

## 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].

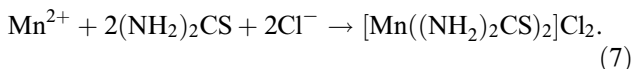
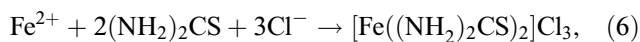
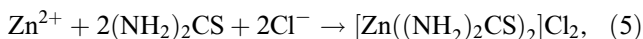
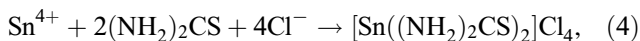
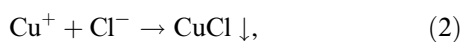
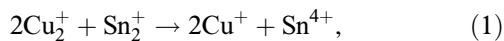
Перспективными для фотоэлектрического преобразования энергии считаются также соединения CMTS вследствие ожидаемого сходства физических характеристик в CFTS [6]. В литературе отсутствуют систематизированные данные об электрических свойствах тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ . Оптические свойства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

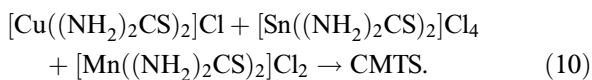
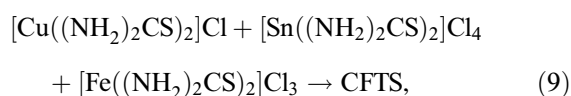
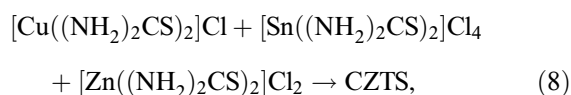
### Экспериментальная часть

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 тиомочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . 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 тиомочевины  $[\text{Zn}]:[\text{S}] = [\text{Fe}]:[\text{S}] = [\text{Mn}]:[\text{S}] = 1:10$  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.

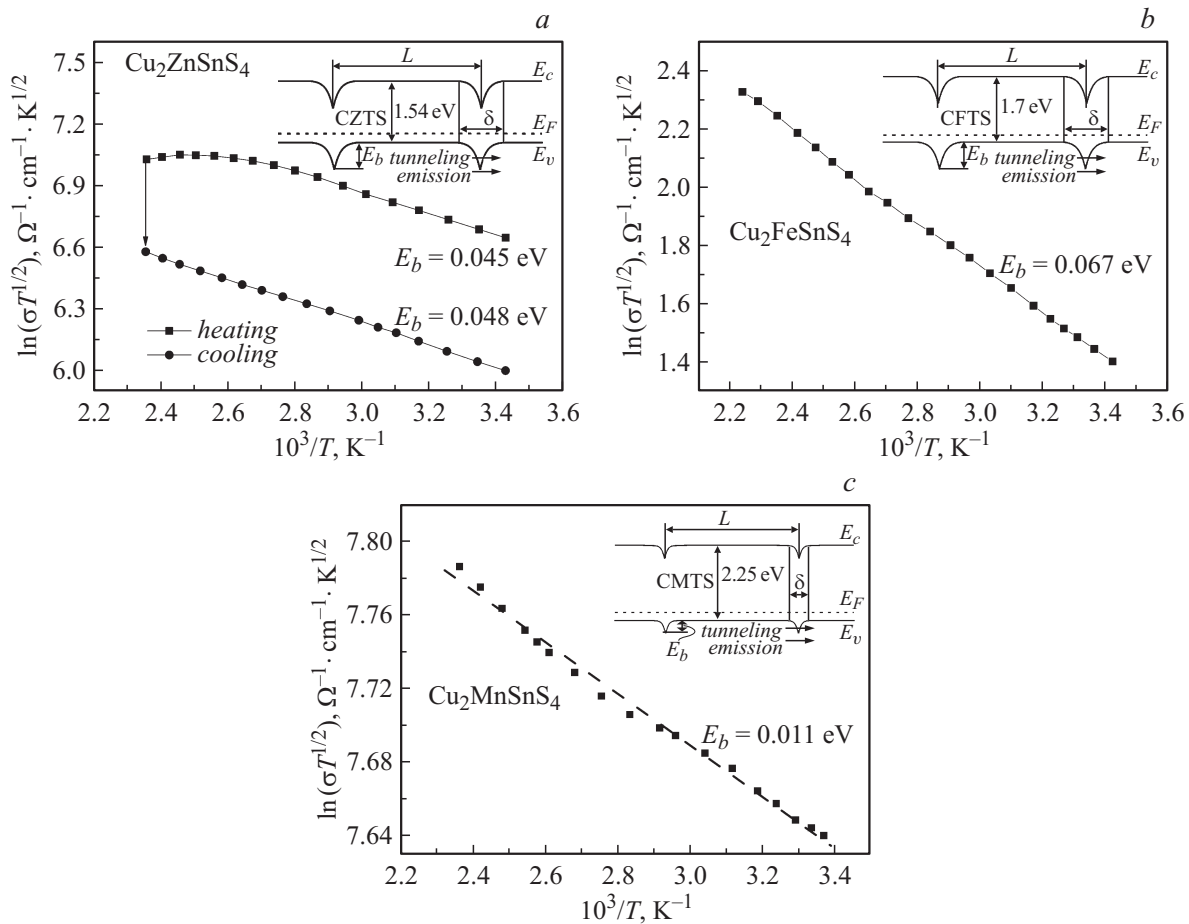
Температура пиролиза для получения образцов пленок на подложках стекла и ситалла составляла  $T_S = 290^\circ\text{C}$ . Подложки перед нанесением пленок обезжиривались в аммиачно-перекисном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{NH}_2)\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ , обрабатывались в растворе двухромового 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  $\delta$ , 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,  $\delta$  — 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  $\sigma$  и подвижность носителей заряда  $\mu$  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 ( $\sim 30$  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  $20 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Такие высокие значения  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\mu$  барьерами границ зерен  $E_b$  пропорциональны уменьшению ими электропроводности  $\sigma$  (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  $\epsilon_0$  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  $\delta$  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  $\alpha$  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

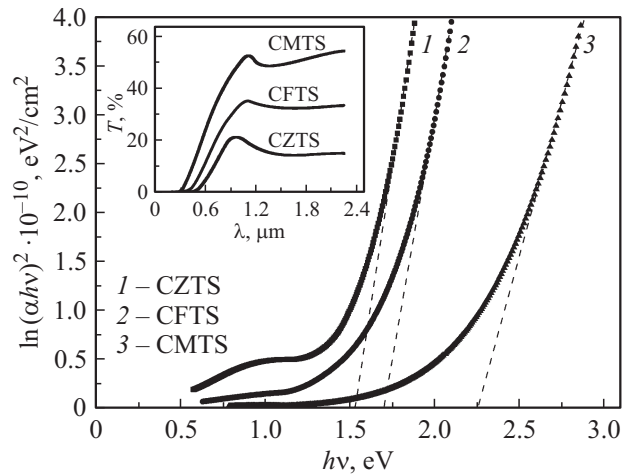
$$\alpha = \frac{B^2(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \tag{21}$$

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  $1.74 \text{ eV}$  для структуры кестерита и от  $1.36$  до  $1.85 \text{ eV}$  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., Moutinho 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-Frutos 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.