

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Кольцов Елизар Николаевич

**ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ,
ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ И КИНЕТИКУ ГИБЕЛИ
ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В НОВЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ – $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$
(X = Mg, Ca, Sr, Ba)**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Гапанович Михаил Вячеславович

Черноголовка 2026

Оглавление

Введение	5
Актуальность избранной темы и степень её разработанности	5
Цели и задачи	6
Научная новизна	7
Теоретическая и практическая значимость работы	7
Личный вклад автора	8
Методология и методы исследования	8
Положения, выносимые на защиту:	8
Степень достоверности и апробация результатов	9
Структура диссертации.....	10
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1 Тонкоплёночные неорганические солнечные элементы на основе четверных соединениях меди $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$	11
1.2 Тонкоплёночные неорганические солнечные элементы со на основе других четверных соединений меди.....	19
1.3 Методы синтеза порошков и пленок $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	22
1.4 Кристаллическая структура $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	27
1.5 Фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	43
1.6 Оптические и электрофизические свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	44
1.7 Выводы к главе 1	49
Глава 2. Синтез и методы исследования	50
2.1 Используемые реактивы	50
2.2 Методика синтеза исследуемых соединений.....	51
2.3 Методы исследования	52
2.3.1. РФА и рамановская спектроскопия	52
2.3.2. Оптическая спектроскопия	53
2.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)	53
2.3.4. Низкотемпературная фотолюминисценция.....	53
2.3.5. Метод СВЧ фотопроводимости	53
2.4. Выводы к главе 2	56
Глава 3. Влияние стехиометрии на фазовый состав, дефектную структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$	58

3.1. Структура $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$	58
3.2. Структура и фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$	64
3.3. Оптические и люминесцентные свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$. Влияние дефектов на времена жизни фотогенерированных носителей тока.....	65
3.4. Выводы к главе 3	69
Глава 4. Влияние стехиометрии на фазовый состав, дефектную структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$	71
4.1. Структура и фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$	71
4.2. Оптические и люминесцентные свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$. Влияние дефектов на времена жизни фотогенерированных носителей тока.....	73
Глава 5. Влияние стехиометрии на фазовый состав, дефектную структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$	86
5.1. Структура и фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$	86
5.2. Оптические и люминесцентные свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$. Влияние дефектов на времена жизни фотогенерированных носителей тока.....	89
5.3. Выводы к главе 5	99
6. Заключение.....	104
Благодарности	105
7.Список литературы	106

Список условных сокращений

ДМСО – органический растворитель $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (диметил сульфоксид)

КПД – коэффициент полезного действия

РФА – рентгенофазовый анализ

СВЧ – сверхвысокие частоты

УНУ – уникальная научная установка

CBD – химическое жидкофазное осаждение (Chemical Bath Deposition)

CBM – минимум зоны проводимости полупроводника (Conduction Band Minimum)

CBTS - четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

CCTS - четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

CMTS – четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

CSTS - четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

CZTS – четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory)

E_g – ширина запрещённой зоны

FP – LAPW+lo – метод линеаризованной расширенной плоской волны (Full-Potential – Linearized Augmented Wave + local orbitals)

FTO – оксид $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Fluorine-doped Tin Oxide)

GGA – PBE sol - расчёт методом обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof solids)

ITO – твёрдый раствор $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Indium Tin Oxide)

LDA - расчёт методом приближения локализованной плотности (Local Density Approximation)

PBE – методы расчётов Пердью - Берк – Эрнцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof)

VBM – максимум валентной зоны полупроводника (Valence Band Maximum)

Введение

Актуальность избранной темы и степень её разработанности

В последние время во всем мире возрастает интерес к возобновляемой энергетике, в частности, к солнечным батареям. Сейчас наиболее распространенными являются фотоэлектрические преобразователи на основе кристаллического или аморфного кремния. Первые имеют высокую эффективность (до 27% у ряда устройств), однако их производство сопряжено с рядом проблем, поскольку при очистке кремния используются взрывоопасные и токсичные газы - галогенсиланы. При этом имеются высокие требования к чистоте производства батарей. Устройства же на основе аморфного кремния более просты при изготовлении, могут быть гибкими, однако КПД их гораздо ниже - порядка 14%. При этом они малостабильны вследствие эффекта Стеблера-Вронского.

Альтернативой им являются устройства на основе теллурида кадмия с КПД до 23,1% и сроком эксплуатации более 20 лет, однако производство и утилизация их экологически небезопасны из-за высокой токсичности кадмия.

Более экологически чистыми являются солнечные батареи на основе халькопиритов с общей формулой $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{1-\delta}\text{Ga}_\delta\text{Se}_2$ (CIGS), с КПД 23,6%, но в их составе есть индий - достаточно редкий элемент, к тому же имеющий конкурирующую область применения – производство сенсорных экранов для смартфонов и других устройств.

Возможной заменой халькопиритов CIGS могут быть четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Zn}_\delta\text{SnS}_4$. (CZTS) и структурой кестерита или станнита. Но в настоящее время КПД батарей на их основе сравнительно низок: – рекордное его значение для лабораторных устройств едва превышает 14%. Основная причина данного явления, по мнению авторов ряда работ - близость ионных радиусов меди (Cu^+) и цинка (Zn^{2+}), что может приводить к формированию большого количества антиструктурных дефектов и, как следствие, ухудшению электрофизических свойств данного материала. Поэтому перспективной считается замена Zn^{2+} в структуре

другими двухвалентными ионами, например, такими как ионы элементов Па- группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева (с ионными радиусами 0,91 Å, 1,04 Å, 1,32 Å, 1,49 Å для Mg^{+2} Ca^{+2} Sr^{+2} Ba^{+2} соответственно), однако работ, посвящённых таким соединениям, мало. Кроме того, противоречива информация об их структурных, оптических и электрофизических свойствах, что возможно связано с тем, что большинство статей посвящено получению плёнок различными химическими методами или при помощи термического и магнетронного напыления, что не позволяет точно контролировать фазовый состав соединения.

Применяемый в данной работе твердофазный метод синтеза из простых элементных веществ в вакуумированных кварцевых ампулах позволяет контролировать стехиометрию получаемых полупроводников

Исследование же их фазового состава, кристаллической структуры, оптических свойств, а также кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в $Cu_{2-\delta}XSnS_4$ ($X = Mg, Ca, Sr, Ba$), одного из ключевых факторов, влияющих на эффективность солнечного элемента в данной работе, представляется весьма перспективным и актуальным.

Цели и задачи

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния стехиометрии и условий синтеза на структуру, оптические свойства и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в новых полупроводниковых соединениях - $Cu_{2-\delta}XSnS_4$ ($X = Mg, Ca, Sr, Ba$).

Основными задачами были:

- Исследование влияния условий синтеза и стехиометрии соединений $Cu_{2-\delta}XSnS_4$ ($X = Ca, Mg, Sr, Ba$) на их фазовый состав, структуру и стабильность.
- Исследование влияния стехиометрии на оптические свойства $Cu_{2-\delta}XSnS_4$ ($X = Ca, Mg, Sr, Ba$).
- Изучение влияния дефектной структуры на кинетику гибели фото генерированных носителей тока в данных материалах

- Поиск путей увеличения времен жизни фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Научная новизна

- Впервые экспериментально установлен механизм диспропорционирования в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), заключающийся в протекании реакции $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SnS}_4 + (1-0.5\delta)\text{XS} \rightarrow (1-0.5\delta)\text{Cu}_2\text{XSnS}_4 + 0.5\delta\text{SnS} + \delta\text{S}$, приводящей к изменению валентного состояния олова ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$) и формированию дефектов V_{Sn} , Sn_i , Cu_i . Установлено, что именно эти процессы, а не радиус иона X , определяют кинетику гибели фотогенерированных носителей тока.
- Впервые комплексом методов низкотемпературной (78 К) фотолюминесценции и времяразрешенной микроволновой фотопроводимости исследовано влияние дефектов в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$, ($\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на времена жизни неравновесных носителей тока (τ). Установлена природа дефектов в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$: наибольший вклад в люминесценции вносят V_{Sn} , Sn_i , Cu_i и мелкие донорные уровни, связанные с медью. Показано, что для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ τ превышает 200 нс, тогда как для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ времена жизни менее 10 нс из-за большего количества глубоких ловушек.
- Впервые показано, что отжиг в присутствии SnS_2 приводит к исчезновению люминесцентных пиков, ответственных за глубокие дефекты (1.71 эВ, Cu_i), и увеличению времён жизни носителей более чем на порядок.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные позволяют определить наиболее перспективные с практической точки зрения соединения из группы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$), а также необходимую их стехиометрию. Полученные сведения о влиянии стехиометрии, а также условий отжига новых полупроводников помогут сформировать основные представления о физических процессах в них, что имеет большой потенциал в таких областях как фотовольтаика, создание сенсоров и других полупроводниковых устройств.

Личный вклад автора

Синтез исследуемых образцов, обработка данных о структурных и фазовых свойствах, а также измерения и обработка данных о значениях ширины запрещенной зоны были проделаны автором лично. Измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока были проделаны в отделе нанофотоники группе полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН совместно с к.ф.-м.н. Рабенюк Е.В. и Калимуллиной Д.Р. Запись данных РФА была выполнена в лаборатории структурной химии ФИЦ ПХФ и МХ РАН к.х.н. Корчагином Д. В. и к.ф.-м.н. Шиловым Г. В. Запись рамановских спектров осуществлялась в экспериментально-технологической лаборатории ИПТМ РАН и к.ф.-м.н. Седловец Д. М. Запись спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии осуществлялась в ИФТТ РАН к.ф.-м.н. Протасовой С. Г.

Методология и методы исследования

В работе исследуются порошковые полупроводниковые соединения при помощи спектроскопических методов, а именно: для определения структуры и фазовых свойств применяются РФА и рамановская спектроскопия. Для оптических свойств применяется оптическая спектроскопия и низкотемпературная люминисценция. Для исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока используется метод СВЧ фотопроводимости при помощи УНУ “Установка для измерения времени жизни фотогенерируемого тока носители методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц”.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Закономерность влияния ионного радиуса X на термическую стабильность $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$: увеличение радиуса катиона ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$) повышает устойчивость соединения к стехиометрическим отклонениям;
- 2) Механизм дефектообразования при отклонении от стехиометрии по меди: реакция диспропорционирования $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SnS}_3 + (1-0.5\delta) \text{XS} \rightarrow (1-0.5\delta)$

$\text{Cu}_2\text{XSnS}_4 + 0.5\delta\text{SnS} + \delta\text{S}$ приводит к частичному восстановлению $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ и формированию дефектов V_{Sn} , Sn_i , Cu_i , выступающих в качестве центров захвата и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

3) Закономерность кинетики гибели фотогенерированных носителей тока: времена жизни определяются не радиусом иона X, а концентрацией примесной фазы SnS и глубоких дефектов.

Степень достоверности и апробация результатов

Приведённые результаты подтверждаются различными методами исследований, используемыми в работе. Так же часть данных согласуется с полученными ранее в работах, ссылки на которые приведены в тексте. По материалам работы опубликованы следующие статьи в рецензируемых журналах:

- 1) Gapanovich, M.V.; Rabenok, E.V.; Rakitin, V.V.; Koltsov, E.N.; Protasova, S.G.; Sedlovets, D.M.; Shilov, G.V.; Stanchik, A.V.; Gremenok, V.F.; Sayyed, M.I.; Tishkevich, D.I.; Alex V. Trukhanov, A.V. Study of the stoichiometry effect on the structure and loss kinetics of photogenerated current carriers in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) quaternary copper compounds. Journal of Solid-State Chemistry 2024, 339, 124930.
- 2) М. В. Гапанович, Е. Н. Кольцов, Е. В. Рабенок, Д. Р. Калимуллина, В. В. Ракитин, Д. С. Луценко, Б. И. Голованов, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, Д. М. Седловец. Влияние условий синтеза на фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 < \delta < 0.4$)// Химия высоких энергий. – 2025. Т. 59, № 5, С. 309–316.
- 3) Е.Н. Кольцов, М.В. Гапанович. Влияние стехиометрии на структуру, фазовый состав и оптические свойства новых полупроводниковых соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (Обзор)// Успехи прикладной физики, 2026, том 14, № 2, с.149-172.

Результаты работы так же были представлены на следующих **конференциях**:

- 1) Кольцов Е.Н. Влияние стехиометрии на времена жизни фотогенерированных носителей заряда четверных соединений меди состава $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) //Тезисы докладов XX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 17 октября – 20 октября 2023 г., стр. 263-264.
- 2) Кольцов Е.Н., Рабенко Е.В., Гапанович М.В. Влияние состава на времена жизни фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди CBTS //Тезисы докладов 66-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника, молекулярная физика. Москва. 1–6 апреля 2024г., стр. 311-313.
- 3) Гапанович М.В., Кольцов Е.Н., Рабенко Е.В., Калимуллина Д.Р., Кулеметьев И.Д. // Влияние отжига в атмосфере SnS_2 на времена жизни фотогенерированных носителей тока в соединениях CSTS // XXXVII Симпозиум «Современная химическая физика», 15 - 25 сентября 2025 г., г. Туапсе, стр.184
- 4) Кольцов Е.Н., Гапанович М.В. Исследование фазового состава и физических свойств соединения $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ //Тезисы докладов 68-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника, молекулярная физика. Москва. 30 марта - 04 апреля 2026г., стр. 362-364.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 117 страницах. Содержит 55 рисунков и 11 таблиц. Список литературы включает 97 библиографических наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Тонкоплёночные неорганические солнечные элементы на основе четверных соединений меди $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$.

Солнечные элементы на основе четверных соединений меди $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ (CZTS), имеющих структуру кестерита или станнита и других изготавливаются преимущественно в т.н конструкции «substrate»

Пример такого устройства приведен на рисунке 1:

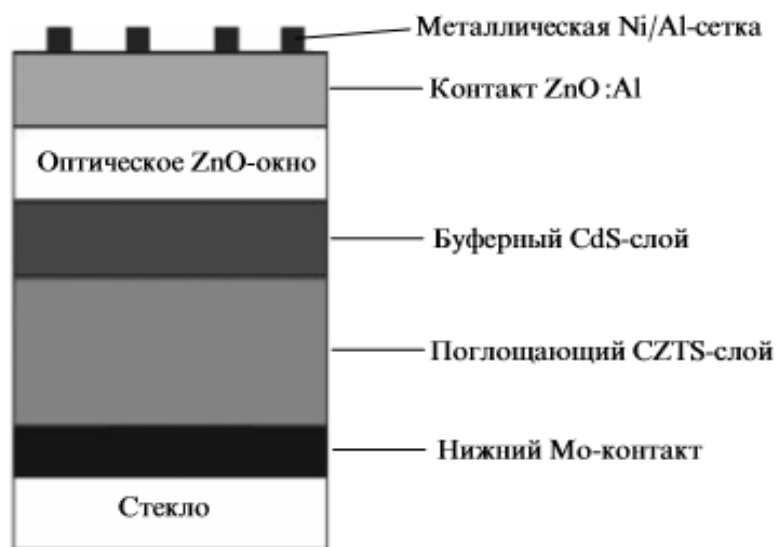


Рисунок 1. Схема солнечного элемента на основе CZTS. [1]

Как видно из рисунка, данные фотоэлементы состоят из слоёв, образующих р-п переход (поглощающий и буферный слои) и оптического окна, расположенных между токопроводящими контактами. Вся эта конструкция наносится на стеклянную подложку, через которую падает свет. [1].

Эффективность фотоэлемента определяется по следующей формуле:

$$\eta = \frac{j_{\text{кз}} \cdot U_{\text{хх}}}{P_{\text{ист}}} \cdot ff \cdot 100\% \quad (1)$$

Где $j_{\text{кз}}$ — удельный ток короткого замыкания, $U_{\text{хх}}$ — напряжение холостого хода, $P_{\text{ист}}$ — мощность источника света (обычно используются спектры AM1.5 с $P=1000 \text{ Вт/см}^2$). Величина ff , называется фактором заполнения (или

филфактором) и вычисляется из вольтамперной характеристики фотоэлемента (рисунок 2)

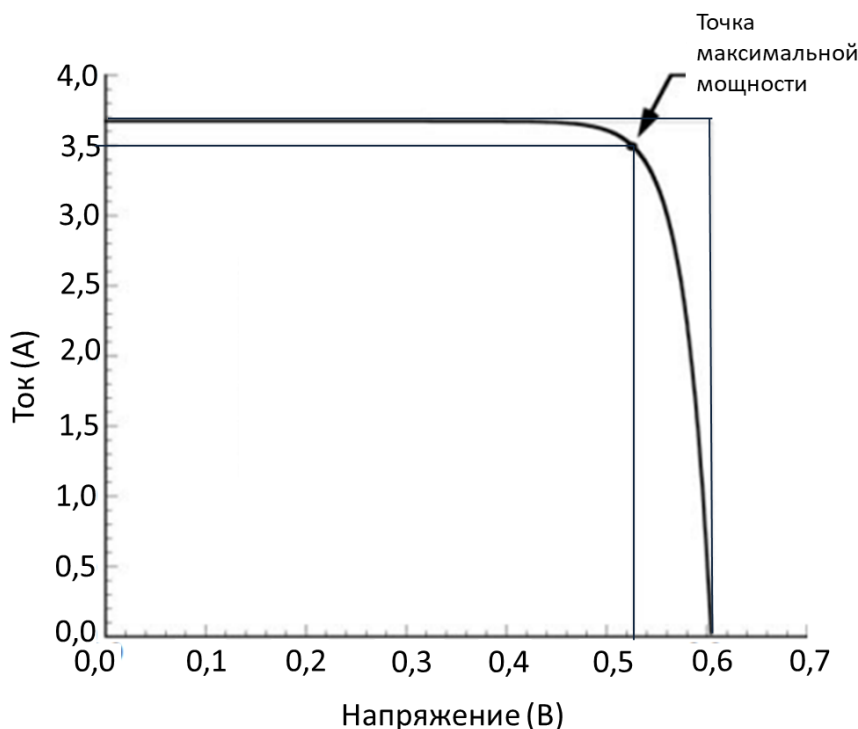


Рисунок 2. Пример вольтамперной характеристики фотоэлемента для вычисления филфактора.

Необходимо выбрать на графике точку, соответствующую максимальному значению мощности (которую определяют, построив зависимость мощности от напряжения, которая имеет куполообразную форму, как показано на схеме ниже (рисунок 3)), из которой проводятся перпендикуляры к осям. Так же нужно провести линии, параллельные осям координат, из точек, соответствующих значениям току короткого замыкания и напряжению холостого хода. Из данных прямых должны образоваться два прямоугольника (как на рисунке 2), отношение площадей которых (меньшее к большему) и есть фактор заполнения.

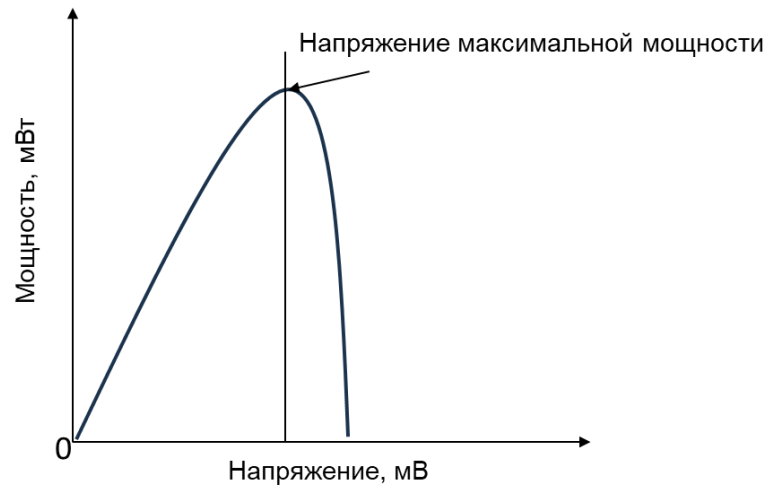


Рисунок 3. схема определения напряжения, соответствующего максимальной мощности фотоэлемента.

Упрощенная эквивалентная схема солнечного элемента приведена на рисунке 4:

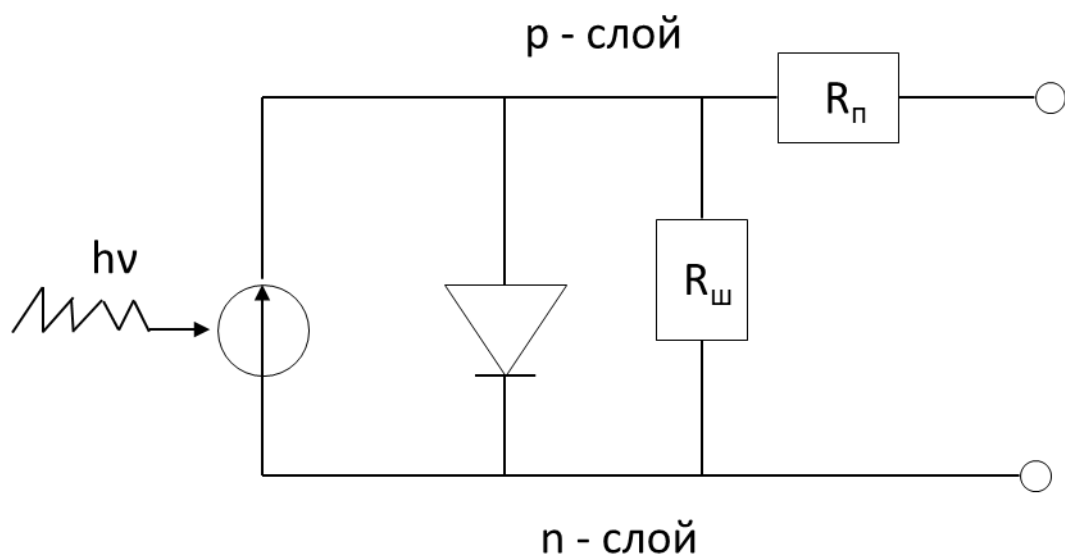


Рисунок 4. Эквивалентная схема фотоэлемента.

Она состоит из фотодиода и двух сопротивлений – последовательного ($R_{\text{п}}$) и шунтирующего ($R_{\text{ш}}$)

Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания рассчитываются по следующей формуле:

$$V_{кз} = \frac{k_6 T_{окр}}{q} \ln \left(\frac{\eta_r J_{кз}}{J_0} \right) \quad (2)$$

$$J_0 = \frac{2\pi q k_6^3 T_{окр}^3}{h^3 c^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{E_g}{k_6 T_{окр}} \right)^2 + \frac{2}{m^2} \left(\frac{E_g}{k_6 T_{окр}} \right) + \frac{2}{m^3} \right] \exp \left(-\frac{m E_g}{k_6 T_{окр}} \right) \quad (3)$$

$$J_{кз} = q \int_{\frac{E_g}{h}}^{\infty} N_v dv \quad (4)$$

$$J = J_{кз} - J_{темн} \left[\exp \left(\frac{qV + qR_{ш}J}{k_6 T_{окр}} - 1 \right) - \frac{V + R_{п}J}{R_{ш}} \right] \quad (5)$$

Где V_{xx} – напряжение холостого хода, k_6 – константа Больцмана, $T_{окр}$ – окружающая температура, $J_{кз}$ – ток короткого замыкания, $R_{п}$ – последовательное сопротивление, $R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление, $J_{темн}$ – ток при отсутствии внешнего освещения, q – заряд электрона, N_v – поток фотонов, зависимый от частоты (ν), V и J – напряжение и ток, протекающие в образце, η_r – вероятность безызлучательной рекомбинации. [53]

Как видно из вышеперечисленных уравнений, электрические характеристики зависят от оптических (от ширины запрещённой зоны), а также от последовательного и шунтирующего (представленного на рисунке выше) сопротивлений. Последнее возникает при образовании микроскопических отверстий в плёнке, что ухудшает её свойства. Поэтому ff устройства не может быть 100% так как по уравнению (5) и рисунку 3 для этого последовательное сопротивление должно равняться нулю, а шунтирующее стремиться к бесконечности.

При воздействии солнечного света на полупроводниковое соединение внутри него возникают электрон-дырочные пары. Для успешной работы солнечного элемента образованные заряженные частицы должны успеть добраться до токосъёмных частей устройства до того, как успеют аннигилировать либо попасть в ловушку дефектов кристаллической структуры. Поэтому, времена жизни фотогенерированных носителей тока должны быть достаточными порядка 1 нс. Для CZTS характерны значения порядка 0,5 нс для быстрой и порядка 2 нс для медленной компоненты времени спада [2].

Касаемо исследуемых в данной работе соединений, литературных данных мало. В работе [30] описаны лишь времена жизни для плёнок, синтезированных методом химического осаждения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ - 2,06 нс.

КПД фотоэлемента в целом сильно зависит от особенностей конструкции, в частности, снижение эффективности может быть связано с низким фактором заполнения (FF), зависящего от последовательного сопротивления элемента. Как например в работе [3] был создан фотоэлемент методом химического осаждения (CBD). На подложку нанесли буферный слой CdS толщиной 0,6 мкм (при оптимальной толщине не менее 20 нм), нанесённый на тонкий слой поглотителя CZTS. После был нанесён слой оптического окна (ZnO) методом высокочастотного распыления. Были предприняты попытки понизить удельное сопротивление за счёт нанесения алюминиевой сетки на слой оптического окна методом вакуумного термического напыления, однако он имел сопротивление 10 Ом·см, что, как оказалось, много. В итоге, элемент имел следующие характеристики: ток короткого замыкания 6,0 мА/см², напряжение разомкнутой цепи 0,4 В и коэффициент заполнения 0,277. Полученный фотоэлемент имел КПД равный 0,66%.

Для увеличения эффективности фотоэлемента применяются различные модификации слоёв с целью уменьшения удельного сопротивления, как например, с помощью уменьшения толщины поглощающего слоя (менее 450 нм). [4]. Авторы работы нанесли на отчищенную стеклянную подложку двойной слой молибдена (200 нм, 300 нм). Второй слой наносился при более высоком давлении для уменьшения сопротивления слоя (суммарное сопротивление обоих слоёв составляет 0,7 Ом/кв $\pm 50\%$). Далее на эти слои был нанесён слой прекурсоров CZTS методом импульсного лазерного нанесения. Завершал изготовление фотоэлемента отжиг в присутствии серы и SnS с последующим нанесением контактов. В ходе отжига сера частично проникла в слой молибдена, образовав MoS_2 (рисунок (5)).

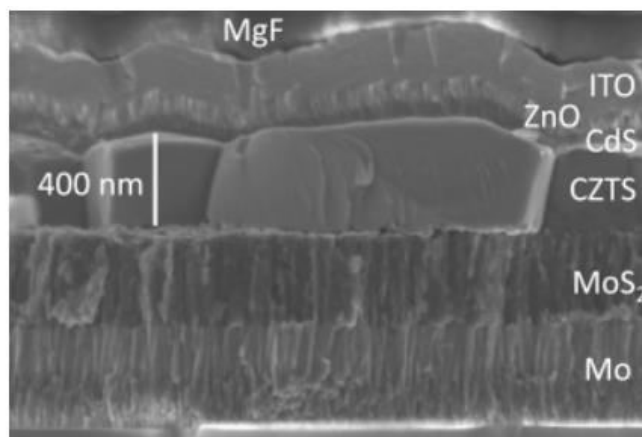


Рисунок 5. Микрофотография среза фотоэлемента [4].

В результате характеристики фотоэлемента под действием освещения АМ 1,5 оказались следующими: ток короткого замыкания $17,6 \text{ мА/см}^2$, напряжение холостого хода 616 мВ, фактор заполнения 47,9%, удельное сопротивление $6,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. КПД получившегося устройства оказалось 5,2%.

В работе [5] описывается увеличение КПД устройства за счёт формирования пассивирующего слоя ZnS нанометрового масштаба, образующегося внутри структуры CZTS/ZnCdS, за счёт чего удалось улучшить характеристики устройства (напряжение холостого хода 735,25 мВ, фактор наполнения 62,53%, ток короткого замыкания $20,11 \text{ мА/см}^2$, удельное сопротивление $0,51 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и, как следствие, увеличение КПД с 8,56% до 9,25%.

Так же, с целью уменьшения стоимости и упрощения промышленного производства фотоэлементов можно использовать наночастицы CZTS [6] В данной работе плёнки CZTS толщиной 1,2 мкм были синтезированы при помощи наночастиц, изготовленных с помощью микроволновой реакции при повторном диспергировании. После этого был нанесён слой CdS методом химического осаждения. После методом радиочастотного магнетронного распыления 50 нм собственного ZnO и 300 нм $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. Однако эффективность такого устройства оказалась равна 4,48%.

Для улучшения эффективности фотоэлемента путём улучшения его физических характеристик в некоторых работах меняют структуру слоёв

путём добавления различных веществ в процессе синтеза плёнок. Так, в работе [7] при помощи золь-гель метода удалось в плёнке CZTS частично заменить цинк на кадмий, в результате чего наблюдалось нелинейное изменение ширины запрещённой зоны а так же переход от кистеритной структуры к станнитной при замещении кадмием более 60% цинка, в результате чего напряжение холостого хода составило 581 мВ, ток короткого замыкания 24,1 мА/см² и коэффициент заполнения 66%, что привело к КПД равному 9,24%. Однако в работе [8] в ходе синтеза использовался гидразин, в результате добавления которого удалось получить более крупнозернистую структуру, увеличить коэффициента заполнения и ток короткого замыкания по сравнению с отсутствием гидразина. В результате, КПД устройства смог превысить 11%.

Аналогичная ситуация с фотоэлементами на основе селенистых соединений цинка ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$). Для улучшения их свойств различные авторы применяют внедрение в поглощающий слой кадмия [9], метод электроосаждения прекурсоров с последующей селенизацией [10], напыление на подложку сразу цельного вещества (вместо поочерёдного напыления прекурсоров) [11], химическое зондирование плёнок ионами кислорода [12], модифицированный метод молекулярно - лучевой эпитаксии с целью образования защитной плёнки SnSe, улучшающей процесс синтеза [13], одновременное растворение элементарных порошков Cu, Zn, Sn и Se [14]. Однако, эффективность этих солнечных преобразователей редко превышает 10%.

Кроме того, характеристики фотоэлемента и его эффективность зависит так же и от типа подложки. В работе [15] описывается различное влияние трёх типов подложек (Mo, FTO и ITO), нанесённых на натриево-известковое стекло на физические свойства и КПД устройств. На подложки наносились тонкие плёнки CZTSe методом распыления с последующей селенизацией. Позже были собраны фотоэлементы с буферным слоем CdS толщиной 50 нм и слой ZnO толщиной 300 нм, легированный алюминием. Исследование

показало, что подложка влияет на шероховатость поглощающего слоя, а также на наличие воздушных пустот. Плёнки, выращенные на молибденовой подложке, имеют более развитую поверхность с крупными зёрнами. Кроме того, плёнки, выращенные на подложках FTO и Mo показали меньшее количество пустот, чем при использовании ITO. Полости в поглощающем слое могут приводить к утечке носителей тока в полученном фотоэлементе. Кроме того, наблюдалось отслоение плёнок от подложек ITO. Для всех трёх подложек не было обнаружено вторичных фаз в поглощающем слое. При помощи фотoluminesцентной спектроскопии определили ширину запрещённой зоны, которая оказалась наибольшей для ITO, что авторы связывают с меньшей стабильностью данной подложки во время высокотемпературной селенизации. В ходе данной реакции для всех подложек, кроме FTO, наблюдалось образование дополнительного слоя между подложкой и поглощающим слоем (MoSe_2 в случае с молибденом.) Так же в случае молибденовой подложки наблюдалась диффузия натрия в поглощающий слой, который может обладать пассивирующим эффектом, что может положительно сказаться на КПД устройства. Максимальная эффективность полученных фотоэлементов 3,97% для молибденовой подложки, однако подложка на основе FTO показала большую стойкость к влаге и, как следствие, потенциально имеет больший срок службы, при этом, КПД данного устройства не сильно уступает молибденовому (3,21%).

Несмотря на различные методики изготовления солнечных элементов, их КПД редко превосходит 10-12%. На текущий момент рекордные значения эффективности фотоэлемента на основе плёнок CZTSe показаны в работе [16]. В ходе данного исследования авторам удалось сконструировать фотоэлемент с эффективностью 14,1% при помощи контроля давления паров селена во время реакции селенизации. В ходе постепенного нагревания плёнки, полученной из раствора прекурсоров удалось контролировать наличие примесных фаз и свести их к минимуму.

1.2 Тонкоплёночные неорганические солнечные элементы со на основе других четверных соединений меди

Для улучшения характеристик устройства ряд авторов прибегает к замене цинка в поглощающем слое на элемент большего атомного размера. Например, в работе [17] использовался барий (CBTS). Изготовленный фотоэлемент имел структуру, схожую с аналогами (ITO/i-ZnO/CdS/CBTS/Mo/стекло) с толщинами буферного слоя и слоя оптического окна по 50 нм, верхним контактом толщиной 160 нм, а также Al (500 нм)/Ni (50 нм) контакты. КПД полученного устройства составлял 1,6%. В другой работе [18] используя метод химического осаждения и высокочастотного магнетронного распыления удалось получить фотоэлемент с КПД 5,2% со слоем CdS и i-ZnO равными 50 нм, ITO толщиной 150 и верхним электродом из Ni/Al толщиной 900 нм, нанесённого методом электронно-лучевого испарения.

В работе [19] описывается устройство, собранное по схожей схеме (Mo/CBTS/CdS/i-ZnO/ITO) однако с другими толщинами образцов (CdS 70 нм, i-ZnO 50 нм, ITO 240 нм). Эффективность итогового устройства составила 1,72%.

Ряд авторов применяют различные модификации для увеличения эффективности устройств. Например, в работе [20] было исследовано влияние толщины оловянного слоя на плёнках Cu-Ba-Sn на характеристики устройства. Методом магнетронного напыления на подложку FTO были нанесены Cu, Sn и Ba. Далее наносился слой олова разной толщины (0, 5, 10 и 15 нм) с последующей сульфуризацией в печи. За счёт добавления оловянной маски удалось менять характеристики фотоэлемента за счёт улучшения морфологии поверхности и улучшения качества p-n перехода. Наилучший КПД устройства составил 1,21% при толщине слоя Sn 5 нм. В работе [21] удалось получить фотоэлемент на основе CBTS, используя для инициации p-n перехода слой CdS, наносимый с добавлением кислорода. Для исследования использовался метод магнетронного напыления, используя

мишень CdS в атмосфере аргона с разным процентным содержанием кислорода. Наибольшей эффективности авторам удалось достичь путём нанесения двойного буферного слоя – на более толстый слой CdS, напылённого в атмосфере чистого аргона нанесли слой CdS: O при содержании кислорода 3%. В результате наилучшие характеристики полученных фотоэлементов оказались следующими: напряжение холостого хода 0,93 В, фактор заполнения 0,43 и ток короткого замыкания 5,08 мА/см². КПД устройства составил 2,03%.

В работе [22] авторы показали, что свойства фотоэлемента могут зависеть от количественного состава меди в образце. Наименьшее количество примесей и наилучшая кристалличность получилось при малом содержании меди ($\text{Cu}/(\text{Ba}+\text{Sn})=0,95$ и $\text{Cu}/\text{Ba}=1,81$). Устройство изготовили по схеме FTO/CBTS/CdS/ZnO/AZO методом плазменного напыления с последующим отжигом в парах серы при температуре 560 °С. Для улучшения свойств проверили два подхода к созданию итогового изделия – отжиг в воздушной среде готового устройства при 170 °С и нанесение CdS при температуре 150 °С. Последним методом удалось получить фотоэлемент с наилучшим КПД 1,6%. авторы связывают это с уменьшением количества центров рекомбинации и улучшением гетероперехода CBTS/CdS.

В работе [23] так же исследовалось влияние содержания меди на соединения с барием, однако, помимо серы в состав плёнок добавляли селен. Поглощающие слои были приготовлены методом химического нанесения с использованием ДМСО с промежуточным отжигом плёнок прекурсоров и последующей сульфуризацией, а затем селенизацией в несколько этапов с использованием элементных S и Se при температуре 580°С в течение 10 и 15 минут соответственно. В результате установлено, что при снижении процентного содержания меди с 4% до 7% среднее значение КПД снижается с 4,36% до 3,77%, а коэффициент заполнения (FF) уменьшается с $\approx 50,1$ до 45,4%, при этом максимальное удельное сопротивление CBTS_{Se} составляет 10 Ом·см². Наибольшей эффективностью обладало устройство на основе

$\text{Cu}_2\text{BaSnS}_{4-y}\text{Se}_y$ (где $y \approx 3$) 5,08%. Увеличение КПД авторы связывают с улучшением структуры плёнки за счёт уменьшения размеров зёрен. Данное устройство имело так же следующие характеристики: напряжение холостого хода 605 мВ, ток короткого замыкания 15 мА/см² и фактор заполнения 51,6%. Однако авторы утверждают, что несмотря на все улучшения, рекомбинация на границе раздела CdS/CBTSSe всё ещё является серьёзной проблемой.

Работ же по солнечным элементам на основе соединений $\text{Cu}_{2-8}\text{MgSnS}(\text{Se})_4$ в мировой литературе мало.

Например, в [24] авторы, при помощи золь-гель метода с последующим отжигом при разных температурах (от 250°C до 400°C), сумели получить плёнки состава $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ и изготовить с их помощью солнечные элементы, для которых плотность фототока была наименьшей для образца, отожжённого при 250°C и составила –0,042 мА/см² и наибольший для образца, отожжённого при 400°C (3,685 мА/см²), наибольший световой ток был для образца отожжённого при 300°C, у него же оказался наибольший КПД 5,11%.

Также мало работ по созданию солнечных элементов на основе $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, как например в работе [25] создали устройство на основе плёнок $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (CSTS), синтезированных при помощи нанесения кислородсодержащих прекурсоров $\text{Cu}_2\text{SrSnO}_4$ с последующей сульфидизацией. Авторы решили сравнить характеристики устройства в зависимости от температуры нанесения CdS (60°C и 80°C). Для меньшей температуры оказалось выше КПД (0,59% по сравнению с 0,52%) и ток короткого замыкания (3,8 мА/см² по сравнению с 2,6 мА/см²), что авторы объясняют низкой плотностью легирования при низкой температуре, однако напряжение холостого хода оказалось выше у образца с высокой температурой отжига (0,47 В по сравнению с 0,38 В). Так же было протестировано устройство, в котором слой CdS был заменён на реактивно распылённый Zn (O, S), однако КПД в данном случае оказался наименьшим (0,23%). Авторы предполагают, что

есть связь с низкой эффективностью устройства и диффузией натрия из подложки в процессе сульфидизации.

В работе [26] были протестированы плёнки, синтезированные золь-гель методом, селенизированные при разных температурах и имеющих разные атомные соотношения Sr/Sn. Наилучшие характеристики показали плёнки, отожжённые при температуре 600°C и атомным соотношением 1,15. Однако КПД устройства из данной плёнки составил всего 0,164%, при напряжении холостого хода 0,296 В и токе холостого хода примерно 0,5 мА/см², что, по предположению авторов, связано с дефектами поверхности плёнки.

Как видно из вышеперечисленного, несмотря на некоторые теоретические предсказания КПД устройств на основе четверных соединений меди, содержащий стронций в районе 20% [27], работ, посвящённых сборки реального устройства и измерения его характеристик мало и эффективность данных устройств составляет в лучшем случае несколько единиц процентов, что меньше, чем у устройств на основе CZTS, причём электрофизические характеристики устройств на основе CMTS, CSTS и CBTS, описанных в работах (удельное сопротивление, ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, ff) схожи с таковыми для Cu₂ZnSnS₄.

1.3 Методы синтеза порошков и плёнок Cu_{2-δ}XSnS₄ (X=Mg, Ca, Sr, Ba)

Соединения с общей формулой Cu₂MgSnS₄ (CMTS) во многих экспериментальных работах получают в виде плёнок, для чего используют и золь-гель метода, спрей-пиролиз или химическое жидкофазное осаждение (CBD) (рисунок 6). При этом в качестве прекурсоров чаще всего используются хлориды металлов и тиомочевину. Синтез, как правило, проводят в этанольном или метанольном растворе [28,29,36,74], но водные также применяются [30,33,34,75]. Помимо этого, ряд авторов в качестве растворителя применяет 2-метоксиэтанол [31] или смесь данного соединения с моноэтаноламином [32]. Во всех случаях прекурсорный раствор наносят на подложку, нагретую до 150-400°C с последующей сушкой при температурах

в диапазоне от 180 до 400°C в течении около 10 минут [28,36,74,30,34,75,24,35].

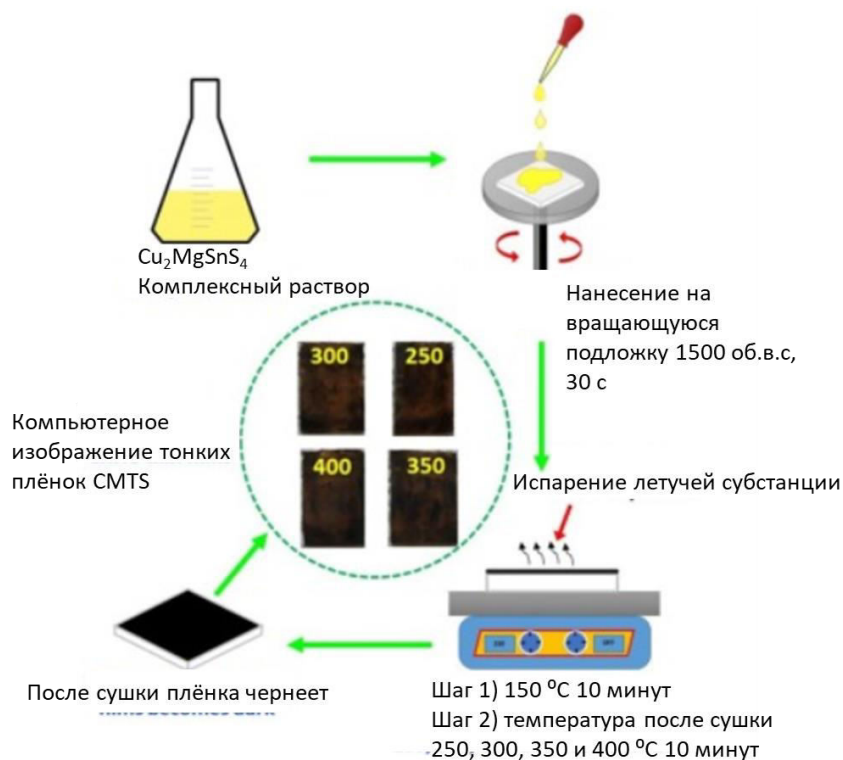


Рисунок 6. Пример изготовления плёнки методом химического жидкофазного осаждения [24].

Но, например, авторами [33] для получения пленок CMTS использовалась разновидность данного метода с последующей сушкой при более низкой температуре – около 30°C в течение 40 часов отжигом при $T=800^\circ\text{C}$ в течение 5 часов.

В работе [34] получили плёнки $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ при варьировании концентраций раствора прекурсоров ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) с последующим нанесением его на нагретую до 400 °C подложку.

В части работ обнаружено, что отжиг после нанесения на нагретую подложку может уменьшить количество примесных фаз. Так, в [35] сообщается об улучшениях фазового состава образцов в случае отжига их при $T = 300 - 375^\circ\text{C}$. Кроме того, в [36] описано уменьшение количества примесных фаз плёнок CMTS, отожжённых при $T = 450^\circ\text{C}$ в течении 1 ч.

Также описан жидкофазный синтез наноразмерного CMTS методом горячей инъекции. Для этого элементную серу помещали в раствор хлоридов Cu, Mg и Sn в предварительно вакуумированной среде, заполненной после этого аргоном. Получены наночастицы, ширина запрещённой зоны которых имеет значение 1,63 эВ и, по заверению авторов, имеют кестеритную структуру и не имеют примесных фаз [37].

Так для синтеза CMTS известен метод термического напыления прекурсоров вакууме (рисунок 5). Так в [38] для напыления были приготовлены из навесок элементных веществ, затем отожженные в вакууме (10^{-5} Торр) в программируемой печи в несколько этапов: от 200 до 600 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$), затем выдерживание при $T = 600^{\circ}\text{C}$ в течении 24 часов, затем нагрев от 600 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $26\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, выдерживание при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 48 часов. После отжига – период остывания до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и до комнатной температуры естественным путем. Полученный таким образом слиток растирали и испаряли под вакуумом 10^{-5} мм.рт.ст. При этом варьировали угол наклона подложки относительно потока испаряемого вещества.

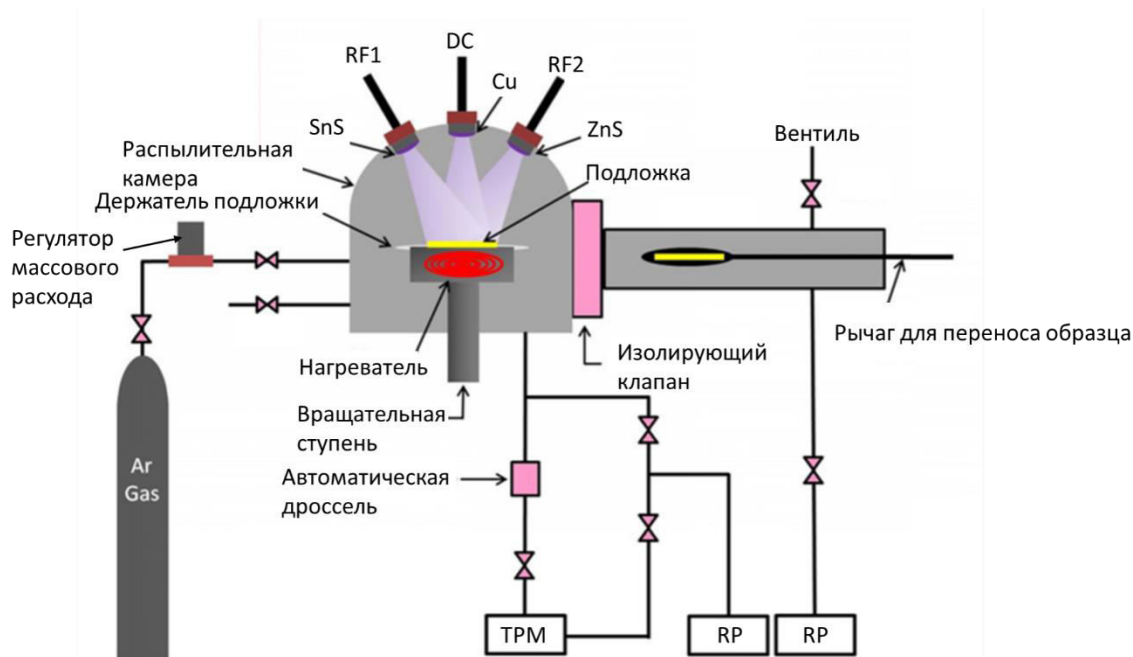


Рисунок 6. Пример установки для вакуумного напыления плёнок [39].

По структуре же и свойствам $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ имеются лишь теоретические работы [40,41]. Для расчётов стабильности кристаллической структуры используют методы, связанные с плоскими волнами (например формализм плоских расширенных волн с использованием программного пакета VASP или метод выпуклой оболочки с использованием программного пакета GPAW). Так же в качестве основы для моделирования выбирается один из типов кристаллической решётки (например, тетрагональная). Авторы обеих работ сходятся в том, что одной из стабильных структур для $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ является станнитная ($I4m$). Авторами работы [41] так же считаются наиболее стабильными фазы $\text{Pmn}2_1$, $I4$, $\text{P}1n1$ (орторомбическая, тетрагональная и моноклинная соответственно), при этом авторы [40] утверждает, что наименьшую энергию образования имеет тригональная структура, которая, при этом, нестабильна и разлагается на составные компоненты.

При этом существует лишь несколько работ, в который описан синтез плёнок $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ (CSTS).

Так в работе [42] химическим методом в нагретом растворе синтезировали наночастицы CSTS. Процесс является многостадийным с применением автоклава (200°C 24 часа), вакуумной сушки (80°C 3 часа). Из полученных наночастиц получили гранулы путём спекания под давлением 60 МПа (500°C , 1 час), которые далее исследовались.

В других работах пленки CSTS получали методом CBD на стеклянных подложках, с применением хлор и ацетат-содержащие соединения металлов и тиомочевину в качестве прекурсоров [42,43] с последующей сульфуризацией при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 40 минут [42] либо как в работе [43] с последующим отжигом при различных температурах ($200\text{--}600^\circ\text{C}$) в течении 30 минут. В данной статье авторы сообщили о наличии SrS_3 , SnS и аморфной модификации меди для ряда образцов ($T = 200, 300, 400^\circ\text{C}$). Для плёнок, синтезированных при $T = 500^\circ\text{C}$ наблюдались фазы Cu_2SnS_3 и SrS , а при $T = 600^\circ\text{C}$ только $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$. [43]

Кроме того, пленки $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ так же синтезируют методом магнетронного напыления [44,45] из металлических (Cu, Sn, Sr) мишеней, иногда применяя сульфуризацию в инертной атмосфере при 520 °C 5 минут, нагревая до 540 °C в течении 30 минут со скоростью 5°C/мин с последующим охлаждением с той же скоростью [44].

Элементный анализ показал, что состав полученных данными авторами пленок оказался далёк от стехиометричной формулы $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$.

Что касается соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (CBTS), то работ, посвящённых синтезу при помощи магнетронного напыления несколько больше. Как правило, используют элементные мишени (Cu, Sn) в качестве прекурсоров, либо их сульфиды, при этом в качестве прекурсора бария большинстве работ используют BaS [17,20,21,22].

В источнике [17] синтеза пленок CBTS е использовали мишени, изготовленные из Cu, Sn и BaS. Кроме того, авторами данной работы были получены и порошки методом твердофазного ампульного синтеза. Для этого сульфиды металлов спрессовывались и отжигались в динамическом вакууме, после чего смесь гомогенизировалась в инертной атмосфере, вновь спрессовалась и запаивалась в кварцевых ампулах, после чего нагревалась до 650 °C 5-6 часов и выдерживалась 10-15 часов. После этого проводили охлаждение естественным путем до $T_{\text{комн}}$.

Во всех описанных выше работах по синтезу пленок $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ сульфуризация при температуре около 570 °C 5-10 минут [17,20], 60 минут [20] или 30 минут [46].

Также известны способы получения пленок CBTS методом химического жидкофазного осаждения, в которых в качестве прекурсоров используются хлориды металлов, либо соли органических кислот и тиомочевина [45, 49, 47,48]. Подложки с нанесёнными на них растворами прекурсоров подвергали отжигам при различных температурах, иногда (например, в работе [49]) с последующим нагреванием образцов в аргоновой атмосфере, содержащей

избыток серы ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) с целью поиска оптимальных условий синтеза плёнок для улучшения характеристик фотоэлемента.

1.4 Кристаллическая структура $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Соединения CZTS существуют в виде двух кристаллических модификаций - кестерит и станнит. Это тетрагональные структура с пространственными группами $I4$ и $I4_m$ (рисунок 7):

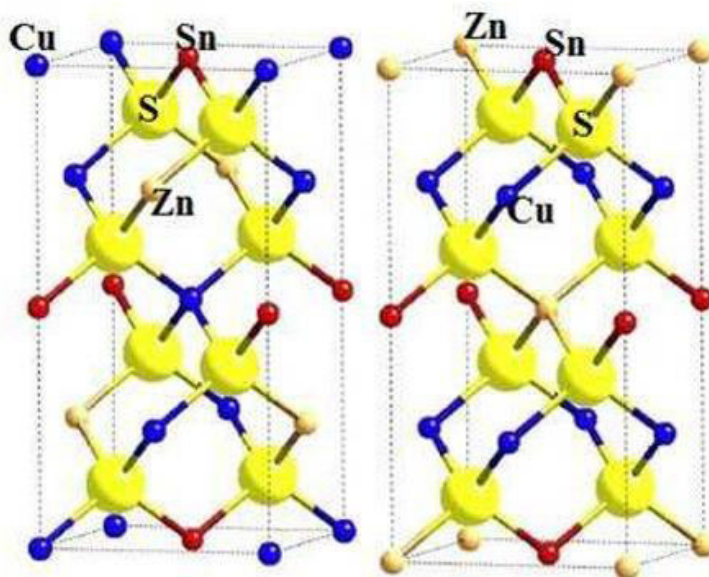


Рисунок 7. Основные кристаллические структуры соединений CZTS. Слева - кестерит, справа - станнит [50].

В качестве характеристики кестеритной структуры можно привести различные катионные слои, чередующиеся между собой, и их координаты. Так, в случае $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ кестеритной структуры можно выделить слой CuSn , имеющий координату $z = 0$, CuZn с координатой $z = 0,25$, CuSn с $z = 0,5$ и CuZn с $z = 0,75$. При данном расположении слоёв пространственная группа $I4$ формируется путём занятия одним атомом меди позицию $2a$ $(0,0,0)$ рядом с цинком, и остальными атомами меди позицию $2c$ $(0, 0,5, 0,25)$ и $2d$ $(0, 0,5, 0,75)$.

Станнитная же структура формируется немного иначе: слои ZnSn чередуются со слоями Cu_2 . Двухвалентный катион, расположенный на

позиции 2a, а также одновалентный катион на позиции 4d (0, 0,5, 0,25) и атом олова на позиции 2b (0, 0, 0,5) образуют пространственную группу $I4_2 m$.

Для подобных структур характерны дефекты кристаллической решётки, связанные с близостью ионных радиусов меди и цинка. Ионы меди способны замещаться ионами цинка и наоборот.

Помимо кестеритной и станнитной структуры так же возможно формирование тетрагональной структуры путём взаимной перемены позиции атомов меди и цинка в слое с координатой $z = 0,25$. Таким образом формируется пространственная группа $P4_2c$. В случае, когда атом меди и цинка перемещается между слоями с координатами $z = 0,25$ и $z = 0,75$ формируется пространственная группа $P4_21m$. Так же возможен случай, когда атом меди из слоя с координатой $z = 0,25$ меняется расположением с атомом цинка, расположенном в слое с координатой $z = 0,75$, что приводит к образованию пространственной группы $P2$.

Для похожих на них соединений $Cu_{2-\delta}ASnS_4$ ($A = Mg, Sr, Ba$) также характерна тетрагональная структура, однако пространственная группа отличается ($P3_1$). Однако некоторые авторы так же допускают наличие антиструктурных дефектов для CMTS (рисунок 8) [51] и CBTS [52].

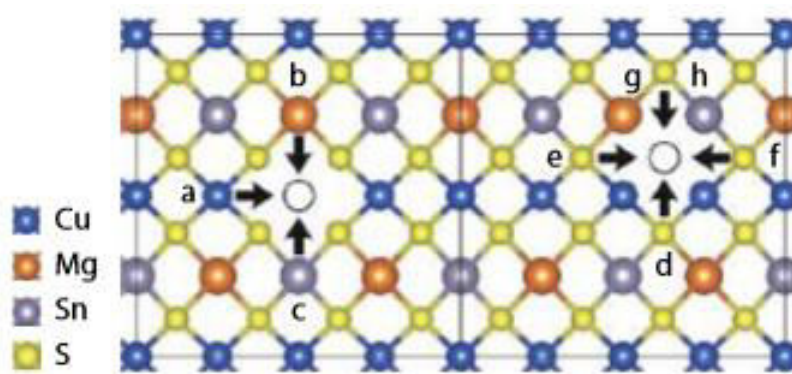


Рисунок 8. Антиструктурные дефекты кристаллической решётки Cu_2MgSnS_4 [51].

Авторы работы [51] исследовали поведение различных дефектов в соединении $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ с помощью термодинамических расчётов исходя из энергии образования заряженного дефекта в точке химического потенциала. Дефект Cu_{Mg} , ионизированный до состояния с зарядом -1, является наиболее энергетически выгодным, что аналогично дефекту Cu_{Zn} для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, однако, наиболее выгодное энергетическое состояние для Cu_{Mg} достигается при уровне Ферми выше, чем значение $\text{VBM} + 21$, что ниже, чем у Cu_{Zn} . В системе $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ наиболее выгодным акцепторным дефектом является Cu_{Mg} причём, независимо от заряда. При этом V_{Cu^-} имеет энергию образования на 0,5 эВ выше. В качестве доминирующих донорных дефектов авторы выделяют Mg_{Cu} и Cu_i , энергия ионизации которых (при любом уровне Ферми внутри запрещённой зоны) снижается как в случае дефектов соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при VBM до 0,1 эВ для Mg_{Cu} и 0,65 эВ для Cu_i .

По мнению авторов, самая низкая энергия образования дефектов Cu_{Mg} и Mg_{Cu} равна 0,27 эВ, что говорит о дырочном типе проводимости исследуемого соединения при низком содержании меди и олова. При этом авторы указывают на возможность компенсации зарядов из-за разницы энергий образования дефектов в пиковой точке значения химического потенциала, что в итоге приводит к изменению уровня Ферми на 0,6 эВ и снижению концентрации положительных носителей заряда. Однако приведённые в описываемой работе расчёты показывают отсутствие зарядовых переходов внутри запрещённой зоны в случае анионных дефектов соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$. Вместо этого происходит смещение уровня Ферми в направлении CBM за счёт перехода в состояние с отрицательным зарядом и низкой энергией акцепторных дефектов Mg_{Sn} и Cu_{Sn} . Однако вблизи фиксированного уровня Ферми дефекты имеют энергию образования порядка 2 эВ и остаются нейтральными. Авторами было обнаружено наличие дефекта с низкой энергией образования (1,77 эВ) в пике химического потенциала. Для данного дефекта (Sn_{Mg}) характерно образования заряда с энергией $\text{VBM} + 0,55$ эВ около середины запрещённой зоны. Подобный

дефект (Sn_{Zn}) характерен так же и для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, однако энергия его образования выше. Авторами так же были проведены расчёты энергий «хвостового» смещения для дефектов $\text{Cu}_{\text{Mg}} + \text{Mg}_{\text{Cu}}$ (сдвиг VBM вверх на 0,1 эВ) и $\text{Mg}_{\text{Sn}} + \text{Sn}_{\text{Mg}}$ (сдвиг CBM на 0,45 эВ вниз).

Так же авторами был проведён анализ диффузии дефектов термодинамическими методами. Утверждается, что данные процессы происходят быстро при малом стехиометрическом отклонении. При помощи комбинации двух методов (метод упругих деформированных сеток и метод функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) были рассчитаны энергии активации диффузии V_{Cu} (1,23 эВ) и диффузии Mg в V_{Cu} (1,05 эВ). Полученные результаты согласуются с данными для CZTS (диффузия атома меди через вакансию и диффузия атома цинка в V_{Cu}) что может говорить о высокой подвижности атома магния в исследуемых соединениях.

Для дефектов, связанных с атомом серы также были произведены расчёты, которые показали значение энергии активации минимум 1,86 эВ, что связано с энергией связи S-Sn, понижающей энергетический барьер. Так же авторы указывают на высокую энергию активации диффузии атома олова в вакансию меди.

Таким образом, в статье описывается связь между размером атома, прочностью химических связей и энергией диффузии атомов внутри кристаллической решётки и, как следствие, образование дефектов. Если атом имеет большой радиус (как в случае с оловом), то образование дефекта становится затруднительным, однако, диффузия атома серы так же затруднена в силу дополнительных химических связей. Авторы так же подчёркивают возможность облегчения образования антиструктурных дефектов при наличии стехиометрического отклонения, что важно для нашей работы.

В работе [52] аналогичным образом было исследована дефектная структура соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$. Авторы сравнивают разные четверные

похожие соединения, начиная с $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, дефектная структура которого показана на рисунке 7.

Авторы так же считают, что для данных структур характерны как вакансии, причём всех входящих в соединения элементов, так и замещение медью или цинком атома цинка меди или олова, а также замещение атомом олова атом меди или цинка. При этом наиболее выгодными в энергетическом смысле следующие дефекты: Cu_{Zn} , Cu_{Sn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , V_{Cu} и V_{Zn} . Так как ионные радиусы меди и цинка близки друг к другу, замещение одного атома другим более вероятно, чем образование аналогичных дефектов в других соединениях, например в $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.

Касаемо дефектов соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$, авторы приводят схему различий между кристаллическими структурами (рисунок 9).

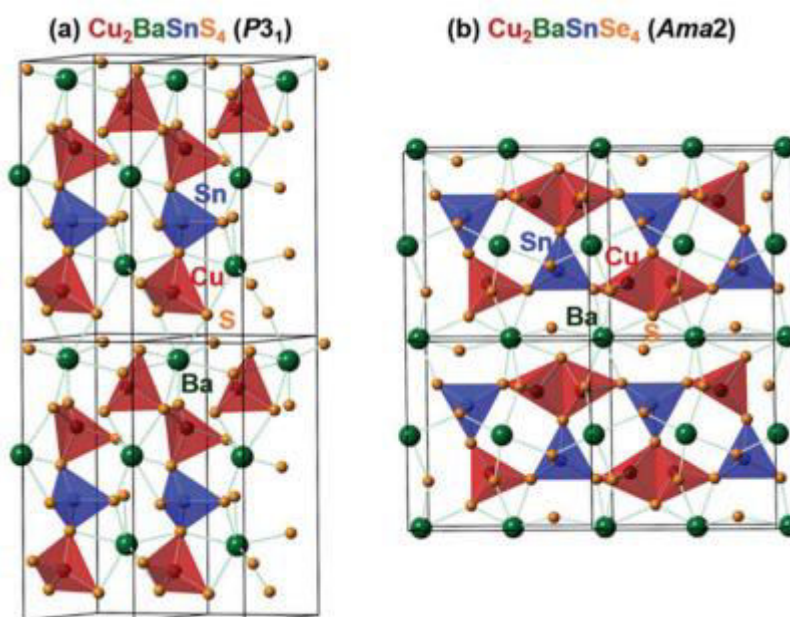


Рисунок 9. Разница между разными пространственными группами для соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ [52].

Авторы указывают на тригональную структуру пространственной группы $P3_1$. При описании кристаллической структуры, ссылаются на работу [17], в которой утверждается, что кристаллическая решётка $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ состоит из соединённых вершинами тетраэдров CuS_4 и SnS_4 с искажённой квадратной

антипризмой, состоящей из восьми атомов серы, окружающих двухвалентные положительно заряженные катионы бария, которые находятся в пространстве между тетраэдрами.

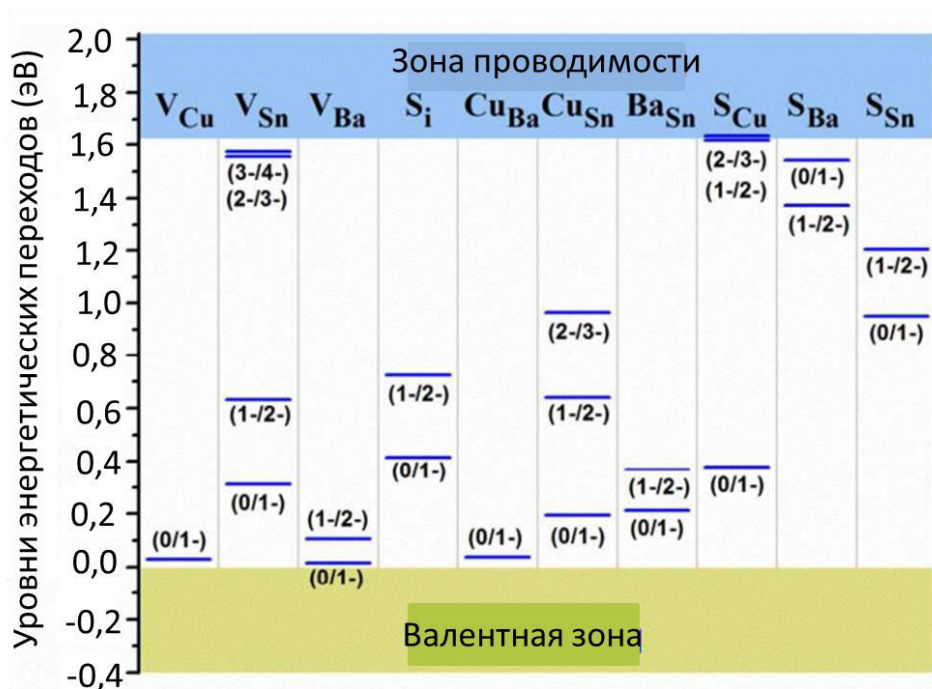
Авторы [52] так же ссылаются на работу [62] в которой использовались как термодинамические методы, так и различные вариации метода функционала плотности (такие как метод дополненной проектором волны (the projector-augmented wave method), обобщённая градиентная аппроксимация Пердью — Бёрка — Эрнцерхофа (the generalized gradient approximation of PerdewBurke-Ernzerhof) и экранированный гибридный функционалы Хейд-Скусерия-Эрнцерхофа (the screened hybrid Heyd-Scuseria-Ernzerhof functionals)) для изучения кристаллической и дефектной структуры соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$. Стабильность тригональной структуры они подтвердили, исследуя соотношение между суммой химических потенциалов компонентов фаз (с учётом стехиометрического коэффициента) и энтальпией образования этих фаз, что отражено в таблице 1:

Таблица 1. Энтальпии образования фаз при синтезе соединении $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ [62].

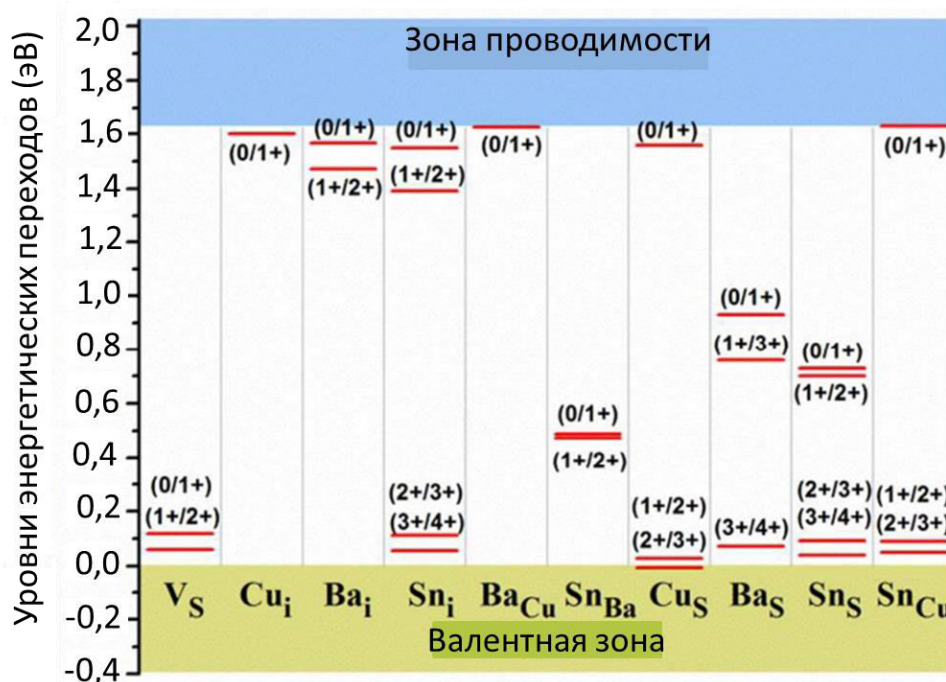
Фаза	ΔH , эВ
$\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$	-7,70
CuS	-0,58
Cu_2S	-1,01
BaS	-4,17
SnS	-1,02
SnS_2	-1,78
Cu_2SnS_3	-3,08
BaSnS_3	-6,07

При этом только в первом и двух последних случаях сумма химических потенциалов оказалась равна энтальпии образования.

Авторы [62] так же провели расчёты энергий донорных и акцепторных дефектов. Было установлено, что атом меди в междоузлии окружён атомами серы, в то время как аналогичные дефекты для других элементов расположены между атомами бария. Так же приводится схема, в которой показано расположение дефектов внутри запрещённой зоны (рисунок 10).



А



Б

Рисунок 10. Энергетическая схема донорных (А) и акцепторных (Б) соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ [62].

Из рисунка видно, что количество глубоких акцепторных дефектов больше, чем глубоких донорных. Наиболее близкими к зоне проводимости в первом случае оказались V_{Cu} , S_{Cu} , S_{Ba} а во втором Cu_i , Ba_i , Sn_i , Ba_{Cu} , Cu_S , Sn_{Cu} . Величина энергии для этих дефектов отличается от значения ширины запрещённой зоны не более чем на 0,2 эВ, в то время как глубокие дефекты (например S_i , Cu_{Sn} , Ba_S) расположены по энергии ближе к середине ширины запрещённой зоны.

Как правило, сведения в литературе о дефектной структуре соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ схожи с таковыми для $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ в силу идентичности формы кристаллической решётки. Так, например, в работе [96] авторами проводился люминесцентный анализ соединений CBTS и CSTS. В качестве основных энергетических переходов выделяли свободно-связный переход (Free-to-bound) и переход хвост-примесь (tail-to-impurity). Изучение люминесцентных пиков при 79 К привело к созданию следующей схемы (рисунок 11).

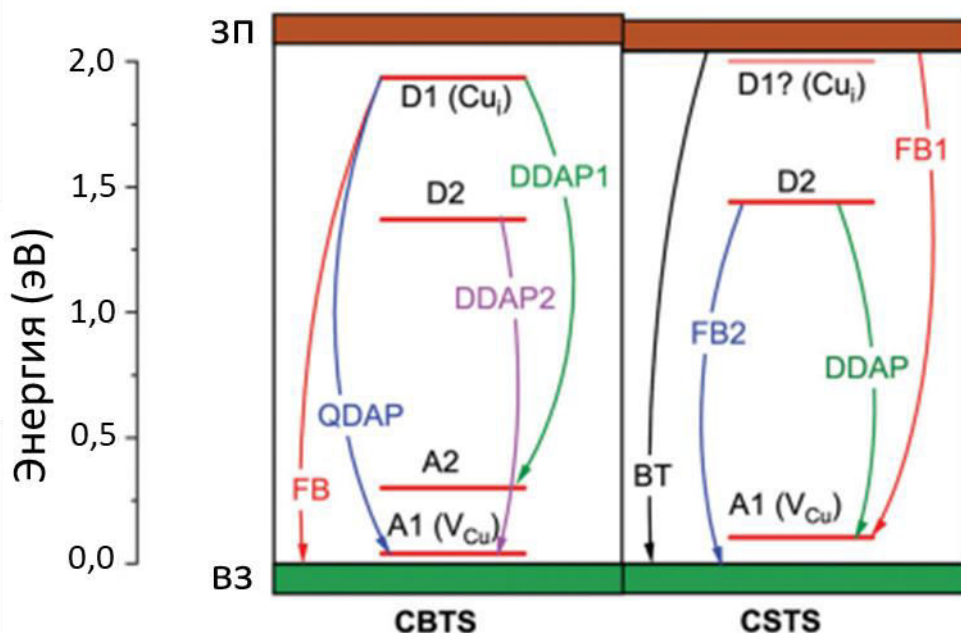


Рисунок 11. Энергетическая схема соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ [96].

На схеме видно наличие энергетических уровней как близких к валентной зоне и зоне проводимости, так и находящихся в глубине ширины запрещённой зоны. Так же можно отметить схожесть структуры энергетических уровней для $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$.

Узкий люминисцентный пик при 2,038 и 2,065 эВ авторами был отнесён к экситонным переходам (свободный и связанный соответственно). Значения энергии 1,65 и 1,35 эВ относят к глубоким излучательным переходам между дефектами.

Похожая ситуация наблюдается для соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, для которого наблюдаются переходы около 2 эВ, измеренные при температуре 83 К (1,96 эВ – хвост-примесь, 2,06 эВ – связно-связный переход).

Авторы считают, что дефект V_{Cu} , образованный с помощью донора Cu_i , больше выражен в $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, чем в $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$, при этом V_{Cu} глубже чем Cu_i , однако значения их энергий близко к валентной зоне. Основные дефекты, участвующие в переходах – V_{Cu} и Cu_i из-за большого радиуса двухвалентных положительных ионов бария и стронция.

Важность дефектов кристаллической решётки подчёркивается в работе [53]. Автор приводит данные по энергии образования дефектов в соединении $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, а также подобные значения для данных соединений со сниженным содержанием меди (таблица 2).

Таблица 2. Значения энергий дефектов.

Дефект	Энергия образования в стехиометричном случае, эВ	Энергия образования в нестехиометричном по меди случае, эВ
V_{Cu}	0,590	от 0,21 до 0,67
Zn_{Cu}	от -0,064 до -0,318	от 2,43 до 2,60
Cu_{Zn}	от 0,378 до 0,632	от -0,16 до 0,01
V_{Zn}	от 0,631 до 0,885	от 0,39 до 1,02
Sn_{Zn}	от 0,158 до 0,599	от 4,11 до 4,44
Sn_{Cu}	от 0,170 до 0,732	от 6,54 до 7,05

Как можно видеть, наблюдается сильное различие в энергиях образования дефектов кристаллической решётки при уменьшении содержания меди в образце, что говорит о потенциальном влиянии стехиометрического отклонения по меди на электрофизические свойства фотоэлементов, основанных на данных соединениях. Так как большинство данных дефектов имеют значения энергий образования меньше значения ширины запрещённой зоны, они становятся центрами рекомбинации и захвата электрон-дырочных пар, рождённых под действием света, что и является причиной ухудшения характеристик фотоэлемента.

В работе [54] расчётными методами определялась структура и оптические свойства $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, для чего авторами использовалась теория функционала плотности (DFT) в рамках метода линейаризованной расширенной плоской волны с полным потенциалом и локальными орбиталями (FP-LAPW+lo) в рамках обобщенного градиентного приближения, основанного на

функционале Perdew 2008 (GGA-PBEsol). Модель предполагает рассмотрение функции плотности заряда и его распределения внутри элементарной ячейки, а также распределение потенциала в ней. Авторами была построена модель маффин-тин (muffin-tin) орбиталей, имеющих радиусы 2,1, 1,85, 2,38 и 1,9 боровских радиусов для Cu, Mg, Sn и S соответственно (предполагалось, что заряды распределены сферически симметрично в основном состоянии). Путём энергетических вычислений авторы установили, что из всех рассматриваемых фаз (кестерит, станнит, вюрцит станнит, вюрцит кестерит, примитивно-смешанный CuAu) наиболее устойчивой является станнитная структура. Рассчитанные параметры кристаллической решётки для различных структур приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры решётки для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, рассчитанные теоретически [54].

Структура	$A = B,$ $\text{\AA}$	$C, \text{\AA}$
Кестерит	5,436	11,019
Станнит	5,505	10,757

Геометрия данных структур похожа наличием тетраэдрических связей, формируемых следующим образом: два атома меди, один атом олова (связанный с четырьмя атомами серы) и один атом магния окружают один анион. В обеих структурах характерно чередование катионных слоёв: CuSn, CuMg, CuSn и CuMg для кестеритной (а) и MgSn и Cu_2 для станнитной структуры (б). Так же общим является расположение Sn в одном и том же структурном узле. Авторы так же считают орторомбическую структуру (рисунок 12) пространственной группы $\text{Pmn}2_1$ одной из возможных конфигураций.

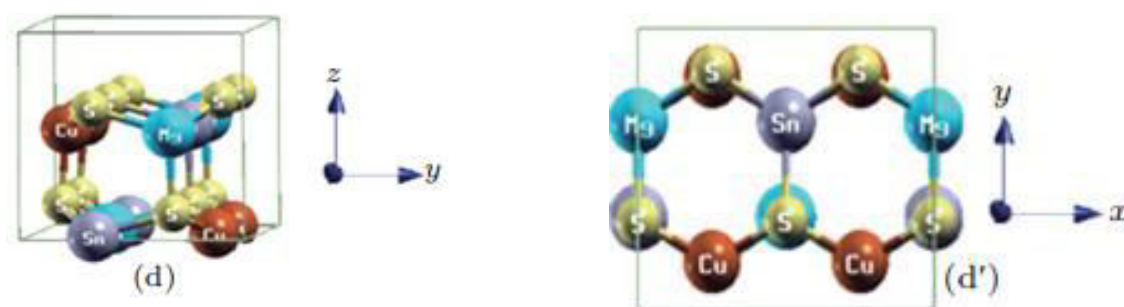


Рисунок 12. Орторомбическая структура CMTS [54].

В работе [55] авторы использовали аналогичные методы расчёта (полнофункциональный линейаризованный метод расширенных плоских волн, приближение локализованной плотности (Full potential linearized augmented plane-wave method) и обобщенное градиентное приближение, модифицированный потенциал Бекке–Джонсона (Modified Becke–Johnson potential) с новой параметризацией для полупроводников), взяв в качестве радиусов сфер потенциалов (muffin-tin radii) следующие значения: 2,32, 2,19, 2,41 и 1,90 боровских радиусов Cu, Mg, Sn и S соответственно. Так же были рассчитаны параметры решётки различными методами (приближение локализованной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA)), приведённые в таблице 4 для станнитной и кестеритной структуры.

Таблица 4. Параметры решётки для соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ [55].

Структура	$A = B, \text{Å}$	$C, \text{Å}$
Кестерит	5,441 (LDA)	10,851 (LDA)
	5,581 (GGA)	11,087 (GGA)
Станнит	5,427 (LDA)	10,877 (LDA)
	5,560 (GGA)	11,132 (GGA)

Помимо вышеперечисленного, авторы выделяют в качестве наиболее устойчивой станнитную структуру, имеющую небольшую энергетическую разницу с кестеритной структурой (75 мэВ на элементарную ячейку). Были

установлены радиусы потенциальных ям кристаллической решётки (2,32; 2,19; 2,41 и 1,90 боровских радиусов (Å)) для атомов Cu, Mg, Sn и S в CMTS.

В таблице 5 приведены данные по возможным структурам данного соединения в ряде экспериментальных имеющихся работ:

Таблица 5. Литературные данные о структуре $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, полученные экспериментально.

Структура	Источник
Тетрагональная ($I-42m$) кестеритная	[29,36,30,34,75,24,38]
Гранецентрированная кубическая кестеритная ($F-43m$)	[32]
Тетрагональная станнитная ($I-4$)	[33]

Из вышесказанного можно видеть противоречивость экспериментальных данных. В качестве основных причин можно выделить сложность установления структуры плёнок, рентгенограммы которых содержат мало пиков (не более четырёх), что недостаточно, так как такие линии могут относиться к другим соединениям с похожей структурой (например, Cu_2SnS_3). [29,36,30,34,24,38]

Что касается соединений $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$, то работ, посвящённых им мало и все они теоретические.

В работе [40] авторы исследовали структуру соединения, используя формализм плоских расширенных волн (DFT), при помощи программного пакета VASP определяли основную фазу при помощи релаксации кристаллической решётки с учётом кулоновского взаимодействия, взяв за основу тетрагональную структуру. В качестве пространственной группы была выбрана C^2_3 . Кестеритная фаза оказалась менее стабильной станнитная.

Для $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ разность межфазной энергии составила 479 МэВ, что сильно больше, чем для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (50 МэВ). Авторы утверждают, что тригональная структура CCaTS нестабильна и разлагается на составляющие части, несмотря на меньшую энергию образования (рисунок 13).

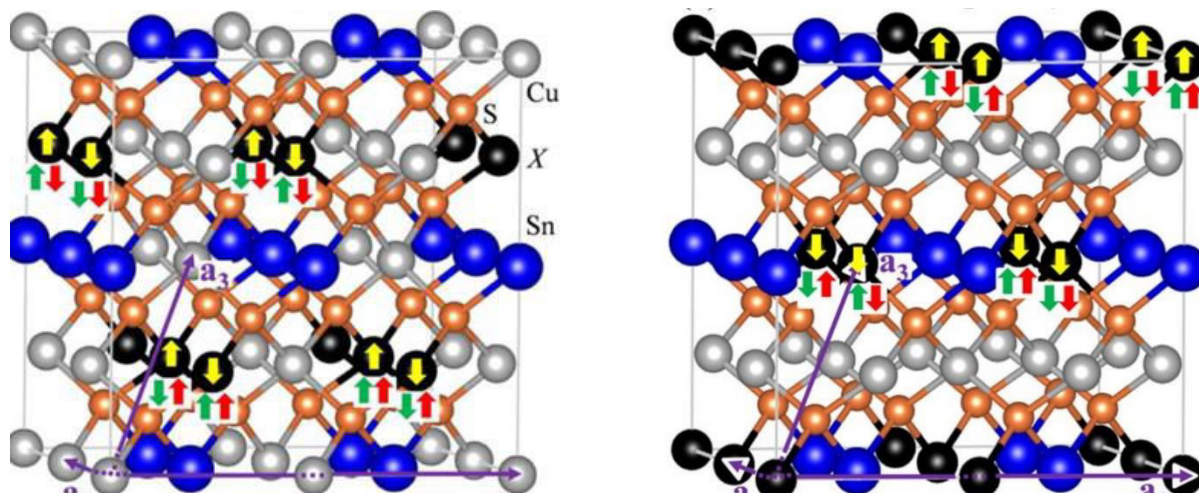


Рисунок 13. Варианты возможной кристаллической структуры для $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ [40].

В работе [41] при помощи метода выпуклой оболочки (convex-hull approach) используя базисный набор плоских волн (plane-wave basis set) в среде моделирования ASE в программе GPAW, так же используя функционал PBEsol рассматривались различные типы кристаллической решётки, оцениваемые по стабильности. В ходе вычислений исходили из равенства нулю взвешенных сумм степеней окисления. Фазы с пространственными группами $I4_2m$ (тетрагональная), $I4$ (тетрагональная), $Pmn2_1$ (орторомбическая), $P1n1$ (моноклинная) оказались наиболее стабильными по сравнению с $P3_1$ (тригональная) и Ama_2 (орторомбическая) (рисунок 14).

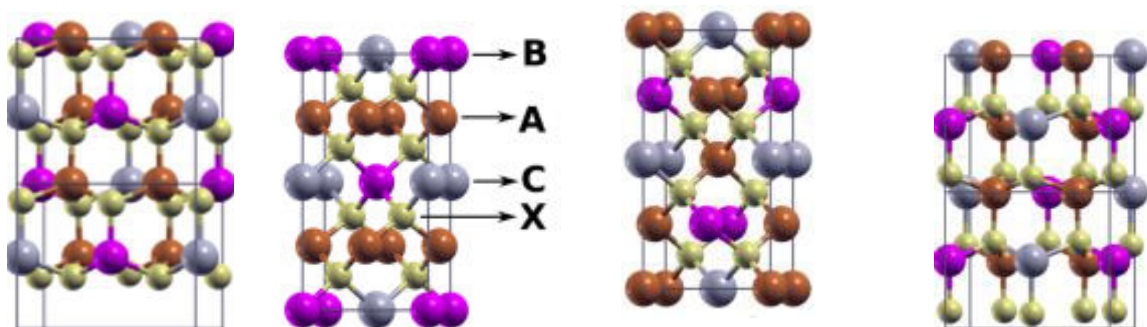


Рисунок 14. Варианты возможной кристаллической структуры для $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ [41].

Существует несколько теоретических работ, в которых рассчитывают структуру и параметры решётки для соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$. В работе [56] смоделировали пространственная группа $R\bar{3}_1$, взяв за основу тригональную структуру (рисунок 15), при помощи метода DFT. Далее автором была рассчитана оптические свойства поглощающего слоя солнечного элемента на основе данного соединения.

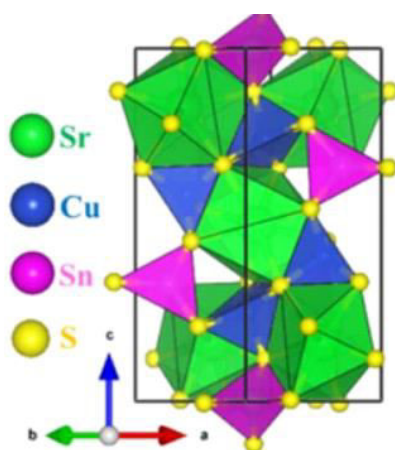


Рисунок 15. Тригональная кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, созданная с помощью программы VESTA-ver.3.5.7. [56].

Были теоретически рассчитаны параметры элементарной ячейки, взяв за исходные $a = 6,25 \text{ \AA}$. $c = 15,57 \text{ \AA}$: $a = 6.300 \text{ \AA}$ и $c = 15,495 \text{ \AA}$. Полученные

значения, по утверждению авторов, хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [57].

В работе [58], методом PBEsol, авторы, взяв в качестве пространственной группы тригональную $R\bar{3}_1$ структуру, рассчитали параметры решётки соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$. Были получены значения 6,245 Å ($a=b$), 15,357 Å (c). Так же, проводились компьютерные симуляция солнечных элементов [59,60], КПД которых, в зависимости от буферного слоя, имел значение в диапазоне от 17,71 до 35,6%.

Соединения CBTS могут иметь следующие кристаллические структуры: в работе [61] расчёты проводились методом обобщенной градиентной аппроксимации (GGA), методом ультрамягкого псевдопотенциала Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) и методом Монкхорста-Пака (Monkhorst-Pack method), взяв за основу тригональную структуру $R\bar{3}_1$. Получившиеся параметры решётки ($a = 6,4474$, $c = 15,8779$, $V = 571,601$) оказались отличными на 1% от работ [45,62,63]. Модель кристаллической решётки с координатами атомов Cu (0; 0; 0), Ba (0; 0; 0,5), Sn (0,2577; 0,25; 0,125), приведённая авторами, показана на рисунке 16.

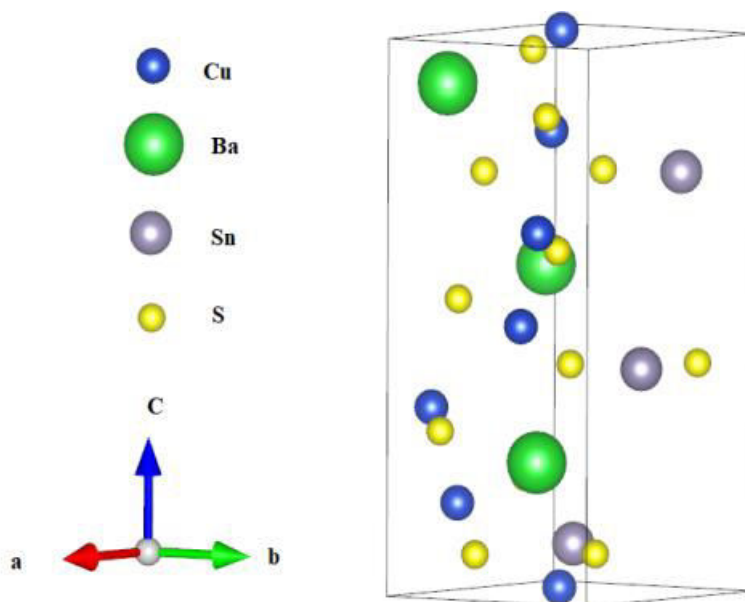


Рисунок 16. Структура соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ [61].

В большинстве теоретических работ рассчитываются КПД и свойства солнечных элементов [71-73].

Ниже (таблица 5) приведены параметры кристаллической решётки, взятые из литературных данных. Во всех источниках тригональная структура пространственной группы $R\bar{3}_1$.

Таблица 5. Параметры кристаллической решётки $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$, взятые из литературы.

$a=b$, Å	c , Å	источник
6,3662(1)	15,8287(2)	[17]
6,343(1)	15,830(2)	[64]
6,367	15,833	[65]
6,35	15,81	[49]

Так же, в ряде работ были найдены следующие параметры решётки: $a = 6,367$ Å, $c = 15,833$ Å; $a = b = 6,35$ Å и $c = 15,81$ Å [65,49], Однако, методом энерго-дисперсной рентгеновской спектроскопии, в данных работах были установлены элементные соотношения которые отличались от стехиометрических.

1.5 Фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Как и в случае CZTS, для рассматриваемых нами соединений характерно наличие примесных фаз. В частности, для плёнок, синтезированных методом жидкофазного осаждения, в работах [66][67][68][69][70] наблюдается образование CuS , SnS , Cu_2SnS_3 , BaS_2 , BaSO_4 , Cu_2S и CuS , SrS_3 , SnS , Cu_2SnS_3 . В случае метода вакуумного напыления SrS , SrS_2 , Sr_2SnS_4 , и SrSnS_3 [25].

1.6 Оптические и электрофизические свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ (X=Mg, Ca, Sr, Ba)

Одной из важнейших характеристик полупроводниковых материалов для фотоэлементов является ширина запрещённой зоны. Впервые зависимость предельного КПД солнечного элемента, работающего, в условиях освещения AM1.5, от ширины запрещенной зоны полупроводника в поглощающем слое была теоретически рассчитана Шоккли и Квиссером в 1961 [71]. Авторы допускали при этом, что один квант света рождает один носитель заряда, р-п переход происходит при нулевой температуре внутри полупроводниковой системы, а число фотонов, входящих в состав солнечного излучения, вычисляли используя формулу Планка. Полученная зависимость показана на рисунке 17.



Рисунок 17. Зависимость КПД фотоэлемента от ширины запрещённой зоны [71].

Где $h\nu_g$ — энергия светового излучения, $\eta(x_g)$ — эффективность фотоэлемента, kT_s — тепловая энергия окружающей среды.

Как видно из графика, зависимость эффективности фотоэлемента от ширины запрещённой зоны имеет куполообразный вид, пик которого, соответствующий оптимальному значению ширины запрещённой зоны имеет расположен около 1,5 эВ, что как раз соответствует примерному значению для соединений CZTS [72].

Касаясь соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}(\text{Se})_4$ ($\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), в литературе существует несколько работ, в которых проводят измерения значений ширины запрещённой зоны различными методами (такими как низкотемпературная люминисценция и измерение спектров поглощения). Однако, для разных соединений данные достаточно сильно разнятся, что продемонстрировано в таблице 6.

Таблица 6. Сравнение значения ширин запрещённой зоны для различных четверных соединений меди для наших измерений и полученных из литературы.

Соединение	Ширина запрещённой зоны, эВ	Источник	Наши значения, эВ
$\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$	1,43-1,67	[73]	1,6
	1,33 – 1,44	[30]	
	1,775 - 1,999	[24]	
	2,02 – 2,5	[35]	
	1,2–1,63	[48]	
	1,67 – 1,71	[33]	
	1,50 – 1,89	[29]	
	1,32 – 1,64	[36]	
	1,68 – 1,83	[34]	
	1,51 – 1,52	[74]	

	1,55 – 1,79	[75]	1,96-1,99
	1,648 – 1,926	[38]	
Cu ₂ BaSnS ₄	1,6–2,0	[17]	
	2,0	[18]	
	1,94 – 1,88	[20]	
	2,04–2,07	[65]	
	1,94	[76]	
	2,01	[19]	
	1,6 – 1,8	[49]	
	2,0	[25]	
	1,5 – 1,61	[25]	
	2,04 -2,626	[77]	
Cu ₂ SrSnS ₄	1,95–1,98	[25]	1,96-1,99
	1,93	[26]	
	2,06	[45]	
	1,78	[70]	
	1,49	[42]	

Как правило, зонная структура полупроводниковых соединений рассчитывается при помощи метода функционала плотности, например, в программном пакете VASP. Пример таких вычислений (проведённых авторами [40]) приведён на рисунке 18.

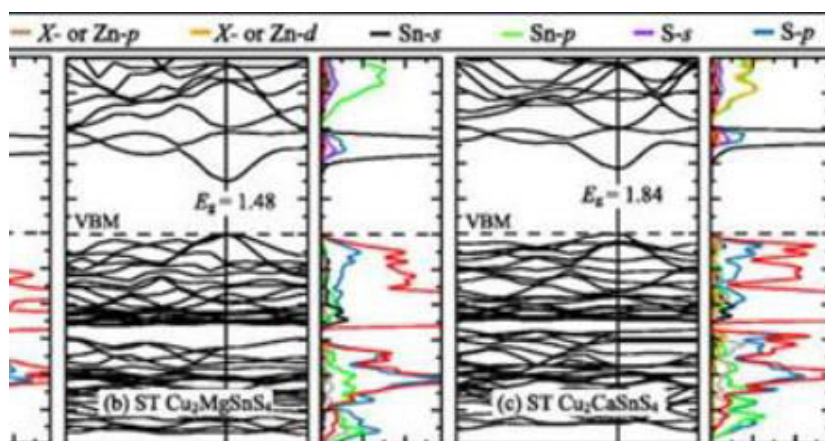


Рисунок 18. Теоретический расчёт E_g [40].

Как видно из рисунка, зонная структура имеет весьма сложный вид. Поэтому для её определения проводят черту по границе с пустотой в энергетической зоне.

В таких сложных энергетических структурах могут возникать экситонные уровни (рисунок 19):

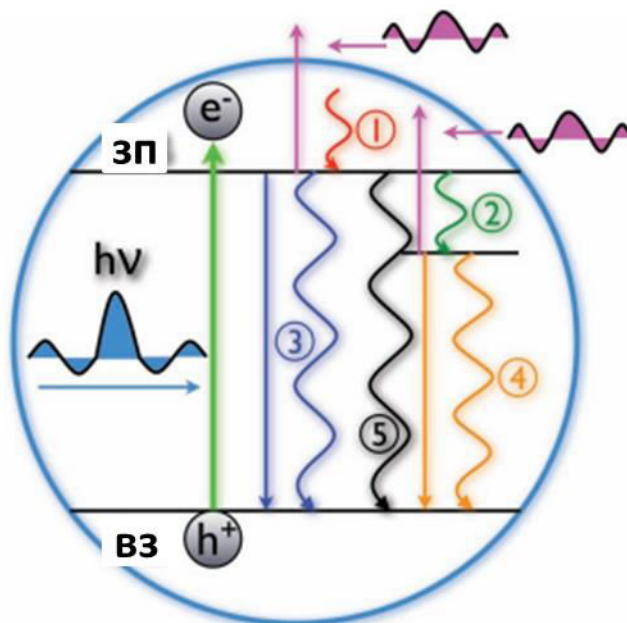


Рисунок 19. Схема экситонных уровней [78].

Под действием света могут рождаться электрон-дырочные пары, в которых, в случае избытка кинетической энергии, под действием фононов,

положительный заряд находится в валентной зоне, а отрицательный в зоне проводимости. При этом оба заряда связаны кулоновскими силами. При покидании границ запрещённой зоны возможно испускание фотона вследствие рекомбинационных процессов (так называемая фотолюминисценция) либо происходит релаксация заряда (1). Так же рождённые заряды способны переходить из зоны проводимости в валентную зону (3,5) либо попадать на энергетический уровень, образованный внутри ширины запрещённой зоны (2,4) в следствие наличия примесей или дефекта кристаллической решётки (так называемые ловушки). Данные процессы могут сопровождаться излучением фотона.

В основном, данную зонную структуру определяют при помощи люминисцентных методов. Так, для CZTS графики катодолюминисценции выглядят следующим образом (рисунок 20):

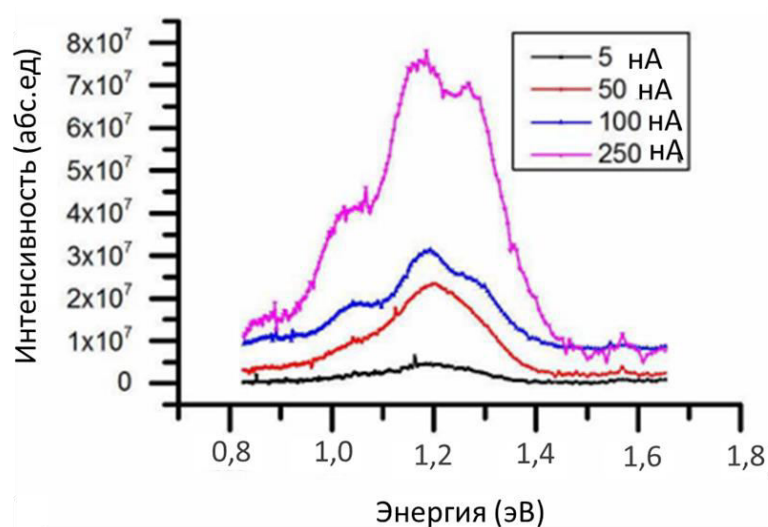


Рисунок 20. Люминисценция для CZTS [79].

На рисунке, помимо 1,6 эВ, соответствующего ширине запрещённой зоны, можно отчётливо увидеть пики, относящиеся дефектным образованиям (1,29 эВ авторы относят к переходам в $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})^{\times}$ структурам, 1,18 к донорно-акцепторному переходу).

Для рассматриваемых нами соединений так же проводится люминисцентный анализ, однако таких работ мало. Например, в работе [80] был получен следующий спектр (рисунок 21):

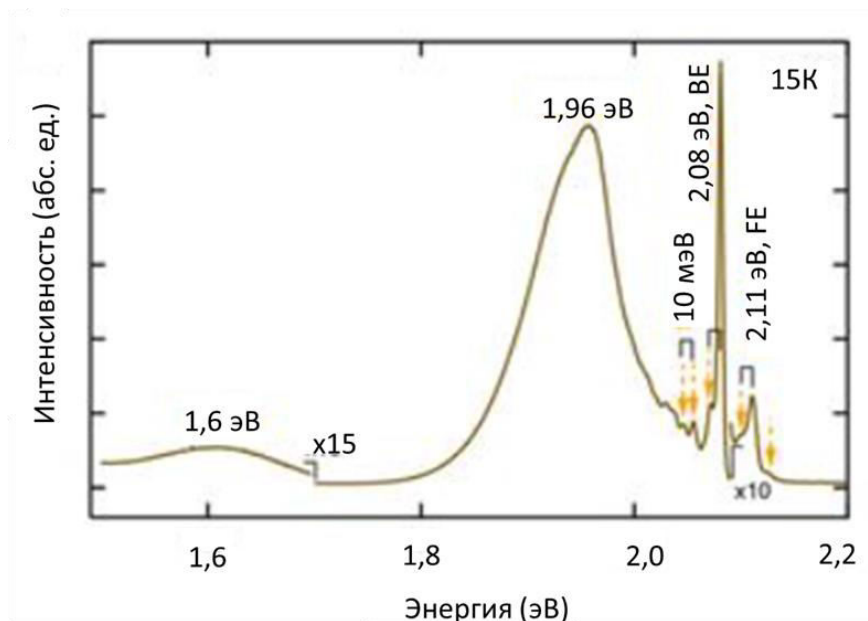


Рисунок 21. Люминисценция для $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ [80].

Найденные пики авторы связывают с эмиссией электронов (2,07 связанная (2,10) и свободная (2,125) экситонная эмиссия).

1.7 Выводы к главе 1

Как следует из приведенного обзора литературы, данных, касаемых свойств полупроводниковых соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}(\text{Se})_4$ ($A=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) мало и они содержат противоречивые сведения. Нет единого мнения по поводу типа кристаллической структуры для CMTS, а в случае соединений CSTS и CBTS делается вывод исходя из малого количества основных пиков РФА спектра. Кроме того, рентгенофазный анализ в совокупности со спектроскопией комбинационного рассеяния и элементным анализом указывает на наличие примесных фаз в исследуемых образцах. К тому же, отсутствует должный контроль стехиометрического состава, в частности, лишь единичные работы посвящены исследованию свойств соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}(\text{Se})_4$ ($A=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в зависимости от δ .

Так же стоит упомянуть о неточностях и противоречиях в определении оптических и электрофизических свойствах исследуемых соединений. Исследований, посвящённых временам жизни фотогенерированных носителей тока крайне мало и в них не рассматривается зависимость от стехиометрического состава.

При этом для синтеза порошков таких материалов с заданной стехиометрией оптимально подходит твердофазный метод синтеза из элементов в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом.

Основываясь на приведённом анализе литературных источников, было принято решение описать в данной работе результаты исследований состава, структуры, оптических свойств, а также времен жизни фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) в зависимости от их стехиометрии, синтезированных твёрдофазным ампульным синтезом, поскольку данный метод позволяет контролировать стехиометрию получаемых образцов

Глава 2. Синтез и методы исследования

2.1 Используемые реактивы

В ходе синтеза исследуемых веществ использовались следующие реактивы:

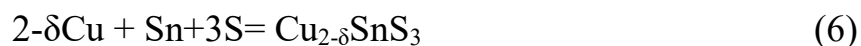
- 1) Медь (99,99 %, Alfa Aesar™)
- 2) Олово (99,99 %, Alfa Aesar™)
- 3) Сера (99,99%, Alfa Aesar™)
- 4) Магний (99,7% CAS 7439-95-4)
- 5) Сульфид кальция (99.9 %, Alfa Aesar™)
- 6) BaS (99,9 %, Alfa Aesar™)
- 7) SrS (99,9 %, Alfa Aesar™)

Для удаления разложения возможных примесей полисульфидов и удаления сверхстехиометрической серы, сульфиды кальция, стронция и

бария предварительно отжигались в динамическом вакууме при температуре около 750 °С. [81]

2.2 Методика синтеза исследуемых соединений

В ходе исследования были синтезированы образцы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) ($0 \leq \delta \leq 0,4$) в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом ($2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.). На первом этапе были синтезированы прекурсоры тройного соединения по схеме (6):



Элементные навески реагентов помещались в вакуумированные кварцевые ампулы, которые отжигались в печи при температуре 850 °С в течении 48 часов. После чего ампулы вскрывались, содержимое перетиралось в агатовой ступе и вновь отжигалось в ампулах при 750°С в течении 100 часов. Полученные таким образом тройные соединения использовались при синтезе четверных.

Соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ получали по схеме (7):



Данная реакция проводилась следующим образом: навеска тройного соединения запаивалась в вакуумированной кварцевой ампуле вместе с элементной навеской магния и серы для отжига. После образец извлекался из ампулы, гомогенизировался в агатовой ступе и заново запаивался в вакуумированную ампулу малого объёма. Отжики проводились при разных температурах для разных серий образцов:

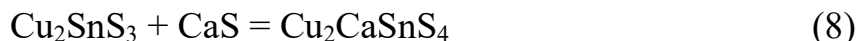
Серия 1: плавление при $T = 750$ °С в течении 100 часов, далее следовал отжиг при $T = 850$ °С в течении 200 часов

Серия 2: плавление при $T = 1100$ °С в течении 48 часов далее следовал отжиг при $T = 750$ °С в течении 100 часов, после производился отжиг при $T = 820$ °С в течении 200 часов

Серия 3: двухстадийный отжиг (при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 100 часов, при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом нагрева до нужной температуры $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту, при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 300 часов)

Серия 4: плавление при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 240 часов с последующим отжигом при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 300 часов.

Соединения составом $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{CaSnS}_4$ синтезировались по схеме (8):



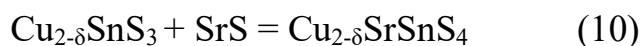
Данная реакция проводилась при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 75 часов.

Для синтеза $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ применялась схема (9):



Навески прекурсоров аналогично предыдущим стадиям запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы и отжигались при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 48 часов, далее, после гомогенизации и повторной запайки в ампулы, производился стабилизирующий отжиг при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 300 часов. [82]

Синтез соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ осуществлялся по схеме (10):



Прекурсоры запаивались в вакуумированных кварцевых ампулах и отжигались при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов, далее, после гомогенизации и повторного запаивания в кварцевые ампулы, производился стабилизирующий отжиг при температуре $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 600 часов.

2.3 Методы исследования

2.3.1. РФА и рамановская спектроскопия

Для определения фазового состава использовался метод РФА (PANalytical дифрактометр AERIS, Cu-K α излучение), который уточнялся при помощи рамановской спектроскопии (BrukerSenterra micro-Raman system, 532 нм).

Уточнение структуры полученных образцов по данным РФА, а также расчёт параметров решётки проводились при помощи программы WinXpow^R.

2.3.2. Оптическая спектроскопия

Ширина запрещённой зоны определялась при помощи спектров отражения, рассчитанных из спектров поглощения, полученных при помощи спектрофотометра Shimadzu UV3101 PC в диапазоне длин волн 300–2000 нм при комнатной температуре. Расчёт проводился в координатах Таунца (зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$), где α рассчитывается по формуле Кубелки – Мунка (11):

$$Y(h\nu) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha \quad (11)$$

где R-коэффициент отражения, α -коэффициент поглощения

2.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)

Для изучения степени окисления элементов соединения был применён метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Измерения проводились при помощи монохроматического спектрометра A Kratos AXIS Ultra DL с излучением Al K α = 1486,6 эВ. Калибровка энергии осуществлялась при помощи пика C1s (284,7 эВ). Образец, площадью 4 мм² обстреливался пучком площадью 2,1*10⁵ мкм² с энергией 4 кВ в течении 2 минут.

2.3.4. Низкотемпературная фотолюминисценция

Для уточнения энергетической структуры соединений был применён метод низкотемпературной фотолюминисценции при помощи установки ЭЛЮМ-2-М (модифицированный) при T=78 К ($\lambda_{\text{возб}} = 543$ нм). Полученные данные были обработаны, используя программу Origin.OriginLab.

2.3.5. Метод СВЧ фотопроводимости

Для измерения времён жизни фотогенерированных носителей тока применялась УНУ “Установка для измерения времени жизни фотогенерируемого тока носители методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” (рисунок 22) Для возбуждения зарядов использовался азотный лазер ЛГИ-505 ($\lambda = 337$ нм,

длительность импульса = 8 нс) с максимальной плотностью светового потока 10^{16} фотон/см² на импульс.

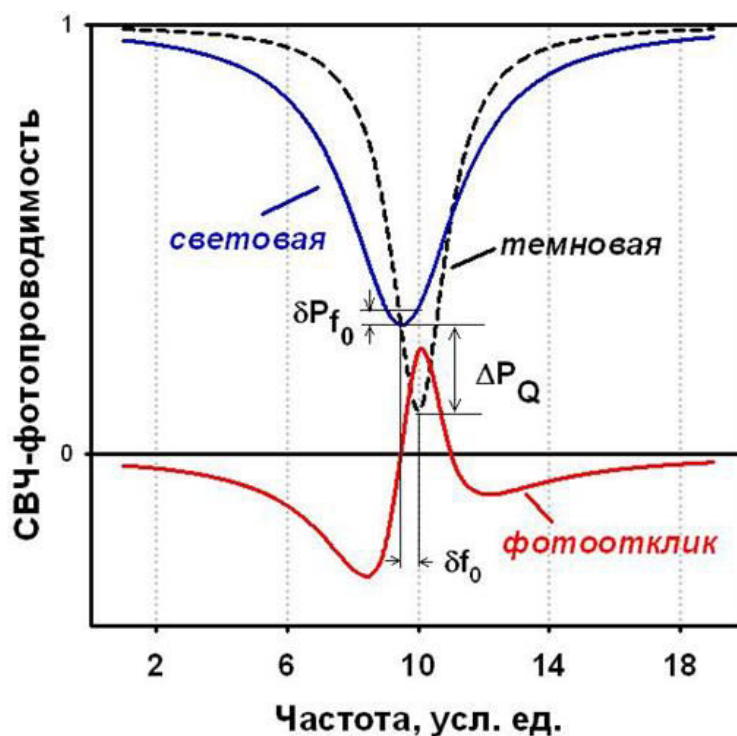


Рисунок 22. Возникновение СВЧ-фотоотклика

В общем случае из-за изменений комплексной диэлектрической проницаемости образца $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ под действием света фотоотклик на резонансной частоте f_0 может складываться из двух составляющих: обусловленной изменением добротности резонатора ΔP_Q и изменением резонансной частоты δP_{f_0} , как показано схематически на рисунке 22

В наших экспериментах фотоотклик регистрировали на резонансной частоте.

Схема измерения приведена на рисунке 23:

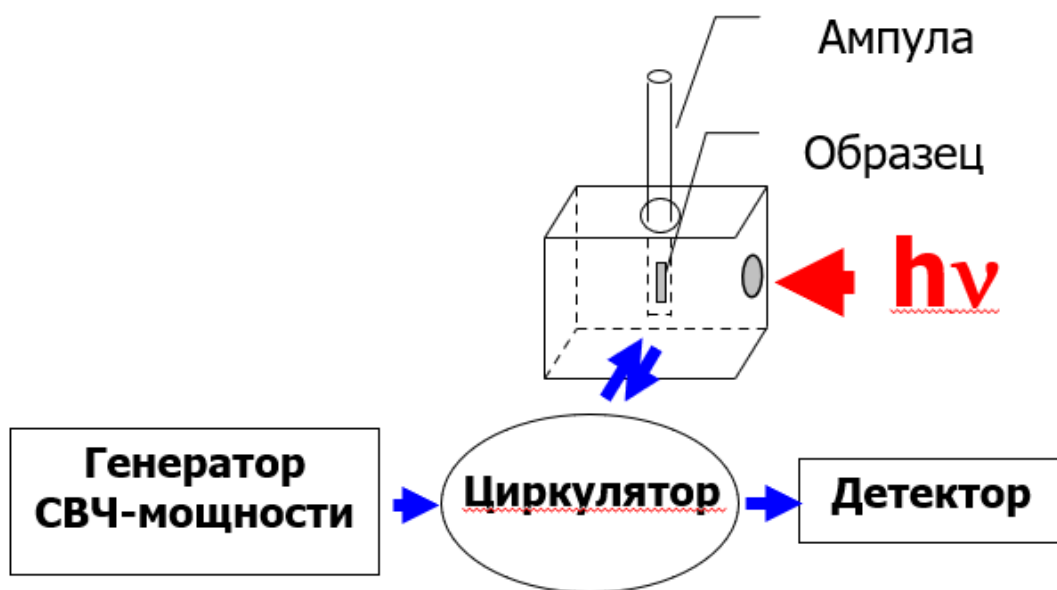
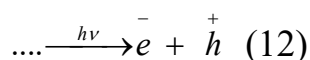


Рисунок 23. Схема измерения СВЧ-фотопроводимости

СВЧ-волна от генератора попадает на циркулятор, а затем на резонатор с образцом, где под действием лазерного импульса рождаются неравновесные носители тока. Там волна частично поглощается, а непоглотившееся, отраженное от резонатора, СВЧ-излучение попадает вновь на циркулятор и по другому каналу на детектор. Фотоотклик регистрируется как разница падающей и отраженной мощности

Временное разрешение регистрирующей схемы порядка 5 нс. [83,84,85]

При воздействии света с энергией кванта больше E_g в объеме полупроводника могут протекать следующие процессы [86]:



Процесс (12) – генерация электрон-дырочных пар, процесс (13) – бимолекулярная рекомбинация электрон-дырочных пар,

Процесс (14) – захват электрона ловушкой X а (15) – высвобождением из неё. Схема (16) соответствует процессу электрон-дырочной рекомбинации внутри ловушки X. Процесс (17) соответствует захвату ионом A^+ электрона из ловушки с последующей нейтрализацией.

Изменение концентраций в вышеприведённых процессах описывается системой следующих уравнений:

$$\frac{de^-}{dt} = -\frac{1}{\tau_0}e^- + \frac{1}{\tau}e_X^- \quad (18)$$

$$\frac{de_X^-}{dt} = \frac{1}{\tau_0}e^- - \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_r} + k_p[p^+] \right) e_X^- \quad (19)$$

Приближённым решением данной системы уравнений является следующая зависимость концентрации электронов от времени, представленной на схеме 120:

$$e(t)^- \approx \left[\left(\frac{1}{n_0} \right) + k_p \left(1 + \frac{\tau}{\tau_0} \right) \tau_r \right] e^{\frac{1}{\tau_r} t} - k_p \left(1 + \frac{\tau}{\tau_0} \right) \tau_r \quad (20)$$

2.4. Выводы к главе 2

Описаны методы синтеза четверных соединений меди с общей формулой $Cu_{2-\delta}XSnS_4$ ($X = Mg, Ca, Sr, Ba, 0 \leq \delta \leq 0,4$) при помощи прекурсоров из высокочистых химических реагентов с использованием сульфидов бария и стронция, а также магния и элементной серы.

Синтез состоял из многостадийного отжига в вакуумированных кварцевых ампулах с гомогенизацией в агатовой ступе. Варьировалось количество меди, а также температура и длительность отжига (в случае синтеза веществ, содержащих магний и стронций). Данный метод позволяет лучше контролировать состав соединения за счёт малого замкнутого объёма реакционного пространства.

Кроме того, указаны методы исследования структуры и фазового состава (такие как РФА и рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), определения оптических свойств (а именно оптическая спектроскопия и низкотемпературная фотолюминисценция), что позволяет определить тип кристаллической решётки, а также энергии образования дефектов в ней.

Так же приведено описание метода СВЧ фотопроводимости для измерения времён жизни фотогенерированных носителей тока с временным разрешением 5 нс. Были описаны реакции взаимодействия рождённых носителей заряда как между собой (электрон-дырочная рекомбинация) так и процессы захвата и выхода из ловушек кристаллической структуры. Для данных реакций приведены кинетические уравнения для кинетики процессов с участием фотогенерированных носителей тока

Глава 3. Влияние стехиометрии на фазовый состав, дефектную структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$.

3.1. Структура $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$.

Для уточнения структурных и фазовых свойств полученных серий образцов, было проведено сравнение полученных нами данных РФА соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ с эталоном кестеритной и станнитной структуры (в качестве эталона были взяты рентгенограммы соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). Сравнение приведено на рисунке 24:

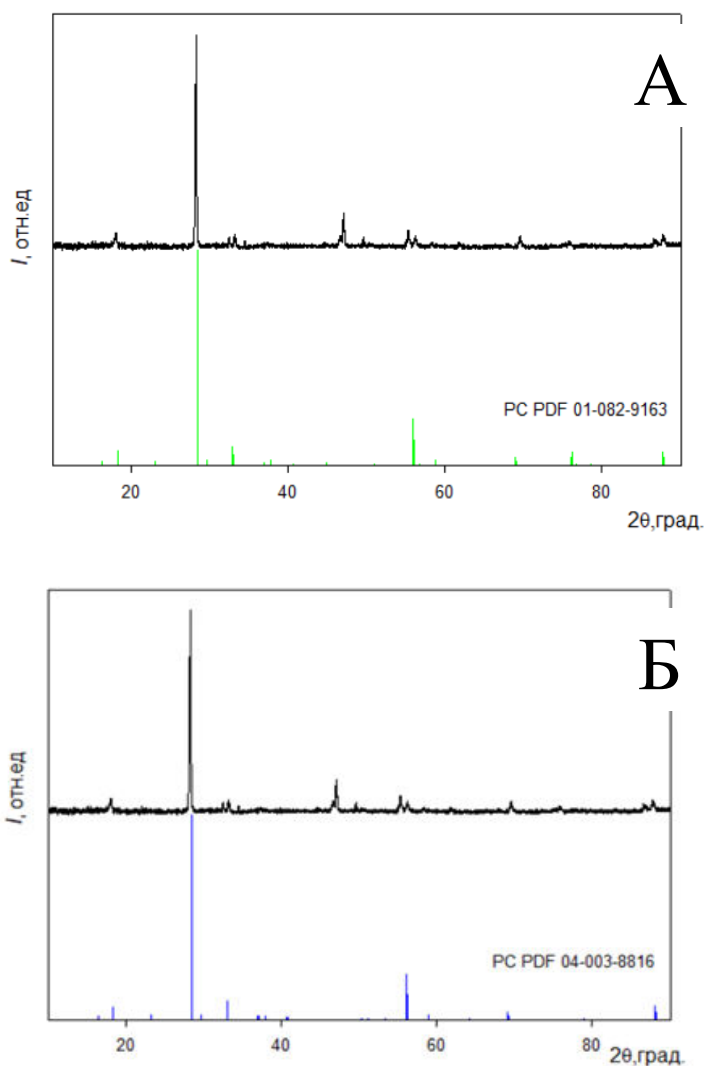


Рисунок 24. Сравнение рентгенограмм синтезированного нами $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ с эталонами различной структуры: кестерит (А), станнит (Б).

Как можно видеть из рисунка, структура данного соединения не является ни кестеритной, ни станнитной. Для более точного сопоставления ниже приводится таблица пиков соединений, имеющих кестеритную и станнитную форму, а также соединения, сравниваемого с ними $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (таблица 7) [87].

Таблица 7. Сопоставление пиков соединений, имеющих кестеритную и станнитную структуру ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) с полученным нами $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$.

PDF Number 01-082-9163		PDF Number 04-003-8816		Наши образцы	
Кестерит Cu ₂ ZnSnS ₄		Станнит Cu ₂ ZnSnS ₄			
2θ, град	Интенсивность, %	2θ, град.	Интенсивность, %	2θ, град.	I, %
16,3	2	16,336	2,1	—	—
18,195	6,8	18,244	6,3	17,877	8,1
23,06	2	23,124	2,5	—	—
28,369	100	28,444	100	28,197	100
29,587	2,7	29,659	2,5	—	—
—	—	—	—	32,421	6,41
32,839	9	32,933	9,2	—	—
32,942	5,1	33,017	5,6	—	—
—	—	—	—	34,437	4,68
36,87	1,3	36,971	1,8	—	—
37,796	2,7	37,904	2,3	—	—
40,596	0,8	40,697	1,2	—	—
44,781	1,4	44,903	0,0013	—	—
44,86	1	44,903	0,0013	—	—
—	—	—	—	46,641	7,23
47,202	0,0372	47,327	0,0389	46,989	17,26
47,202	0,0372	47,327	0,0389	—	—
50,194	0,4	50,339	0,5	49,593	6,35

50,339	0,2	50,458	0,3	—	—
50,921	0,6	51,071	0,5	—	—
53,095	0,3	53,253	0,5	—	—
-	0	-	0	55,19	9,62
55,924	21,7	56,089	22,4	—	—
56,059	11,9	56,2	12,7	56,169	6,86
56,7	0,7	56,852	0,0007	—	—
58,694	2,6	56,852	0,0007	—	—
61,416	0,2	58,86	2,6	—	—
61,928	0,4	61,579	0,1	61,7	4
62,117	0,2	62,117	0,3	—	—
63,915	0,4	62,273	0,2	—	—
67,033	0,0006	64,101	0,5	—	—
67,033	0,0006	67,237	0,0005	—	—
68,852	4	67,237	0,0005	—	—
69,091	2,1	69,069	4,1	69,501	6,79
71,302	0,1	69,265	2,1	—	—
71,419	0,2	71,526	0,2	—	—
71,894	0,3	71,623	0,3	—	—
72,07	0,3	72,123	0,3	—	—
73,688	0,1	72,268	0,3	—	—
73,92	0,1	73,925	0,1	—	—
76,073	3,8	74,116	0,2	75,777	4,76
76,188	6,6	76,413	0,0067	—	—
76,737	0,5	76,413	0,0067	—	—
78,463	0,0012	76,972	0,0004	—	—
78,463	0,0012	76,972	0,0004	—	—
78,634	0,8	78,711	0,0013	—	—
80,748	0,2	78,711	0,0013	—	—

81,486	0,1	78,852	0,9	—	—
81,599	0,1	81,015	0,3	—	—
—	—	81,727	0,1	—	—
—	—	81,82	0,1	—	—
83,103	0,1	83,373	0,1	82,95	3,49

При помощи комплекса программного обеспечения WinXrow^R было установлено, что структура данного соединения является орторомбической, пространственная группа $Pmn2_1$ (рисунок 25):

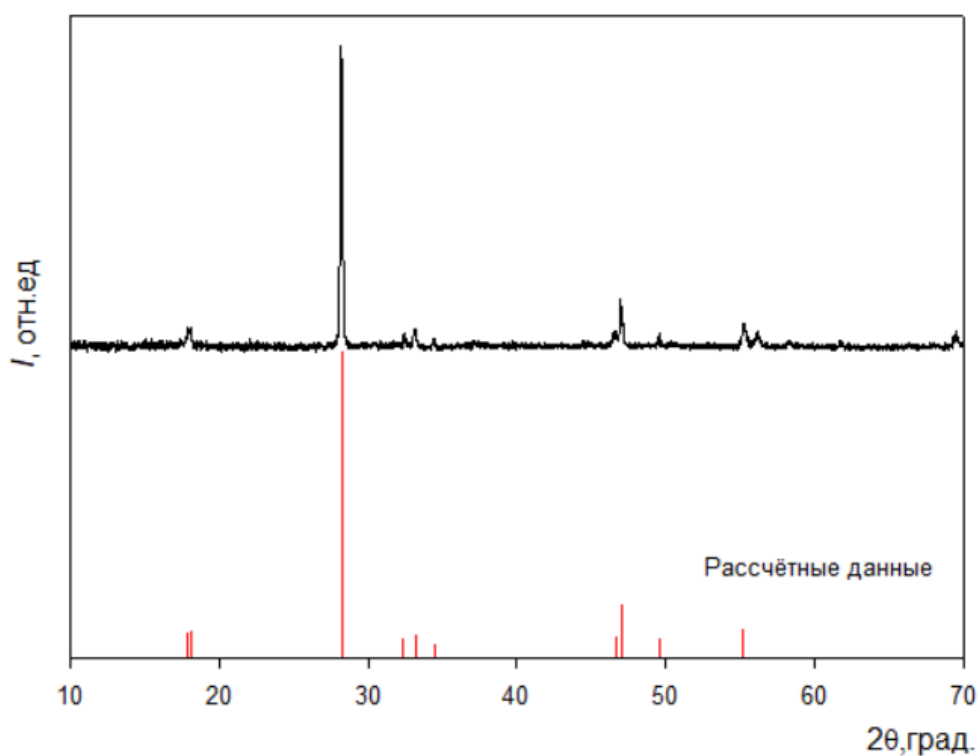


Рисунок 25. Сравнение рентгенограмм синтезированного нами $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ с эталоном орторомбической структуры.

Анализ данных РФА для различных серий синтеза образцов, показал, что наиболее оптимальными условиями для синтеза является первичный отжиг при температуре 750 °С (серия 1, серия 3). Данные приведены на рисунке 26:

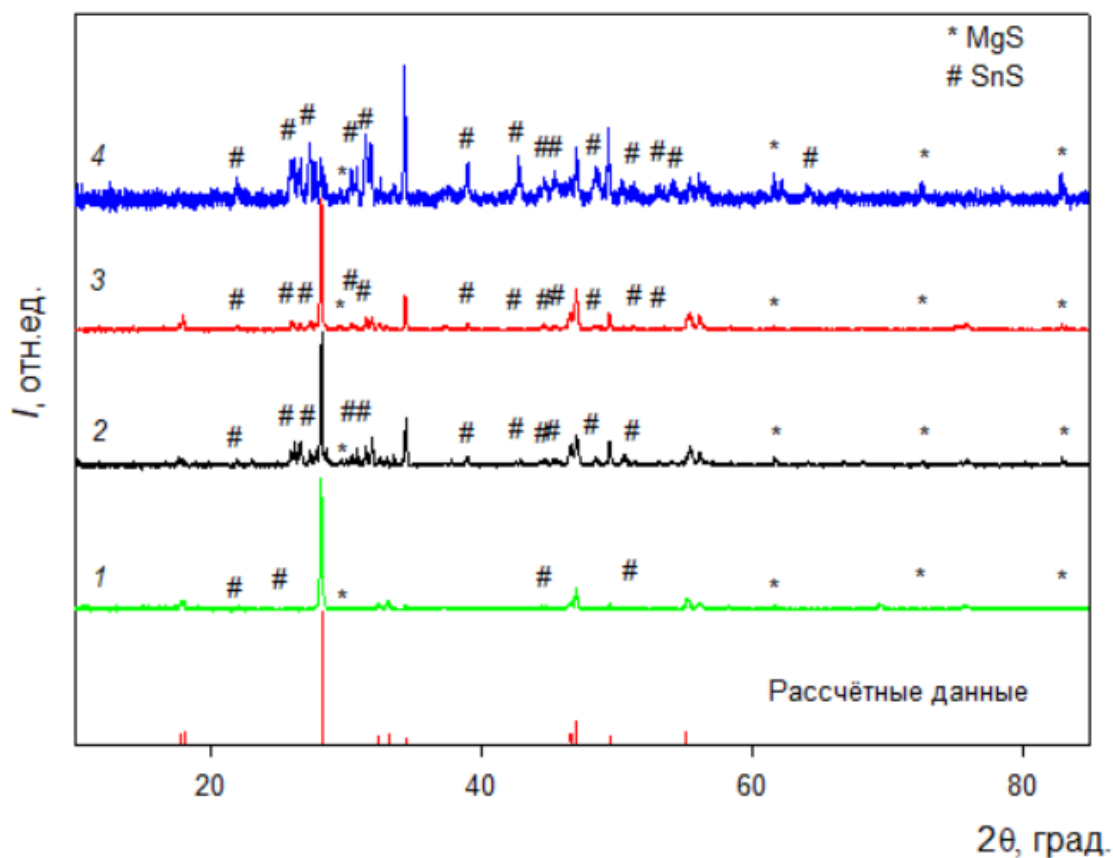


Рисунок 26. Данные РФА для разных серий образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, (Серия 1 (1), серия 2(2), серия 3 (3), серия 4 (4)). Красным цветом помечена расчётная орторомбическая структура).

Так же были получены рентгенограммы CMTS для различных δ (рисунок 27), из которых можно сделать вывод о наличии примесных фаз даже при небольших отклонениях от стехиометрии.

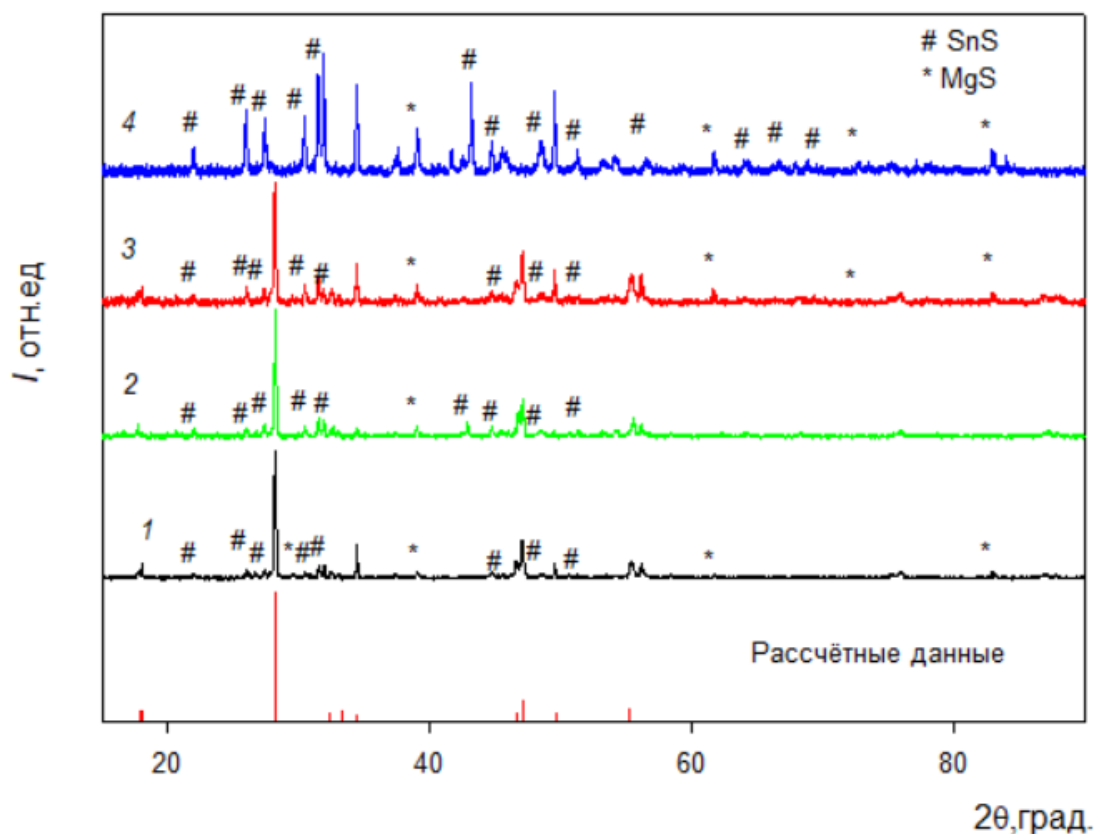


Рисунок 27. Данные РФА для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{MgSnS}_4$ (3) и $\text{Cu}_{1,7}\text{MgSnS}_4$ (4).

Для образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$ были посчитаны параметры решётки для орторомбической структуры (таблица 8):

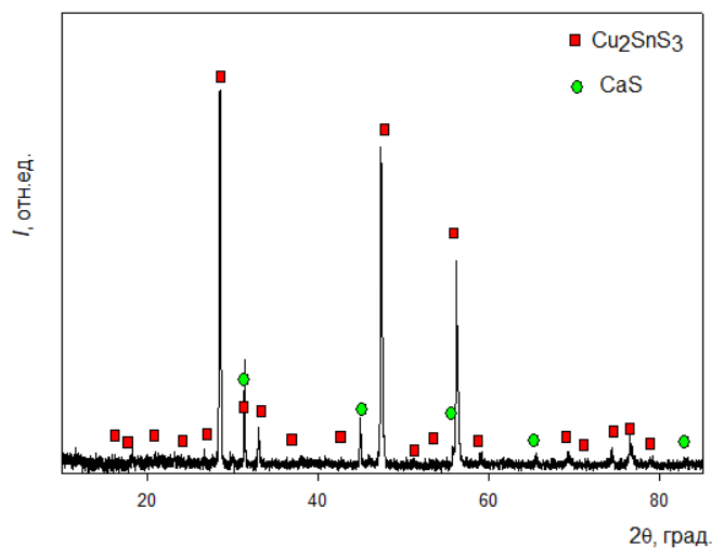
Таблица 8. Параметры кристаллической решётки для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$.

δ	$A, \text{\AA}$	$B, \text{\AA}$	$C, \text{\AA}$	Объём, $\text{\AA}^3$
0	12,5 (1212377)	8,30352 (00364)	6,0 (575497)	633,9
0,1	12,51 (889441)	8,5 (1463118)	6,0 (1158380)	632,0

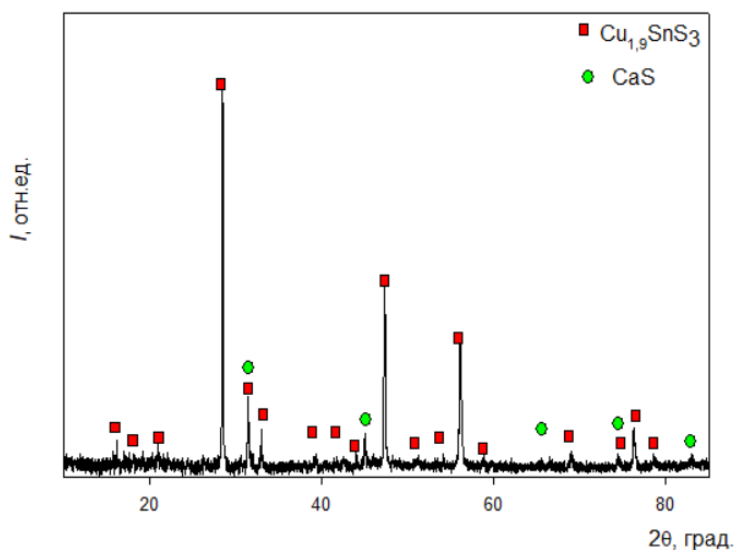
Полученные значения отличаются от таковых, полученных авторами теоретической работы ($A = 7,749 \text{ \AA}$, $B = 6,633 \text{ \AA}$, $C = 6,339 \text{ \AA}$) [54].

3.2. Структура и фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$

Несмотря на многочисленные попытки синтезировать соединения $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$, никаких признаков ее формирования на рентгенограммах не обнаружено. Из полученных рентгенограмм (рисунок 32) соединений $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{CaSnS}_4$ видно, что фазовый состав не отличается от такового для механической смеси, из чего можно сделать вывод о несуществовании или нестабильности данных соединений.



А



Б

Рисунок 28. Данные РФА для синтеза $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ (А) и $\text{Cu}_{1,9}\text{CaSnS}_4$ (Б).

По-видимому, оно не существует или является еще менее нестабильным, чем $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$, что согласуется в имеющимися в литературе теоретическими расчётами [41][40].

3.3. Оптические и люминесцентные свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$. Влияние дефектов на времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Для уточнения фазового состава были получены рамановские спектры $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ (рисунок 29), на которых можно увидеть наличие пиков, относящихся к CMTS (69 см^{-1} , 92 см^{-1} , 310 см^{-1} , 265 см^{-1}) а так же пики, относимые к SnS (226 см^{-1}) [88], Cu_2SnS_3 (350 см^{-1}) [89], Cu_2S (474 см^{-1}) [90], что дополнительно говорит о нестабильности соединения.

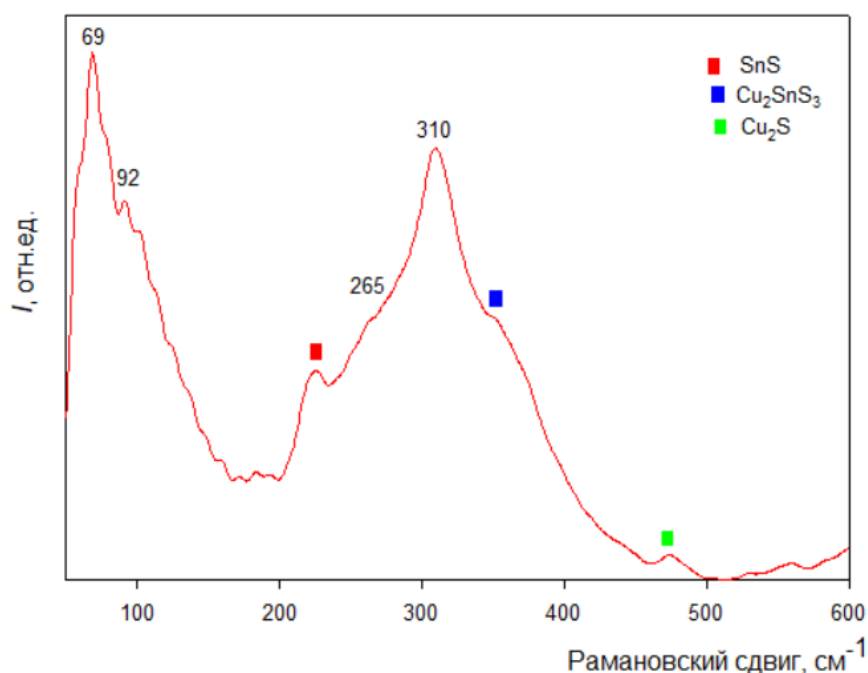


Рисунок 29. Рамановский спектр для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, серии 1.

Далее было уточнено значение ширины запрещённой зоны (рисунок 30), которое оказалось равным 1,6 эВ, что согласуется с литературными данными.

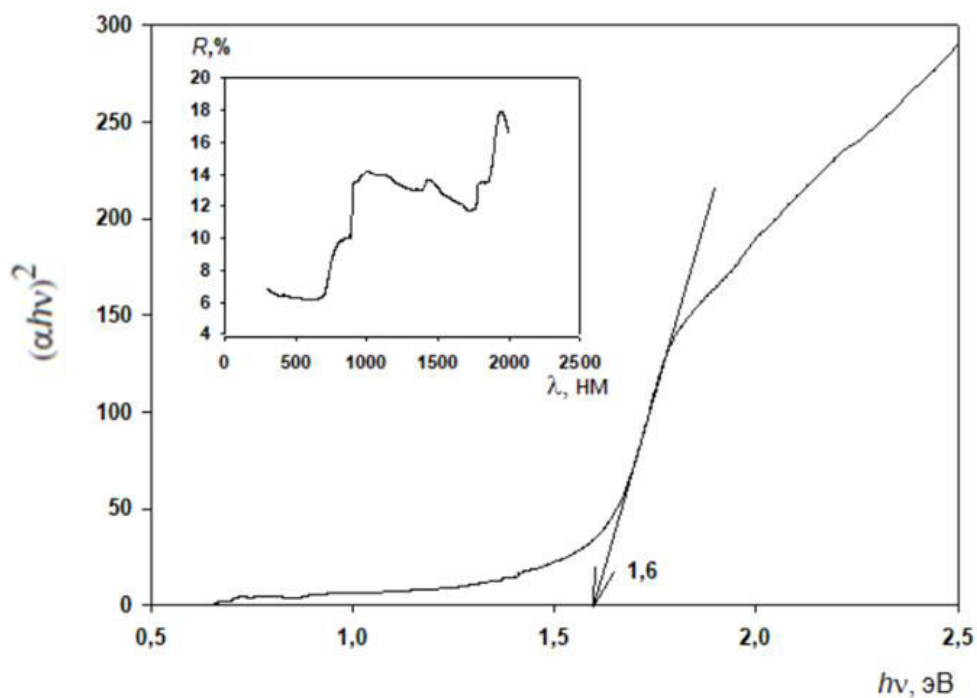


Рисунок 30. Спектры отражения и пересчитанные по ним в координатах Таунца спектры поглощения для соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$.

В ходе исследования времён жизни фотогенерированных носителей тока в диапазоне температур от $+30^\circ\text{C}$ до -120°C не было получено фотоотклика, что говорит о временах жизни зарядов меньшем, чем разрешающая способность установки (порядка 5 нс).

На рисунке 31 приведены спектры низкотемпературной люминесценции для образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ до (чёрный) и после (синий) отжига в присутствии SnS_2 .

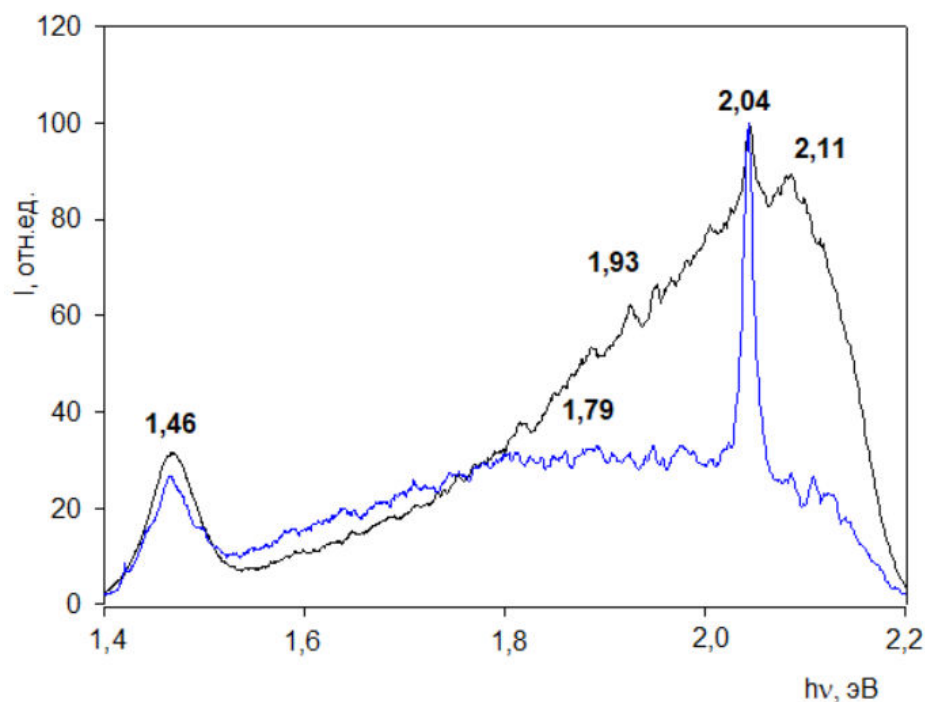
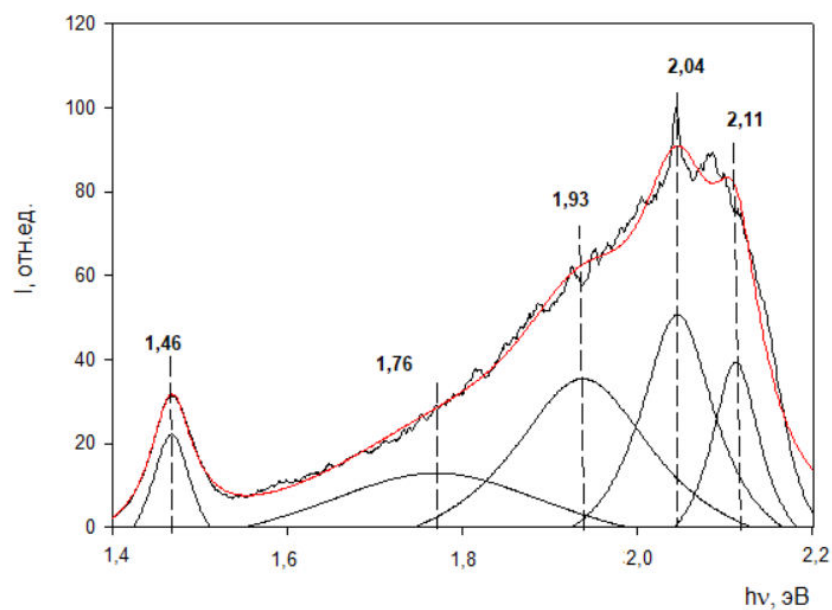


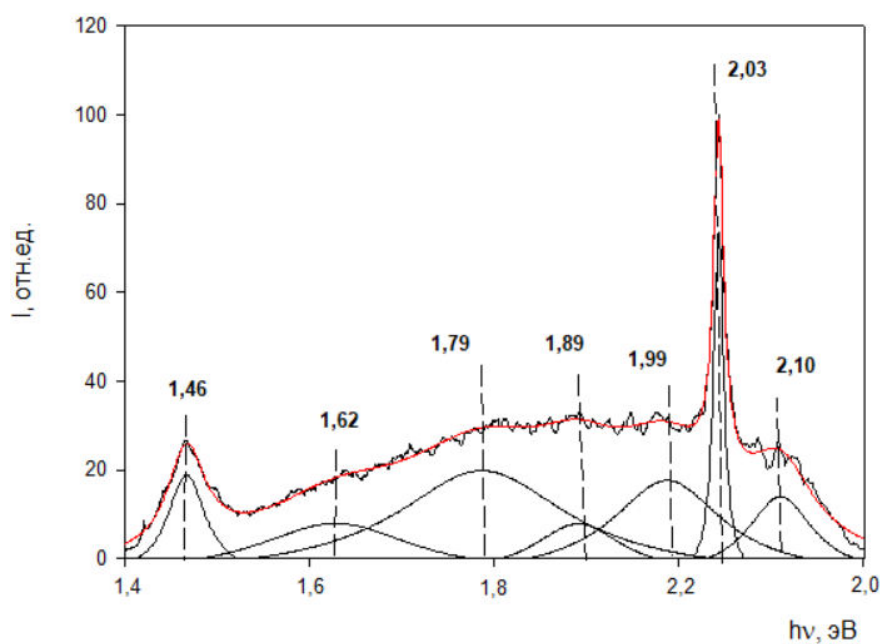
Рисунок 31. Данные люминисценции для соединений $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ до (чёрный) и $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ после (синий) отжига в присутствии SnS_2 .

Как видно из рисунков максимумы большинства пиков превышают полученное нами значение ширины запрещенной зоны данного соединения (1,6 эВ) даже с учетом увеличения E_g полупроводника с понижением температуры. Поэтому эти пики следует отнести к побочным фазам, наблюдаемых нами на рентгенограммах и рамановских спектрах, образующимся вследствие нестабильности $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$. К самому же соединению можно отнести только пик с максимумом $E=1,46$ эВ и, возможно, часть широкой полосы 1,79 эВ

Для более детального анализа было произведено разложение пиков участка графиков в диапазоне 1,4 – 2,4 эВ методом Лоренца. Ниже приведены результаты данной процедуры.



а



б

Рисунок 32. Обработка катодолуминисцентных данных методом Лоренца для образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ До (а) и после (б) отжига в атмосфере SnS_2

После разложения спектра кривыми Лоренца из линий, относящихся к $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ с учетом увеличения E_g с понижением температуры наряду с пиком $E_1=1,46$ эВ можно выделить также два с максимумами около $E_2=1,62$

эВ и $E_3=1,79$ эВ. Первый относится к глубокому донорному уровню. Он был также обнаружен авторами [28], однако природу его они не уточняют. При этом они ссылаются при этом на работу [91] в которой, однако, исследовалось соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, имеющий другую структуру. $E_2=1,62$ эВ, по данным работы [51], можно отнести к ассоциатам $\text{Cu}_{\text{Mg}}\text{--Mg}_{\text{Cu}}$, тогда как $E_3=1,79$ эВ ближе всего к уровню дефектов Sn_{Mg} (1,77 эВ).

Таким образом, в самом соединении $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ присутствуют как минимум три различных типа дефектов, которые могут служить ловушками для фотогенерированных носителей тока.

Остальные пики на полученных нами спектрах относятся к другим фазам. Например, в работе [92] были обнаружены пики в образцах SnS с энергией 2,11 эВ, 2,07 эВ, и 1,84 эВ. Авторы связывают появление этих пиков с процессами рекомбинации электрон-дырочных пар, происходящих в вакансиях серы, однако авторы исследовали плёнки, синтезированные при разных температурах, к тому же проводили измерения люминесцентных спектров при комнатной температуре. Однако в работе [93] соединению SnS соответствует пик 1,75 эВ и 1,5 эВ.

В работе [94] исследовались плёнки соединения Cu_2SnS_3 найденные пики соответствовали значениям энергий в районе 0,82 и 0,86 эВ, которые авторы относят к рекомбинации донорно-акцепторных пар. Так же присутствует пик 0,93 эВ, относимый к межзонным переходам, однако положение данных полос относится вне доступного нам диапазона записи люминесцентных спектров.

3.4. Выводы к главе 3

Проанализированы структурные и фазовые свойства соединений $\text{Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SnS}_4$, синтезированных при различных температурах. Установлено, что соединения крайне нестабильны: вне зависимости от условий синтеза в них всегда присутствуют примесные фазы в значительных количествах. Так же

обнаружено увеличения числа примесных фаз уже при небольших изменениях δ . $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$ же не существует или является еще менее стабильным.

Была уточнена структура соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, которая оказалась орторомбической ($\text{Pmn}2_1$), что отличается от большинства данных, упоминающихся в литературе. Кроме того, впервые для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ были получены рамановские спектры данного соединения (69 см^{-1} , 92 см^{-1} , 310 см^{-1} , 265 см^{-1}).

Уточнено значение ширины запрещённой зоны ($1,6\text{ эВ}$) для данного соединения. При этом методом низкотемпературной люминесценции установлено, что в соединении $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ присутствуют как минимум три различных типа дефектов, которые могут служить ловушками для фотогенерированных носителей тока. Наряду с большим количеством примесных фаз все это приводит к низким (менее 5 нс) временам жизни фотогенерированных носителей тока, что было подтверждено методом СВЧ-фотопроводимости.

Глава 4. Влияние стехиометрии на фазовый состав, дефектную структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$

4.1. Структура и фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$

Полученные соединения CSTS так же были проанализированы методом РФА (рисунок 33), по данным которых можно видеть совпадение полученных пиков с эталонными (PC PDF4 404 - 009 0385).

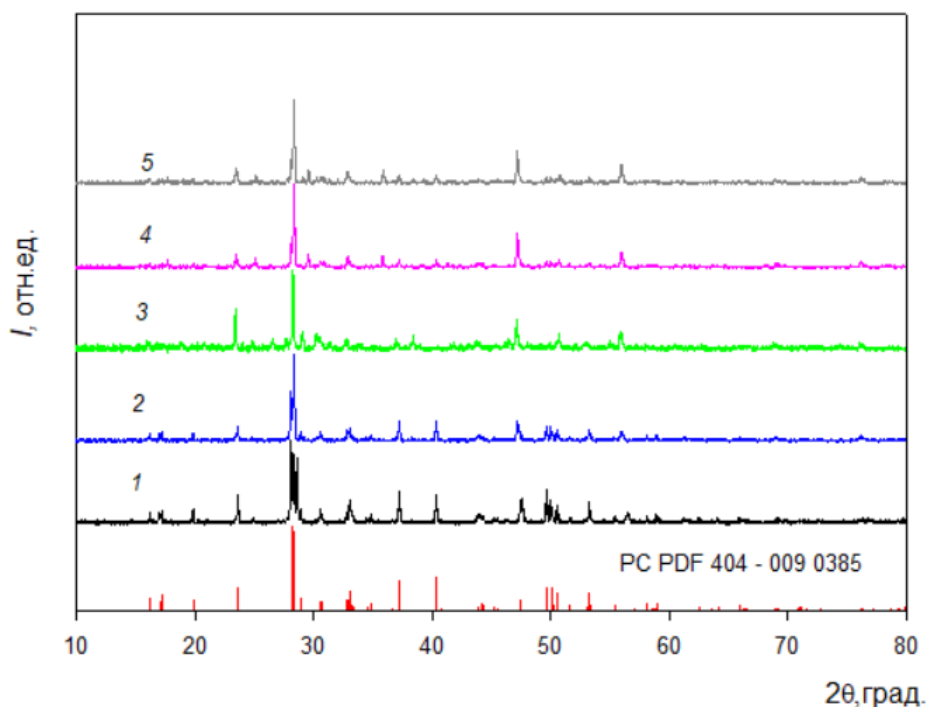


Рисунок 33. Данные РФА для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1). $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ (2). $\text{Cu}_{1.8}\text{SrSnS}_4$ (3). $\text{Cu}_{1.7}\text{SrSnS}_4$ (4). $\text{Cu}_{1.6}\text{SrSnS}_4$ (5) [81].

Были рассчитаны параметры кристаллической решётки (рисунок 34), которые меняются нелинейно, что может указывать на наличие структурных дефектов или примесных фаз для значений $\delta > 0.1$. Структура синтезированных образцов была тригональной, пространственная группа $P3_1$

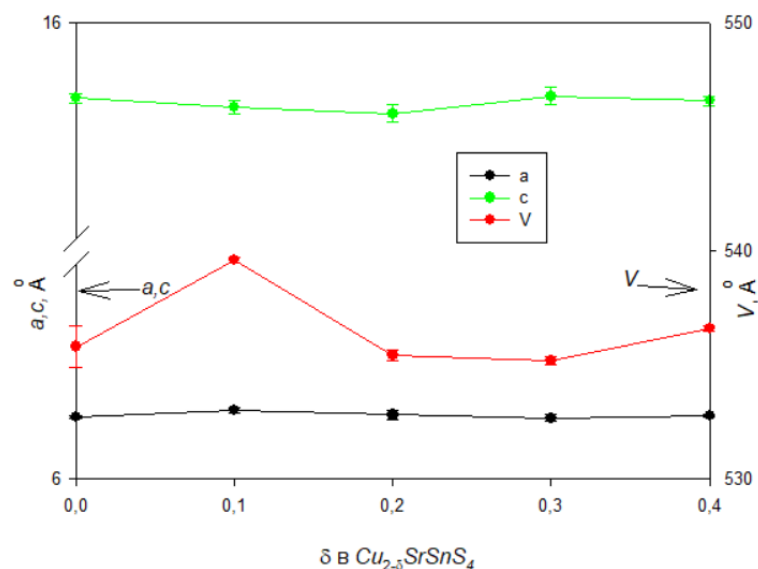


Рисунок 34. Параметры кристаллической решётки соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$) [81].

Анализ образцов методом рамановской спектроскопии (рисунок 35) показал, что при увеличении стехиометрического отклонения наблюдается диспропорционирование вещества: для больших значений δ на спектрах появляются новые линии, не относящиеся к $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$

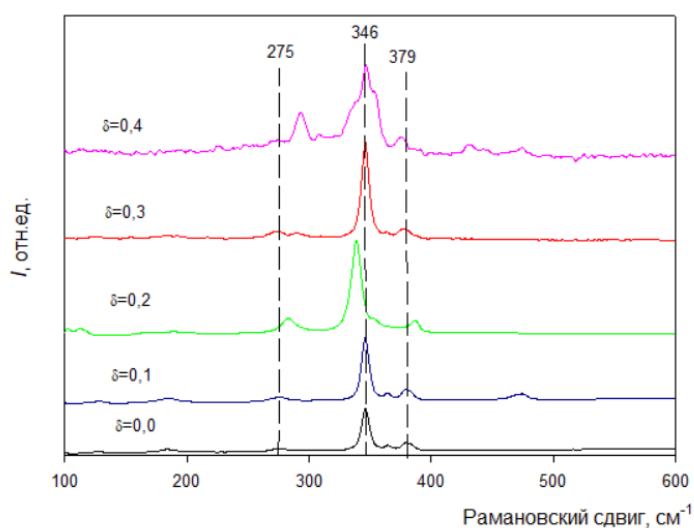
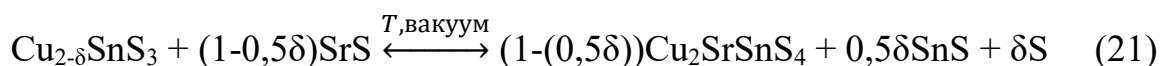


Рисунок 35. Рамановский спектр соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$) [81].

Выделенные пики (275, 346 и 379 см^{-1}) относятся к четверным соединениям CSTS [45,42,26]. Так же наблюдается пики 285, 345, 387 см^{-1} , относимые к примесным фазам.

Нестабильность образцов со стехиометрическим отклонением может быть связана с протеканием следующей побочной реакции (21):



Для стабилизации соединения было решено попробовать сместить равновесие в сторону образования нужного продукта путём отжига в присутствии SnS_2 при температуре 750 $^{\circ}\text{C}$ в течении 100 часов однократно или многократно [81].

4.2. Оптические и люминесцентные свойства $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$. Влияние дефектов на времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Аналогично предыдущим соединениям, было уточнено значение ширины запрещённой зоны (рисунок 36), которое оказалось близким к имеющемуся в большинстве литературных работ и равное $E_g=1,96$ и $1,99$ эВ для $\delta=0$ и 0.1 соответственно.

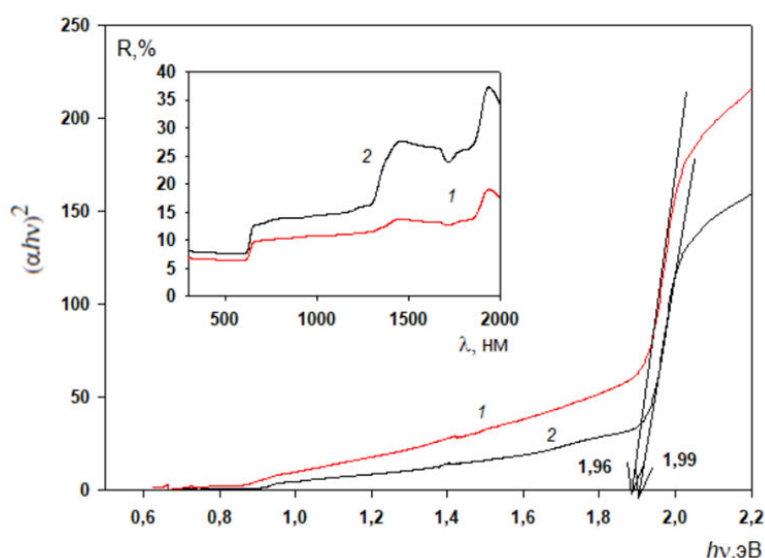
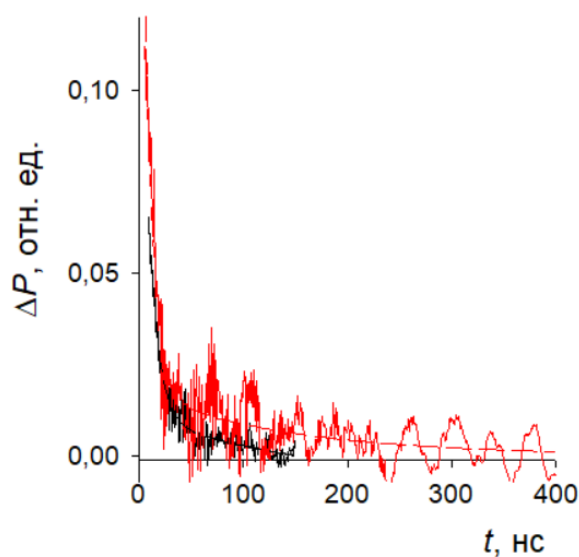


Рисунок 36. Спектры отражения и пересчитанные по ним в координатах Таунца спектры поглощения для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ (2) [81]

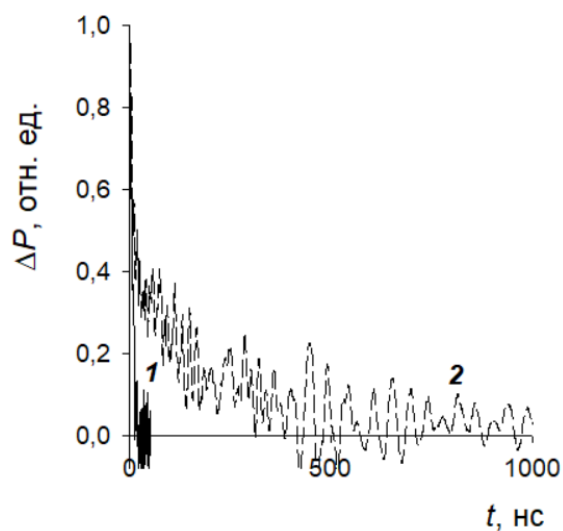
Проведённые нами в работе [81] измерения характерных времён жизни фотогенерированных носителей заряда для неоотожженных в присутствии SnS_2 соединений CSTS показало, что для стехиометричного образца характерен двухкомпонентный спад (с характеристическими временами 11 и 50 нс), в то время как для образца $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ – однокомпонентный (8 нс). Это свидетельствует о наличие разного типа ловушек для фотогенерированных носителей тока в образцах.

В результате отжига в присутствии SnS_2 удалось увеличить времена жизни фотогенерированных носителей тока CSTS. Ещё большее увеличение наблюдается при двукратном отжиге (рисунок 37А, Б).

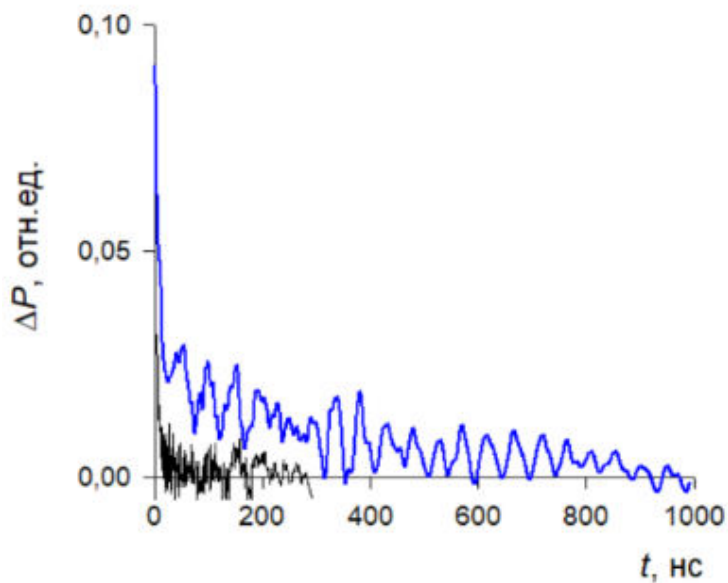
Так же возможен и другой способ увеличения времён жизни зарядов: в работе [95] ранее нами был проведён синтез со стабилизирующим отжигом увеличенной длительности, что поменяло спад фотопроводимости с однокомпонентного на двухкомпонентный (рисунок 37 В).



А



Б



В

Рисунок 37. Кривые спадов микроволновой фотопроводимости для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ до (чёрный) и после (красный) отжига в течении 100 часов (А), для соединения $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ при однократном (1) и двукратном (2) отжиге в парах SnS_2 (Б), $[\text{81}]\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (чёрный) и $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (синий) после отжига в течении 1944 часа (В) [95].

Дополнительно на рисунке 38 приведена зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности лазерного излучения для образца $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$.

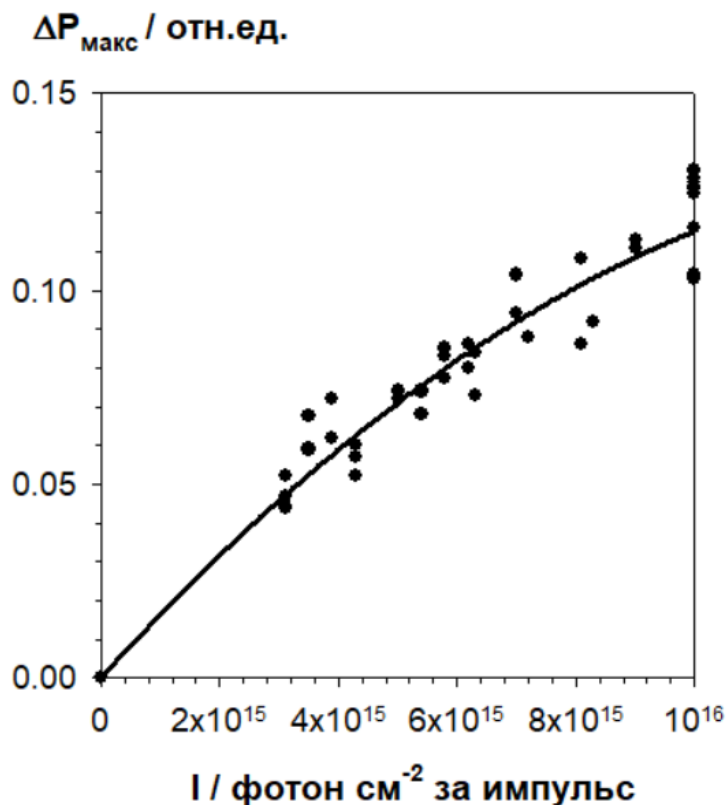
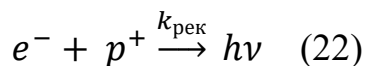


Рисунок 38. Зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности лазерного излучения для образца $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$. [95]

Как видно из рисунка, амплитуда фотоотклика зависит от интенсивности лазерного излучения нелинейно, что может свидетельствовать о наличии процессов рекомбинации свободных электронов и дырок, происходящих по схеме (22):



Где $k_{\text{рек}}$ — константа рекомбинации, зависящая обратно от времени рекомбинационных процессов.

Ниже предоставлены данные для более подробного исследования процессов, связанных с процессами спада времён фотопроводимости, необходимо рассмотреть зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности света.

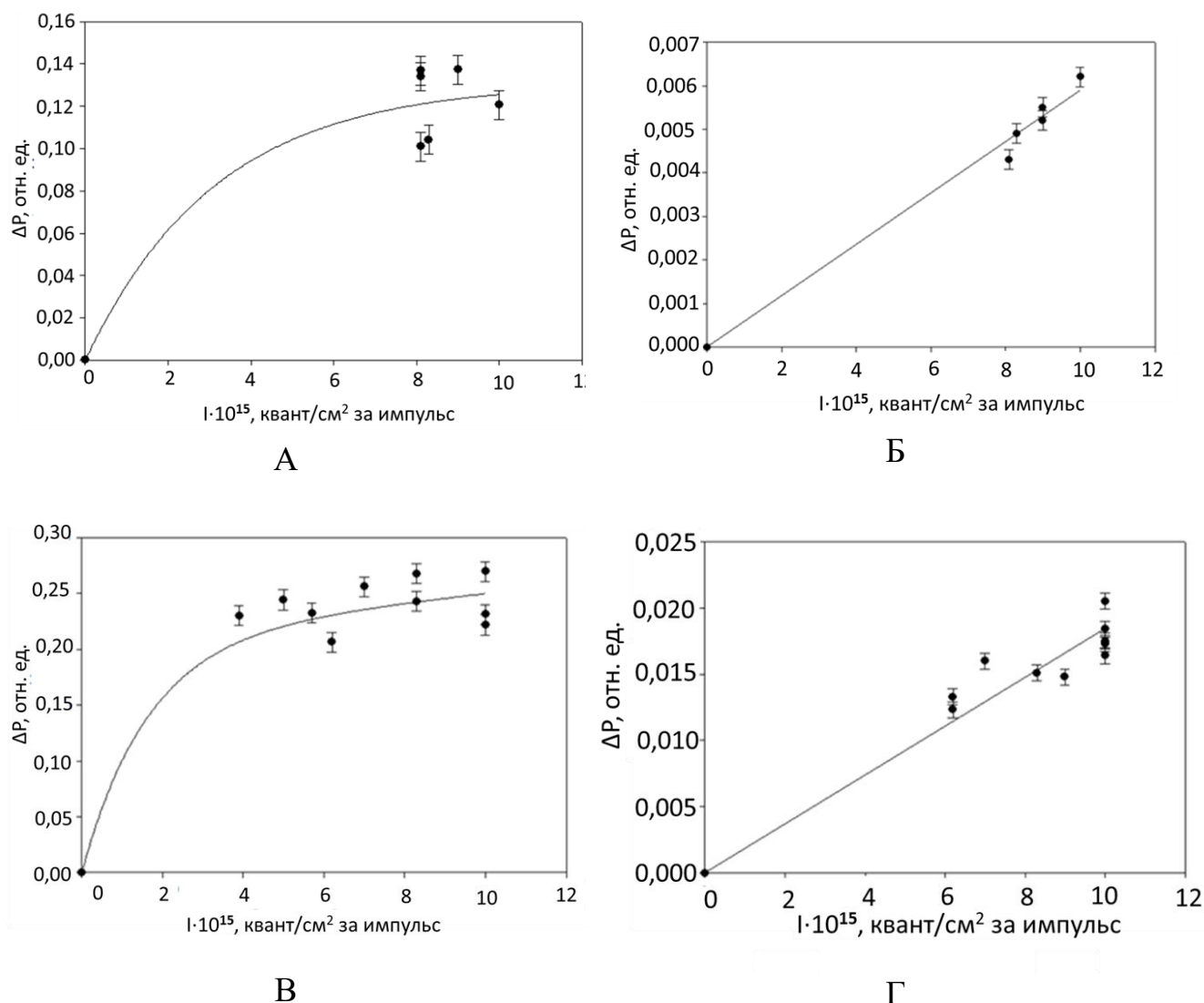


Рисунок 39. зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности света для быстрой (А) и медленной (Б) компоненты неотожжённого и быстрой (В) и медленной (Г) компоненты отожжённого образца $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$.

Как видно из уравнения (20), кривую времён спада можно разложить на две составляющие – так называемую быструю и медленную компоненту. Из рисунка 39 видно, что при увеличении интенсивности падающего света на образец, растёт и изменение фотоотклика, а, следовательно и генерация электрон-дырочных пар, однако, для разных компонент данный рост имеет разную форму.

В случае быстрой компоненты (рисунок 40 А, В) рост происходит нелинейно, а следовательно, с преобладанием процессов второго порядка

(так называемая бимолекулярная рекомбинация), в отличие от случая медленной компоненты (рисунок 40 Б, Г), где преобладают процессы первого порядка (захват фотогенерированных зарядов ловушками).

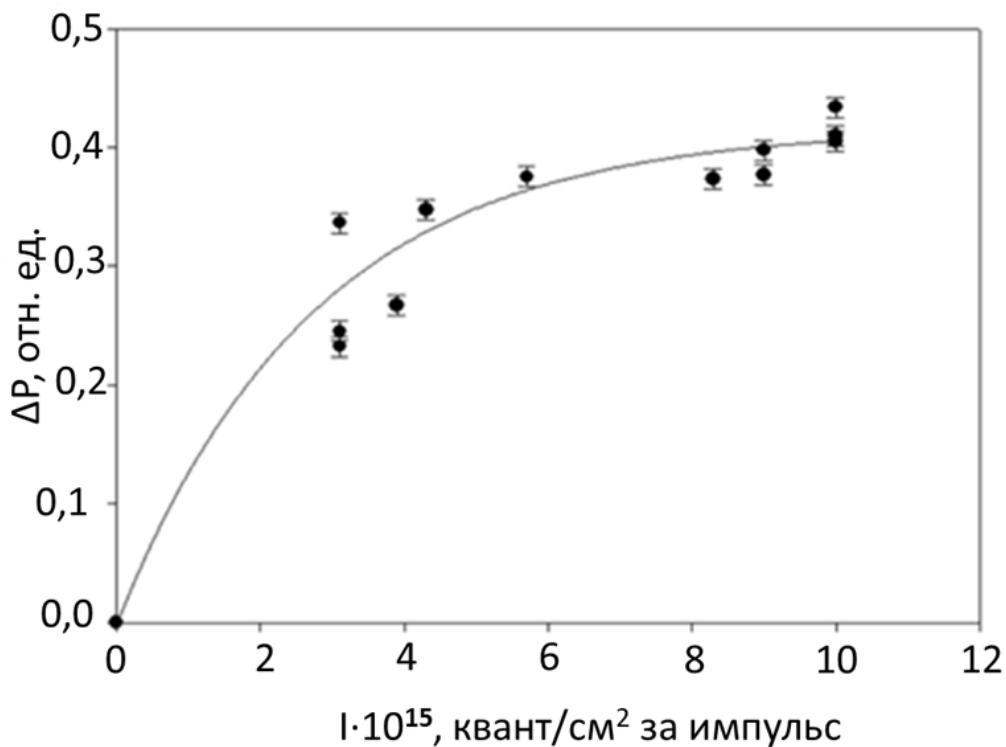


Рисунок 40. Зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности света для быстрой компоненты отожжённого соединения $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ для быстрой компоненты.

Подобное исследование было проведено для соединения $\text{Cu}_{1,7}\text{SrSnS}_4$ до и после отжига в присутствии SnS_2 . Результат приведён на рисунке 41.

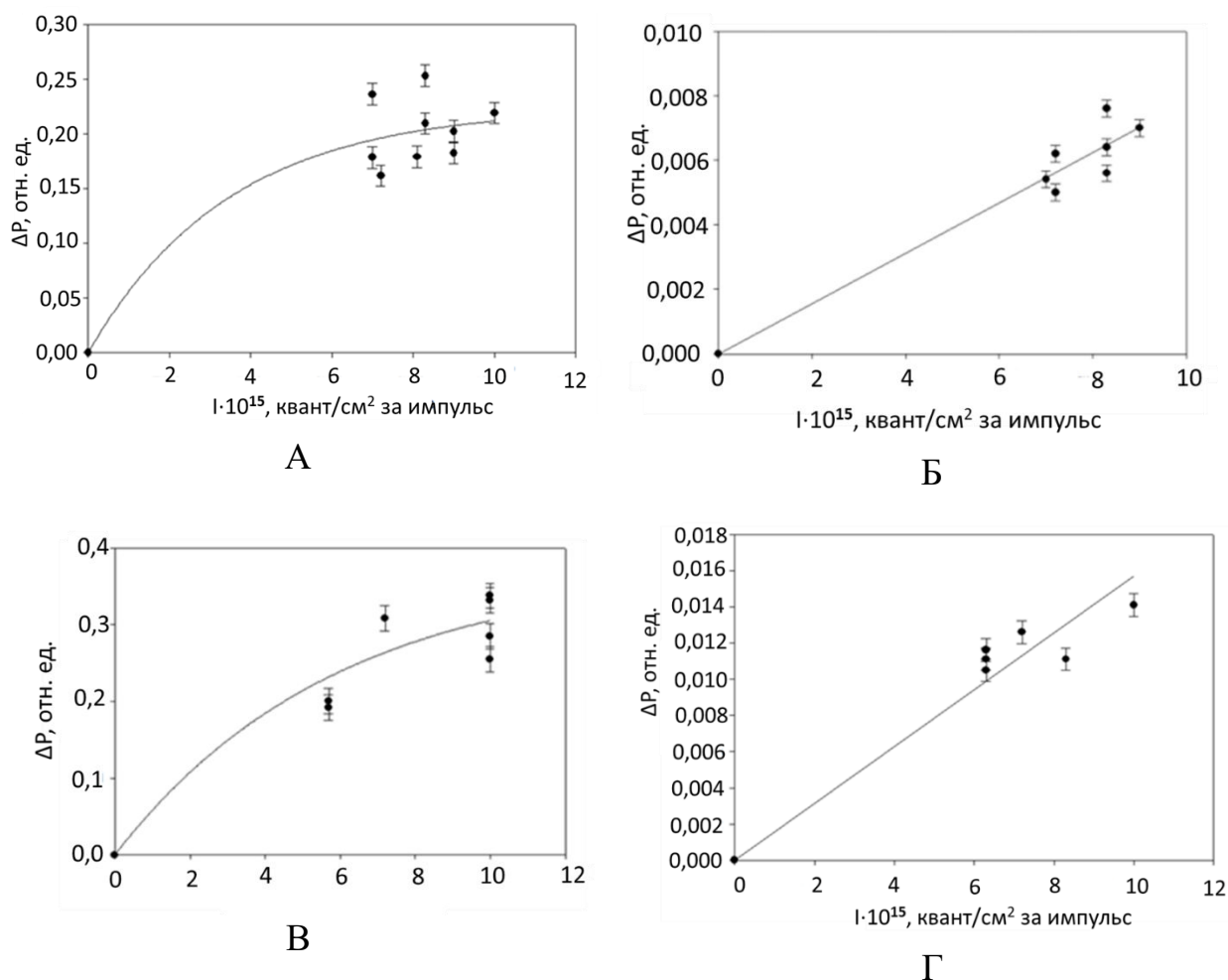


Рисунок 41. зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности света для быстрой (А) и медленной (Б) компоненты неотожжённого и быстрой (В) и медленной (Г) компоненты отожжённого образца $\text{Cu}_{1.7}\text{SrSnS}_4$.

Аналогично соединению $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ выглядит зависимость изменения фотоотклика от интенсивности для $\text{Cu}_{1.7}\text{SrSnS}_4$.

Как мы можем видеть, характерное поведение данной зависимости для медленной и быстрой компоненты не столь сильно отличается для отожжённых и неотожжённых образцов, однако для медленной компоненты наблюдается стремление зависимости к линейной при увеличении стехиометрического отклонения, что предположительно связано с увеличением времени до рекомбинации электрон дырочных пар.

Описанные нами времена жизни фотогенерированных носителей тока для порошков CSTS существенно выше таковых для плёнок (2,06 нс) [43].

Дополнительно было проведено исследование уровней в запрещенной зоне методом низкотемпературной люминесценции. На рисунке 42 приведены результаты для наиболее однофазных образцов CSTS, синтезированных при 600 часовом стабилизирующем отжиге.

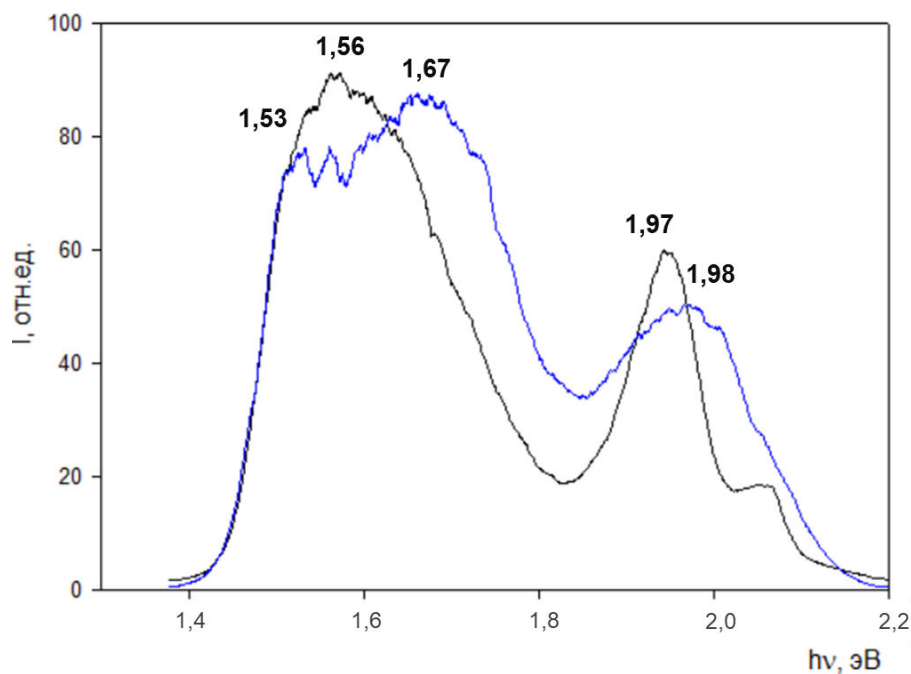
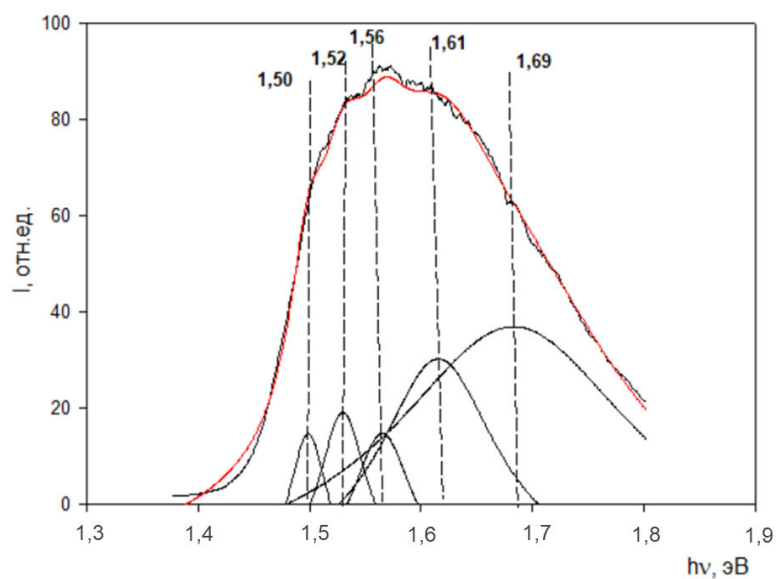


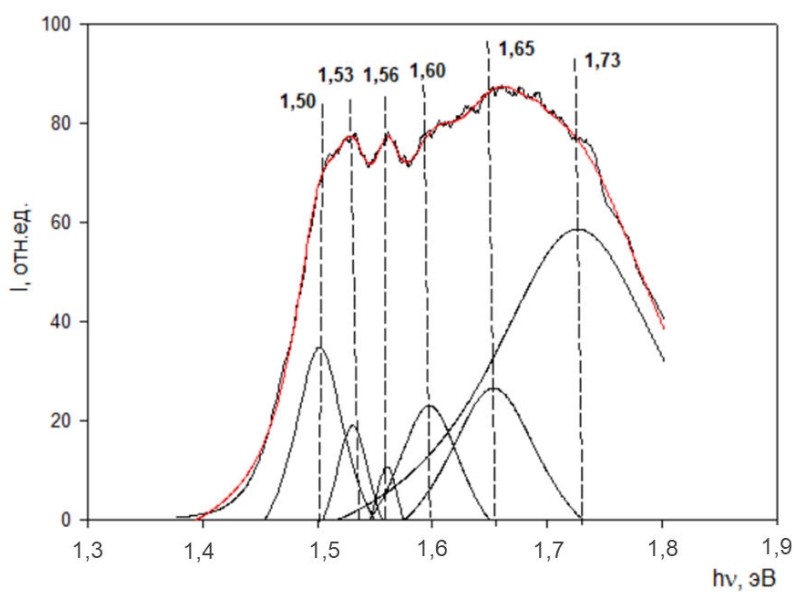
Рисунок 42. Данные люминисценции для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (чёрный) и $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ (синий). Стабилизирующий отжиг соединений проводился в течении 600 часов.

На приведённом графике видно наличие небольшого пика в районе 2,1 эВ, который исчезает при увеличении стехиометрического отклонения. Наличие данного пика говорит об экситонных подуровнях [96].

Для более детального анализа было произведено разложение пиков участка графиков в диапазоне 1,4 – 1,8 эВ методом Лоренца. Результат предоставлен на рисунке 43.



А

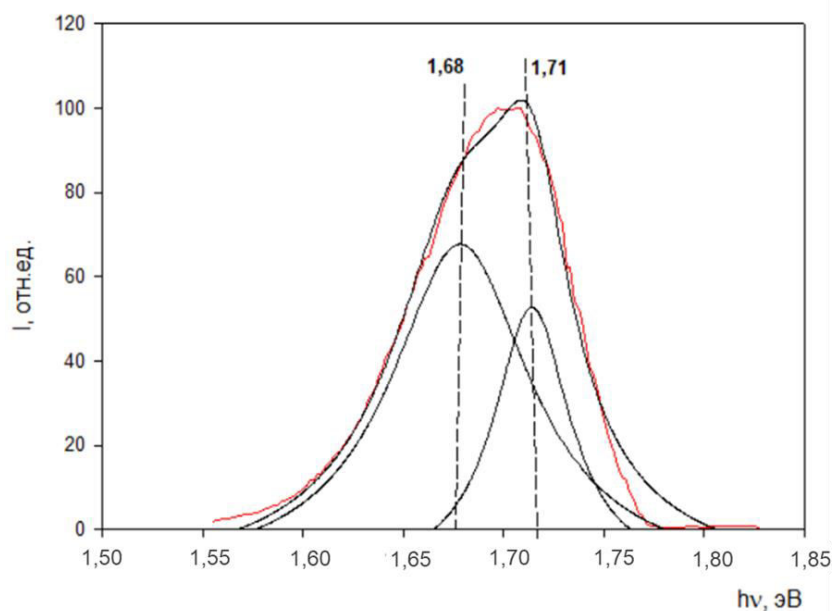


Б

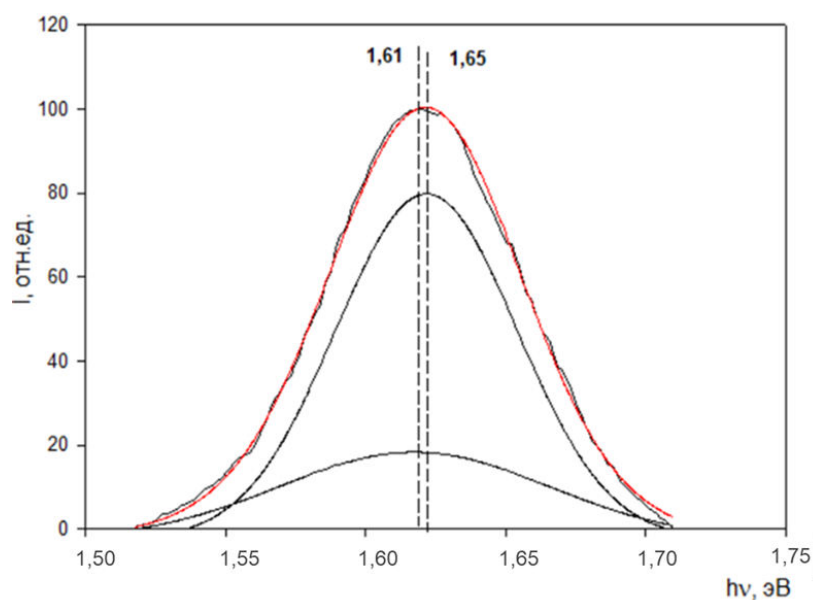
Рисунок 43. Обработка люминисцентных данных методом Лоренца для образцов $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (А) и $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ (Б), синтезированных при стабилизирующем отжиге 600 часов.

Как можно видеть, пики, относимые авторами работы [96] к глубоким дефектам в E_g становятся более выраженными при увеличении стехиометрического отклонения.

Для образцов с более длительным стабилизирующим отжигом, полученными нами ранее в работе [95] так же был проведён анализ люминисцентных пиков с последующей обработкой методом Лоренца (рисунок 44).



А



Б

Рисунок 44. Обработка катодолюминисцентных данных методом Лоренца для образцов $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (а) и $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ (б), синтезированных при стабилизирующем отжиге 1944 часов.

Можно заметить, что в случае длительного отжига количество пиков примесных уровней заметно снижается, кроме того, основной пик 1,7эВ исчезает.

Из литературных данных известно, что для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$, имеющих аналогичную структуру, имеются побочные уровни энергии внутри ширины запрещённой зоны. Дефектам Cu_i и S_{Sn} соответствуют пики 1,73 и 1,58 эВ [62] [96]. Ранее в нашей работе [82] было выяснено, что для данных соединений характерно изменение степени окисления олова (с +4 до +2) при увеличении стехиометрического отклонения. При этом валентности других элементов не меняются.

Исходя из вышеперечисленного можно предположить, что пики 1,62 и 1,7 соответствуют дефектам S_{Sn} и Cu_i соответственно. Сопоставление люминисцентных пиков их дефектам приведено в таблице 9.

Таблица 9. Сводная таблица оптических и электрофизических свойств синтезированных соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$

Условия синтеза	δ	E_g , эВ	Дефект (люминисцентный пик, эВ)	Времена жизни фотогенерированных носителей тока, нс		Описание зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности и лазерного излучения
				τ_m	τ_b	
Стабилизирующий отжиг 600 часов	0,0	1,96	V_{Sn} (1,56) (1,5) донорные уровни Cu_i (1,69)	11	50	Нелинейная (τ_m), линейная (τ_b)
	0,1	1,99	V_{Sn} (1,56) Sn_i (1,5) донорные уровни Cu_i (1,73) (1,65)	<5	-	нелинейная

Стабилизирующий отжиг 1944 часа	0,0	1,96	S_{Sn} (1,68) донорные уровни Cu_i (1,71)	>10	>200	Нелинейная (τ_m), линейная (τ_b)
	0,1	1,99	S_{Sn} (1,65)	>50	>1000	Нелинейная (τ_m), линейная (τ_b)

Как видно из таблицы, уменьшение числа дефектов, таких как Cu_i приводит к увеличению времен жизни фотогенерированных носителей тока

4.3. Выводы к главе 4

В данной главе определена кристаллическая структура соединений $Cu_{2-x}SrSnS_4$ которая является тригональной ($P3_1$). Было установлено, что наблюдается разложение при увеличении стехиометрического отклонения, однако менее выраженное, чем для CMTS, что возможно обусловлено другой структурой соединения.

Определены значения ширины запрещённой зоны для наиболее однофазных образцов, которые оказались порядка 2 эВ.

Измерения времён жизни фотогенерированных носителей тока показало, что при внесении изменений в условия синтеза (таких как дополнительный отжиг в парах SnS_2 или увеличение длительности стабилизирующего отжига) влияют на увеличение значения данного параметра намного сильнее, чем изменение стехиометрии по меди, что связано с протеканием побочной реакции образования SnS и S . Дополнительный отжиг позволяет сместить равновесие в сторону образования четверного соединения. Так же из анализа зависимостей интенсивности фотоотклика от интенсивности лазерного излучения показал, что присутствуют процессы рекомбинации электрон-дырочных пар.

В ходе анализа спектров низкотемпературной люминесценции установлено, что количество пиков, относимых к дефектам кристаллической

структуры, существенно уменьшается с увеличением длительности стабилизирующего отжига. При увеличении δ дефект, соответствующий донорному уровню (1,71 эВ, Cu_i), исчезает и остаётся только дефект S_{Sn} (1,61 эВ), что может быть следствием изменения валентного состояния олова, характерного для соединений с похожей структурой, что дополнительно подтверждает предположение о протекании реакции диспропорционирования (21). При этом уменьшение числа дефектов приводит к заметному увеличению времен жизни фотогенерированных носителей тока.

Глава 5. Влияние стехиометрии на фазовый состав, дефектную структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$

5.1. Структура и фазовый состав $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$

На рисунке 45 приведены данных РФА CBTS в зависимости от стехиометрии по сравнению с эталоном PC PDF4 C00-030-0123 (рисунок 45).

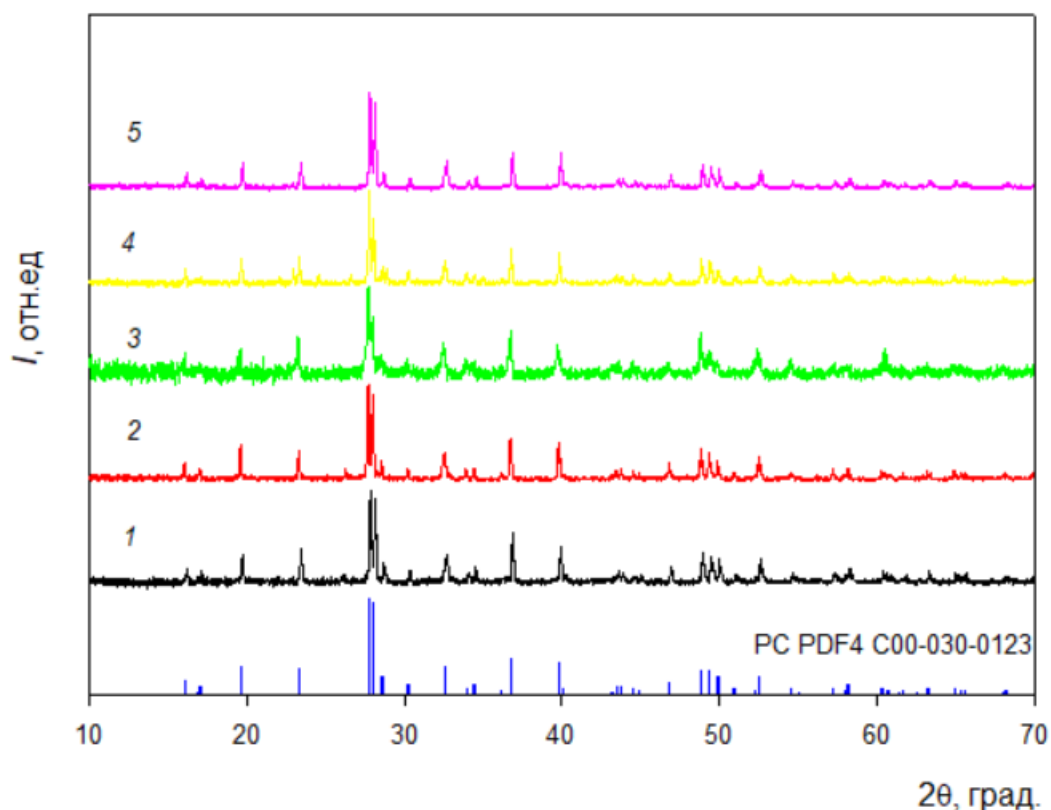


Рисунок 45. Данные РФА для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1.9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1.8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1.7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1.6}\text{BaSnS}_4$ (5) [82].

По данным РФА все образцы были однофазные и имеют тригональную структуру пространственной группы $R\bar{3}_1$. Из полученных данных были посчитаны параметры кристаллической решётки (рисунок 46).

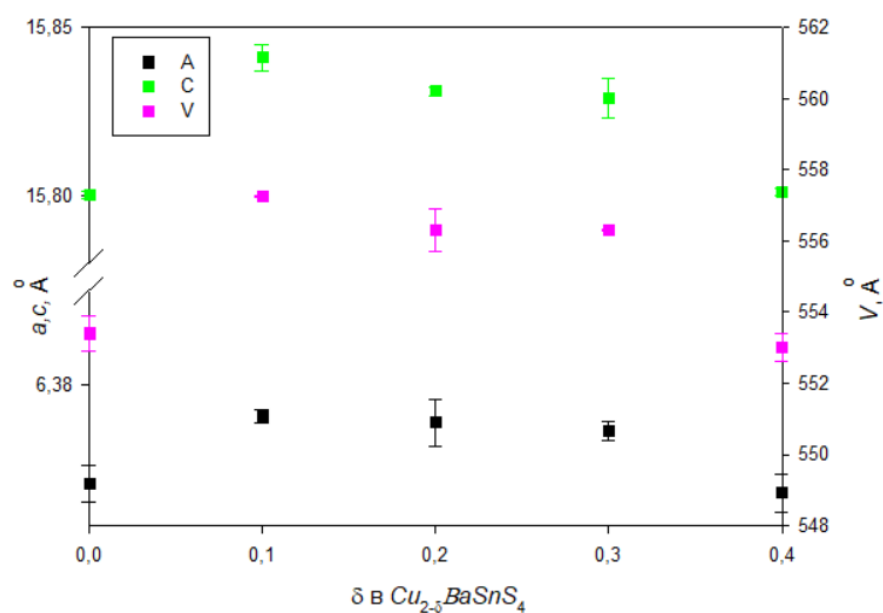


Рисунок 46. Параметры кристаллической решётки соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) [82].

По полученным данным наблюдается нелинейное изменение размеров кристаллической ячейки, что может свидетельствовать о наличии дефектов или примесей.

Для уточнения фазового состава были получены рамановские спектры (рисунок 47):

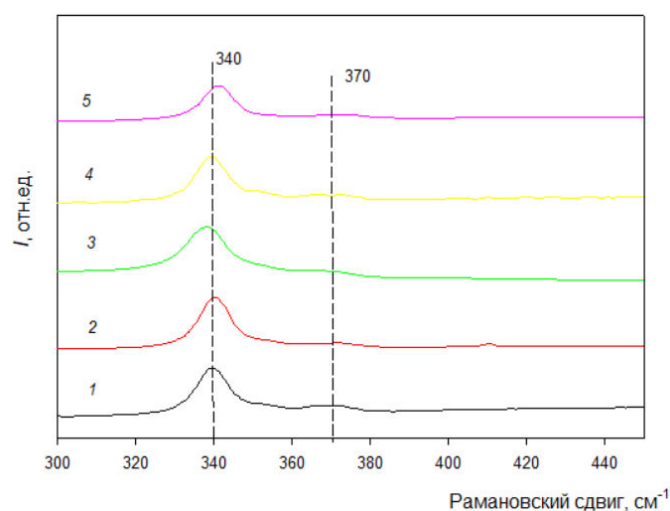


Рисунок 47. Рамановский спектр соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) [82].

Выделенные пики (340 и 370 см^{-1}) соответствуют соединению CBTS [45,20]. Из рисунка видно, в отличие от $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ заметные изменения на спектрах наблюдаются для $\delta > 0.3$.

Для более точного анализа свойств вещества в зависимости от стехиометрического состава был произведён элементный анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Были взяты два крайних состава – $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1.9}\text{BaSnS}_4$. Результаты измерений приведены на рисунке 48.

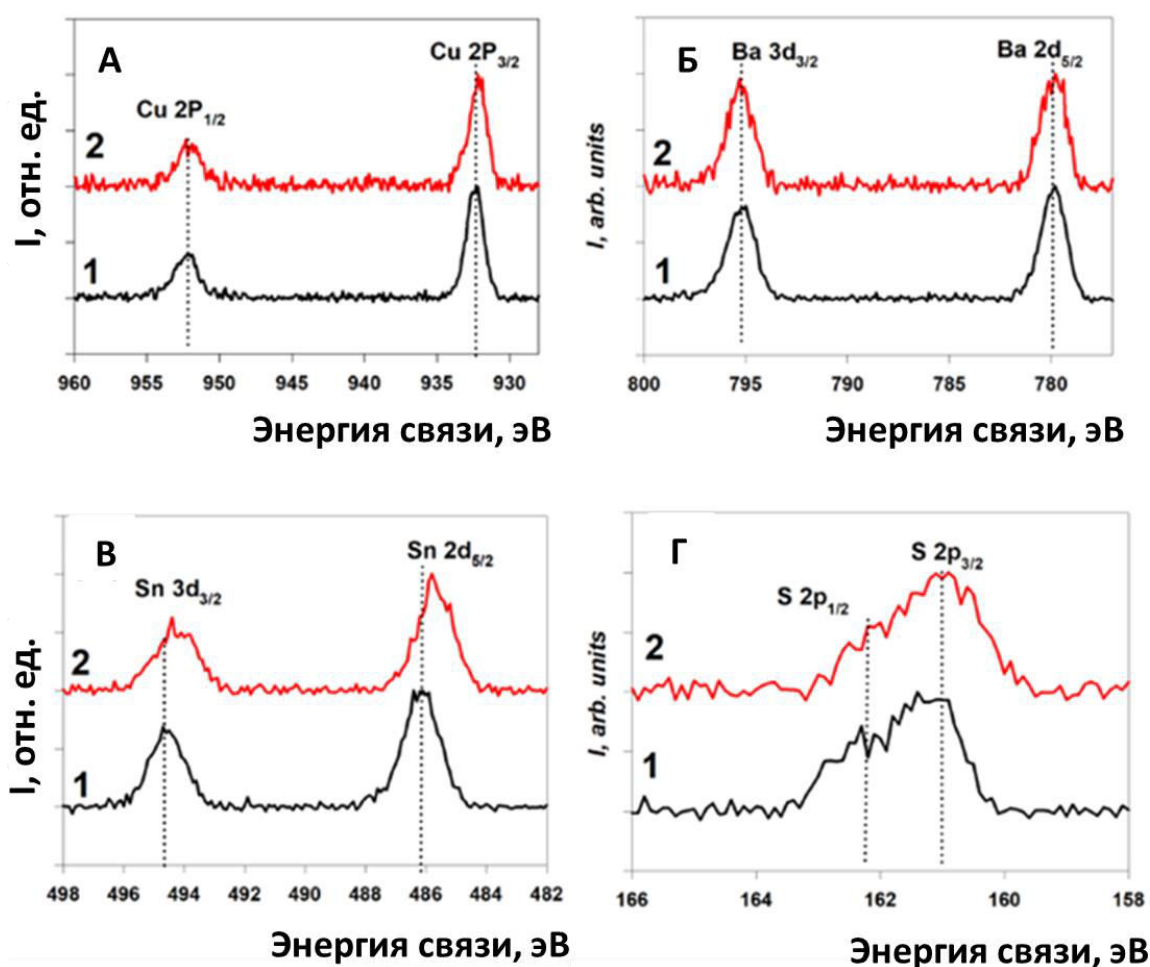
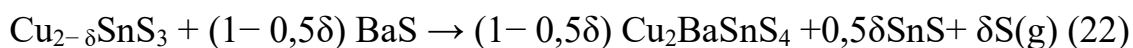


Рисунок 48. Данные XPS анализа для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1.6}\text{BaSnS}_4$ (2): Cu (A), Ba (Б), Sn (B), S (Г).

Из полученных спектров можно заметить, что наибольшие пики для меди, бария и серы существенно не различаются в зависимости от стехиометрии. Энергия связи для Cu 2p составляет 932,4/952,3 эВ что

соответствует иону меди со степенью окисления +1 [20]. Для дублета Ba 3d энергия связи составляет 779,9/795,2 эВ. В случае серы обнаружены пики со значениями 161,3 и 162,5 эВ, что соответствует степени окисления -2 (2p_{3/2} и 2p_{1/2}). Однако для олова наблюдается сильное смещение пиков при увеличении δ . Для соединения Cu₂BaSnS₄ пики, соответствующие Sn 3d и Sn 2d имеют значения 486,1 и 494,6 эВ соответственно, что указывает на степень окисления +4. Для соединения Cu_{1,6}BaSnS₄: 485,2 и 493,8 эВ, что говорит о том, что степень окисления олова может меняться – возможно присутствие как Sn⁺⁴ так и Sn⁺².

Возможно, подобная нестабильность объясняется протеканием побочной реакции (22):



Выделившаяся сера способна оседать на стенках ампулы и на поверхности водного раствора, что так же вносит вклад в формирование дефектов кристаллической решётки.

Исходя из вышеперечисленного можно заметить, что стехиометрическое отклонение по меди не приводит к появлению Cu⁺² как это характерно для соединений CZTS [97], однако меняется валентность олова. Это может объясняться различиями в структурах данных соединений.

5.2. Оптические и люминесцентные свойства Cu_{2- δ} BaSnS₄.

Влияние дефектов на времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Проведённый анализ ширины запрещённой зоны показал, что её значения близки к таковым для CSTS (рисунок 49):

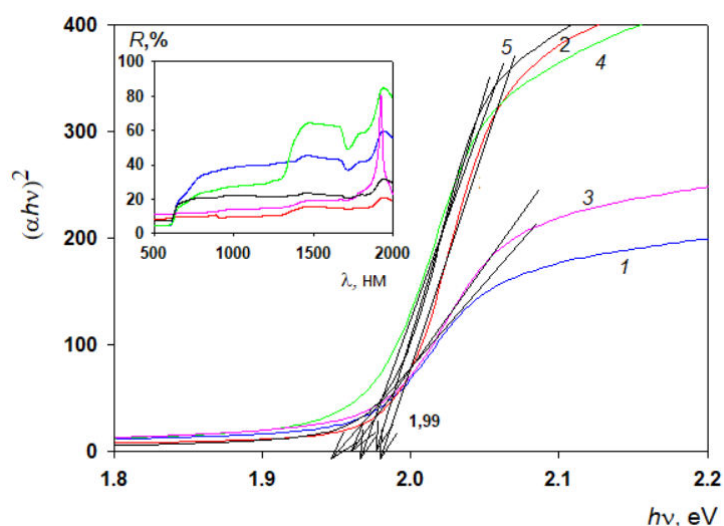


Рисунок 49. Спектры отражения и пересчитанные по ним в координатах Таунца спектры поглощения для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5).

Измерения времён жизни фотогенерированных носителей тока показало, что сигнал отсутствует при комнатных температурах, однако для всех образцов, кроме $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ наблюдался отклик при температуре близкой к -130°C . Графики приведены на рисунке 50:

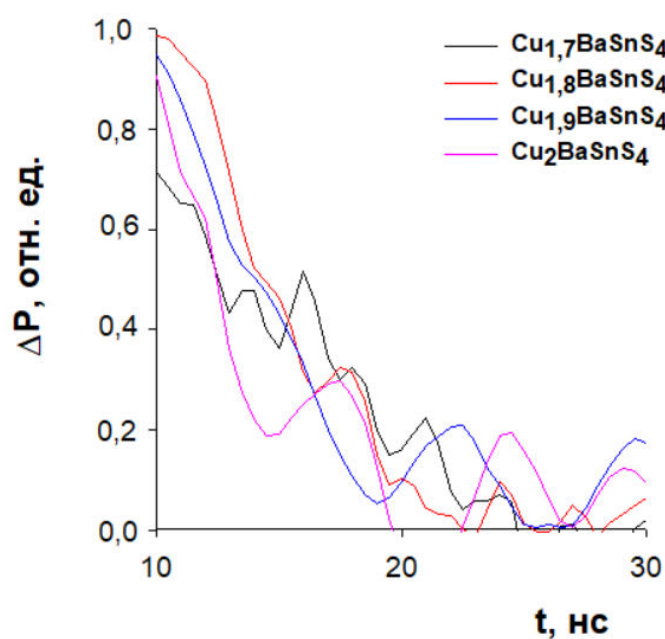


Рисунок 50. Кривые спадов микроволновой фотопроводимости для

соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,3$) [82].

Времена жизни фотогенерированных носителей тока получились порядка 10 нс вне зависимости от стехиометрии, что можно объяснить большим количеством дефектов, обусловленных Sn^{2+} [82]. При этом таких дефектов, по-видимому, значительно больше, чем в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ несмотря на близость структуры данных соединений

При помощи данных кривых методом экспоненциальной аппроксимации были определены времена спада микроволновой фотопроводимости, состоящие из двух компонент (быстрой и медленной). Для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ отсутствовал сигнал при комнатной температуре, поэтому, образцы охлаждались при помощи жидкого азота до температуры -130°C , однако для соединения $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ не было сигнала даже при низких температурах, при этом, наблюдалось увеличение амплитуды фототока с понижением температуры (рисунок 51).

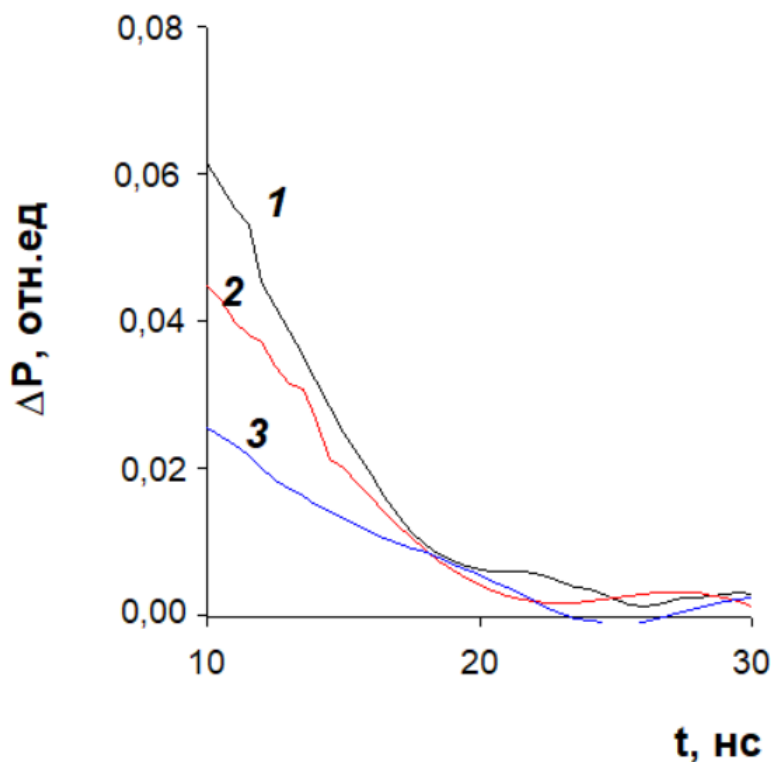


Рисунок 51. Данные СВЧ фотопроводимости для $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ для -130 (1), -

100 (2), -50 (3) °C.

Если бы происходили только процессы до рекомбинации рождённых зарядов, то расчётное время этого процесса при данной интенсивности (по формуле 23) было бы достаточно низким (порядка 0,02 нс).

$$\tau_{\text{рек}} = \frac{1}{(\beta I k_{\text{рек}} k_{\beta})} \quad (23)$$

Где $\tau_{\text{рек}}$ – время до рекомбинации, $k_{\text{рек}}$ – константа рекомбинации, k_{β} – коэффициент поглощения, β – квантовый выход, I – интенсивность падающего на образец излучения.

Однако, полученные нами времена оказались существенно больше, поэтому можно предположить, что доминируют процессы захвата зарядов с последующей рекомбинацией на локальных центрах, что может быть обусловлено большим количеством мелких дефектов в образце.

Ниже приведена зависимость амплитуды фотоотклика от температуры в координатах Арениуса (рисунок 52).

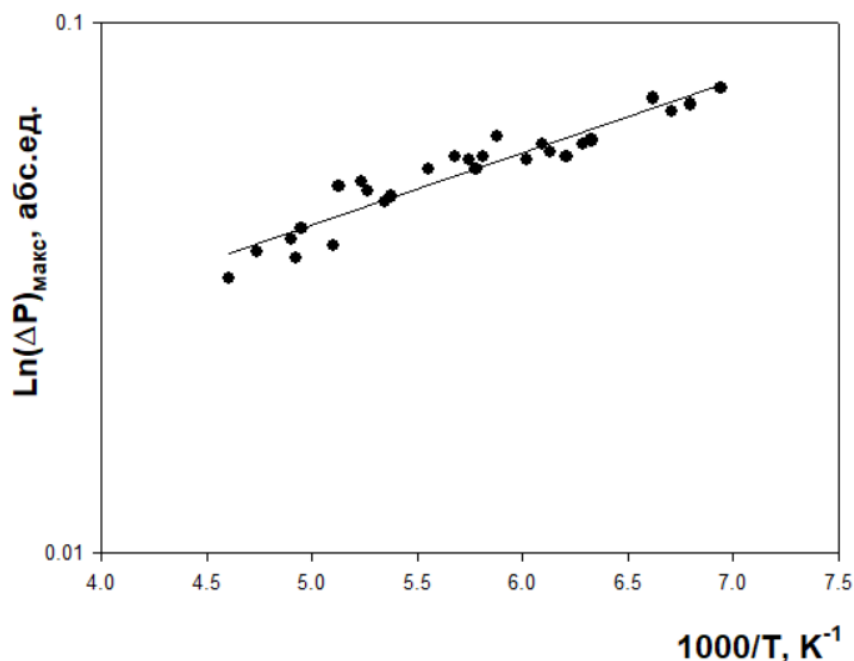
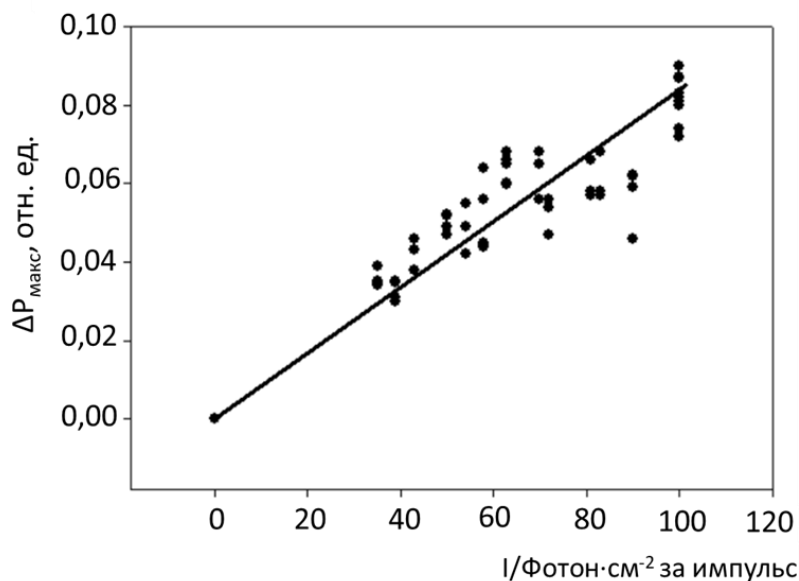


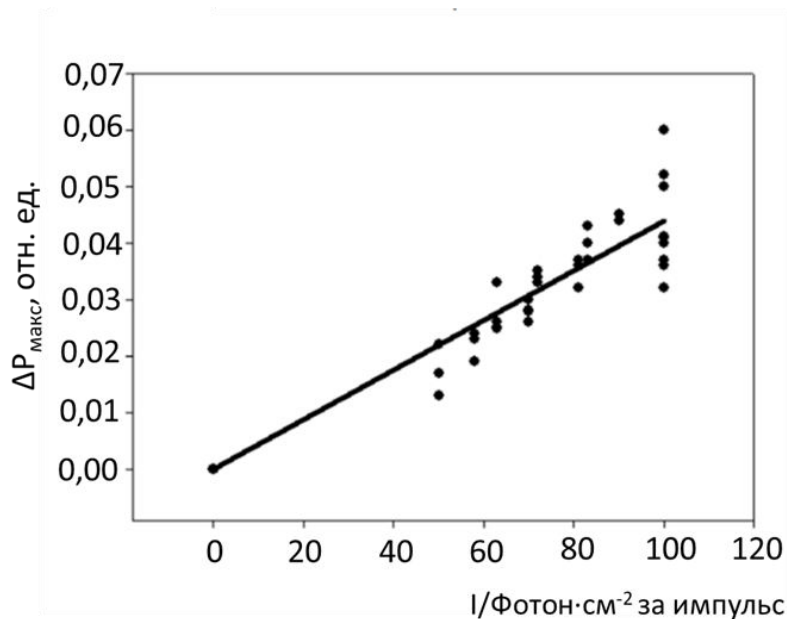
Рисунок 52. Зависимость амплитуды спада от температуры в координатах Арениуса для $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$.

Из данной зависимости можно оценить энергию активации данного процесса. Она оказалась достаточно маленькой (порядка 0,025 эВ, что сопоставимо с энергией теплового движения) и процессы происходят легко.

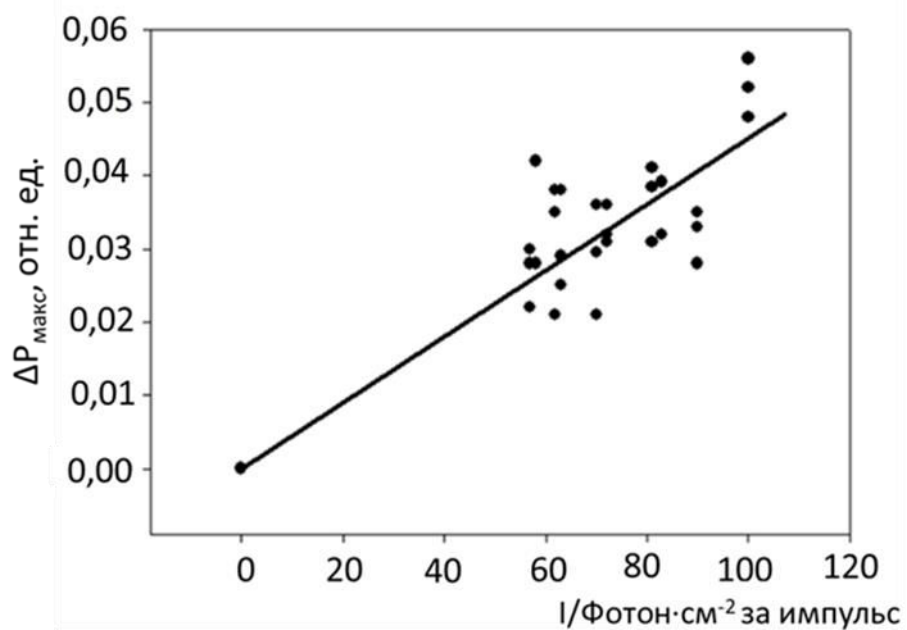
Аналогично соединениям $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ было проведено измерение зависимости изменения амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего лазерного излучения для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ (рисунок 53).



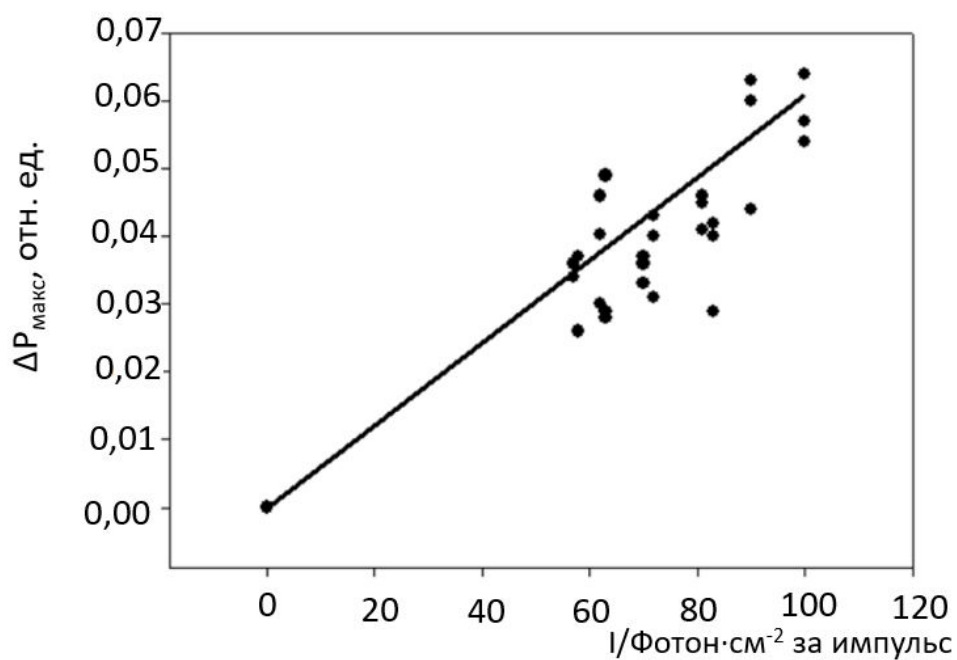
А



Б



В



Г

Рисунок 53. Зависимость изменения фотоотклика от интенсивности лазерного излучения для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (а), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (б), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (в), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (г).

Как мы можем видеть, предоставленная зависимость для всех образцов линейная. Для всех сигналов при низкой температуре наблюдалось отсутствие медленной компоненты спада изменения фотоотклика, однако, зависимость изменения фототклика от интенсивности лазерного излучения такая же, как и для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$, но для медленной компоненты.

Так же, как и для других, приведённых в работе соединений, было проведено исследование методом низкотемпературной фотолюминисценции для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$. Результаты приведены ниже на рисунке 54.

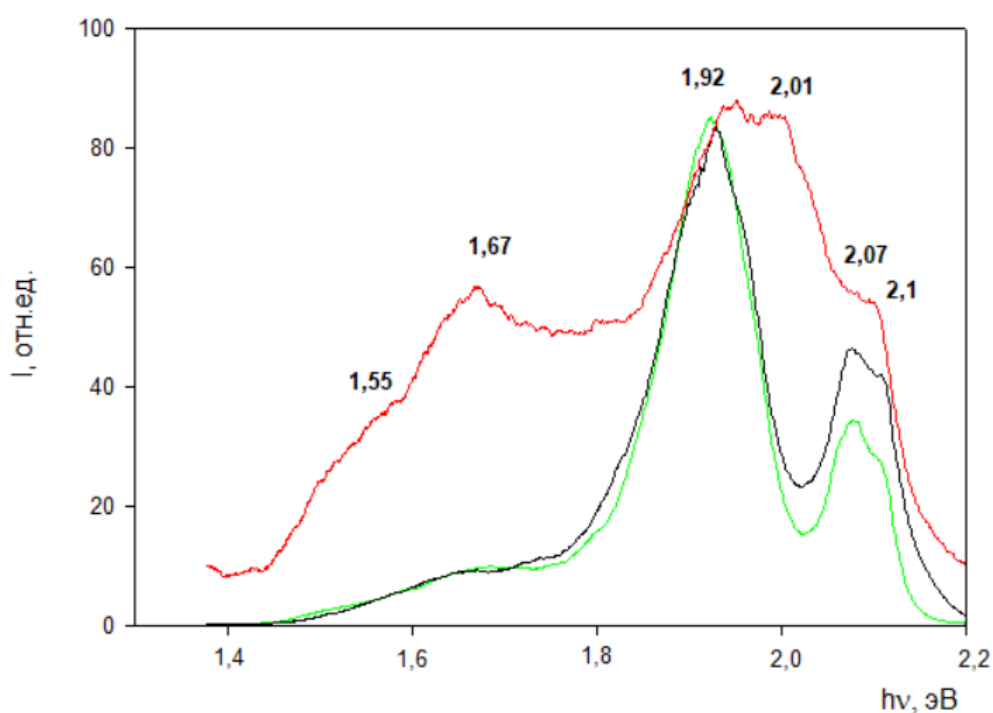
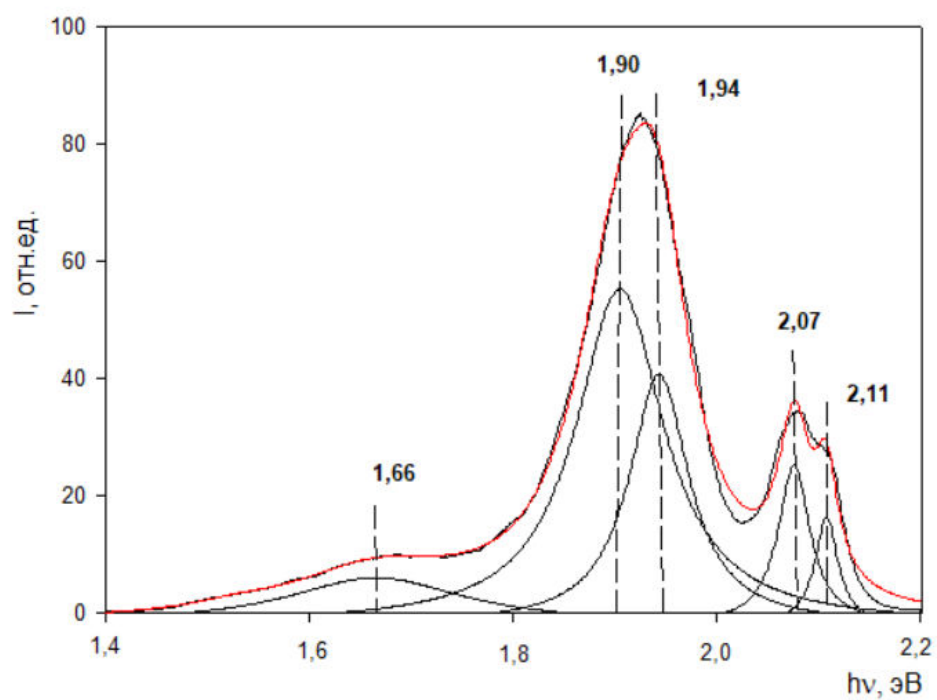


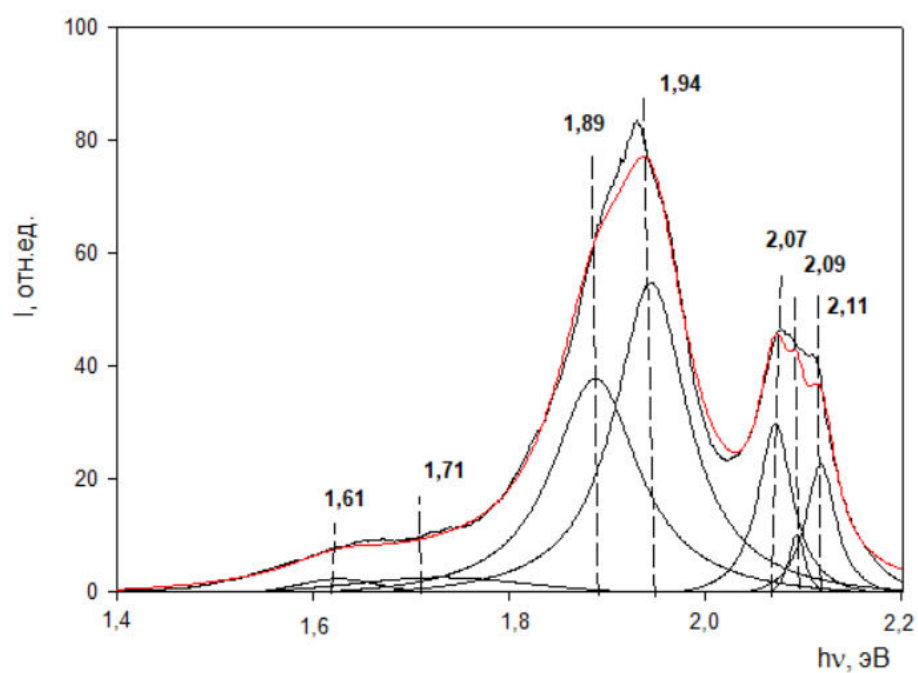
Рисунок 54. Низкотемпературная люминисценция для соединений $\text{Cu}_{1.9}\text{BaSnS}_4$ (зелёный), $\text{Cu}_{1.7}\text{BaSnS}_4$ (чёрный), $\text{Cu}_{1.6}\text{BaSnS}_4$ (красный).

Из приведённых графиков можно заметить наличие пиков как вблизи ширины запрещённой зоны (что соответствует примерно 2 эВ), так и в области меньших значений энергии. Видно, что для самого нестехиометричного по меди образца характерно образование тех пиков, которых мало (или же полностью отсутствуют) для остальных образцов данной серии.

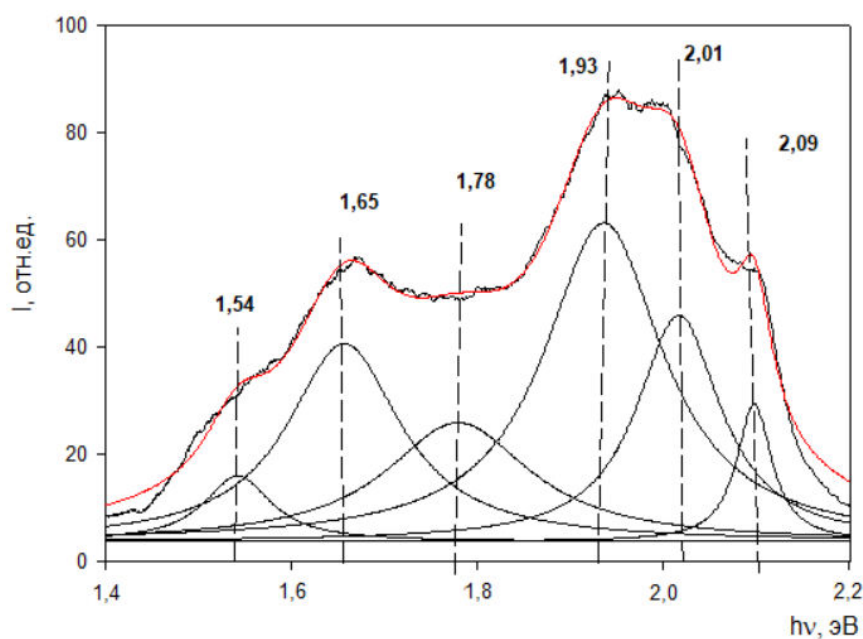
Отдельно было проведено разложение пиков методом Лоренца, приведённое на рисунке 55.



А



Б



В

Рисунок 55. Обработка люминисцентных данных методом Лоренца для образцов $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (а), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (б), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (в).

По данным графикам можно заметить, что наблюдается несколько основных пиков, количество которых больше, чем люминисцентных пиков в случае соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ при длительном стабилизирующем отжиге, но при этом их количество меньше, чем в случае соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, что, возможно, обусловлено более стабильным фазовым составом.

Как было сказано выше, в работе [62] и [96] был произведён расчёт положения пиков, соответствующих различным дефектам в запрещенной зоне. По данным этой статьи, одно значения пика может относиться к нескольким дефектам. Ниже приведена таблица, в которой указано к какому дефекту можно отнести тот или иной пик.

Таблица 10. Сводная таблица оптических и электрофизических свойств синтезированных соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$.

δ	E_g , эВ	Дефект (люминисцентный пик, эВ)	Времена жизни фотогенерированных носителей тока, нс		Описание зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности лазерного излучения
			τ_m	τ_b	
0,0	1,96	Sn_i (1,65) мелкие донорные уровни Cu_i (1,94) (1,9)	≈ 10	-	линейная
0,1	1,99	Sn_i (1,61) донорные уровни Cu_i (1,89) (1,94) (1,71)	≈ 10	-	линейная
0,4	1,98	V_{Sn} (1,54) Sn_i (1,66) мелкие донорные уровни Cu_i (1,88) (1,93)	-	-	-

Как видно из таблицы, количество пиков, соответствующих разным дефектам достаточно велико вне зависимости от δ в отличие от $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$

Из рисунка 55 видно, что интенсивность пика с максимумом около 1,6 эВ, увеличивается в интенсивности при возрастании δ . Данный пик относится к дефекту, соответствующий внедрению атома серы на место олова. Как было нами показано в работе [82], при увеличении стехиометрического отклонения по меди, изменяется степень окисления олова (с +4 до +2) и при этом степени окисления других элементов остаются прежними.

Таким образом, наибольшие времена фотогенерированных носителей тока характерны для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$. При этом для первого характерно

увеличение данной характеристики при росте δ . Наблюдаемое явление, по-видимому, обусловлено бóльшим количеством дефектов во втором вне зависимости от δ несмотря на близость структуры данных соединений.

5.3. Выводы к главе 5

Анализ структуры CBTS показал аналогичный тип кристаллической решётки, что и CSTS. Однако для первого возможно большее отклонение в стехиометрии по меди (при $\delta \geq 0,1$).

Значения ширины запрещённой зоны имеют сходное с CSTS значение ≈ 2 эВ. Измерения времён жизни фотогенерированных носителей тока показало, что наблюдать сигнал удаётся только при низкой температуре, а для $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ сигнал не наблюдался даже при $T = -130$ °С. Значения данных времён порядка 10 нс. Анализ зависимости амплитуды фотоотклика от температуры и интенсивности лазерного излучения показал, что, помимо рекомбинационных процессов существуют ещё и захват зарядов ловушками, обусловленные дефектами кристаллической структуры.

По данным работы [62] наиболее вероятно возникновение дефекта V_{Cu} , а V_{Sn} маловероятно, однако люминисцентный анализ показал наличие несколько иных пиков. Это может быть связано с тем, что авторы [62] не рассматривали изменение валентного состояния олова при сохранении степени окисления двухвалентной меди (что подтверждено нами при помощи метода XPS), что дополнительно подтверждает гипотезу о диспропорционировании по схеме (22) (аналогично случаю CSTS), в следствии чего, для сильно нестехиометричных образцов наблюдаются глубокие акцепторные уровни, связанные с двухвалентным ионом олова. Найденные пики можно отнести к V_{Sn} и Sn_i , а интенсивность пика $\approx 1,65$ (относимый к Sn_i) растёт с увеличением δ , что дополнительно подтверждает реакцию диспропорционирования с выделением SnS , которое может внедряться в междоузлии. Так же авторы [96] выделяют пики в районе

ширины запрещённой зоны, относимые к мелким донорным дефектам (по их мнению, к Cu_i).

В качестве обобщения полученных экспериментальных данных, предлагается сводная таблица, приведённая ниже.

Таблица 11. Сводная таблица данных для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$, $0 \leq \delta \leq 0,4$).

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решётки	Ширина запрещённой зоны, эВ	Времена жизни фотогенерированных носителей тока, нс.	Дефекты кристаллической структуры (люминисцентный пик, эВ)
$\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$	Орторомбическая (Pmn21)	$a = 12,37468$ $b = 8,30352$ $c = 6,10206$	1,6	<5	V_s (1,89) Sn_{Mg} (1,76)
$\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$	-	-	-	-	-
$\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$	Тригональная (P3 ₁)	$a = 6,2870$ $b = a$ $c = 15,6510$	1,96	>10 (τ_b) ≈ 200 (τ_m)	S_{Sn} (1,68) донорные уровни Cu_i (1,71)
$\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$		$a = 6,3170$ $b = a$ $c = 15,6100$	1,99	>50 (τ_b) ≈ 900 (τ_m)	S_{Sn} (1,65)
$\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$	Тригональная (P3 ₁)	$a = 6,3590$ $b = 6,3590$ $c = 15,8000$	1,96	≈ 10 (τ_b)	Sn_i (1,65) мелкие донорные уровни Cu_i (1,94)

					(1,9)
$\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$		$a = 6,3733$ $b = 6,3733$ $c = 15,8410$	1,99		Sn_i (1,61) донорные уровни Cu_i (1,89) (1,94) (1,71)
$\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$		$a = 6,3570$ $b = 6,3570$ $c = 15,8010$	1,98	$< 5 (\tau_6)$	V_{Sn} (1,54) Sn_i (1,66) мелкие донорные уровни Cu_i (1,88) (1,93)

Из таблицы видно, что увеличение радиуса иона X в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 0 \leq \delta \leq 0,4$) приводит к увеличению стабильности стехиометричных соединений. Так же видно, что при большем радиусе иона допустимы бóльшие стехиометрические отклонения по меди (большее δ). Так же видно увеличение значения ширины запрещённой зоны при увеличении радиуса иона, однако нет зависимости от стехиометрического отклонения. Из таблицы так же видно отсутствие зависимости времён жизни и числа дефектов от иона X , что может говорить о том, что больший вклад вносит условие синтеза (как было описано в предыдущих разделах).

6. Заключение

Результаты, полученные в данной работе, могут найти применение при создании новых поколений таких устройств как солнечные батареи, фотодетекторы или газовые сенсоры. Дальнейшее ее перспективное развитие предполагает разработку технологии нанесения тонких пленок $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X}=\text{Sr}, \text{Ba}$) и создание фотоэлектрических преобразователей на их основе.

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Изучено влияние стехиометрического состава соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на стабильность, структуру и свойства. Уточнены данные о ширине их запрещенной зоны. Определены характерные структуры и пространственные группы соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ (орторомбическая $\text{Pmn}2_1$), $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ (тригональная $\text{P}31$). Соединения имеют разную стабильность: CCTS не существуют, CMTS малостабильны, CSTS и CBTS стабильны. При увеличении стехиометрического отклонения соединения диспропорционируют.
2. Впервые показано, что радиус иона X в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{XSnS}_4$ не влияет существенным образом на времена жизни фотогенерированных носителей тока, более существенный вклад оказывают примесные фазы (прежде всего SnS) и дефекты, образующиеся вследствие недостаточной термической стабильности данных соединений.
3. Установлено, что для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ с длительными временами отжига характерно увеличение времён жизни фотогенерированных носителей тока с увеличением δ , что, по-видимому, обусловлено уменьшением количества дефектов, однако для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ таких изменений не наблюдается.
4. Показано, что увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ возможно путем отжига данного соединения в присутствии SnS_2 , что обусловлено смещением равновесия реакции диспропорционирования в сторону образования четверного соединения

Благодарности

Автор благодарит к.х.н. Корчагина Д. В. и к.ф.-м.н. Шилова Г. В., ФИЦ ПХФ и МХ РАН за запись рентгенограмм, к.ф.-м.н. Седловец Д. М., ИПТМ РАН, за запись рамановских спектров, к.х.н.

Рабенок Е.В., Калимуллину Д. Р. и к.х.н. Ракитина В. В. за помощь в подготовке работы.

А также к.ф.-м.н. Назарова В.Б. за запись люминесцентных спектров и к.ф.-м.н. Протасову С. Г. за запись спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

7.Список литературы

- 1 Ракитин В. В., Новиков Г. Ф. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. с. 99.
- 2 Repins I., Beall C., Vora N., DeHart C., Kuciauskas D., Dippo P., To B., Mann J., Hsu W.-C., Goodrich A. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices// Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. Vol. 101. p. 154.
- 3 Katagiri H., Sasaguchi N., Hando S., Hoshino S., Ohashi J., Yokota T. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1997. Vol. 49. p. 407.
- 4 Cazzaniga A., Crovetto A., Yan C., Sun K., Hao X., Estelrich J-R, Canulescu S., Stamate E., Pryds N., Hansen O., Schou J. Ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by pulsed laser deposition // Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol.166. p. 91.
- 5 Sun K., Huang J., Yan C., Pu A., Liu F., Sun H., Liu X., Fang Z., Stride J-A., Green M., H. Xiaojing. Self-assembled Nanometer-Scale ZnS Structure at the CZTS/ZnCdS Heterointerface for High-Efficiency Wide Band Gap $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Solar Cells. Chem. Mater. 2018. Vol 30. p. 4008.
- 6 Chen W-C., Tunuguntla V., Chiu M-H., Li L-J., Shown I., Lee C-H., Hwang J-S., Chenc L-C., Chen K-H. Co-solvent effect on microwave-assisted $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesis for thin film solar cell // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2017. Vol. 161. p. 416.
- 7 Su Z., Ming Rui Tan J., Li X., Zeng X., Kumar Batabyal S., Wong L-H. Cation substitution of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell with over 9% efficiency // Advanced Energy Materials. 2015. Vol. 5.
- 8 Todorov T-K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Zhu Y., Mitzi D-B. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells // Advanced Energy Materials. 2013. Vol. 5. p. 34.

- 9 Kim S., Kim K-M., Tampo H., Shibata H., Matsubara K., Niki S. Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells with efficiency greater than 10% // Solar Energy Materials and Solar Cells Vol. 2016. № 144. p. 488.
- 10 Guo L., Zhu Y., Gunawan O., Gokmen T., Deline V-R., Ahmed S., Romankiw L-T., Deligianni H. Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2014. Vol. 22. p. 58.
- 11 Hwa Jo Y., Mohanty B-C., Ho Yeon D., Min Lee S., Cho Y-S. Single elementary target-sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2015. Vol. 132. p. 136.
- 12 Hyun Kim J., Choi S-Y., Choi M., Gershon T., Lee Y-S., Wang W., Shin B., Chung S-Y. Atomic-Scale Observation of Oxygen Substitution and Its Correlation with Hole-Transport Barriers in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells // Advanced Energy Materials. 2016. Vol. 6.
- 13 Redinger A., Mousel M., Djemour R., Gütay L., Valle N., Siebentritt S. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells produced via co-evaporation and annealing including a SnSe_2 capping layer // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2014. Vol. 22. p. 51.
- 14 Yang Y., Wang G., Zhao W., Tian Q., Huang L., Pan D. Solution-processed highly efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells by dissolution of elemental Cu, Zn, Sn, and Se powders // Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. p. 460.
- 15 Lai F-I., Yang J-F., Chen W-C., Hsu Y-C, Kuo S-Y. Weatherability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells on diverse substrates // Solar Energy. 2020. Vol. 195. p. 626.
- 16 Zhou J., Xu X., Wu H., Wang J., Lou L., Yin K., Gong Y., Shi J., Luo Y., Li D., Xin H., Meng Q. A precisely regulating phase evolution strategy for highly efficient kesterite solar cells // Nature Energy. 2023. Vol. 8. p. 526.

- 17 Shin D., Saparov B., Zhu T., Huhn W-P., Blum V., Mitzi D-B. BaCu₂Sn(S,Se)₄: Earth-Abundant Chalcogenides for Thin-Film Photovoltaics // Chem.Mater. 2016. Vol. 28. p. 4771.
- 18 Shin D., Zhu T., Huang X., Gunawan O., Blum V., Mitzi D-B. Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Devices with over 5% Efficiency Based on a Cu₂BaSn(S,Se)₄ Absorber // Adv. Mater. 2017. Vol. 29. 1606945.
- 19 Chen Z., Sun K., Su Z., Liu F., Tang D., Xiao H., Shi L., Jiang L., Hao X., Lai Y. Solution-Processed Trigonal Cu₂BaSnS₄ Thin-Film Solar Cells // ACS Appl. Energy Mater. 2018. Vol. 1. № 7. p. 3420.
- 20 Guo H., Ma C., Chen Z., Jia X., Cang Q., Yuan N., Ding J. The fabrication of Cu₂BaSnS₄ thin film solar cells utilizing a maskant layer // Solar Energy. 2019. Vol. 181. p. 301.
- 21 Ge J., Koirala P., Grice C-R., Roland P-J., Yu Y., Tan X., Ellingson R-J., Collins R-W., Yan Y. Oxygenated CdS Buffer Layers Enabling High Open-Circuit Voltages in Earth-Abundant Cu₂BaSnS₄ Thin-Film Solar Cells // Adv. Energy Mater. 2017.
- 22 Ge J., Yan Y. Synthesis and Characterization of Photoelectrochemical and Photovoltaic Cu₂BaSnS₄ Thin Films and Solar Cells // Journal of Materials Chemistry. 2017. p. 1.
- 23 Teymur B., Choubrac L., Hempel H., Gunawan O., Unold T., Mitzi D-B. Influence of Copper Composition on Cu₂BaSn(S,Se)₄ Solution-Deposited Films and Photovoltaic Devices with Over 5% Efficiency // ACS Appl. Energy Mater. 2022. Vol. 5. № 9. p. 10645.
- 24 Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., Udayabhanu G., Thangavel R. Efficient visible-light-driven water splitting performance of sulfidation-free, solution processed Cu₂MgSnS₄ thin films: Role of post-drying temperature // Solar Energy. 2020. Vol. 203. p. 284.

- 25 Crovetto A., Nielsen R., Stamate E., Hansen O., Seger B., Chorkendorff I., Vesborg P-C-K. Wide Band Gap $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ Solar Cells from Oxide Precursors // ACS Appl. Energy Mater. 2019. Vol. 2. № 10. p. 7340.
- 26 Xiao H., Chen Z., Sun K., Yan C., Xiao J., Jiang L., Hao X., Lai Y., Liu F. Sol-gel solution-processed $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ thin films for solar energy harvesting // Thin Solid Films. 2020. Vol. 697. № 1. 137828.
- 27 Yadav A-K., Ramawat S., Kukreti S., Dixit A. $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ absorber based efficient heterostructure single junction solar cell: a hybrid-DFT and macroscopic simulation studies // Applied Physics A. 2024. Vol. 130 № 28.
- 28 Hammoud A., Souli M., Kouki F., Ajili L., Bouricha B., Kamoun N. Investigation of substrate temperature effect on physical properties of sprayed $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films for solar cells and humidity sensing applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2022. Vol. 33. p. 6926–6941.
- 29 Hammoud A., Jrad A., Yahmadi B., Souli M., Kouki F., Ajili L., Kamoun-Turki N. Investigation on $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin film prepared by spray pyrolysis for photovoltaic and humidity sensor applications // Optical Materials. 2022. Vol. 127. p. 1.
- 30 Hammoud A., Yahmadi B., Souli M., Ahmed S. A., Ajili L., Kamoun-Turki N. Effect of sulfur content on improving physical properties of new sprayed $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films compound for optoelectronic applications // The European Physical Journal Plus. 2022. Vol. 137. № 232. p. 1.
- 31 Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., Udayabhanu G., Thangavel R. Efficient visible-light-driven water splitting performance of sulfidation-free, solution processed $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films: Role of post-drying temperature // Solar Energy. 2020. Vol. 203. p. 284.
- 32 Yang G., Zhai X., Li Y., Yao B., Ding Z., Deng R., Zhao H., Zhang L., Zhang Z. Synthesis and characterizations of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films with different sulfuration temperatures // Materials Letters. 2019. Vol. 242 p. 58.

- 33 Ibraheam A. S., Rzaij J. M., Md. Arshad M. K. Influence of Magnesium Content on the Structural, Optical, and Electrical Properties of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SnS}_4$ Nanostructured Quaternary Thin Film Synthesized Using the Sol–Gel Method // Journal of Electronic Materials. 2023. Vol. 52 p. 414.
- 34 Abdullah R. A., Bakr N. A., Diwate K. D. Physical properties of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique: The effect of thiourea concentration // Chalcogenide Letters. 2022. Vol. 19 №10. p. 691.
- 35 Aravind N., Roy R., Kathir K., Jose E., Santhosh Kumar M.C. Preparation and properties of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films and fabrication of heterojunction devices // Semiconductor Science and Technology. 2024. Vol. 39. p. 125017.
- 36 Souli M., Engazou R., Ajili L., Kamoun-Turki N. Physical properties evolution of sprayed $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films with growth parameters and vacuum annealing // Superlattices and Microstructures. 2020. Vol. 147. p. 1.
- 37 Wei M., Du Q., Wang R., Jiang G., Liu W., Zhu C. Synthesis of New Earth-abundant Kesterite $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ // Nanoparticles by Hot-injection Method Chemistry Letters. 2014. Vol. 43 № 7. p. 1149.
- 38 Khebir C., Bousselmi G., Chaffar Akkari F., Gallas B., Kanzari M. Optical and electrical anisotropies in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films deposited by thermal evaporation at obliquely incident angle // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. Vol. 34 № 2208. p. 1.
- 39 Arun Khalkar, Kwang-Soo Lim, Seong-Man Yu, Shashikant P. Patole, Ji-Beom Yoo. Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Magnetron Sputtering and Subsequent Sulphurization // Electron. Mater. Lett. 2014. Vol. 10. № 1. p. 43.
- 40 Chen R., Persson C. Photonics, Plasmonics, Photovoltaics, Lasers, Optical Materials and Phenomena // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 121. №20. p. 1.
- 41 Pandey M., Jacobsen K. W. Promising quaternary chalcogenides as high-band-gap semiconductors for tandem

- photoelectrochemical water splitting devices: A computational screening approach // *Physical Review Materials*. 2018. Vol. 2. 105402.
- 42 Hao G., Shen J. Y., Sun Y. L., Xu K., Wang Y. F. Photocatalytic and thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ nanoparticles by solvothermal method // *Chalcogenide Letters*. 2024. Vol. 21. № 10. p. 765.
- 43 Tong Z., Yuan J., Chen J., Wu A., Huang W., Han C., Cai Q., Ma C., Liu Y., Fang L., Liu Z. Optical and photoelectrochemical properties of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ thin film fabricated by a facial ball-milling method // *Materials Letters*. 2019. Vol. 237. № 15. p. 30.
- 44 Crovetto A., Nielsen R., Stamate E., Hansen O., Seger B., Chorkendorff I., Vesborg P. C. K. Wide Band Gap $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ Solar Cells from Oxide Precursors // *Appl. Energy Mater*. 2019. Vol. 2. № 10. p. 7340.
- 45 Crovetto A., Xing Z., Fischer M., Nielsen R., Savory C. N., Rindzevicius T., Stenger N., Scanlon D. O., Peter I. C., Vesborg C. K. Experimental and First-Principles Spectroscopy of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ Photoabsorbers // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 12 № 45. p. 50446.
- 46 Ge J., Yan Y. Synthesis and characterization of photoelectrochemical and photovoltaic $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films and solar cells // *Journal of Materials Chemistry*. 2017. Vol. 5. p. 6406.
- 47 Jyoti B. C. Mohanty. Barium concentration controlled phase evolution in molecular solution processing of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films for solar cells with improved optical and electrical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 986. № 30 174105.
- 48 Ziti A., Hartiti B., Smairi S., Labrim H., Nouri Y., Tchognia Nkuissi H. J., Belafhaili A., Fadili S., Tahri M., Thevenin P. Optical investigations of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ quaternary nanostructure absorbers deposited by dip-coating technique // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33 p. 24477.
- 49 Kadari A. S., Ech-Chergui A. N., Ghediya P. R., Guendouz A., Guezoul M., Khouja O. E., Bocirnea A. E., Driss-Khodja K., Amrani B., Galca A. C. Growth

and optimization of spray coated $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films for solar photovoltaic application // *Materialia*. 2024. Vol. 36. 102178.

50 Schorr, S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. V. 95. p. 1482.

51 Tse K-F, Wang S., Man Hoi Wong M-H, Zhu J. Defects properties and vacancy diffusion in $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ // *Journal of Semiconductors*. 2022. Vol. 43. 022101.

52 Shin D., Saparov B., Mitzi D-B. Defect Engineering in Multinary Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Materials // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. 1602366.

53 Ito. K. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells / J.: Wiley, 2015. 421 p.

54 Belmorsli B., Kadda A., Keurti E.M. First-principles study of the new potential photovoltaic absorber: $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ compound // *Chinese Physics B*. 2017. Vol. 26 № 7. p. 1-11.

55 Sharma S., Kumar P. Quaternary semiconductors $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ as potential thermoelectric materials // *Journal of Physics Communications*. 2017. Vol. 1. № 4. p. 1-8.

56 Dzade N. Y. First-principles insights into the electronic structure, optical and band alignment properties of earth-abundant $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ solar absorber // *Scientific Reports*. 2021. Vol. 1. 4755.

57 Teske C. L. *Anorg Z. // Allg. Chem.* 1976. Vol. 419 p. 67–76.

58 Ramkumar S.P., Tambade P. // *Material science research India*. 2020. Vol. 17 № 1. p. 34.

59 Kumar Yadav A., Ramawat S., Kukreti S., Dixit A. $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ absorber based efficient heterostructure single junction solar cell: a hybrid-DFT and macroscopic simulation studies// *Applied Physics A*. 2024. Vol. 130 № 28. p. 1-19.

- 60 Mebrek H., Zaidi B., Mekhaznia N., Al-Dmour H., Barkhordari A. Performance evaluation of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ based solar cell: effect of transition metal dichalcogenides buffer layer // *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. p. 1-10.
- 61 Pu L. M., Pei S. G., Tang X. H., Yin Z. F., Hou H. J., Guo H. L. Prediction of the physics properties of solar material $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ // *Chalcogenide Letters*. 2024. Vol. 21. № 10. p. 829.
- 62 Hong F., Lin W. J., Meng W. W., Yan Y. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 1 – 21 (2016).
- 63 Teske C. L., Vetter O., Anorg Z. Präparative und röntgenographische Untersuchung am System $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{BaSnS}_4$ // *Allg. Chem.* 1976. Vol. 426. p. 281.
- 64 Shin D., Zhu T., Huang X., Gunawan O., Blum V., Mitzi D. B., *Adv. Mater.* 29, 1-7 (2017).
- 65 Ge J., Koirala P., Grice C. R., Roland P. J., Yu Y., Tan X., Ellingson R. J., Collins R. W., Yan Y. // Oxygenated CdS Buffer Layers Enabling High Open-Circuit Voltages in Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ Thin-Film Solar Cells *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. № 6.
- 66 Kadari A-S., Ech-Chergui A-N, Ghediya P.R., Guendouz A., Guezzoul M., Khouja O-E, Bocirnea A-E., Driss-Khodja K., Amrani B., Galca A-C. Growth and optimization of spray coated $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films for solar photovoltaic application // *Materialia*. 2024. Vol. 36. 102178.
- 67 Jyoti, Mohanty B-C. Barium concentration controlled phase evolution in molecular solution processing of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films for solar cells with improved optical and electrical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 986. № 30. 174105.
- 68 Ziti A., Hartiti B., Smairi S., Labrim H., Nouri Y., Tchognia Nkuissi H-J., Belafhaili A., Fadili S., Tahri M., Thevenin P. Optical investigations of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ quaternary nanostructure absorbers deposited by dip-coating technique // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33. p. 24477.

- 69 Hammoud A., Yahmadi B, Souli M., Ahmed S-A., Ajili L., Kamoun-Turki N. Effect of sulfur content on improving physical properties of new sprayed $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films compound for optoelectronic applications // The European Physical Journal Plus. 2022. Vol. 137. № 232.
- 70 Tong Z, Yuan J., Chen J., Wu A., Huang W., Han C., Cai Q, Ma C., Liu Y., Fang Li., Liu Z. Optical and photoelectrochemical properties of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ thin film fabricated by a facial ball-milling method // Materials Letters. 2019. Vol. 237. № 15. p. 130.
- 71 Shockley W., Queisser H-J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells // journal of applied physics. 1961. Vol. 32. № 3.
- 72 Katagiri H., Saitoh K., Washio T., Shinohara H., Kurumadani T., Miyajima S. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films Sol. // Energy Mater. Sol. Cells. 2001. Vol. 65. № 141.
- 73 Yang G., Zhai X., Li Y., Yao B., Ding Z., Deng R, Zhao H., Zhang L., Zhang Z. Synthesis and characterizations of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin films with different sulfuration temperatures // Materials Letters. 2019. Vol. 242. p. 58.
- 74 Hammoud A., Souli M., Fethi Diouani M., Alhalaili B., Vidu R., Kamoun-Turki N. Synthesis and Characterization of Novel Sprayed Ag-Doped Quaternary $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ // Thin Film for Antibacterial Application Nanomaterials. 2022. Vol. 12. № 19.
- 75 Hammoud A., Jrad A., Souli M., Kamoun N. Impact of sprayed volume on physical properties of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ thin film for photocatalytic and humidity sensing applications // The European Physical Journal Plus. 2023. Vol. 138. № 1008.
- 76 Luo H., Chen J., Zhang X., Wang S., Gu H., Wang W., Li H. Controlled synthesis of high efficiency $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ solar cells via a solution processed method // Materials Letters. 2020. Vol. 270. № 1.

- 77 Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., Thangavel R. Numerical Modeling of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4/\text{FeSi}_2$ // Dual-Absorber Solar Cell Achieving High Efficiency Materials Science in Semiconductor Processing. 2021. Vol. 121.
- 78 Damon A. Wheeler and Jin Z. Zhang. Exciton Dynamics in Semiconductor Nanocrystals // Adv. Mater. 2013. Vol. 25 p. 2878.
- 79 Pogue E., Wilson S., Mabon J., Anderson T., Teeter G., Hall A., Rockett A. Cryo-Cathodoluminescence Study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC).
- 80 Levchenko S., Teymur B., Mitzi D. B., Unold T. Photoluminescence study of solution-deposited $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films // APL Mater. 2021. Vol 9, Issue 11.
- 81 Гапанович М., Кольцов Е., Рабенок Е., Калимуллина Д., Ракитин В., Луценко Д., Голованов Б., Корчагин Д., Шилов Г., Седловец Д. Влияние условий синтеза на фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 < \delta < 0.4$) // Химия высоких энергий. 2025. Т. 59, № 5, с. 309.
- 82 Gapanovich M., Rabenok E., Rakitin V., Koltsov E., Protasova S., Sedlovets D., Shilov G., Stanchik A., Gremenok V., Sayyed M., Tishkevich D., Trukhanov A. Study of the stoichiometry effect on the structure and loss kinetics of photogenerated current carriers in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) quaternary copper compounds // Journal of Solid-State Chemistry. 2024. Vol. 339. 124930.
- 83 Novikov G.F. Two advanced research methods: Frequency-time-resolved microwave photoconductivity and broadband photodielectric spectroscopy // Renew J. Sustain. Energy. 2015. Vol. 7.
- 84 Gapanovich M., Varseev D., Rabenok E., Golovanov B., Novikov G. Influence of Synthesis Conditions on the Lifetime of Excess Charge Carriers in Monograin Powders with Kesterite Structure // High Energy Chemistry. 2019. Vol. 53. p. 429.
- 85 Novikov G., Marinin A., Rabenok E. Microwave measurements of the pulsed photoconductivity and photoelectric effect // Instrum. Exp. Tech. 2010. Vol. 53. p. 233.

- 86 Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В. Исследование кинетики гибели избыточных носителей тока в полупроводниках методом частотно-время-разрешённой микроволновой фотопроводимости (FTRMC). Методическое пособие. Типография ИПХФ РАН. Черногоровка 2017.
- 87 Кольцов Е., Гапанович М. Влияние стехиометрии на структуру, фазовый состав и оптические свойства новых полупроводниковых соединений $\text{Cu}_{2-x}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) (Обзор) // Успехи прикладной физики. 2026. Т. 14, № 2, с.149.
- 88 Matyszczyk G., Jóźwik P., Polesiak E., Sobieska M., Krawczyk K., Jastrzębski C., Płociński T. Sonochemical preparation of SnS and SnS₂ nano-and micropowders and their characterization // Ultrasonics Sonochemistry. 2021. Vol. 75.
- 89 Chalapathi U., Jayasree Y., Uthanna S., Sundara Raja V. Effect of annealing temperature on the properties of spray deposited Cu_2SnS_3 thin films /// Phys. Status Solidi. 2013. Vol. 210. № 11. p. 2384.
- 90 Xuemin S., Wenzhong S., Zhaoyang H., Sanmin K., Chunlong X., Cheng J. A versatile chemical conversion synthesis of Cu_2S nanotubes and the photovoltaic activities for dye-sensitized solar cell // Nanoscale Research Letters. 2014. Vol. 9. № 513.
- 91 Grossberg M., Salu P., Raudoja J., Krustok J. Author Affiliations Microphotoluminescence study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polycrystals Journal of Photonics for Energy. 2013. Vol.3. №1. 030599.
- 92 Rana C., Saha S. Structural, optical and electrical characterization of SnS nanomaterials grown at different temperatures // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30. p. 21160.
- 93 Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S. Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method // Applied Surface Science. 2008. Vol. 254. p. 6436.
- 94 Tanaka K., Maeda T., Araki H. Photoluminescence observation of the effects of Cu/Sn ratio and Na addition on Cu_2SnS_3 // Solar Energy. 2020. Vol. 199 p.143.

- 95 Gapanovich M., Rabenok E., Chikin F., Golovanov B., Odin I., Rakitin V., Sedlovets D., Korchagin D., Shilov G. Synthesis and crystal and defect structures of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ and $\text{Cu}_{1.9}\text{SrSnS}_4$ powders // Mendelev Communications. 2023. Vol. 33, № 2. p. 264.
- 96 Crovetto A., Kim S., Fischer M., Stenger N., Walsh A., Chorkendorff I., Vesborg P. C. K. Assessing the defect tolerance of kesterite-inspired solar absorbers // The Royal Society of Chemistry. 2020. Vol. 13. p. 3489.
- 97 Odin I., Gapanovich M., Chukichev M., Vasiliev A., Novikov G. Luminescence and magnetic properties of copper-deficient $\text{Cu}_{2-x} + \text{Cu}_{x/2-2+\square x/2}\text{ZnSnS}_4$ ($0 < x \leq 0.30$) solid solutions with a kesterite structure // Mendelev Commun. 2020. Vol. 30. p. 124.