НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 9, с. 943–947

УДК 535.376

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$, $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$) СО СТРУКТУРОЙ КЕСТЕРИТА

© 2020 г. М. В. Гапанович[1], И. Н. Один[2, *], М. В. Чукичев[2], Г. Ф. Новиков[1, 2]

[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2020 г.
После доработки 28.02.2020 г.
Принята к публикации 25.03.2020 г.

Синтезированы медьдефицитные твердые растворы с кристаллической структурой кестерита $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$, впервые установлена зависимость параметров элементарной ячейки от состава в пределах $0 < x \leq 0.45$. В спектрах катодолюминесценции при 78 K твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$) полоса с максимумом 1.315 эВ обусловлена, по всей вероятности, преобладающими дефектами – ассоциатами $Zn^{2+}V_{Cu}$. Люминесценция твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ связана с преобладающими дефектами $Cu^{2+}V_{Cu}$.

Ключевые слова: кестерит, медьдефицитные твердые растворы, структурные данные, катодолюминесценция, ассоциаты дефектов

DOI: 10.31857/S0002337X20090067

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире активно развивается альтернативная энергетика, в частности создание солнечных батарей [1]. Для таких устройств перспективны твердые растворы на основе соединения Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) со структурой кестерита [1]. Материалы CZTS образованы легкодоступными и дешевыми элементами Cu, Zn, Sn, S, которые не являются токсичными. Соединение Cu_2ZnSnS_4 обладает оптимальным для солнечных батарей значением ширины запрещенной зоны E_g (~1.5 эВ) [1], высоким значением коэффициента оптического поглощения (>10^4 см$^{-1}$) [2], что позволяет использовать CZTS в виде тонких поглощающих слоев. Однако КПД устройств на основе CZTS едва достигает 12% при теоретически возможном значении 30% [2]. Это обусловлено прежде всего сложностью синтеза однофазных пленок и недостаточной изученностью твердых растворов на основе Cu_2ZnSnS_4. В настоящее время разрабатываются новые методы синтеза CZTS: электрохимический метод [3] и синтез в расплаве иодидов [4]. Работ по исследованию кестеритных твердых растворов с дефицитом в подрешетке меди мало, вместе с тем отмечаются перспективы использования таких материалов [4]. Предполагается, что при получении монозеренных порошков для солнечных элементов будут полезны медьдефицитные твердые растворы со структурой кестерита [4]. Следует отметить, что в работе [4] исследованы медьдефицитные кестеритные порошки $Cu_{1.8}Zn_{1.05}Sn_{0.95}S_4$ с изменениями во всех трех металлических подрешетках CZTS.

Внедрение в практику медьдефицитных кестеритных твердых растворов, безусловно, тормозится отсутствием данных по области твердых растворов на основе Cu_2ZnSnS_4, структурным характеристикам, данных о влиянии состава на дефектную структуру кестеритной фазы. Отсутствие данных по люминесцентным характеристикам не позволяет получить полные сведения о дефектности структуры кестеритной фазы.

В работе [5] установлена зависимость от x параметров элементарной ячейки медьдефицитных твердых растворов со структурой кестерита $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$). Методом магнитометрии показано наличие в кристаллической решетке твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ меди в степени окисления 2+ наряду с медью в степени окисления 1+. Установлено, что в спектрах катодолюминесценции при 78 K твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$) полоса с максимумом 1.27 эВ обусловлена ассоциатами $Cu^{2+}V_{Cu}$, которые являются преобладающими дефектами. В работе [5] формула твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ представлена как $Cu^{+}_{2-x}Cu^{2+}_{x/2}\square_{x/2}ZnSnS_4$, где $\square$ – вакансии в подрешетке меди (V_{Cu}).

В настоящей работе поставлена цель заместить в указанной формуле Cu^{2+} на Zn^{2+} с образованием $Cu^{+}_{2-x}Zn^{2+}_{x/2}\square_{x/2}ZnSnS_4$ (или $Cu^{+}_{2-x}Zn^{2+}_{0.5x}(V_{Cu})_{0.5x}$-$ZnSnS_4$) и определить структурные характеристики и люминесцентные свойства полученных твердых растворов в зависимости от x.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ ($0 < x \leq 0.45$) проводили из $Cu_{2-x}S$, ZnS и SnS_2. Использовали монокристаллы особо чистого сульфида цинка, а SnS_2 и сульфиды меди получали из элементных меди, олова и серы марок 4*N*. На первом этапе синтеза нужные количества отжигали в вакуумированных ($p_{ост} = 1 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах при температуре 1120°C в течение 10 ч. После вскрытия ампул их содержимое перетирали в агатовой ступке, затем в вакуумированных ампулах последовательно проводили гомогенизирующие отжиги при температуре 750°C в течение 100 ч и при 550°C 300 ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (**РФА**), съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_α). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения *WinX^POW*.

Спектры катодолюминесценции (**КЛ**) записывали при 78 и 298 K. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13. Более подробно методика снятия спектров КЛ описана в работе [6]. Погрешность в определении длины волны в спектре составила ±1–2 нм, а расчет энергии фотонов (положения максимума линии) проводили с погрешностью ±0.005–0.01 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные данные для $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$). Найдено, что кестеритные твердые растворы $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ образуются при $0 < x \leq 0.3$; определена зависимость параметров элементарной ячейки в зависимости от x [5]. На рентгенограммах образцов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ с $x = 0.05$, 0.10, 0.15, 0.30, 0.45 все линии проиндицированы (с использованием данных для 25 рефлексов для каждой рентгенограммы) в тетрагональной решетке кестерита, пр. гр. $I\bar{4}2m$. На рис. 1 в качестве примера приведена дифрактограмма образца $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ с $x = 0.20$. Сверхструктурные линии на рентгенограммах $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ не обнаружены. Не обнаружены также линии примесных фаз. Параметры тетрагональной элементарной ячейки $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ ($0 < x < 0.45$), определенные с погрешностью ±0.003 Å (для па-

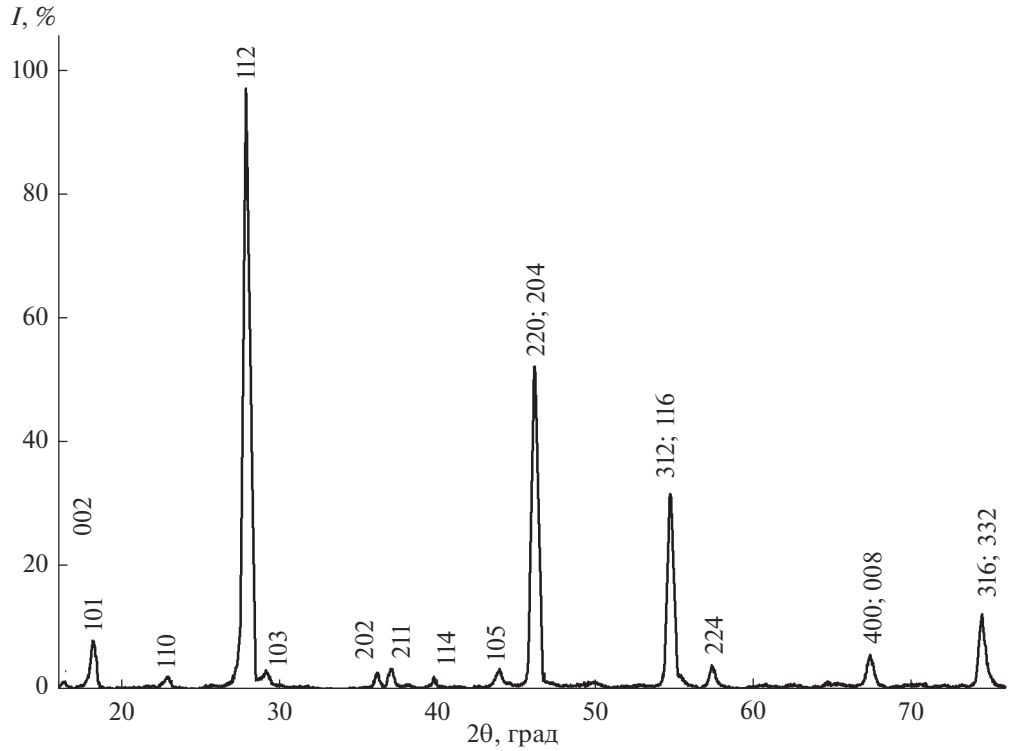

Рис. 1. Дифрактограмма твердого раствора $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ с $x = 0.20$.

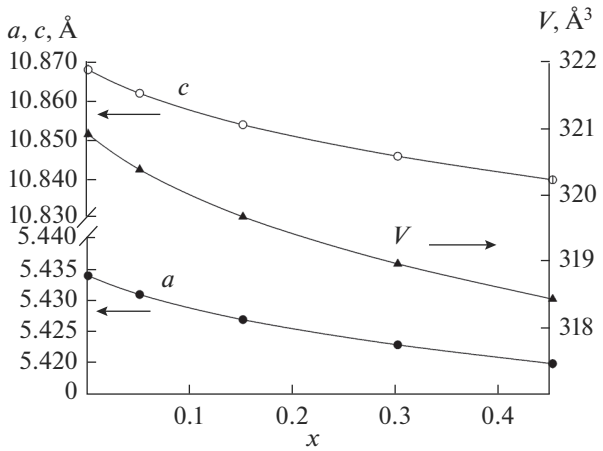

Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ от x.

раметра a) и ±0.005 Å (для параметра c), уменьшаются с ростом x (рис. 2). Уменьшение параметров элементарной ячейки (рис. 2) объясняется тем, что Zn^{2+} имеет меньшие размеры, чем Cu^{+}. Характер изменения параметров элементарной ячейки свидетельствует об образовании твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ в области $0 < x \leq 0.3$. Объем элементарной ячейки V (погрешность в определении ±0.05 Å^3) уменьшается при увеличении x (рис. 2). Для твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ в подрешетке меди возникают вакансии V_{Cu}, формулу таких твердых растворов следует записывать в виде $Cu^{+}_{2-x}Zn^{2+}_{0.5x}V_{Cu0.5x}ZnSnS_4$.

Спектры катодолюминесценции. В спектрах КЛ при 78 K твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свидетельствовали бы о значении ширины запрещенной зоны E_g. В спектре КЛ (78 K) каждого из образцов твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ с x = = 0.05–0.30 наблюдается полоса с максимумом 1.27 эВ (рис. 3). Отметим, что во всех случаях полоса 1.27 эВ является интенсивной. Безусловно, полоса 1.27 эВ связана с наличием меди в степени окисления 2+: Cu^{2+} на местах Cu^{+} создает положи-

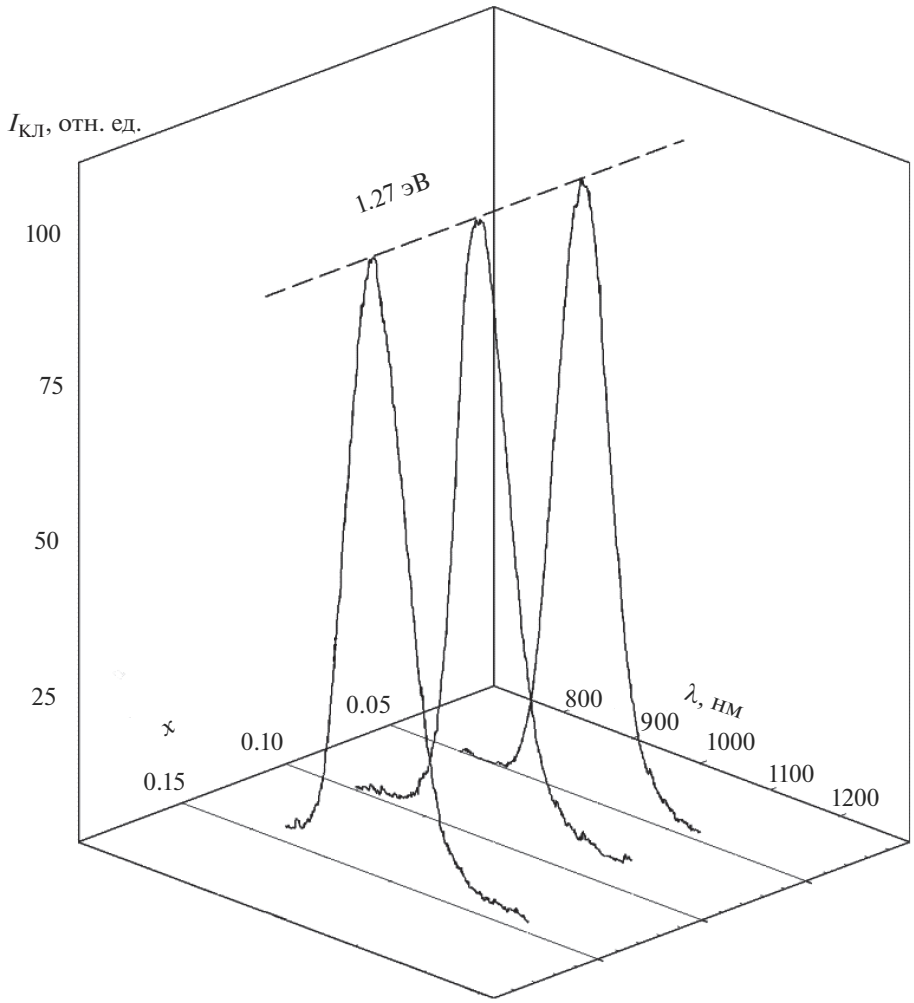

Рис. 3. Спектры КЛ при 78 K твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$.

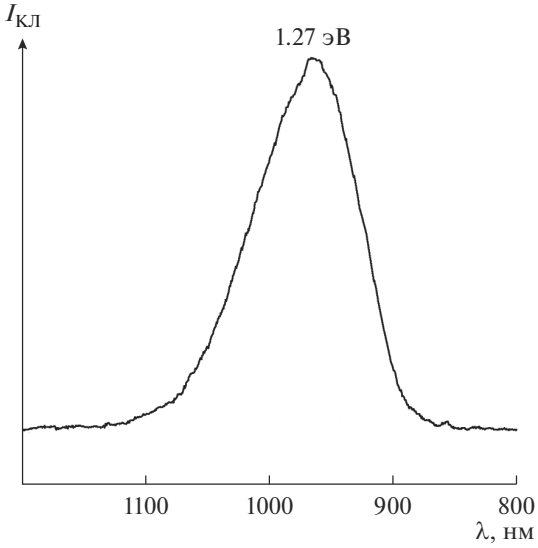

Рис. 4. Спектр КЛ при 78 K четверного соединения Cu_2ZnSnS_4.

тельно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией меди V_{Cu} в ассоциат дефектов $Cu^{2+}V_{Cu}$. Электронным пучком этот ассоциат разлагается на Cu^{2+} и V_{Cu}, а при их последующем взаимодействии с образованием ассоциата выделяется излучение с энергией 1.27 эВ. Положение максимума полосы 1.27 эВ при всех значениях x в области 0.05–0.3 остается одним и тем же (рис. 3). Таким образом, в твердых растворах $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$) медь в степени окисления 2+ находится в позициях, которые при $x = 0$ занимала медь в степени окисления 1+; образуются ассоциаты дефектов $Cu^{2+}V_{Cu}$. Концентрация вакансий в подрешетке меди равна концентрации Cu^{2+}, эти концентрации достаточно велики, и, следовательно, преобладающими дефектами при 78 K являются ассоциаты $Cu^{2+}V_{Cu}$.

В спектре КЛ при 78 K четверного соединения Cu_2ZnSnS_4 имеется очень широкая полоса 1.27 эВ (рис. 4), связанная с преобладающими дефектами при 78 K $Cu^{2+}V_{Cu}$. Поскольку содержание Cu^{2+}, V_{Cu} в четверном соединении неконтролируемо, то и концентрация указанных ассоциатов не известна. Далее, согласно [1], в кристаллической решетке Cu_2ZnSnS_4 происходит разупорядочение: часть Cu переходит из медной подрешетки в цинковую с образованием дефекта Cu_{Zn} (акцептор), а часть Zn из цинковой подрешетки – в медную (дефект

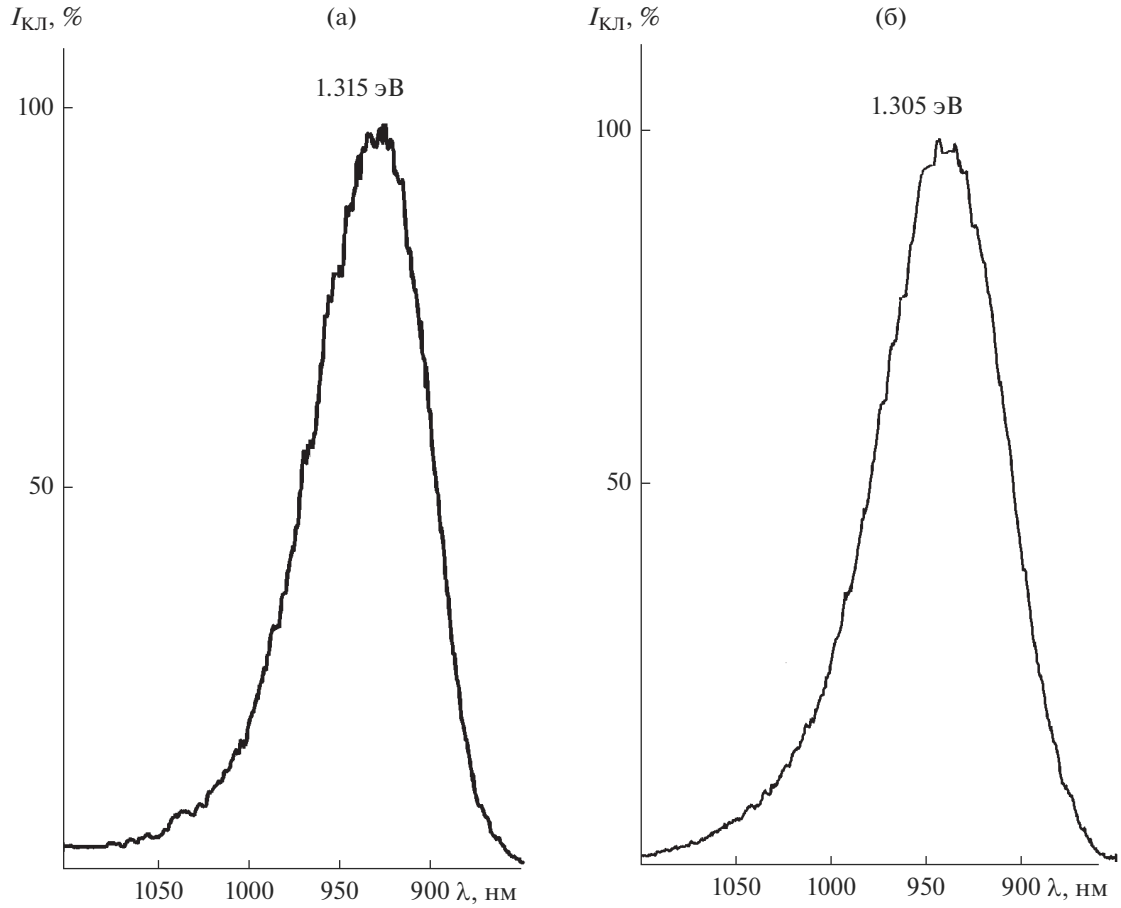

Рис. 5. Спектры КЛ твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ с $x = 0.15$ при 78 (а), 298 K (б).

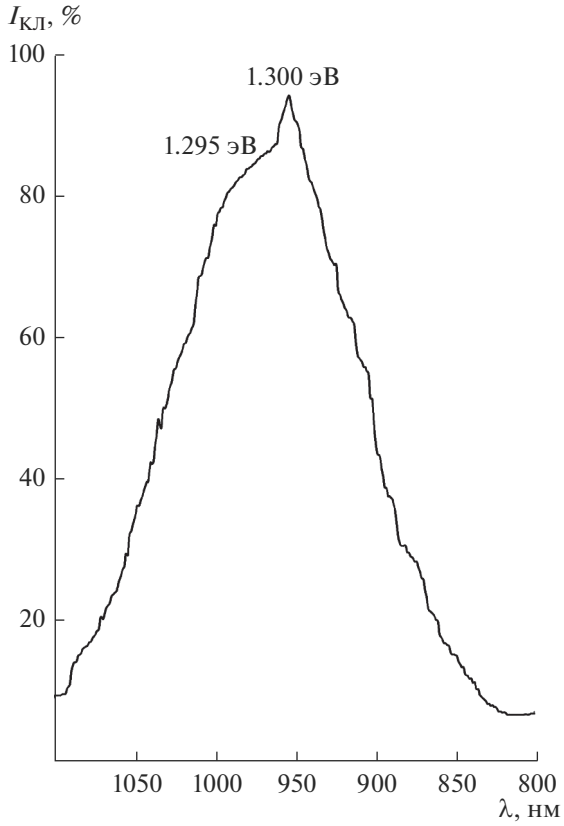

Рис. 6. Спектр КЛ при 298 К твердого раствора $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ с $x = 0.15$.

Zn_{Cu} – донор). Дефекты Cu_{Zn} и Zn_{Cu} создают уровни в запрещенной зоне, что приводит к значительному уширению спектральной линии.

Для твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ в спектрах КЛ (78 К) также не обнаружены экситонные линии. В спектре КЛ образцов с $x = 0.05$–0.30 наблюдается достаточно интенсивная полоса с максимумом 1.315 эВ (рис. 5а). Ионы Zn^{2+} на местах Cu^{+} создают положительно заряженные дефекты, которые связываются с отрицательно заряженными вакансиями меди V_{Cu} в ассоциаты $Zn^{2+}V_{Cu}$ – преобладающие дефекты. Положение максимума полосы 1.315 эВ при всех значениях x в области 0.05–0.3 остается одним и тем же, что связано с преобладающими дефектами $Zn^{2+}V_{Cu}$.

Как уже рассматривалось выше, дефекты Cu_{Zn} и Zn_{Cu} создают уровни в запрещенной зоне, что приводит к значительному уширению спектральной линии 1.315 эВ.

В спектрах КЛ при 298 К твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ с $x = 0.05$–0.30 наблюдается полоса с максимумом 1.305 эВ (рис. 5б). Это означает, что ассоциаты $Zn^{2+}V_{Cu}$ распались и проявилось излучение, обусловленное дефектами Cu_{Zn} и Zn_{Cu}.

В спектрах КЛ при 298 К твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ с $x = 0$–0.30 наблюдается полоса с максимумом 1.305 эВ и плечо при 1.295 эВ (рис. 6). Это означает, что ассоциаты $Cu^{2+}V_{Cu}$ распались и проявилось излучение, обусловленное дефектами Cu_{Zn} и Zn_{Cu}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определена протяженность медьдефицитных кестеритных твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$. Полученный результат может использоваться для оценки дефицита меди в слоях CZTS, применяющихся для создания солнечных элементов.

Впервые определена зависимость от x параметров элементарной ячейки твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ ($0 < x < 0.45$).

Найдено, что в спектрах КЛ при 78 К твердых растворов $Cu_{2-x}Zn_{1+0.5x}SnS_4$ с $x = 0.05$–0.30 полоса с максимумом 1.315 эВ, по всей вероятности, обусловлена преобладающими дефектами – ассоциатами $Zn^{2+}V_{Cu}$.

В спектре КЛ (78 К) твердых растворов $Cu_{2-x}ZnSnS_4$ с $x = 0.05$–0.30 полоса с максимумом 1.27 эВ обусловлена преобладающими дефектами – ассоциатами $Cu^{2+}V_{Cu}$.

Образование указанных ассоциатов дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов CZTS с дефицитом меди в кристаллической решетке.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0003.

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. 99–112.
2. *Ito K.* Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells. West Sussex: John Wiley & Sons, 2014. 413 p.
3. *Pawar S.M., Pawar B.S., Moholkar A.V. et al.* Single Step Electrosynthesis of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) Thin Films for Solar Cell Application // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 4057–4061.
4. *Kauk M., Muska K., Altosaar M. et al.* Effects of Sulphur and Tin Disulphide Vapour Treatments of $Cu_2ZnSnS(Se)_4$ Absorber Materials for Monograin Solar Cells // Energy Procedia. 2011. V. 10. P. 197–202.
5. *Odin I.N., Gapanovich M.V., Chukichev M.V. et al.* Luminescence And Magnetic Properties of Copper-Deficient Solid Solutions $Cu^{+}_{(2-x)}Cu^{2+}_{x/2}\square_{x/2}ZnSnS_4$ ($0 < x \leq 0.30$) with a Kesterite Structure // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 1. P. 124–125.
6. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др.* Синтез, структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ($0 < x \leq 0.20$) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 56–59.