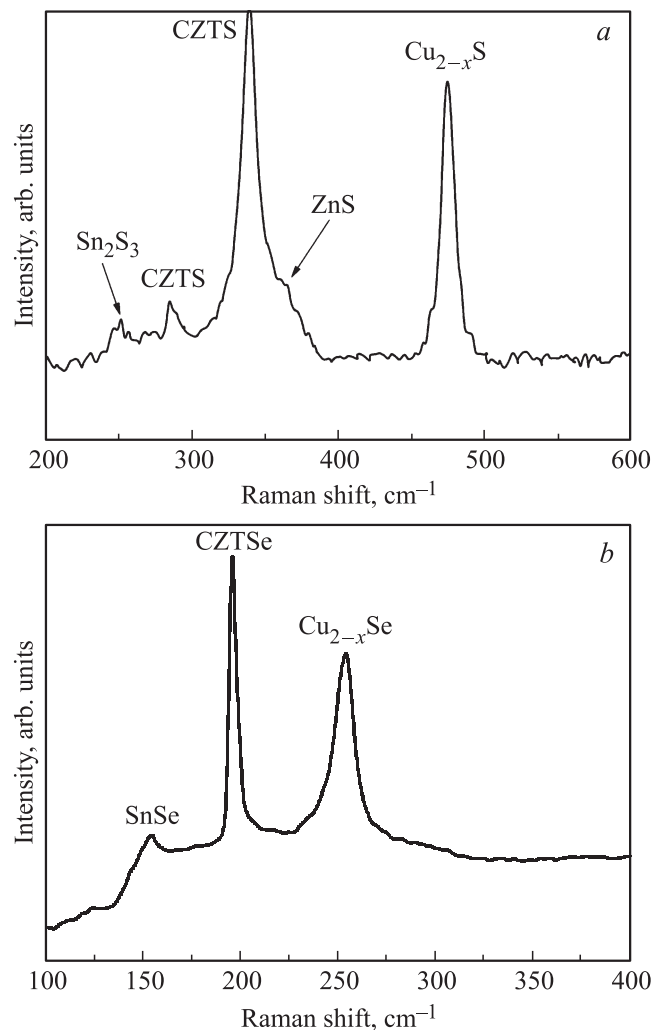
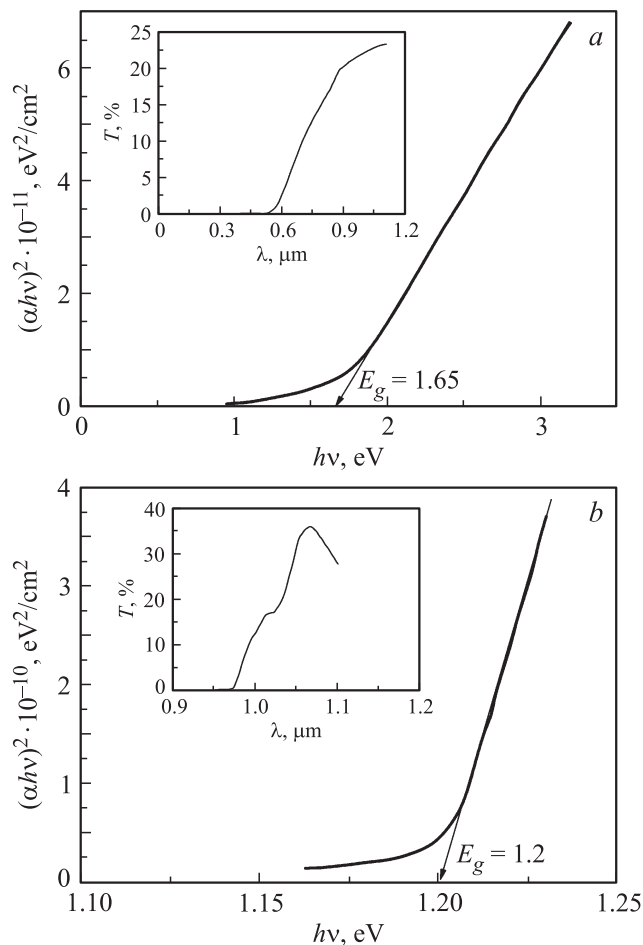


Рис. 2. Рамановские спектры тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (*a*) и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (*b*).



**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  $\alpha$  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  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , 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  $1 \text{ eV}$  [19].

#### 4. Заключение

Впервые получены пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием мишени сплава  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  (99.99%) стехиометрического состава с последующий сульфитацией (селенизацией) пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$ . 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  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  и  $\text{ZnS}$  для пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и фаз  $\text{SnSe}$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  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).