

MAQNETRON TOZLANMA ÜSULU İLƏ ALINMIŞ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ƏSASLI HETEROQURULUŞUN ELLİPSOMETRİK TƏDQIQININ APARILMASI

S.G. NURİYEVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

Bakı, Azərbaycan, AZ-1143, H.Cavid pr., 131

snur_phycist@mail.ru

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kristalından əzilərək alınmış nanotozdan preslənərək düzəldilmiş 10 sm diametrlı hədəfin maqnetron tozlandırılması üsulu ilə şüşə altlıq üzərində alınmış nazik, qalınlığı təqribən 100 nm tərtibində olan $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsinin ellipsometrik tədqiqatı aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, təbəqənin qadağan olunmuş zonasının eni $E_g=1,6$ eV, yüksək enerji xüsusiyyətləri isə 4 eV və 4,6 eV təşkil edir. Təcrübə nəticələri GW kvazi-hissəcik yaxınlaşması çərçivəsində hesablanmış ε -spektri ilə yaxşı uzlaşır və müəyyən olunan yüksək enerji xüsusiyyətlərinin mümkün mənşəyini müəyyənləşdirir.

Açar sözlər: UVN-71P vakuum qurğusu, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, maqnetron, J.A. Woollam VASE ellipsometr qurğusu, ellipsometrik tədqiqat, qadağan olunmuş zonanın eni, CZTS, yüksək udma əmsalı, kesterit quruluş, nazik təbəqələr, sındırma əmsalı, ekstinksiya əmsalı, riyazi modelləşdirmə, ε -spektr, dielektrik funksiya, yüksək enerji xüsusiyyətləri.

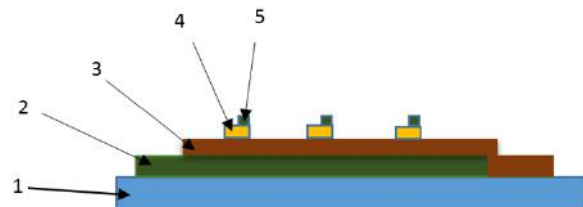
PACS: 71.15.Mb,88.40.fc,88.40.jn

1. GİRİŞ

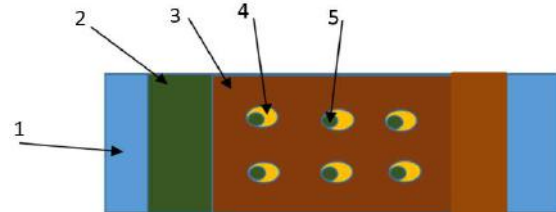
Hələ XX əsrin 60-70-ci illərində üzvi yanacaq ehtiyatlarının aşkar şəkildə tükənməsi ilə əlaqədar olaraq günəş enerjisinin fotovoltaiq çeviricilərinə yaranan maraq müxtəlif günəş batareyalarının yaranmasına gətirib çıxardı. Bu, yeni, perspektivli və bərpa olunan enerji mənbələrinin tapılması zərurətini yaratdı. Hal-hazırda nisbətən perspektivli və sürətlə inkişaf edən günəş batareyaları kesterit tipli kristallik quruluşa malik $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ beşqat birləşmələrinin uducu təbəqələri əsasında olan günəş batareyalarıdır. Kesterit tipli kristallik quruluşa malik olan bu materiallarda energetik zona quruluşu düz keçidli olmaqla qadağan olma zolağı (E_g), onların tərkibindən asılı olaraq 0.8-1.7 eV aralığında dəyişir və udma əmsalı 10^4sm^{-1} qiymətindən yüksəkdir. Nazik təbəqəli $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) və $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) birləşmələri əsasında yaradılmış fotovoltaiq çeviricilərə bu gün böyük ehtiyac vardır. Ucuz başa gələn Günəş elementləri üçün bunlar ən perspektivli materiallardan sayılırlar. Bu dördqat birləşmələrin tərkibinə daxil olan materiallar az toksikdirlər və təbiətdə geniş yayılmışdır. Qısa tarixə malik olmasına baxmayaraq, CZT(S,Se) texnologiyaları sürətlə inkişaf edir və indiki zamanda bəzi laboratoriyalarda fotoçeviriciliyin F.İ.Ə. 10,1% olan Günəş Elementləri düzəldilmişdir [1-13]. Nəzəri F.İ.Ə. isə 32 %-dir. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ birləşmələri p-tip elektrik keçiriciliyə malikdir, bu da mono- və heteroqəçidlər əsasında günəş batareyaları yaratmaq üçün n-tip keçiriciliyə malik aktiv təbəqələrdin istifadə etmək üçün imkanlar yaradır. Ancaq təəccüblü olsa da, CZTSe-nin xüsusiyyətləri hələ ətraflı araşdırılmamışdır. Xüsusilə, təcrübəli tədqiqatlar nisbətən azdır. Dielektrik funksiyalar $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 i = N^2$ və refraktiv indeks kimi materialların optik xüsusiyyətlərini bilmək $N = n + ik = [\varepsilon]^{(1/2)}$, Fotovoltaiq (PV) cihaz quruluşunu inkişaf etdirmək və optimallaşdırmaq, eyni zamanda elektron quruluş və əlaqəli fiziki xüsusiyyətlər haqqında anlayışımızı yaxşılaşdırmaq üçün vacibdir. Məsələn, N (və ya ε) giriş parametrlərindən biridir. PV cihazının işinin optik model-

lənşdirilməsi və ε -spektrlər elektron quruluş hesablamaları ilə edilən proqnozları doğrultmaq üçün geniş istifadə olunur. Burada CZTSe-nin optik xüsusiyyətlərini araşdırmaq üçün spektroskopik ellipsometriya (SE) tətbiq edirik. SE geniş spektral diapazonda olan materialların ε və N spektrlərini müəyyənləşdirmək üçün olduqca uyğun bir metod kimi tanınır. Bu texnikanın səthə həssaslığı, əksər hallarda səth örtükləri olduqca materialın daxili xüsusiyyətlərini əldə etməyi çətinləşdirir. Çünki kifayət qədər məlumat olmadan SE məlumatlarının riyazi modelləşdirilməsi potensial olaraq qeyri-dəqiq ola bilər.

2. NÜMUNƏNİN ALINMASI VƏ TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI



Şəkil 1. Alınmış təbəqənin yandan sxematik təsviri.



Şəkil 2. Alınmış təbəqənin yuxarıdan sxematik təsviri.

1-şüşə altlıq; 2-Mo təbəqə; 3- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$;
4- CdS təbəqə; 5- Mo təbəqə.

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 oturacağa 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 çəkilməmişdir. Həmin qurğuda termik buxarlandırma üsulu ilə CdS nazik təbəqələri $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ üzərinə çökdürülmüşdür [1-3].

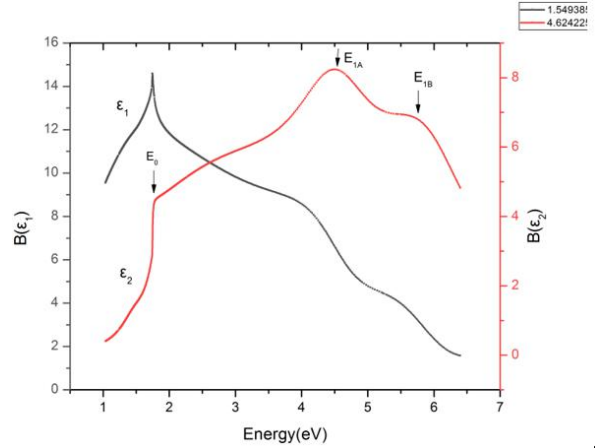
Maqnetron tozlandırılması $\sim 300 - 600$ V gərginliyə və $\sim (3-5)$ A cərəyan şiddətinə malik qaz boşalması baş verir. Ölçüləri $20\text{mm} \times 20$ mm olan şüşə oturmaq üzərində maqnetron tozlandırılması üsulu ilə otaq temperaturunda çəkilməmiş CZTSe nazik təbəqələrin Ellipsometrik tədqiqatı həyata keçirilmişdir. SE ölçmələri otaq temperaturunda spektroskopik ellipsometrdən (J.A. Woollam VASE) istifadə edilərək aparılmışdır [1-13]. Ellipsometrik parametrlər fotonun (1.03 ilə 6.4 eV) enerji aralığında və 65° bucaq altında əldə edilmişdir.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ əsasında nazik təbəqəli Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ /CdS/Mo heteroquruluşları şüşə altlıq üzərində elə çökdürülmüşdür ki, heteroquruluşlar və nazik təbəqənin fiziki xassələrini, optik xüsusiyyətlərini tədqiq etmək mümkün olsun. Nümunələr Fizika İnstitutunun "Heteroquruluşların fizikası" laboratoriyasında maqnetron tozlandırma üsulu ilə şüşə altlıq üzərində alınmışdır. ES tədqiqatları aparılan nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsinin qalınlığı təqribən 100 nm tərtindədir. 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 üzərinə də CdS və Mo kontaktından ibarət nazik təbəqələr formalaşdırılmışdır [1-17]. Nümunələrin quruluşu ES tədqiqatlarını şüşə üzərində $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ və molibden təbəqəsi üzərinə hopdurulmuş $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqəsində aparmaq mümkün idi.

3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

3.1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterik quruluşlu yarımkəçiricinin maqnetron tozlandırma üsulu ilə şüşə altlıq üzərinə çəkilməmiş nazik təbəqəsinin ellipsometrik tədqiqi:

SE ölçmələri otaq temperaturunda bucaq altında spektroskopik ellipsometrdən (J.A. Woollam VASE) istifadə edilərək aparıldı. Ellipsometrik parametrlər fotonun (1.03 ilə 6.4 eV) enerji aralığında və 65° - də əldə edilmişdir. Presedurdan sonra oksidlərin təsiri və kənar təsirlər minimuma endirilmiş, alınan nəticələrdə əlavə təsirlərdən yaranan kənar çıxımlar aradan qaldırılmışdır [7-15]. Alınmış nəticələr əsasında psevdo dielektrik funksiyaları riyazi modelləşdirilmiş və daha sonra dielektrik funksiyalarının (ϵ_1 və ϵ_2) enerjidən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şəkil 3.):



Şəkil 3. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ əsaslı nazik təbəqənin ϵ_1 və ϵ_2 dielektrik funksiyalarının enerjidən asılılığı.

Asılılıq qrafikindən $\epsilon(E)$ funksiyasının E_0, E_{1A}, E_{1B} enerjilərindəki uyğunsuzluqlara baxmayaraq forma, demək olar ki, eynidir. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqəsinin fundamental udma kənarının, $E_0 = E_g$ - (qadağan olunmuş zonanın eninin 1.6 eV) olduğu müəyyən olunur. Eyni zamanda, yüksək enerji xüsusiyyətləri $E_{1A}(4,4\text{eV})$ və $E_{1B}(5,5\text{eV})$ enerji səviyyələrində qeydə alınmışdır. Ellipsometrik tədqiqatlar nəticəsində alınmış psevdo dielektrik funksiyası riyazi modelləşdirilərək $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + \epsilon_2(E)$, E_0, E_{1A}, E_{1B} enerjiləri əldə olunmuşdur. Deyilənləri nəzərə alaraq (1) ifadəsini yazmaqla bilirik:

$$\epsilon(E) = \epsilon^0(E) + \epsilon^1(E) + \epsilon_{1\infty}(E) \quad (1)$$

Burada 1-ci və 2-ci hədlər əsas enerji səviyyəsində yerləşən bir elektronla bağlıdır. Burada E_0 və yüksək enerji keçidləri mövcuddur. $E_{1\beta} (\beta = A, B)$ uyğun olaraq $\epsilon_{1\infty}(E)$ - qalan elektron keçidləri ilə müəyyən edilir. $\epsilon^0(E)$ üçün üç ölçülü (3D) CP uyğun keçidlər:

$$\epsilon^0(E) = AE_0^{-3/2} \chi_0^{-2} (2 - (1 + \chi_0)^{1/2} - (1 - \chi_0)^{1/2}) \quad (2)$$

Beləki, $\chi_0 = (E + i\Gamma_0)/E_0$, burada A və Γ_0, E_0 - enerjisinə uyğun olaraq gücü və sönmə sabitini göstərir.

$\epsilon^1(E)$ müvafiq olaraq 2D- M_0 və 2D- M_1 CP - lərdə E_{1A}, E_{1B} - nin daha yüksək keçidlərini hesablamağa imkan verir. Belə ki,

$$\epsilon^1(E) = B_{1A} \left[1 - (E/E_{1A})^2 - i(E/E_{1A})\Gamma_{1A} \right]^{-1} - B_{1B} \chi_{1B}^{-2} \ln(1 - \chi_{1B}^2) \quad (3)$$

Burada B_{1A} və Γ_{1A}, E_{1A} - enerjisinə uyğun; B_{1B} və Γ_{1B}, E_{1B} - enerjisinə uyğun ölçüsüz güc və sönmə sabitləridir ($\chi_0 = (E + i\Gamma_0)/E_0$). Dielektrik funksiya üçün Adachi modelinin (MDF) parametrlərini hesablamaq üçün Tablama İmitasiya (Tİ) alqoritmi istifadə edilmişdir. Tİ alqoritmindən istifadə etməklə MDF parametrləri minimuma endirərək axtarılan funksiyamı yazmaqla bilirik.

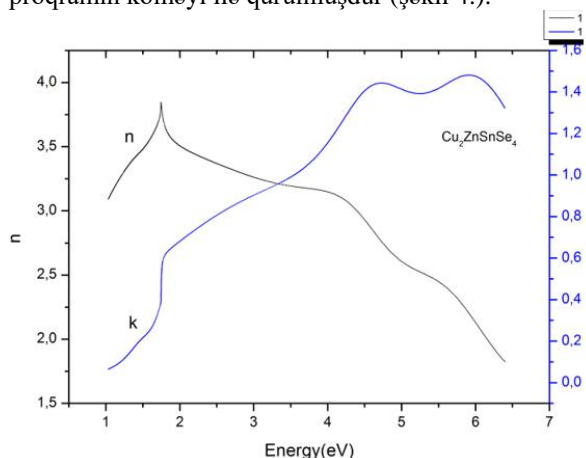
$$F = \sum_{i=1}^N \left(\left| \frac{\epsilon_1(E_i)}{\epsilon_1^{exp}(E_i)} - 1 \right| + \left| \frac{\epsilon_2(E_i)}{\epsilon_2^{exp}(E_i)} - 1 \right| \right)^2 \quad (4)$$

Burada $\epsilon_1(E_i), \epsilon_1^{exp}(E_i), \epsilon_2(E_i), \epsilon_2^{exp}(E_i)$ uyğun olaraq (E_i) nöqtəsində eksperimental olaraq hesablanmış kompleks dielektrik funksiyasının həqiqi və xəyali hissələridir. Burada N - təcrübi nöqtələrin sayıdır.

Bildiyimiz kimi, dielektrik funksiyaları ilə sındırma əmsalı arasında aşağıdakı əlaqə mövcuddur:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 i = N^2; \quad N = n + ik = [\varepsilon]^{1/2}$$

Burada n - sındırma əmsalının həqiqi hissəsi k - isə xəyali hissəsi yəni, ekstinksiya əmsalıdır. Dielektrik funksiyalarla sındırma əmsalı arasındakı əlaqəyə əsasən dielektrik funksiyalarının qiymətləri düsturda nəzərə alınmışdır və sındırma əmsalının həqiqi hissəsinin və ekstinksiya əmsalının qiymətləri təyin olunmuşdur. Nəticədə, onların enerjiden asılılıq qrafikləri xüsusi proqramın köməyi ilə qurulmuşdur (şəkil 4.).



Şəkil 2. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqəsində n və k -nin enerjiden asılılıq qrafikləri

Bu qrafikdə; n - sındırma əmsalının və k - ekstinksiya əmsalının enerjiden asılılıq qrafikindən alınan nəticələrə baxdığımız zaman görürük ki, qrafikdən alınan nəticələr $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ əsasında nazik təbəqəli $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ üçün əldə etdiyimiz əvvəlki nəticələrlə uyğunluq təşkil edir. Yəni, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqəsində $E_g=1,6$ eV, yüksək enerji xüsusiyyətləri isə 4 eV və 4,6eV enerjilərində müəyyən olunur [7-15].

4. NƏTİCƏ

- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nazik təbəqələri maqnetron tozlandırılma üsulu ilə alınmışdır.

- (1.03 ilə 6.4 eV) enerji aralığında və 65°-də spektroskopik ellipsometrdən (J.A. Woollam VASE) istifadə edərək SE ölçmələri nəticəsində otaq temperaturunda nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqələrinə aid n və k əmsallarının enerjiden asılılıq qrafiki qurulmuşdur.

- Prosedurdan sonra oksidlərin təsiri və kənar təsirlər minimuma endirilərək, alınan nəticələrdə əlavə təsirlərdən yaranan kənarçıxmaları aradan qaldırmaqla qeyd olunmuş nəticələr əsasında psevdo dielektrik funksiyaları üçün riyazi modelləşdirilmə aparılmış, və daha sonra nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqələrinin dielektrik funksiyalarının (ε_1 və ε_2) enerjiden asılılıq qrafikləri qurulmuşdur.

- Nazik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ təbəqələrində dielektrik funksiyalarla sındırma əmsalı arasındakı əlaqəyə əsasən sındırma əmsalının həqiqi hissəsinin və ekstinksiya əmsalının qiymətləri düsturda təyin olunmuşdur. Nəticədə, onların enerjiden asılılıq qrafikləri xüsusi proqramın köməyi ilə qurulmuşdur.

- [1]. H.H. Abdullzade, H.A. Aliyev, D.A. Axmedova, C.Ş. Kaqramanov, H.H. Mursakulov. Dielektrik function spectra and critical - point energies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from 0.5 to 9.0eV . National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, USA 3 February 2012.
- [2]. N.N. Abdullzade, İ.İ. Aliyev, P.A. Askerova, D.A. Axmedova, H.H. Mursakulov, Ç.Ə. Sabzalıyeva, A.K. Zamanova. 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», 5с. 2018.
- [3]. N.N. Abdullzade, S.Q. Nuriyeva, G.T. Əskərxanova, N.N. Mursakulov. AJP FİZİKA 2020, volume XXVI №1, section: Az səh. 53-57.
- [4]. N.N. Mursakulov S.G. Nuriyeva N.N. Abdullzade Kh.M. Guliyeva. DC magnetron sputtering deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for solar cell fabrication./ The 17th International Conference on "Technical and Physical Problems of Engineering" 18-19 October 2021 Istanbul Rumeli University, Number 14, Pages 67-71
- [5]. N.N. Mursakulov, S.G. Nuriyeva, N.N. Abdullzade, Ch.E. Sabzalıyeva. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film based solar cells obtained by magnetron sputtering method. 7th International Conference MTP – 2021: Modern Trends Physics. December 15-17, 2021. p 83-84.
- [6]. N.N. Mursakulov, S.G. Nuriyeva, N.N. Abdullzade, Kh.M. Guliyeva. International Journal on "Technical and Physical Problems of Engineering" (IJTPE) Issue 50, Volume 14, Number 1, March 2022, pp156 – 160
- [7]. S.G. Choi, H.Y. Zhao, C. Persson. Dielectric function spectra and critical point energies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from 0,5 to 9,0 eV. Appl. Phys, 111, 2012, p. 033506 (1-6).
- [8]. D. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. Todorov and D. B. Mitzi Appl. Phys. Lett. 100, 253905, 2012.
- [9]. S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, and J. H. Yun. Appl. Phys. Lett. 97, 021905, 2010.
- [10]. A. Redinger, K. Hoñes, X. Fontane', V. Izquiero-Roca, E. Saucedo, N. Valle, A. Pe'rez-Rodr'iguez and S. Siebentritt. Journal of Applied Physics, 2015, 118, 185302.
- [11]. Repins, N. Vora, C. Beall, S.-H. Wei, Y. Yan, M. Romero, G. Teeter, H. Du, B. To, M. Young, and R. Noufi. Journal of Applied Physics 111, 033506 (2012)
- [12]. N. Vora, I. Repins, C. Beall, B. To, G. Teeter, J. Blackburn, J. Pankow, and R. Noufi. Journal of

- Vacuum Science & Technology. 2012, A 30, 051201.
- [13]. S. Y. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei. Phys. Lett., 2009, 94, 041903.
- [14]. S. Schorr, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2011, 95, 1482.
- [15]. M. León, S. Levchenko, R. Serna, I. V. Bodnar, A. Nateprov, M. Guc, G. Gurieva, N. Lopez, J. M. Merino, R. Caballero, S. Schorr, A. Perez-Rodriguez and E. Arushanov. Appl. Phys. Lett., 2014, 105(6), 061909.
- [16]. G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg and L. M. Peter. Prog. Photovolt. Res. Appl. 2009, 17(5), 315–319.
- [17]. A. Redinger, M. Mousel, R. Djemour, L. Gütay, N. Valle, and S. Siebentritt. Prog. Photovolt. Res. Appl. 2014, 22(1), 51–57.

S.Q. Nuriyeva

**ELLIPSOMETRIC EXPLORE OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ BASED HETERO-STRUCTURE
MADE BY MAGNETRON**

An ellipsometric study of a thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ film with a thickness of about 100 nm, obtained on a glass substrate by magnetron sputtering of a target 10 cm in diameter, made by pressing a nanopowder obtained by crushing a $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystal, has been carried out. It is shown that the band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ is 1.6 eV, and the high-energy regions are (4 - 4.6) eV. The experimental results are in good agreement with the ϵ -spectrum calculated in the framework of the GW quasi-particle approximation, and possible causes of the revealed high-energy properties are established.

С.Г. Нуриева

**ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$,
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МАГНИТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Проведено эллипсометрическое исследование тонкой пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ толщиной около 100 нм, полученной на стеклянной подложке методом магнетронного распыления мишени диаметром 10 см, изготовленной прессованием нанопорошка, полученного дроблением кристалла $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Показано, что ширина запрещенной зоны $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ составляет 1,6 эВ, а высокоэнергетические области — (4 - 4,6) эВ. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с ϵ -спектром, рассчитанным в рамках квазичастичного приближения ГВ, и установлены возможные причины выявленных высокоэнергетических свойств. результаты хорошо согласуются с ϵ -спектром, рассчитанным в рамках квазичастичного приближения GW, и установлены возможные причины выявленных высокоэнергетических свойств.

Qəbul olunma tarixi: 16.06.2022