

MAQNETRON TOZLANMA ÜSULU İLƏ ALINMIŞ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ RENTGEN QURULUŞ ANALİZİ, FOTOLÜMINESSENSİYA VƏ RAMAN SPEKTRİ

N.N. ABDULZADE, S.Q. NURİYEVA, G.T. ƏSKƏRXANOVA, N.N. MURSAKULOV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu, Azərbaycan, Bakı, Az-1143, H. Cavid pr. 131.

nmursakulov@physics.ab.az

Şüşə altlıq üzərində maqnetron tozlanması üsulu ilə alınmış nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsində rentgen quruluş analizinin nəticələri təqdim olunur. Göstərilmişdir ki, təbəqələr amorf quruluşa malikdir. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqələrində fotolüminessensiya və Raman spektrləri *Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan)* Konfokal Raman Mikrospektrometrinin köməyi ilə araşdırılmışdır.

Açar sözlər: Konfokal Raman Mikrospektrometri, rentgen quruluş analizi, modlar, fotolüminessensiya, CZTS, optik udma əmsalı, yüksək udma əmsalı, dalğa uzunluğu, qadağan olunmuş zonanın eni.

PACS: 68.55.Ac 78.40.Fy 81.05.Hd 81.15.Fg

1. GİRİŞ.

Nazik təbəqəli $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) və $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) birləşmələri əsasında yaradılmış fotovoltaiq çeviricilərə bu gün böyük ehtiyac vardır. Kesterit tipli kristallik quruluşa malik olan bu materiallarda, energetik zona quruluşu düz keçidli olmaqla, qadağanolma zolağı (E_g) onların tərkibindən asılı olaraq 1.0-1.5 eV aralığında dəyişir və udma əmsalı 10^4sm^{-1} qiymətindən yüksək olur. Ucuz başa gələn Günəş elementləri üçün bunlar ön perspektivli material sayılırlar. Bu 4 qat birləşmənin tərkibinə daxil olan materiallar az toksikdir və təbiətdə geniş yayılmışlar. Toksik Cd və iki tərtib bahalı In və Ga materiallarından istifadə olunmur. Qısa müddət ərzində CZT(S,Se) texnologiyalar sürətlə inkişaf etmiş və indiki zamanda bəzi laboratoriyalarda fotoçeviriciliyin F.İ.Ə. 10,1% olan Günəş Elementləri düzəldilmişdir [1-13]. Nəzəri F.İ.Ə. isə 32 %-dir. Bundan əlavə, toksik olmayan bu elementlərin istehsalı təbiətə və ətraf mühitə ziyan vurmur. Ancaq təəccüblü olsa da, CZTSe-nin xüsusiyyətləri hələ ətraflı araşdırılmamışdır. Xüsusilə eksperimental tədqiqatlar nisbətən azdır.

2. NÜMUNƏNİN ALINMASI VƏ TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI.

Bütöv alt və qövsvari üst kontakt üçün nazik Mo təbəqələri optik şüşə üzərinə arqon qaz mühitində maqnetron tozlandırılması üsulu ilə çəkilmişdir. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) nazik təbəqələri isə bir hissəsi şüşə oturacağı düşməklə Mo təbəqəsi üzərinə tozşəkilli $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ materialının Ar qaz mühitində, otaq temperaturunda maqnetron tozlandırılması üsulu ilə modifikasiya edilmiş UVN-71P vakuum qurğusunda çəkilmişdir. Həmin qurğuda termik buxarlandırma üsulu ilə CdS nazik təbəqələri $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ üzərinə çökdürülmüşdür [1-3]. Alınmış nazik təbəqələrin səth morfologiyası metallurji MicroOptix optik mikroskopu və Bruker firmasının atom-güc-mikroskopu (AGM) altında aparılmışdır [1-3]. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqələrinin Rentgen quruluş analizi aparılmışdır. Ölçüləri (20x20)mm olan şüşə oturacaq üzərində maqnetron

tozlandırılması üsulu ilə otaq temperaturunda çəkilmiş CZTSe nazik təbəqələrin Rentgen quruluş analizi (RFA), DRON-3 markalı rentgen cihazı vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Kesterit quruluşlu CZTSe yarımkəçiricinin maqnetron tozlandırma üsulu ilə şüşə altlıq üzərinə çəkilmiş nazik təbəqəsinin Raman spektri və fotolüminessensiya spektrləri *Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan)* Konfokal Raman Mikrospektrometrində tədqiq edilmişdir.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ əsasında nazik təbəqəli Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ /CdS/Mo heteroquruluşları şüşə altlıq üzərində elə yerləşdirilmişdir ki, heteroquruluşlar və ayrılıqda hər bir nazik təbəqənin fiziki xassələrini, bu işdə Rentgen-quruluş, raman səpilmə və fotolüminessensiya spektrlərini tədqiq etmək mümkün olsun. Nümunələr Fizika insitutunun "Heteroquruluşların fizikası" laboratoriyasında maqnetron tozlandırma üsulu ilə şüşə altlıq üzərində alınmışdır. Alınmış nümunənin qalınlığı 100nm tərtibindədir. Maqnetron tozlandırma zamanı şüşə altlığın bir hissəsində yalnızca maddə ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) çökdürülmüşdür, digər hissələrində isə Mo, onun üzərinə maddə ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) və (Mo+maddənin) üzərinə də CdS və Mo kontaktından ibarət nazik təbəqələr formalaşdırılmışdır. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ – dördkomponentli, kesterit quruluşa malik olan yarımkəçirici materialdır..

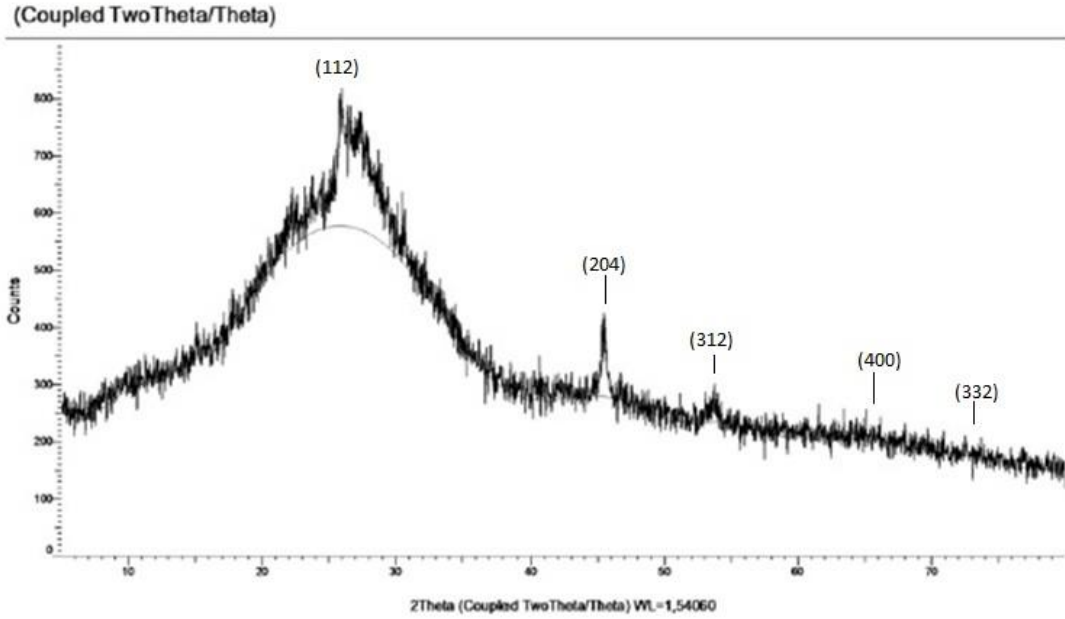
3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

3.1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ əsasında alınmış nazik təbəqənin Rentgen quruluş analizi:

Nümunənin Rentgen quruluş analizi (RFA), DRON-3 markalı rentgen cihazı vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Rentgen quruluş analizinin nəticəsi şəkillərdə təsvir edilmişdir.

Nümunənin Rentgen analizindən belə nəticəyə gəlmək olar ki, otaq temperaturunda şüşə altlıq üzərində arqon qazı mühitində sabit cərəyanlı maqnetron tozlandırılması üsulu ilə alınan $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqələri kəskin olmayan piklərə malikdir. Bu piklərin forması alınmış nümunənin amorf maddə olduğunu, lakin müəyyən qədər kristallaşmağa meyli olmasını sübut

edir. Şübhəsiz, temperatur işlənməsi vasitəsi ilə təbəqələri kristallaşdırma mümkünür.



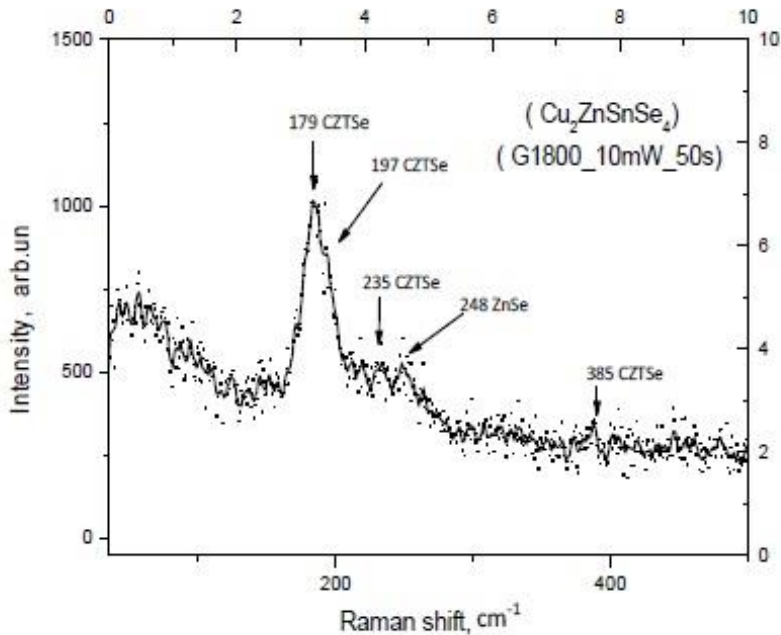
Şəkil 1. Şüşə altlıq üzərinə otaq temperaturunda arqon qaz mühitində maqnetron tozlandırılması üsulu ilə çəkilmiş nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsinin XRD spektri

3.2. Maqnetron tozlandırma (MT) üsulu ilə şüşə altlıq üzərinə çəkilmiş $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqələrinin raman spektrləri.

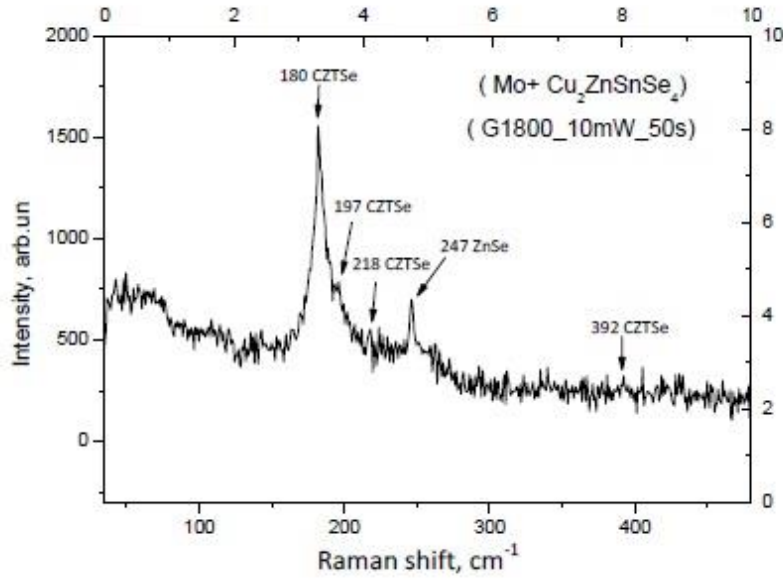
Maqnetron tozlandırma üsulu vasitəsi ilə alınmış kesterit quruluşlu, ~ 100 nm qalınlığa malik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqəsi qəhvəyi rəngdədir. Işığın Raman səpilmə spektrləri Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan) Konfokal Raman Mikrospektrometrində ölçülmüşdür. Həyəcanlaşdırıcı mənbə kimi $\lambda=532$ nm dalğa uzunluqlu və 10 mVt gücünə malik Nd:YAG lazerin ikinci harmonika generasiyasından istifadə olunmuşdur. Spektral ayırdetmə 1800 xətt/mm spektrometr qəfəsinə uyğun olaraq $0,5 \text{ cm}^{-1}$ təşkil edir. Səpilən şüalanma detektoru fotonları hesablama rejimində işləyən və

-70°C -yə qədər soyudulan CCD kamerasıdır. Spektrlərin ölçülməsi perpendikulyar olaraq geriye səpilmə istiqamətində həyata keçirilmişdir.

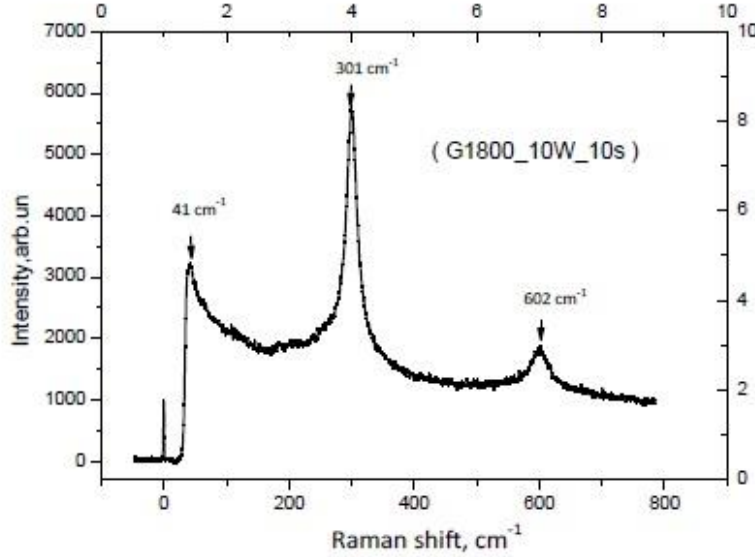
Şəkil 2-də S3 CZTSe nümunəsində ölçülmüş tipik bir Raman spektrini və lorentzian ayrılırları ilə piklər göstərilmişdir. Bütün müşahidə olunan pikləri şərh etmək olar. Mümkün ikinci dərəcəli fazalarla əlaqəli heç bir rejim aşkar edilməmişdir. Raman spektri $30\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ oblastı əhatə edən $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterit quruluşlu yarımkeçiricisində 5 mod qeydə alınmışdır. Ən intensiv spektral xətt 179 cm^{-1} müşahidə olunmuşdur. Digər modlar isə 197 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 248 cm^{-1} və 385 cm^{-1} tezliklərində müşahidə olunur. Bu modların mövcudluğu həmin tezliklərə uyğun fononların mövcudluğu ilə əlaqədardır.



Şəkil 2. Kesterit quruluşlu $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ yarımkəçirici təbəqənin Raman spektri.



Şəkil 3. Nazik təbəqəli Mo üzərinə MT üsulu ilə çəkilmiş nazik təbəqəli $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ materialının Raman spektri.



Şəkil 4. Nümunənin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ üzərinə çökdürülən CdS hissəsindən alınan Raman spektri.

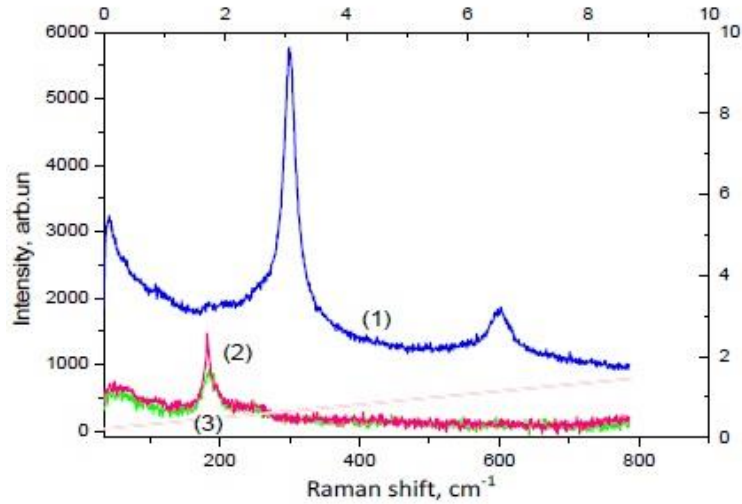
Digər tərəfdən, nümunənin şüşə altlıq üzərinə çökdürülmüş Mo təbəqəsi üzərindəki nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsində Raman spektrinə əsasən 5 mod qeydə alınmışdır (şəkil 3). Bu modlardan ən kəskin olanı 180 cm^{-1} , digər piklər isə 197 cm^{-1} , 218 cm^{-1} , 247 cm^{-1} , 392 cm^{-1} tezliklərinə uyğun gəlir ki, bu da həmin tezliklərə uyğun fononların mövcudluğu ilə bağlıdır. 2-ci və 3-cü şəkildəki spektrlərin müqayisəsindən görünür ki, nümunənin hər iki hissəsindən alınmış Raman spektrlərində müşahidə olunan tezliklər demək olar ki, eynidir.

Şüşə oturmaq üzərində eyni zamanda 8-10 ədəd dairəvi formada Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ /CdS/Mo heteroquruluşları yaradılmışdır [1]. Nümunənin ayrı-ayrı hissələrində Mo, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, CdS təbəqələrinin fiziki xassələrini və Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ /CdS/Mo heteroquruluşun elektrik və fotoelektrik xassələrini öcmək mümkündür. Həmin hissənin də Raman spektri əldə edilmişdir.

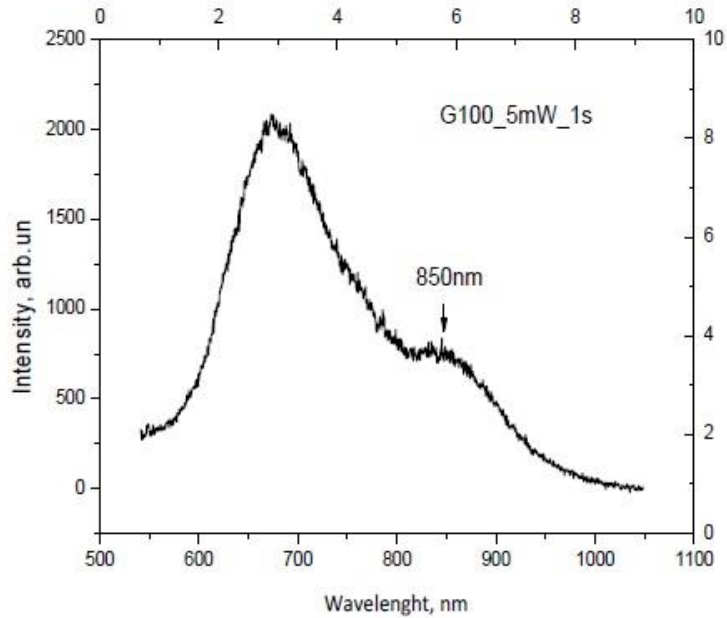
Lakin, bu zaman Raman spektri $30-500 \text{ cm}^{-1}$ oblastını əhatə etmiş və əvvəlki Raman spektrlərindən əldə olunan nəticələrdən kəskin fərqlənən nəticələr vermişdir. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterit quruluşlu yarımkəçiricisində mövcud olan modların sayı 3 çatmış və ən kəskin mod 301 cm^{-1} tezliyində müşahidə olunmuşdur. Digər modlar isə 41 cm^{-1} , 602 cm^{-1} tezliyinə uyğun gəlir. Raman spektrlərinin müqayisəsinə əsasən modlar arasındakı bu fərqin CdS-in mövcudluğu ilə əlaqədar olduğu müəyyənləşdirilmişdir (şəkil 4).

Şəkil 5-də hər üç halda əldə edilmiş Raman spektrləri birgə təsvir olunmuşdur. Burada Raman spektrləri:

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ üzərində nazik təbəqəli CdS \rightarrow (1); Molibden təbəqəsi üzərindəki $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsinin \rightarrow (2); və yalnız şüşə üzərindəki nazik təbəqəli $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4 \rightarrow$ (3) nömrələri ilə göstərilmişdir.



Şəkil 5. Nazik Şüşə/Mo/Cu₂ZnSnSe₄/CdS (1), Şüşə/Mo/Cu₂ZnSnSe₄ (2), Şüşə/Cu₂ZnSnSe₄ (3) təbəqələrində Raman spektrləri.



Şəkil 6. Cu₂ZnSnSe₄ nazik təbəqəsinin fotoluminessensiya spektri

3.3. MT üsulu ilə şüşə altlıq üzərinə çəkilmiş Cu₂ZnSnSe₄ nazik təbəqəsinin fotoluminessensiya spektri:

Cu₂ZnSnSe₄ kesterit quruluşlu yarımkəçiricinin luminessensiya spektrləri Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan) 3D Konfokal Raman Mikrospektrometrində ölçülmüşdür. Həyəcanlandırıcı mənbə kimi $\lambda=532$ nm dalğa uzunluqlu və 5mVt gücünə malik Nd:YAG lazerindən istifadə olunmuşdur. Səpilən şüalanma detektoru fotonları hesablama rejimində işləyən və -100°C-yə qədər soyudulan CCD kamerası idi. Spektrlərin ölçülməsi geriye səpilmə istiqamətində həyata keçirilmişdir. Qəfəs spektrometri 10 xətt/mm təşkil edir. Cu₂ZnSnSe₄ kesterit quruluşlu yarımkəçiricinin maqnetron tozlandırma üsulu ilə şüşə altlıq üzərinə çəkilmiş nazik təbəqəsinin fotoluminessensiya spektrində Cu₂ZnSnSe₄ nazik təbəqəsinin maksimal intensivliyə uyğun gələn dalğa uzunluğu 850 nm təşkil edir.

4. NƏTİCƏ.

- Rentgen quruluş analizinə əsasən Cu₂ZnSnSe₄ əsaslı heteroqəçidin amorf maddə olduğu, lakin kəskin olmayan piklərin mövcud olması və kristallığa meyilli olduğu aşkar edildi.
- Raman spektroskopiyası vasitəsilə nümunənin müxtəlif hissələrindən Raman spektrləri əldə edildi və bu spektrlərə əsasən 179sm⁻¹, 197sm⁻¹, 235sm⁻¹ və 385sm⁻¹ tezlikli fononların CZTSe-ə uyğun gəldiyi, 248sm⁻¹ tezlikli fononun isə ZnSe-ə uyğun olduğu müəyyən olundu.
- Cu₂ZnSnSe₄ tozlandırılmış nümunənin fotoluminessensiya spektri çəkilmiş və Cu₂ZnSnSe₄ -in maksimal intensivliyə uyğun gələn dalğa uzunluğunun 850 nm təşkil etdiyi müəyyən olunmuşdur.

5.TƏŞƏKKÜRLƏR. Müəlliflər Raman səpilməsi analizinin aparılmasına imkan yaratdığı üçün dosentlər Sərdar Babayevə və İradə Məmmədovaya dərin təşəkkürlərini bildirirlər.

- [1] *H.N. Abdülzadə, H.A. Aliyev, D.A. Axmedova, C.Ş. Kaхраманов, H.H. Mурсакулов.* Морфология поверхности тонкой пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, полученной методом магнетронного распыления. *AJP Fizika* 2018 vol. XXIV №3, section: Az., с.159.
- [2] *N.N.Abdulzadə, S.T. Ağaliyeva, K.Ə. Əsgərova, D.A. Əhmədova, N.N.Mursakulov, Ç. E. Səbzəliyeva, A.K.Zamanova.* *AJP Fizika*, 2018, vol. XXIV №1, section: Az, pp. 13-17.
- [3] *N.N. Abdulzadə, İ.İ. Aliyev, П.А. Аскерова, Д.А. Ахмедова, H.H. Mурсакулов, Ч.Э. Сабзалыева, А.К. Заманова.* Физико-химическое исследование системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$, синтез $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и их наноразмерных пленок для солнечных элементов. X Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», 2018, с. 152-156.
- [4] *Levent Gütay, Alex Redinger, Rabie Djemour, and Susanne Siebentritt .* *J. Appl. Phys. Lett.*, 2013, 100, 102113.
- [5] *M. León, S. Levchenko, R. Serna, G. Gurieva, A. Nateprov, J. M. Merino, E. J. Friedrich, U. Fillat, S. Schorr and E. Arushanov.* Optical constants of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ bulk crystals. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108, 093502.
- [6] *S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, H. Fjellvag and B.G. Svensson.* *J. Appl. Phys.*, 2019, 106, 123701.
- [7] *M. Leon, R. Serma, S. Levchenko, A. Neteprov, A. Nicorici.* *J. Appl. Phys.*, 2007, 101.013524.
- [8] *J.G. Albornoz, R. Serna, M. Leon.* *J. Appl. Phys.* 97, 2005, p. 103515 (1-7).
- [9] *S.G. Choi, H.Y. Zhao, C. Persson.* *J. Appl. Phys.*, 111, 2012, p. 033506 (1-6).
- [10] *S. Levchenko, G. Gurieva, E.J. Friedrich.* *Materials Chemistry and Physics*, 2010, v. 71, p. 1443.
- [11] *S.G. Choi, H.Y. Zhao, C. Persson.* *J. Appl. Phys.*, 2012, № 111, p. 033506 (1-6).
- [12] *A.Mehdi, M.Mohaghedhi, M. Bagheri, E. Hosein.* Preparation and characterization Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructure via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications *Iopscience*, 2012, v. 85, s. 1-2.
- [13] *J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, Sh. Kaneko.* *J. Solid. State Ionics*, 2001, p. 439-446.

N.N. Abdülzadə, S.Q. Nuriyeva, G.T. Askerkhanova, N.N. Mursakulov

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS, PHOTOLUMINESCENCE, AND RAMAN SPECTRA IN THIN $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ FILMS OBTAINED BY THE MAGNETRON SPUTTERING METHOD

The article presents an X-ray structural analysis of a thin layer of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ obtained on a glass substrate by magnetron sputtering method. It is shown that the layers have an amorphous structure. Thin-layer photoluminescent and Raman spectra were studied using a confocal microspectrometer Nanopinder 30 (Tokyo Instr) (Japan).

Н.Н. Абдулзаде, С.Г. Нуриева, Г.Т. Аскерханова, Н.Н. Мурсакулов

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В статье проведен рентгеновский структурный анализ тонкого слоя $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, полученного на стеклянной подложке методом магнетронного распыления. Показано, что слои имеют аморфную структуру. Были исследованы фотолюминесцентные и рамановские спектры в тонких слоях с помощью конфокального микроспектрометра Nanopinder 30 (Tokyo Instr) (Япония).

Qəbul olunma tarixi: 28.02.2020