

Электрические и оптические свойства пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$, изготовленных спрей-пиролизом

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

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина
e-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua

(Поступило в Редакцию 9 июля 2015 г. В окончательной редакции 23 августа 2017 г.)

Исследованы электрические и оптические свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ *p*-типа электропроводности, изготовленных методом спрей-пиролиза при температуре $T_s = 290^\circ\text{C}$ с использованием 0.1 М водных растворов солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. На основе анализа электрофизических свойств пленок с использованием модели энергетических барьеров на границах зерен в поликристаллических материалах определены энергетические параметры и оценена толщина межкублитных границ. Установлена степень влияния концентрации дырок p_0 в объеме кристаллитов и высоты энергетических барьеров E_b между зернами на величину электропроводности. По результатам исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок соединений $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$.

DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45417.1516

Введение

Успехи фотовольтаического преобразования энергии излучения с помощью тонкопленочных солнечных элементов связаны с фотопреобразователями на основе пленок CdTe (эффективность $\sim 21\%$) и CuInGaSe (CIGSe) ($> 20\%$) [1–3]. Содержание в данных материалах токсического Cd, редких и дорогих металлов In и Ga существенно препятствует их широкому коммерческому использованию. Перспективной альтернативой указанным материалам для изготовления солнечных элементов с недавнего времени считаются соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Элементы, из которых состоит CZTS, широко распространенные и нетоксичны. Тонкие пленки соединений CZTS подобно материалам CdTe и CIGSe имеют близкую к оптимальной для фотоэлектрического преобразования энергии ширину запрещенной зоны $E_g \sim 1.5 \text{ eV}$ и характеризуются высоким коэффициентом поглощения света ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [4]. На тонкопленочных солнечных элементах с использованием CZTS (CZTSSe), несмотря на относительную новизну материалов, достигнута эффективность $\sim 12.6\%$ [5].

Наряду с тонкими пленками CZTS, для изготовления фотопреобразователей привлекают внимание соединения $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS), также обладающие высоким коэффициентом поглощения света и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 1.2 \cdot 1.71 \text{ eV}$ [6–10], значение которой зависит от способов изготовления и получаемых кристаллических структур пленок. Относительно недавно начатые исследования солнечных элементов на основе CFTS являются причиной того, что их эффективность $\sim 8\%$ [11] пока уступает фотопреобразователям на основе CZTS.

Для получения тонких пленок CZTS и CFTS используют методы сульфуризации предварительно созданных

на подложках слоев металлов [12–15], термического испарения в вакууме [16], лазерного осаждения [17], магнетронного распыления [18], химического осаждения [9], спрей-пиролиза [11,19,20] и другие. Среди способов изготовления пленок CZTS и $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) метод спрей-пиролиза характеризуется простой реализацией, высокой мобильностью условий нанесения слоев и отсутствием сложного технологического оборудования. Изготовленные с помощью метода спрей-пиролиза солнечные элементы на основе CZTS и CMTS имеют эффективность $\geq 8\%$ [11,21–23]. В зависимости от условий проведения спрей-пиролиза (состав растворов, температурные и временные режимы пиролиза и т.п.) тонкие пленки CZTS получают со значительным расхождением физических параметров: диапазон значений ширины запрещенной зоны от 1.25 до 2.4 eV [24–26], удельного сопротивления от $\sim 10^{-2}$ до $\sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ [27].

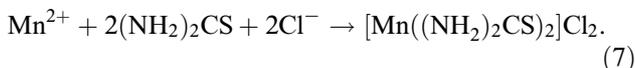
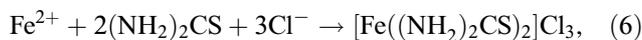
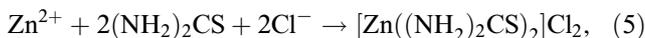
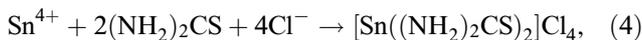
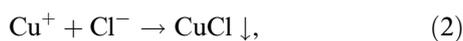
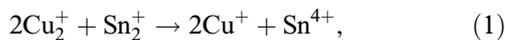
Перспективными для фотоэлектрического преобразования энергии считаются также соединения CMTS вследствие ожидаемого сходства физических характеристик в CFTS [6]. В литературе отсутствуют систематизированные данные об электрических свойствах тонких пленок $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. Оптические свойства исследованы только для пленок CMTS, полученных золь-гель методом [28,29].

В настоящей работе исследуются условия изготовления тонких пленок CZTS, CFTS и CMTS методом спрей-пиролиза и их электрические и оптические свойства.

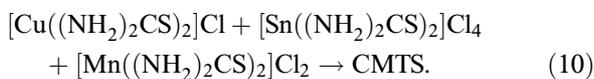
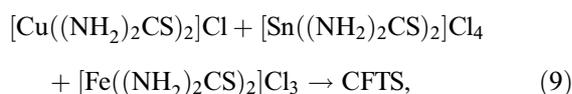
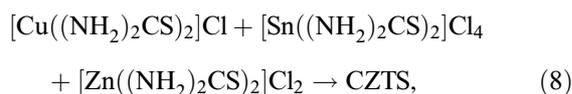
Экспериментальная часть

Тонкие пленки соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ *p*-типа электропроводности толщиной до $0.9 \mu\text{m}$ изготавливались с помощью метода спрей-пиролиза 0.1 М водных растворов с ис-

пользованием двухлористых солей меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, марганца $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, трехлористого железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, четырехлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевин $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. Соотношение содержания металлов и серы в растворах $[\text{Cu}]:[\text{Zn}]:[\text{Sn}]:[\text{S}] = [\text{Cu}]:[\text{Fe}]:[\text{Sn}]:[\text{S}] = [\text{Cu}]:[\text{Mn}]:[\text{Sn}]:[\text{S}] = 2.1:1:1:10$, при которых образуются пленки $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$ p -типа проводимости, обеспечивалось соответствующим расчетом молярных масс химических реагентов, участвующих в формировании пленки на поверхности подложек при пиролизе. На основе данных о влиянии компонентного состава растворов на физические свойства пленок CZTS [28,30–33] в распыляемых растворах использовалась увеличенная концентрация меди по отношению к цинку, железу и марганцу $[\text{Cu}]:[\text{Zn}] = [\text{Cu}]:[\text{Fe}] = [\text{Cu}]:[\text{Mn}] = 2.1:1$ для получения дырочного типа проводимости пленок $p\text{-Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$, который чаще всего используется при создании солнечных элементов [34]. Значительная концентрация тиомочевин $[\text{Zn}]:[\text{S}] = [\text{Fe}]:[\text{S}] = [\text{Mn}]:[\text{S}] = 1:10$ связана как с высокой летучестью серы при температурах пиролиза и соответственно необходимостью обеспечения состава пленок, близкого к стехиометрическому по отношению к сере, так и с особенностью свойств самих растворов, в которых при недостаточном количестве $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ образуются нерастворимые комплексы металлов. Согласно механизмам образования растворов, предложенных в [19,35], процесс пиролиза происходит из комплексных образований металлов с тиомочевинной:



При спрей-пиролизе на нагретых подложках образуются пленки CZTS, CFTS и CMTS:



С учетом химических реакций (1)–(10) применялась соответствующая последовательность смешивания

0.1 М водных растворов солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворе 0.1 М $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, отклонение от которой приводит к образованию мелкодисперсных нерастворимых комплексов в первую очередь гидроксидов металлов, что делает смесь непрозрачной и непригодной для спрей-пиролиза.

Температура пиролиза для получения образцов пленок на подложках стекла и ситалла составляла $T_S = 290^\circ\text{C}$. Подложки перед нанесением пленок обезжиривались в аммиачно-перекисном растворе $\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{NH}_2)_2\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$, обрабатывались в растворе двухромового 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 $18 \times 18 \text{ mm}^2$. Удельное сопротивление пленок контролировалось четырехзондовым методом, измерение его температурной зависимости осуществлялось с помощью сформированных с заданными геометрическими размерами образцов пленок на подложках ситалла. Для изготовления электрических контактов использовался молибден (Mo), так как он чаще всего применяется как тыловой контакт в конструкциях солнечных элементов на основе CZTS [36] и обеспечивает достаточную стабильность свойств при высоких температурах. Контактные участки на пленках изготавливались магнетронным напылением молибдена на вакуумной установке Leybold Heraeus L560 [37,38]. Омичность контактов контролировалась трехзондовым методом. Удельное сопротивление контактов было менее $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Толщина пленок CZTS, CFTS и CMTS измерялась микроинтерферометром Линника МИИ-4. Спектры пропускания в видимой области исследовались на спектральной установке УФ-2000, в инфракрасной области — на установке Nicolette 6700.

Результаты и их обсуждение

Электрические свойства

Для анализа электрических свойств тонких пленок соединений $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$, полученных спрей-пиролизом, применяется модель для поликристаллических пленок, состоящих из отдельных кристаллитов (зерен) [39–41]. В данной модели используется среднее значение размеров кристаллитов L . На границах зерен из-за существования оборванных валентных связей существует значительное количество энергетических состояний N_t , которые способны захватывать носители заряда из объемов кристаллитов. Электрическое поле зарядов на границе зерен образует энергетические барьеры E_b для движения основных носителей заряда. Между кристаллитами образуются области толщиной δ , которые обеднены на основные носители заряда.

Суммарный ток через поликристаллический материал определяется как проводимостью зерен, так и механизмом перехода носителей заряда с одного кристаллита на другой, т.е. проводимостью межзеренных границ.

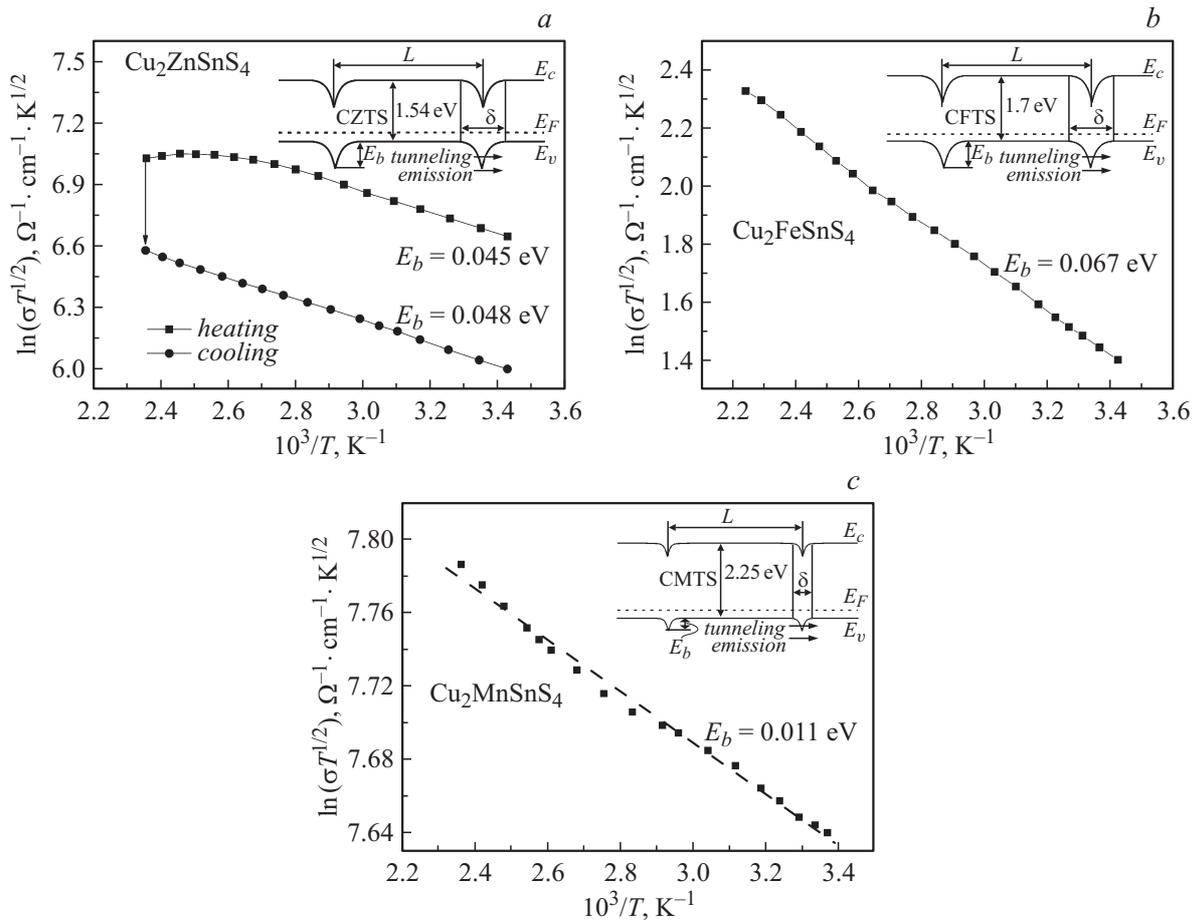


Рис. 1. Температурная зависимость $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (a), $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (b) и $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (c) в диапазоне $292 < T < 423$ К. На вставках — модели границ между зернами в соответствующих поликристаллических пленках p -типа проводимости: E_b — барьер для дырок, L — средний размер кристаллитов, δ — толщина обедненной области.

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 и подвижность носителей заряда μ с учетом энергетических барьеров на границе зерен описываются выражениями [39,41]

$$\sigma = \frac{Lq^2 p_0}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (11)$$

$$\mu = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right), \quad (12)$$

где L — средний размер кристаллитов, m^* — эффективная масса носителей заряда, p_0 — концентрация носителей заряда внутри кристаллита, q — заряд электрона, V_b — потенциал, обусловленный зарядом межкристаллитных границ, $qV_b = E_b$ — высота барьера на границе зерен.

Для определения высоты барьеров на границах зерен в пленках CZTS была использована температур-

ная зависимость удельной электропроводности в диапазоне $292 < T < 423$ К, построенная в координатах $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ (рис. 1, a). Измерения проводились в двух направлениях изменения температуры: нагревании и охлаждении. При нагревании пленок CZTS от $T = 292$ до 385 К температурная зависимость электропроводности имеет четко выраженный полупроводниковый характер. Значение высоты барьера на границах зерен на этом участке равно $E_b = 0.045$ eV. При $T > 385$ К электропроводность с повышением температуры уменьшается. После кратковременного (~ 30 min) нахождения пленок CZTS при $385 < T < 423$ К и дальнейшем остывании зависимость $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ во всем исследуемом диапазоне имеет полупроводниковый характер и высота энергетического барьера на границах зерен незначительно увеличивается до $E_b = 0.048$ eV. Электропроводность пленок CZTS после исследования температурной зависимости уменьшилась от 45 до $20 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Такие высокие значения σ указывают на приближение свойств исследуемых пленок к вырожденным полупроводникам.

Исследования удельной электропроводности тонких пленок CFTS в диапазоне температур $292 < T < 423$ К были использованы для нахождения из зависимости $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ среднего значения высоты барьеров между кристаллитами (рис. 1, *b*). С ростом температуры от $T = 292$ до 423 К электропроводность пленок CFTS увеличивается от $\sigma \sim 0.24$ до $\sim 0.45 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Значение высоты барьеров на границах зерен в пленках CFTS равно $E_b = 0.045$ eV и в отличие от пленок CZTS не меняется в процессе нагрева до температуры $T = 423$ К. При одинаковых условиях изготовления (температура пиролиза $T_S = 563$ К, молярность растворов — 0.1 М, скорость распыления раствора $V = 3$ ml/min, состав раствора $[\text{Cu}]:[\text{Zn}]:[\text{Sn}]:[\text{S}] = [\text{Cu}]:[\text{Fe}]:[\text{Sn}]:[\text{S}] = 2.1 : 1 : 1 : 10$) непосредственно после спрей-пиролиза тонкие пленки CFTS обладают удельным сопротивлением $\rho \sim 4.2 \Omega \text{cm}$ на два порядка выше по сравнению с пленками CZTS ($\rho \sim 2.2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). Высота барьеров E_b на границах зерен в CFTS больше, чем в CZTS:

$$\frac{E_b(\text{CFTS})}{E_b(\text{CZTS})} \approx 1.5. \quad (13)$$

При таких энергетических различиях (13) границ зерен в пленках CZTS и CFTS значительная разница в величине σ из анализа (11) может быть обусловлена размерами кристаллитов L и концентрацией заряда в них p_0 , поскольку данные параметры оказывают наибольшее влияние на электропроводность. В модели пленок из поликристаллических зерен ограничения подвижности носителей заряда μ барьерами границ зерен E_b пропорциональны уменьшению ими электропроводности σ (12). Поскольку при пневматическом спрей-пиролизе размеры зерен в пленках CZTS и CFTS отличаются незначительно и составляют $L \sim 200$ nm [11,20,40], значения подвижности дырок, близкие $\mu_p \sim 3-10 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [11] для CFTS и $\mu_p \sim 5-30 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ для CZTS [42], то основной причиной различия в электропроводности исследуемых пленок являются электрические свойства самих кристаллитов, которые определяются концентрацией дырок p_0 . При одинаковых условиях изготовления пленок CZTS и CFTS их электропроводность определяется прежде всего концентрацией основных носителей заряда в кристаллитах. По оценке, согласно (11), соотношение концентрации дырок в зернах пленок $p_0(\text{CZTS}) \gg p_0(\text{CFTS})$. Барьеры на границах зерен являются дополнительным фактором, который усиливает разницу в концентрациях носителей заряда и электропроводности пленок CZTS и CFTS:

$$p_0(\text{CZTS}) \gg p_0(\text{CFTS}) \exp(-1.5). \quad (14)$$

Зависимость удельной электропроводности от температуры в диапазоне $292 < T < 423$ К в координатах $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$, которая использовалась для определения высоты барьеров E_b на границах зерен

в пленках CMTS, представлена на рис. 1, *c*. С повышением температуры от $T = 292$ до 423 К электропроводность пленок CMTS увеличивается от $\sigma \sim 100$ до $\sim 120 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Значение высоты барьеров на границах зерен в пленках CMTS является наименьшим среди исследуемых и равно $E_b = 0.011$ eV. Подобно пленкам CFTS E_b не меняется в процессе нагрева до температуры $T = 423$ К. При одинаковых условиях изготовления непосредственно после спрей-пиролиза тонкие пленки CMTS обладают соизмеримым удельным сопротивлением $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ к пленкам CZTS ($\rho \sim 2.2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). Высота барьеров E_b на границах зерен в CMTS меньше, чем в CZTS

$$\frac{E_b(\text{CMTS})}{E_b(\text{CZTS})} \approx 0.25. \quad (15)$$

Из анализа выражения (11) для электропроводности поликристаллических пленок с учетом, что $\sigma(\text{CZTS}) \sim \sigma(\text{CMTS})$, соотношения (15) и данных о размерах кристаллитов в пленках CMTS $L \sim 25-50$ nm [29], можно сделать вывод, что концентрация дырок в кристаллитах CMTS близка к значениям p_0 в зернах пленок CZTS.

Определенная по методике исследования оптических спектров поглощения с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны E_g , неоднократно использованная для нахождения параметров тонких пленок различных полупроводников [43,44] с границами зерен, в том числе и для пленок CZTS [42], эффективная концентрация дырок в пленках CMTS составляет $p_0 = 3.16 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Рассчитанная с использованием диэлектрической проницаемости соединения CZTS $\epsilon_r = 6.7$ [45] и учетом диэлектрической проницаемости вакуума ϵ_0 толщина границ зерен в пленках CZTS по выражению [46]

$$\delta = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 E_b}{q^2 p_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

составляет $\delta \sim 3.25$ nm. Толщина границ зерен в пленках CMTS по оценке порядков физических величин в (16) будет соизмерима с границами в CZTS, а в пленках CFTS — на порядок больше. Учитывая, что коэффициент туннелирования носителей заряда при толщине границы зерна δ определяется соотношением [47]

$$D = \int_0^1 \exp \left[-\frac{4m\delta \sqrt{2m^* E_b}}{h} \sqrt{1-\xi} \right] d\xi, \quad (17)$$

часть носителей заряда, которая движется над барьером на границах зерен в пленках $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SnS}_4$, более чем на порядок превышает количество носителей заряда, способных туннелировать

$$\exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right) \gg D. \quad (18)$$

Основным механизмом движения через границы зерен в исследуемых пленках $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SnS}_4$ является надбарьерная эмиссия.

Оптические свойства

Коэффициент пропускания T исследуемых пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$ соответствующей толщины d и показателем преломления n при отсутствии интерференции и с учетом соотношения между n и коэффициентом экстинкции $(k)n^2 \gg k^2$, при которой выполняется условие $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$, описывается формулой

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \tag{19}$$

Коэффициент поглощения можно рассчитать из формулы

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1 - R)^4}{4T^2} + R^2} \right]. \tag{20}$$

Использование выражения (19) для расчета α обусловлено отсутствием интерференционной картины на спектральных зависимостях коэффициента пропускания пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$, что дало возможность не учитывать интерференционные явления на границе раздела пленка-подложка. Коэффициент отражения пленок, изготовленных методом спрей-пиролиза, невысокий и в исследуемой области спектра находится в пределах $R \sim 9\text{--}12\%$ [27,48].

Данные оптических исследований анализировались на основе соотношений

$$\alpha = \frac{B^2(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \tag{21}$$

где B — константа, $h\nu$ — энергия квантов света, n — константа, которая зависит от типа оптического перехода. Для прямых переходов $n = 1/2$.

На рис. 2 (вставка) показаны спектральные зависимости коэффициента пропускания T для пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$. Край пропускания света в пленках CMTS больше смещен в коротковолновую область по сравнению с CFTS и CZTS. В инфракрасной области спектра при близкой толщине $d \sim 0.4 \mu\text{m}$ пленки CMTS характеризуются более чем в 2 раза ($T \sim 50\%$), а пленки CFTS — более чем в 1.5 раза ($T \sim 33\%$) выше значением коэффициента пропускания по сравнению с пленками CZTS ($T \sim 15\text{--}18\%$).

Спектральные зависимости коэффициента поглощения $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$ (рис. 2) подтверждают участие прямых оптических переходов при поглощении квантов света. Полученные экстраполяцией прямолинейных участков к $(\alpha h\nu)^2 = 0$ энергии фотонов $h\nu$ указывали оптические значения ширины запрещенной зоны E_g^{op} для исследуемых пленок, которые составляли для CZTS — $E_g^{op} = 1.54 \text{ eV}$, для CFTS — $E_g^{op} = 1.7 \text{ eV}$, для CMTS — $E_g^{op} = 2.25 \text{ eV}$.

Оптимизация режимов спрей-пиролиза (состав растворов, условия приготовления и т.п.) при изготовлении CZTS позволила получить тонкие пленки, которые обладают близкой к оптимальной ширине запрещенной

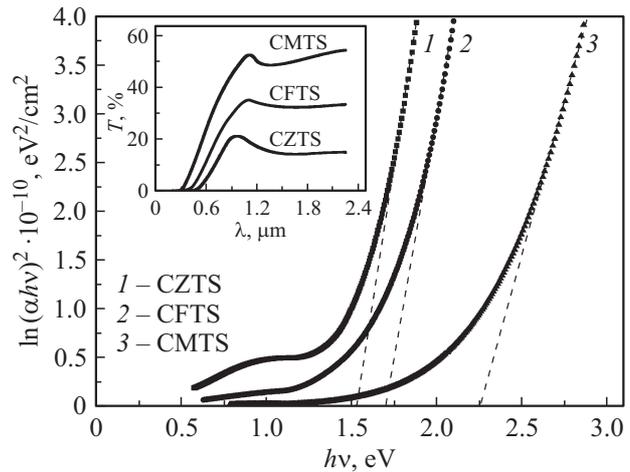


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания T (вставка) и поглощения $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ тонких пленок $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$.

зоны ($E_g \sim 1.5 \text{ eV}$), для фотопреобразователей при сравнительно низких температурах пиролиза $T_S = 290^\circ\text{C}$. В большинстве случаев близкие значения ширины запрещенной зоны ($E_g \sim 1.51 \text{ eV}$) наблюдаются при более высокой температуре пиролиза CZTS $T_S = 425^\circ\text{C}$, а при снижении T_S до $\sim 325^\circ\text{C}$ ширина зоны уменьшается до $\sim 1.28 \text{ eV}$ [49].

Оптическая ширина запрещенной зоны изготовленных спрей-пиролизом тонких пленок CFTS $E_g^{op} = 1.7 \text{ eV}$ хорошо согласуется со значениями, полученными на основе теоретических расчетов для кристаллической решетки кастерита CFTS ($E_g = 1.74 \text{ eV}$) [50] и практически полученного соединения $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ из растворов солей металлов с использованием высокочастотных реакторных систем ($E_g = 1.71 \text{ eV}$) [7].

Электрические и оптические свойства соединений CMTS недостаточно изучены. Подавляющее большинство исследований посвящено их структурным и магнитным свойствам. В литературе отсутствуют данные об электрических свойствах тонких пленок CMTS. Опубликованные результаты оптических исследований тонких пленок CMTS, изготовленных золь-гель методом [28,29], указывают на значение ширины запрещенной зоны для данных материалов $E_g \sim 1.14\text{--}1.6 \text{ eV}$, отличающейся от полученной методом спрей-пиролиза — $E_g = 2.25 \text{ eV}$. Такое различие может быть связано с особенностями условий выращивания пленок CMTS различными технологиями и химическими реактивами, которые использовались в качестве источников марганца и цинка: ацетаты марганца и цинка в золь-гель методе и хлориды марганца и цинка при спрей-пиролизе. Замещение Zn в соединении $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на Fe с образованием $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны от 1.54 до 1.74 eV для структуры кестерита и от 1.36 до 1.85 eV при структуре станита [50]. В исследуемых пленках CMTS также наблюдается увеличение E_g при

замещении Zn в соединении $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на Mn с образованием $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. Уменьшение ширины запрещенной зоны в пленках CFTS по сравнению с CZTS зафиксировано в случаях получения кристаллических структур, отличных от станита и кастерита — цинковой обманки или вюрцита [6,8,9,15,20].

Отличительной особенностью спрей-пиролиза полученных тонких пленок CFTS и CMTS является высокая скорость их изготовления в сравнении с сопоставимым по стоимости золь-гель методом, а также более гибкие возможности использования трафарентных масок в случае создания полупроводниковых структур.

Заключение

Полученные методом спрей-пиролиза водных растворов солей хлоридов металлов и тиомочевины при температуре $T_S = 563$ К тонкие пленки CZTS, CFTS и CMTS обладают различными электрическими и, в особенности, оптическими свойствами. При одинаковых режимах изготовления (температуре пиролиза, молярности химических растворов солей, скорости пульверизации, компонентном составе растворов $[\text{Cu}] : [\text{Zn}] : [\text{Sn}] : [\text{S}] = [\text{Cu}] : [\text{Fe}] : [\text{Sn}] : [\text{S}] = [\text{Cu}] : [\text{Mn}] : [\text{Sn}] : [\text{S}] = 2.1 : 1 : 1 : 10$) пленки CZTS и CMTS непосредственно после спрей-пиролиза обладают электропроводностью $\sigma \sim 20\text{--}100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, которая более чем на 2 порядка превышает электропроводность пленок CFTS $\sigma \sim 0.24 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. На основе анализа электрических свойств полученных образцов соединений $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SnS}_4$ с использованием модели энергетических барьеров между зернами в поликристаллических пленках установлено, что основным фактором, определяющим величину электропроводности в исследуемых материалах, является концентрация дырок p_0 в объеме кристаллитов.

Энергетические барьеры на границах зерен $E_b = 0.045$ eV — для CZTS, $E_b = 0.067$ eV — для CFTS и $E_b = 0.011$ eV — для CMTS лишь незначительно изменяют (уменьшают) электропроводность исследуемых пленок. При модификации электрических свойств данных пленок, в частности для получения удовлетворительных значений удельного сопротивления CZTS с целью формирования эффективных переходов в солнечных элементах, основное внимание следует обращать на обеспечение необходимой концентрации дырок в объеме зерен. Ширина запрещенной зоны изготовленных пленок CZTS $E_g = 1.54$ eV близка к оптимальной для фотоэлектрического преобразования энергии. Большие значения $E_g = 1.7$ eV для полученных пленок CFTS, учитывая их удовлетворительное для формирования переходов удельное сопротивление $\rho \sim 4.2 \Omega\text{cm}$ непосредственно после спрей-пиролиза (без дополнительной термообработки), могут быть рекомендованы для изготовления фотопреобразователей. Такая же ширина запрещенной зоны $E_g = 1.7$ eV и удельная электропроводность $\rho \sim 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ среди исследуемых соединений

наблюдалась в пленках CMTS ($\sigma \sim 20\text{--}100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Полупроводниковые материалы с такими физическими параметрами представляют интерес для применения во фронтальном слое солнечных элементов.

Список литературы

- [1] Hirai Y., Kurokawa Y., Yamada A. // Jpn. J. Appl. Phys. 2014. Vol. 53. P. 01230110–123016.
- [2] Gessert T.A., Wei S.-H., Ma J., Albin D.S., Dhere R.G., Duenow J.N., Kuciauskas D., Kavence A., Barnes T.M., Burst J.M., Rance W.L., Reese M.O., Mouinho H.R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. Vol. 119. P. 149–155.
- [3] Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015. Vol. 23. P. 1–9.
- [4] Zhao Y., Burda C. // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 5564–5576.
- [5] Wang W., Winkler M.T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T.K., Zhu Y. // Adv. Energy Mater. 2014. Vol. 4. P. 13014651–13014655.
- [6] Cui Y., Deng R., Wang G., Pan D. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 23136–23140.
- [7] Ai L., Jiang J. // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 49561–49569.
- [8] Jiang X., Xu W., Tan R., Song W., Chen J. // Mater. Lett. 2013. Vol. 102–103. P. 39–42.
- [9] Guan H., Shen H., Jiao B., Wang X. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. Vol. 25. P. 159–162.
- [10] Zhang X., Bao N., Ramasamy K., Wang Yu-H.A., Wang Y., Lin B., Gupta A. // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 4956–4958.
- [11] Prabhakar R.R., Loc N.H., Kumar M.H., Boix P.P., Juan S., John R.A., Batabyal S.K., Wong L.H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6 (20). P. 17661–17667.
- [12] Pawar S.M., Inamdar A.I., Pawar B.S., Gurav K.V., Shin S.W., Yanjun X., Kolekar S.S., Lee J.H., Kim J.H., Im H. // Mater. Lett. 2014. Vol. 118. P. 76–79.
- [13] Mu C., Song Y., Wang X. // Mater. Lett. 2015. Vol. 155. P. 44–47.
- [14] Sousa M.G., Cunha A.F., Fernandes P.A., Teixeira J.P., Sousa R.A., Leitao J.P. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. Vol. 126. P. 101–106.
- [15] Meng X., Deng H., He J., Sun L., Yang P., Chu J. // Mater. Lett. 2015. Vol. 151. P. 61–63.
- [16] Wang K., Gunawan O., Todorov T., Shin B., Chey S.J., Bojarczuk N.A., Mitzi D., Guha S. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97 (14). P. 35081–35083.
- [17] Vanalakar S.A., Agawane G.L., Shin S.W., Suryawanshi M.P., Gurav K.V., Jeon K.S., Patil P.S., Jeong C.W., Kim J.Y., Kim J.H. // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 619. P. 109–121.
- [18] Inamdar A.I., Lee S., Jeon K.Y., Lee C.H., Pawar S.M., Kalubarme R.S., Park C.J., Im H., Jung W., Kim H. // Solar Energy. 2013. Vol. 91. P. 196–203.
- [19] Seboui Z., Gassoumi A., Kamoun-Turki N. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. Vol. 26. P. 360–366.
- [20] Khadka D.B., Kim J.H. // J. Phys. Chem. 2014. Vol. 118 (26). P. 14227–14237.
- [21] Larramona G., Bourdais S., Jacob A., Chone C., Muto T., Cuccaro Y., Delatouche B., Moisan C., Pere D., Dennler G. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 21. N5. P. 3763–3767.
- [22] Liu J.P., Choy K.L., Placidi M., Lopez-Garsia J., Saucedo E., Colombara D. // Phys. Stat. Sol. A. 2015. Vol. 212. N 1. P. 135–139.

- [23] *Khadka D.B., Kim S.Y., Kim J.H.* // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 119 (4). P. 1706–1713.
- [24] *Kim H.D., Kim D., Park C.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2012. Vol. 564. P. 155–161.
- [25] *Shinde N.M., Deokate R.J., Lokhande C.D.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. Vol. 100. P. 12–16.
- [26] *Kishore Kumar Y.B., Suresh Babu G., Uday Bhaskar P., Sundara Raja V.* // Phys. Stat. Sol. A. 2009. Vol. 206. N 7. P. 1525–1530.
- [27] *Adelifard M., Torkamani R.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. Vol. 26. N 6. P. 3700–3706.
- [28] *Chen L., Deng H., Cui J., Tao J., Zhou W., Cao H.* // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 627. P. 388–392.
- [29] *Chen L., Deng H., Tao J., Zhou W., Sun L., Yue F.* // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 640. P. 23–28.
- [30] *Rajeshmon V.G., Rajesh Menon M.R., Sudha Kartha C.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. Vol. 110. P. 448–454.
- [31] *Espindola-Rodriguez M., Placidi M., Vigil-Galán O., Izquierdo-Roca V., Fontane X., Fairbronher A.* // Thin Sol. Films. 2013. Vol. 535. P. 67–72.
- [32] *Vigil-Galán O., Espindola-Rodríguez M., Courel M., Fontane X., Sylla D., Izquierdo-Roca V.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. Vol. 117. P. 246–250.
- [33] *Shiyou Chen, Gong X.G., Aron Walsh, Su-Huai Wei* // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 0219021–0219023.
- [34] Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. / Ed. by Kentaro Ito. John Wiley & Sons, Ltd., 2015. 452 p.
- [35] *Sun Y., Zheng H., Li X., Zong K., Wang H., Liu J., Yan H., Li K.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3 (44). P. 22095–22101.
- [36] *Cui H., Liu X., Hao X., Liu F., Song N., Li W.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2014. Vol. 1638. P. 1–7.
- [37] *Брус В.В., Солован М.Н., Майструк Э.В., Козьярский И.П., Марьянчук П.Д., Ульяницкий К.С., Rappich J.* // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 10. С. 1886–1890.
- [38] *Солован М.Н., Брус В.В., Марьянчук П.Д., Ковалюк Т.Т., Rappich J., Gluba M.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 11. С. 2123–2127.
- [39] *Seto John Y.W.* // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. N 12. P. 524–5254.
- [40] *Baccarani G., Ricco B.* // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. N 11. P. 5565–5570.
- [41] *Колосов С.А., Клевков Ю.В., Плотников А.Ф.* // ФТП. 2004. Т. 8. Вып. 4. С. 473–478.
- [42] *Vigil-Galán O., Courel M., Espindola-Rodriguez M., Jimenez-Olarte D., Aguilar-Frutis M., Saucedo E.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. Vol. 132. P. 557–562.
- [43] *Vigil-Galán O., Sanchez-Meza E., Sastre-Hernandez J., Cruz-Gandarilla F., Marin E., Contreras-Puente G., Saucedo E., Ruiz C.M., Tuffino-Velazquez M., Calderon A.* // Thin Sol. Film. 2008. Vol. 516. P. 3818–3823.
- [44] *Maiti B., Gupta P., Chaudhuri S., Pal A.K.* // Thin Sol. Film. 1994. Vol. 239. P. 104–111.
- [45] *Levcenko S., Gurieva G., Guc M., Nateprov A.* // Moldav. J. Phys. Sci. 2009. Vol. 8. N 2. P. 173–177.
- [46] *Seager C.H.* // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. N 6. P. 3960–3968.
- [47] *Доцанов К.М.* // ФТП. 1997. Т. 31. Вып. 8. С. 954–956.
- [48] *Jiang F., Shen H., Jin J., Wang W.* // J. Electro-Chem. Soc. 2012. V. 159 P. H565–H569.
- [49] *Valdés M., Santoro G., Vázquez M.* // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 585. P. 776–782.
- [50] *Shibuya T., Goto Y., Kamihara Y., Matoba M., Yasuoka Y., Burton L.A., Walsh A.* // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. P. 02191210–219124.