

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь – бакалавр

**на тему: «РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК $Cu_2ZnSn_xGe_{1-x}Se_4$ »**

Виконав: студент 4-го року навчання,
Спеціальності 104 Фізика та астрономія
Степанов Максим Миколайович

Керівник Юхимчук Володимир Олександрович,
Доктор фізико-математичних наук, професор
Інститут фізики напівпровідників НАН України
Завідувач відділу «Оптики і спектроскопії»

Рецензент Джаган В.М

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно» (96 балів)

Секретар ЕК Г. В. Оводенко

«06» червня 2023 р.

Київ — 2023

ЗМІСТ

ЗМІСТ	1
ВСТУП	2
ОСНОВНА ЧАСТИНА	8
РОЗДІЛ 1	9
1.1 Структура четверних сполук Cu_2ZnSn , GeS , Se_4	9
1.2 Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та їх наноструктури	11
1.3 Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ та їх наноструктури.....	13
РОЗДІЛ 2	16
2.1 Фононні моди сполук типу CZTSe та CZTS	16
2.2 Фононні моди сполук типу CZTSe та CZGSe.....	18
2.3 Аналіз теорії груп для коливних мод сполук типу CZTSe і CZGSe	21
2.4 Аналіз фононних спектрів сполук типу CZTSe і CZGSe.....	28
РОЗДІЛ 3	32
3.1 Електронна структура сполук типу CZTS і CZTSe.....	32
3.2 Вплив заміщення атома Sn на Ge на ширину забороненої зони.....	37
РОЗДІЛ 4	41
4.1 Структурні зміни при варіації компонентного складу сполук Cu_2ZnSn , GeS , Se_4	41
4.2 Внутрішні дефекти структури кестериту	43
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	47
ВИСНОВКИ.....	56
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	59

ВСТУП

На даний момент, населення світу становить понад сім мільярдів людей і його кількість постійно зростає. Це почало призводити до того, що кількість традиційних енергетичних ресурсів, необхідних для забезпечення населення планети, перевищує кількість, наявну в природних запасах. Внаслідок зростання цін на нафту, кількість якої обмежена, та катастрофічного впливу її використання на навколишнє середовище, виникає необхідність переорієнтувати енергетику на відновлювані та екологічно безпечні ресурси, такі як сонячна енергія. Перетворення сонячної енергії в електричну завдяки фотоелектричному (ФЕ) ефекту, є одним із найпривабливіших видів перетворення енергії, оскільки Земля щодня приймає на себе «безкоштовні» сотні тисяч кВт/год. Основи фотоелектричної технології було вперше закладено в 1839 році, коли Олександр Едмон Беккерель спостерігав фотоелектричний ефект через електрод у розчині, що піддався впливу світла. Наприкінці 1870-х два американські вчені, Вільям Адамс і Річард Дей, виявили, що сонячна енергія створює потік струму в селені (Se). На початку 1880-х років, Чарльз Фрітц винайшов перший фотоелектричний пристрій, використовуючи шар Se, нанесений на металеву підкладку та покритий золотою фольгою. Ключовим моментом для ФЕ стало оголошення Bell Labs про кремнієвий (Si) сонячний елемент у 1954 році, винахід, запатентований Пірсоном, Чапіном і Фуллером у 1957 році, який мав ефективність 6%. У 1980-х роках сонячна енергія стала доволі популярним джерелом живлення для електронних пристроїв, включаючи комп'ютери, годинники, радіо, ліхтарики та інші невеликі пристрої, які використовували акумуляторні батареї. Після енергетичної кризи 1970-х років було докладено багато зусиль до розробки фотоелектричних систем для комерційного та житлового використання. Між 2010 і 2016 роками індустрія виробництва фотоелектричних модулів зросла приблизно на 40%.

У всьому світі фотоелектричні панелі дають лише 1.3% від загального виробництва електроенергії, з цільовим показником принаймні 8% до 2030 року. На даний момент більшу частину ринку сонячних елементів (SE) займають

пристрої на основі Si, близько 93% від загального виробництва СЕ в 2016 році, що значною мірою пов'язано з великою кількістю доступної сировини, стабільністю кристалічних структур на основі Si, а також досягнутої ними ефективності (поточний рекорд їх ККД (η) становить 26.7% для монокристалічного Si і 21.9% для полікристалічного). Проте великі витрати на виробництво і високі вимоги процесу виробництва порівняно з їхньою якістю роблять фотоелектричну технологію на основі кремнію дуже дорогою для кінцевого споживача.

Для того, щоб конкурувати з кристалічним кремнієм і збільшити можливості у використанні СЕ за рахунок зменшення маси їх активного шару і створення гнучких елементів, останні 30-40 років основні зусилля було прикладено на спроби отримання СЕ третього покоління, що формуються на основі тонких шарів, товщиною приблизно 1-2 мкм. Найвідомішими поглинаючими матеріалами для таких СЕ є GaAs з ефективністю $\eta = 28.8 \%$, Cu(In,Ga)Se_2 ($\eta = 22.6 \%$) і CdTe ($\eta = 22.1 \%$). На даний момент вони займають приблизно 9% на фотоелектричному ринку і це число постійно зростає. Незважаючи на те, що сонячні батареї на основі цих матеріалів є рекордсменами за ефективністю, їх використання обмежене, головним чином через те, що складові елементи, такі як індій (In), галій (Ga) і телур (Te), доступні в обмеженій кількості в земній корі, оскільки їх доля в земній корі не висока, що і зумовлює високу вартість їх придбання. Поширеність In у верхній частині континентальної кори оцінюється в 0.05 мд порівняно з вмістом 25.71 і 5.5 мд елементів міді (Cu), цинку (Zn) і олова (Sn) відповідно. Крім того, використання таких елементів, як кадмій (Cd), який є важким металом з канцерогенним потенціалом впливом, має негативний вплив на навколишнє середовище, оскільки він може накопичуватися в тканинах рослин і тварин.

Отже, виникає необхідність інвестувати в дослідження альтернативних матеріалів для СЕ, які більш поширені в земній корі, мають нижчу ціну та не є токсичними для навколишнього середовища. Для досягнення цієї мети було

запропоновано замінити елементи In і Ga на згадані вище Zn і Sn, у результаті чого утвориться четверний матеріал $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Ці сполуки належать до сімейства четверних халькогенідних напівпровідників $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ та інтенсивно вивчаються на предмет їх можливого використання в недорогих нетоксичних фотоелектричних пристроях низької потужності. Завдяки оптимальній ширині забороненої зони та високому коефіцієнту поглинання матеріали цього класу стали одними з найбільш досліджених за останні десять років. Це призвело до того, що ефективність сонячних батарей на їх основі зросла до 12.6%. Але фундаментальною проблемою подальшого використання даного матеріалу є велика кількість глибоких власних дефектів, які не дозволяють надалі підвищити зазначену ефективність.

Чен та ін. [1] провели дослідження дефектних властивостей сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) і $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) та в результаті виявили, що негативний вплив глибоких дефектів сильніший в сульфідах, ніж у селенідах, що обмежує ефективність СЕ на основі CZTS. Тому, хоча ширина забороненої зони сплавів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) за рахунок часткової заміни Se на S може бути налаштована близько до оптимального значення, все ж можливості підвищення ефективності пристроїв обмежені через сульфідні домішки. Необхідно шукати альтернативу твердим розчинам CZTSSe, які б мали ширину забороненої зони близьку до $E_g \sim 1.4 - 1.5$ eV і водночас мали б суттєво менший вплив дефектів на ефективність СЕ, в порівнянні з CZTSe. В цьому відношенні, сплави зі змішаними катіонами можуть бути дуже хорошими кандидатами, наприклад, при частковій заміні Sn на Ge. Нещодавні дослідження показали, що найбільш багатообіцяючі результати були отримані у випадку твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_4$, які належать до цієї родини сполук. Окрім того, введення навіть невеликої кількості (до 10 %) Ge як легуючої домішки в тонкі плівки CZTSe призводить до значного підвищення ефективності СЕ.

На даний момент досягнута максимальна ефективність перетворення четверних напівпровідникових СЕ, багато в чому завдяки оптимізації технології

осадження поглинаючого шару, покращенню контактів і архітектурі фотоелектричної структури. Подальше підвищення потужності перетворення цих типів СЕ може бути досягнуте шляхом вивчення властивостей матеріалу. Фундаментальні знання про тверді розчини $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S}, \text{Se})_4$ досі залишаються неоднозначними, неповними, а часом і суперечливими.

Отже, знаходження оптимального складу та вивчення потенціалу їх практичного застосування вимагає більш глибокого вивчення фундаментальних властивостей цих матеріалів, для чого краще досліджувати монокристали з високою кристалічною якістю і добре визначеним складом. Враховуючи складність структури четверних халькогенідів, особливо їх твердих розчинів, метою цієї роботи є ретельне дослідження оптичних і структурних властивостей монокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ (CZTGSe) як функції вмісту Ge для широкого діапазону складів: $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ і 1. Оптичні властивості досліджуватимуться за допомогою раманівської спектроскопії. У результаті буде проаналізовано спектри КРС і відповідно досліджено зміну структури, появу вторинних фаз та дефектів. Ці результати доповнять інформацію, яка вже є в спеціалізованій літературі, дозволять ширше охарактеризувати четверні напівпровідники та відкриють нові можливості для адаптації їх параметрів до промислових потреб, зробивши його конкурентоспроможним серед перспективних матеріалів для оптоелектроніки.

Для досягнення поставленої мети були встановлені такі цілі:

1. Вимірювання фононних спектрів монокристалів типу CZTGSe та проведення їх аналізу.
2. Встановлення взаємозв'язку між структурними параметрами тетрагональних кристалічних сполук типу CZTGSe з особливостями їхніх фононних спектрів
3. Дослідження впливу інтенсивності збуджуючого лазерного випромінювання на зміну кристалічної структури сполук CZTGSe

Об'єктом дослідження є монокристали з компонентним складом $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, що були синтезовані хімічним методом, оскільки саме ці сполуки виявилися одними з найперспективніших для використання в оптоелектронних пристроях на основі четверних напівпровідників.

Предметом дослідження є раманівські спектри четверних сполук CZTGe та їх твердих розчинів. Їх поведінка безпосередньо залежать від елементного складу, структурних та інших мікроскопічних особливостей матеріалу.

Для успішного досягнення основної мети дипломної роботи було використано сучасні наукові методи дослідження та обладнання. Робота є фундаментальним дослідженням раманівських спектрів твердих розчинів CZTGe. На першому етапі методологія дослідження полягає у встановленні спектральних залежностей зразків четверних напівпровідникових сполук типу CZTGe за допомогою раманівської спектроскопії. Раманівська спектроскопія (комбінаційне розсіювання світла) — це метод, який базується на реєстрації непружного розсіювання світла молекулами або кристалами при збудженні останніх монохроматичним лазерним випромінюванням. Оцінка енергії непружно розсіяних фотонів у кристалічному матеріалі надає інформацію про енергію коливних мод та її щільність у решітці, зміна якої дуже чутлива до атомного складу, кристалічної структури та якості кристала. У результаті раманівська спектроскопія дозволяє отримати інформацію про хіміко-фізичні властивості досліджуваного матеріалу, що дає нам додаткові знання про його кристалічну структуру. В наших дослідженнях було використано лазерне випромінювання з двома різними довжинами хвиль, що дозволило відрізнити наявність в синтезованих кристалах різні вторинні фази. Аналіз раманівських спектрів дала можливість оцінити їх еволюцію за співвідношенням $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn})$. Наступний етап дослідження базувався на порівняльному, якісному та кількісному аналізі в рамках теоретичних моделей експериментальних даних та узагальненні отриманих результатів. Усі зазначені методи дослідження широко використовуються науковою спільнотою.

Дипломна робота складається зі вступу, розділу в якому зроблено огляд літератури по темі роботи, де було описано загальну структуру кристалів, коливні та електронні властивості, його внутрішні дефекти та можливе розупорядкування при варіюванні складу. В експериментальній частині розглянуто метод синтезу матеріалів даного типу, описано метод раманівської спектроскопії, що використовувався при реєстрації фононних спектрів. В цій же частині роботи знайдено взаємозв'язок між раманівськими спектрами та структурними властивостями матеріалу, відповідно було встановлено особливості його внутрішньої будови і зроблено висновки щодо внутрішніх дефектів та особливостей структури, що дає додаткову інформацію для подальших досліджень цих матеріалів, які є перспективними в якості активних шарів сонячних елементів.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ СІМЕЙСТВА СПОЛУК CZTS

1.1 Структура четверних сполук $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S}, \text{Se})_4$

Четверні халькогеніди з формулою $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$, де $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$, $\text{C}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ і $\text{X}_4 = \text{S}, \text{Se}$, інтенсивно досліджуються в останні роки, враховуючи їх схожі електрооптичні властивості. Ці матеріали утворюють широкий клас структурно пов'язаних сполук. Їх структура зумовлена сфалеритовою елементарною коміркою (цинкова обманка) або вюртцитною з розміщенням атомів металу в катіонних центрах ґратки. Вюртцит - це структури бінарних сполук I-VII, II-VI або III-V, що мають форму тетраедрів. Четверні сполуки $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ кристалізуються у формі тетраедричних структур за умови, що середнє число валентних електронів на один атом дорівнює чотирьом. Це викликає створення надбудови, з якої утворюється тетрагональна або орторомбічна комірка. Сполуки $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ можуть бути представлені в вигляді трьох різних кристалічних структур, а саме кестерит (KS) (тетрагональна), станіт (ST) (тетрагональна) і вюрцстаніт (WST) (орторомбічна).

Структури кестериту і станіту дуже подібні, за винятком того, що атоми міді (Cu) і цинку (Zn) знаходяться в різних кристалографічних положеннях. Крім того, вони відносяться до різних просторових груп через різний розподіл катіонів Cu^+ , $\text{B}^{\text{II}+}$ та $\text{C}^{\text{IV}+}$. Структура типу KS характеризується чергуванням шарів катіонів CuSn(Ge), CuZn, CuSn(Ge) і CuZn в позиціях $z = 0, 1/4, 1/2$ і $3/4$ відповідно (де z - координата вздовж осі c) (рис. 1.1 (с)). Таким чином, атом Zn займає позицію Уайскопа $2a (0, 0, 0)$, а атоми Cu впорядковані в позиції $2c (0, 1/2, 1/4)$ і $2d (0, 1/2, 3/4)$, в результаті чого утворюється просторова група $\bar{I}4$ [2]. В

структурі типу ST шари ZnSn(Ge) чергуються з шарами Cu₂. Ця структура була віднесена до просторової групи $I\bar{4}2m$ (рис. 1.1 (b)), причому двовалентний катіон розташований на початку координат (2a), а одновалентний - в положенні 4d (0, ½, ¼). Атом Sn(Ge) знаходиться в положенні 2b (0, 0, ½) в обох структурах. Аніони (S,Se) повинні розташовуватись в площині (1 1 0) в положенні 8i (x, x, z) для структури типу ST і 8g (x, y, z) для структури типу KS.

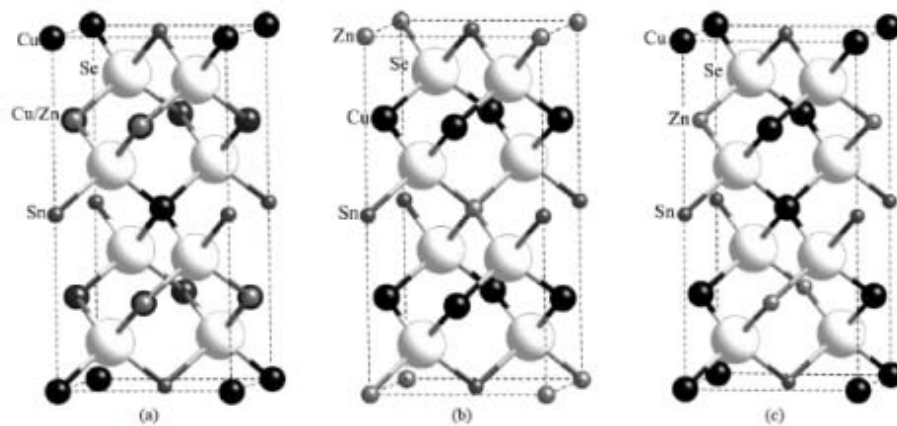


Рис. 1.1. Структура KS–розупорядкований (a), ST (b), KS (c) для сполуки Cu₂ZnSnSe₄.

Фази KS і ST не так легко відрізнити в результаті вимірювань дифракції рентгенівських променів (англ. X-Ray Diffraction (XRD)) на порошках, оскільки катіони Cu і Zn, положення яких відрізняється в цих структурах, не можуть бути диференційовані, так як Cu⁺ і Zn²⁺ є ізоелектронними і наявність обох цих поліморфів або співіснування інших не можуть бути виключені. Однак, за допомогою дифракції нейтронів [2] вдається виділити ці дві структури і, крім того, вдається довести існування неупорядкованої структури KS, при якій атомарні шари Cu + Zn (0 0 1) неупорядковані, а атоми в шарах Cu + Sn залишаються у вихідних положеннях (рис. 1.1(a)) [2, 3]. Також теоретично підтверджено існування інших структурних конфігурацій, таких як вюрцкестерит, що походить від комірки вюртциту.

Орторомбічна WST-комірка являє собою надбудову до комірки вюртцита, в якій чергуються шари катіонів Zn і Ge, що розділені шарами атомів Cu і мають просторову групу $Pmn2_1$ (рис. 1.2). В усіх структурах кожен аніон X оточений двома атомами Cu^I , одним атомом B^{II} і одним C^{IV} , а кожен катіон є тетраедрично координований X.

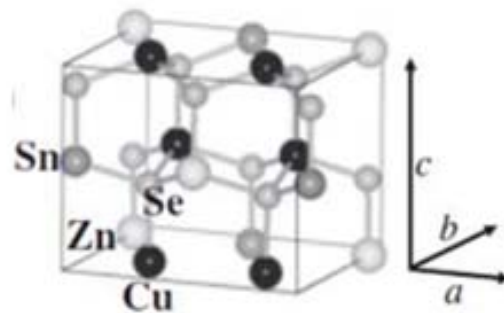


Рис. 1.2. Будова четверних сполук $Cu_2B^{II}C^{IV}X_4$ типу ВСТ (вюртцит-станіт), на прикладі $Cu_2ZnSnSe_4$.

1.2 Сполуки Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$ та їх наноструктури

Як було сказано, до групи $Cu_2B^{II}C^{IV}X_4$ також відносяться Cu_2ZnSnS_4 та $Cu_2ZnSnSe_4$ (відомі як CZTS або CZTSe, що є абрєвіатурами з англійської мови мови вищезазначених хімічних формул цих сполук) інтерес до яких зріс в останні десятиліття як альтернативи сполукам $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ в фотоелектричних пристроях. Згідно з теоретичними розрахунками в [4], сполуки CZTS/CZTSe зі структурою кестериту (просторова група: $I\bar{4}$) мають ширину забороненої зони між 1.5 eV (CZTS) і 1.05 eV (CZTSe), при цьому їм притаманний високий коефіцієнт поглинання ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) у видимому спектральному діапазоні.

Матеріали CZTS/CZTSe зазвичай зустрічаються в кристалічній фазі кестериту, оскільки він є термодинамічно більш стабільним, в порівнянні з

кристалічною фазою станіту [4]. Крім того, структура кестериту є найбільш перспективною заміною застосуванню халькопїритових структур в фотоелектричних пристроях. Це пов'язано з тим, що структура кестериту, власне, походить від заміни In або Ga на Zn та Sn у структурі халькопїриту (рис. 1.3). Оскільки синтезовані і вивчені зразки знаходяться в кестеритовій фазі, доречно описати характеристику цих структур.

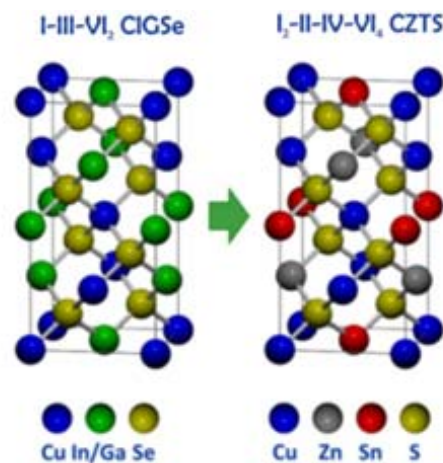


Рис. 1.3. Елементарні комірки структур халькопїриту (зліва) і кестериту (праворуч).

Кристалічна структура сполук CZTS і CZTSe належить до просторової групи номер 82 з позначенням Германа-Могена $I4\bar{7}$ (символ Шенфліса: S_4^2) та має елементарну комірку ГЦЧ (гранецентрований чотирикутник). Як вже згадувалося, згідно з постулатами Уайскопа, елементарна комірка містить чотири атоми Cu, розташовані на позиціях 2a і 2c, два атоми Zn, розташовані на позиції 2d, два атоми олова, розташовані на позиції 2b і вісім атомів S/Se розташованих на позиції 8g. Всі положення катіонів мають точкову симетрію S_4 , а аніони мають симетрію C_1 . Оскільки положення аніонів в 8g є не визначеними (для x, y, z), кожен атом S/Se має чотири чіткі зв'язки з катіонами, що видно з δ_{X-Se} , де $X = Cu(1), Cu(2), Zn$ і Sn , як позначено на рис. 1.4. Ідеальна структура

кестериту є такою, в якій всі ланки рівні, тоді співвідношення параметрів решітки буде дорівнює двом ($c/a = 2$), а аніони будуть розташовані на рівні $(x, y, z) = (3/4, 3/4, 7/8)$.

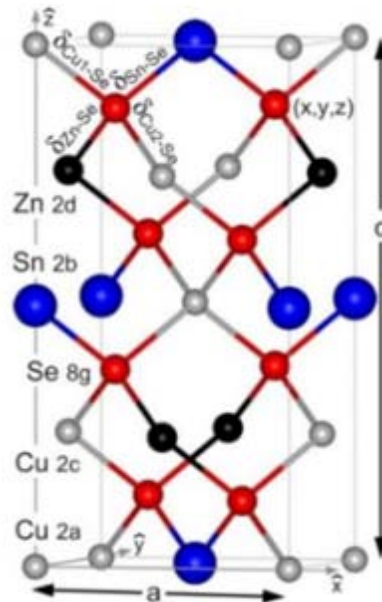


Рис.1.4. Елементарна комірка структури кестериту, що містить чотири атома Cu (позначені сірим кольором), два атома Zn (позначені чорним), два атома Sn (позначені синім) і вісім атомів Se (позначені червоним) [4].

Детальніший опис будови дозволяє зрозуміти більшість фізичних властивостей цих матеріалів. Знання про кестеритову структуру дає більш глибоке розуміння оптоелектронних властивостей та механізмів утворення дефектів. Кристалографічні координати і параметри решітки незамінні для опису кристалічної будови.

1.3 Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ та їх наноструктури

Кристалографічна елементарна комірка кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, що має тетраедрично координовані катіони, показана на рис. 1.5.

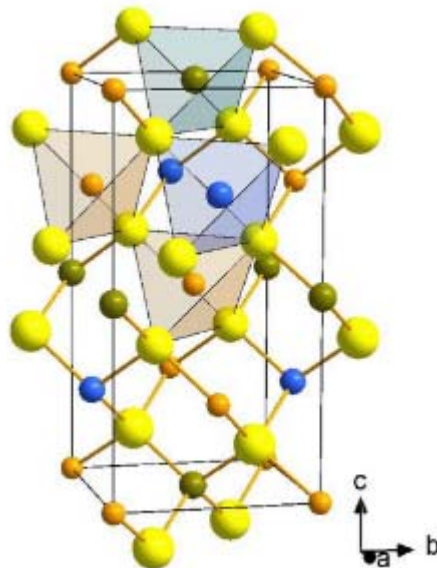


Рис. 1.5. Кристалографічна елементарна комірка напівпровідника кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ (просторова група $I\bar{4}$). Атоми Se показані жовтим кольором, Cu - помаранчевим, Zn - синім, Ge - зеленим. Зображені Se-тетраедри навколо катіонів решітки.

Як вже згадувалося, структура кестериту (група симетрії $I\bar{4}$) і станіту (група $I\bar{4}2m$) розходяться в m -упорядкуванні катіонів Cu і Zn. Порівнюючи наявні дані в ICDD про сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (01-075-4122), $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (00-0250327), $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ (00-055-0294) і $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ (52-0868) [13], виявилось, що сульфідні сполуки, як правило, представлені структурою кестериту, тоді як з'єднання селеніду зустрічаються як структура станіту.

На рисунках 1.6(a) і 1.6(b) наведені рентгенограми сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ і $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_4$. З них видно, що має місце зміщення

кривих на більш високі кути 2θ при збільшенні вмісту Ge. Така поведінка обумовлена зменшенням об'єму елементарної комірки, оскільки атомний розмір Ge менше, ніж у Sn, що було описано в [5]. Висока якість отриманих спектрів XRD підтверджує відсутність будь-яких вторинних фаз у зразках, що є очікуваним для монокристалічних матеріалів. Також важливо відзначити, що всі вирощені монокристали представляють тетрагональну решітку. Нещодавно повідомлялося про вирощування монокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ з орторомбічною решіткою [6, 7], але, в цьому випадку, тривалий відпал зразків приводить до утворення тетрагональної решітки.

Так як кристалічні структури важко відрізнити одну від одної за допомогою дифрактограм XRD, було використано спектроскопію комбінаційного розсіювання, що більш детально буде описано в наступному розділі.

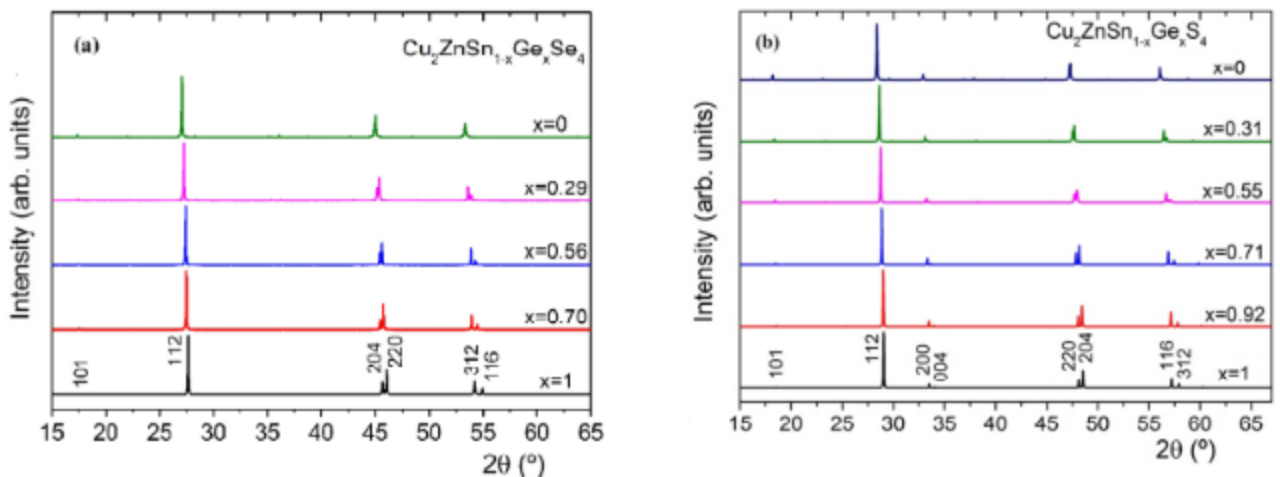


Рис. 1.6. XRD спектри CZTGSe (a) та CZTGS (b) із зазначенням індексів Міллера для знайдених піків [8].

РОЗДІЛ 2

КОЛИВНІ ВЛАСТИВОСТІ СІМЕЙСТВА СПОЛУК CZTS

2.1 Фононні моди сполук типу CZTSe та CZTS

При кімнатній температурі атоми як органічних, так і неорганічних твердих матеріалів знаходяться в постійному коливанні навколо положення рівноваги. Терміном фононна мода позначаються частоти коливань, що відбуваються в твердих матеріалах. Ці коливання залежить від просторового розташування і типу атомного зв'язку в твердому тілі, тому кожен матеріал має характерний для нього коливний спектр. Вивчення фононних мод кристалу дуже корисне, оскільки дає інформацію не тільки про кристалічну якість матеріалу, але і про наявність в ньому домішок. Експериментально коливні або фононні моди можуть бути вивчені за допомогою інфрачервоної спектроскопії та раманівської спектроскопії (КРС).

Просторова симетрія $I\bar{4}$ в структурах CZTS/CZTSe у своїй елементарній комірниці створює наступні фононні моди: $3A + 6B + 6E$ для сполуки CZTSe і $3A + 7B + 7E$ для сполуки CZTS. Для обох сполук активними модами комбінації є: A , B і E . З цих мод, моди $6B$ і $6E$ є також активними в інфрачервоних спектрах поглинання, що призводить розщеплення на поперечні і поздовжні коливні моди. Коливні моди симетрії E є подвійно виродженими, а решта мод симетрії B і E є акустичними. Очікується, що моди симетрії A будуть більш інтенсивними, оскільки вони включають лише рух аніонів в елементарній комірниці (катіони залишаються нерухомими). У таблиці 2.1 наведені результуючі частоти активних коливних мод в спектрах КРС для сполук CZTS/CZTSe з порівнянням теоретичних та експериментальних значень.

Таблиця 2.1. Частоти коливних мод CZTS/CZTSe [9].

Simetría	Espectroscopia Raman Experimental (cm ⁻¹)		Espectroscopia Raman Cálculos teóricos (cm ⁻¹)	
	CZTS	CZTSe	CZTS	CZTSe
A	334	195.9	335	196.2
	306	189.5	309.0	183.6
	285	172.2	302.1	181.0
B (TO + LO)	352	244.7	354.8 + 366.4	231.1 + 236.0
	-	233.5	332.7 + 336.1	223.4 + 266.0
	245	-	269.1 + 285.1	202.5 + 211.3
	160	157.4	179.6 + 179.9	171.5 + 171.8
	-	76.9	104.2 + 104.3	85.4 + 85.6
	-	68.1	92.3 + 93.1	74.4 + 74.6
E (TO + LO)	341	230.3	341.4 + 353.2	223.6 + 231.9
	-	-	309.7 + 314.1	217.4 + 219.9
	246	-	278.2 + 289.8	205.4 + 208.8
	143	-	166.1 + 166.2	159.0 + 159.1
	-	78.9	101.4 + 101.4	81.0 + 81.0
	-	51.8	79.2 + 79.2	60.6 + 60.6

Коливні моди А обох четверних сполук (CZTS/CZTSe) є основними смугами в їх спектрах КРС, будучи найбільш інтенсивними порівняно з іншими. У випадку структури кестериту ($I\bar{4}$) коливні моди А пов'язані з коливаннями «розтягування», «вигину» і «обертання» аніонів (S^{2-}/Se^{2-}), орієнтованих тетраедрично з катіонами Sn уздовж осі с (катіон залишається нерухомим). Коливання аніонного подовження в КРС представляють собою смугу з більшою інтенсивністю, розташовану на більш високих частотах, тобто смуга 334 cm^{-1} в сполуці CZTS і 195.9 cm^{-1} в сполуці CZTSe. Моди, що відповідають обертанням мають найнижчу частоту (285 cm^{-1} для CZTS і 172.2 cm^{-1} для CZTSe). Схематична ілюстрація аніонних коливань представлена на рисунку 2.1. Характерна частота коливних мод залежить від просторового розташування

атомів і їх природи. Очікується, що як внутрішні, так і зовнішні дефекти, які будуть розглянуті в розділі 4, будуть впливати на положення інтенсивність смуг в спектрах КРС.

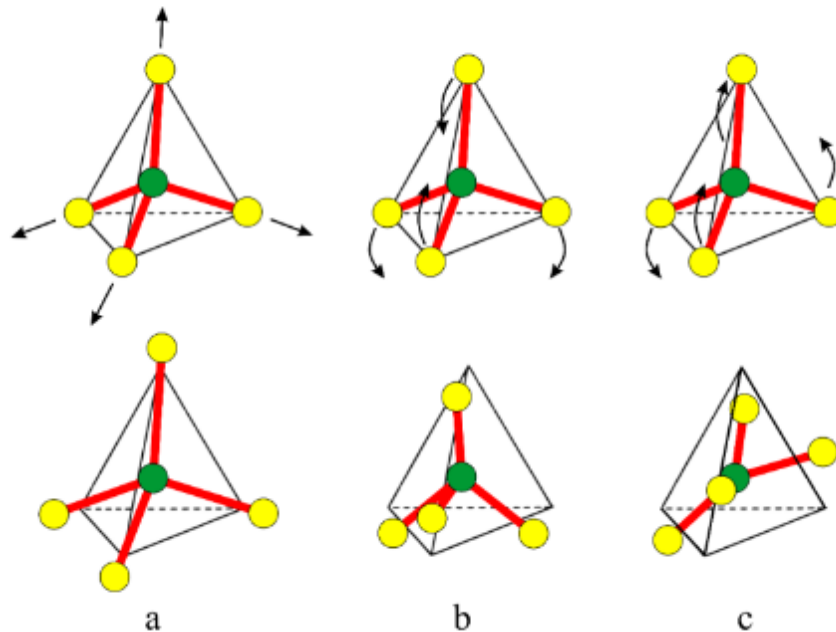


Рис. 2.1. Три коливні моди А четверних сполук (CZTS/CZTSe).

Коливання розтягу (а) найчастіше відповідає коливній моді А з найбільшою частотою; коливання вигину (b) відповідає коливній моді з проміжною частотою, а коливання обертання (c) відповідає коливній моді А з найменшою частотою. Зелена сфера представляє катіон Sn^{4+} , а жовті сфери представляють аніони $\text{S}^{2-}/\text{Se}^{2-}$.

2.2 Фононні моди сполук типу CZTSe та CZGSe

Поляризоване експериментальне дослідження спектрів КРС монокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ в роботі [10] дозволило авторам однозначно визначити моди симетрії тільки декількох спостережуваних смуг, зокрема повністю симетричних А-мод. Визначення інших мод було, однак, досить

умовним. Частково воно ґрунтувалося на кутовій залежності інтенсивності моди від площини розсіювання кристала, а частково на «аналогії» з іншою сполукою сімейства, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, для якої раніше повідомлялося про розраховану динаміку ґратки [11, 12], а отже і набагато краще розуміння коливних властивостей ґратки. Відомо, однак, що через значну різницю мас між Ge і Sn таке «попереднє» визначення могло бути хибним, принаймні, для деяких мод.

У таблиці 2.2 наведені експериментальні дані, отримані в роботі [10], разом з результатами розрахунків [19]. По-перше, для трьох мод А-симетрії існує дуже хороше узгодження теорії та експерименту, так що є дві моди, що мають близькі частоти на більш низьких частотах, за якими слідує додаткова мода з більш високим хвильовим числом.

Таблиця 2.2. Розрахункові [19] та експериментальні [10] значення фононних частот напівпровідника кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$. Всі дані вказані в см^{-1} .

А		В		Е	
calc. TO	exper. TO	calc. TO	exper. TO/LO	calc. TO	exper. TO/LO
		71	77/-	43	
		84	86/-	85	94/-
		180	188/-	165	148, 170
184	176	204		211	199/-
186	180	240	272/280	227	
206	206	271	285/292	268	258/269

Як вже було сказано, ці моди виявляються найбільш інтенсивними в експериментальних спектрах і, отже, використовуються в якості спектральних «відбитків пальця» матеріалу [10]. В цілому, існує обґрунтована узгодженість між теоретичними значеннями коливних частот з тими, які були виявлені експериментально, крім частоти В-моди при $272/280 \text{ см}^{-1}$.

Далі, з ціллю характеристики, важливо розуміти, з якими атомними коливаннями пов'язані ці коливні моди. Аналіз розрахункових коливних схем для А-мод показує, що всі вони пов'язані з коливаннями Se, як показано на рис. 2.2.

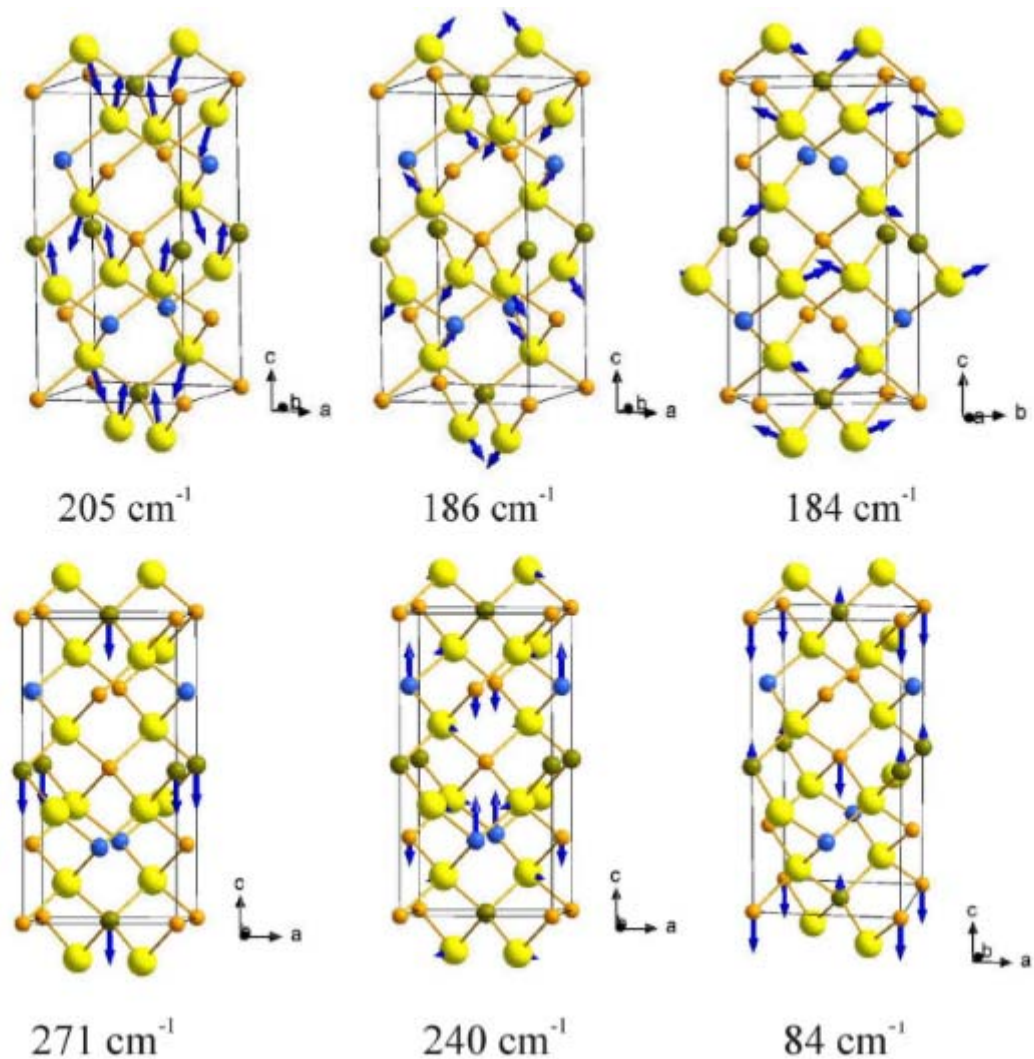


Рис. 2.2. Розраховані іонні зміщення для трьох повністю симетричних А-мод $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ (ілюстрації зверху) і мод В (ілюстрації знизу). Частоти коливних мод вказані під кожним зображенням.

Коливні моди за вищої енергії при 206 cm^{-1} не зовсім є «коливними дихаючими модами» тетрадрів GeSe_4 (як у випадку з сульфїтами $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$

[13] і $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, [12] наприклад) і має, натомість, змішаний характер вигину-розтягування, оскільки вектори зміщення Se не направлені безпосередньо на атоми Ge (рис. 2.2 зверху ліворуч). Наступна коливна мода на 186 см^{-1} відповідає згинаючому руху Se навколо Ge, як це показано на центральних ілюстраціях рис.2.2. Нарешті, смуга з частотою 184 см^{-1} відповідає обертанню октаедрів GeSe_4 навколо осі c. Через симетричне внутрішньофазне залучення всіх зв'язків Ge–Se, очікується, що всі ці моди матимуть високу поляризацію і, як результат, проявлятися в спектрах КРС як смуги з високою інтенсивністю. Схеми для трьох коливних мод В-симетрії представлені на нижніх ілюстраціях рис. 2.2. Найвища частотна мода $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ відповідає руху атомів Ge вздовж осі c. Незважаючи на те, що атоми Cu і Zn набагато легші в порівнянні з атомами Ge (їх маси становлять, приблизно, 63, 64 і 74 атомних одиниць відповідно), більш висока частота коливань Ge обумовлена більш високою валентністю Ge (+4), коротшими довжинами зв'язків і сильнішим хімічним зв'язком Ge-Se. Коливна В-мода, згідно розрахунків 240 см^{-1} і показана на центральних ілюстраціях рис. 2.2, відповідає руху Zn уздовж осі c, а також деякому руху Se. Нарешті, мода В-симетрії, що згідно розрахунків має частоту 84 см^{-1} , ймовірно, відповідає інтенсивній коливній моді, що спостерігалася в [10] при 86 см^{-1} . Він включає позафазний рух атомів Cu і Ge.

2.3 Аналіз теорії груп для коливних мод сполук типу CZTSe і CZGSe

Як відомо, четверні сполуки CZTSe і CZGSe кристалізуються в структурах типу станіту або кестериту. За даними аналізу груп елементарних комірок незвідне представлення для зонального центру (U-точка) коливних мод для станіту з просторовою групою $I42m$, згідно з [14], дорівнює:

$$\Gamma = 2A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 4B_2 + 6E \quad (1)$$

Моди A_1, B_1, B_2 , та E є активними в раманівських спектрах, в той же час полярні моди B_2 та E є також активними і в ІЧ спектрах поглинання та демонструють LO-TO розщеплення, а мода A_2 в спектрах майже не проявляється [14]. Тензори КРС для просторової групи $I\bar{4}2m$ мають вигляд:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{A_1} &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}_{B_1} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}_{B_2(Z)} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ \mathfrak{R}_{E(X)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}_{E(Y)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (2)$$

Тут a, b, c, d і e є елементами КРС і \mathfrak{R}_j відповідає модам з різною симетрією ($j = A_1, B_1, B_2$ або E). Далі, варто звернути увагу на коливні спектри $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, які були вивчені експериментально за допомогою поляризаційної спектроскопії КРС в роботі [10]. Відповідно до аналізу теорії груп, для структури кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ очікується прояв 15 оптичних мод центру зони Бріллюена. Таким чином, незвідне представлення для коливних мод (в точці Γ зони Бріллюена) для структури типу кестериту з просторовою групою $I\bar{4}$ буде мати вигляд [14]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 3A + 6B + 6E \quad (3)$$

Коливні моди A, B та E активні в раманівських спектрах, тоді як B та E моди є також активними і в ІЧ спектрах поглинання [14]. З цього факту випливає, що зазначені моди можуть проявляти TO-LO розщеплення за рахунок далекодіючого електричного поля, яке створюють відповідні коливання [11].

Тензори КРС для просторової групи $I\bar{4}$ є наступними:

$$\mathfrak{R}_A = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}_{B_2(Z)} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (4)$$

$$\mathfrak{R}_{E(X)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathfrak{R}_{E(Y)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & -e \\ f & -e & 0 \end{pmatrix};$$

Тут a, b, c, d, e і f є елементами тензора КРС та \mathfrak{R}_j відповідає модам з різною симетрією ($j = A_1, B_1, B_2$ або E).

Аналіз тензорів раманівського розсіювання для станіту (рівн. 2) і кестериту (рівн. 4), показав деяку схожість для близьких модифікацій споріднених структур. Тензори для мод A і A_1 рівні, в той час як тензори для мод B розділені на два різні тензори для мод B_1 і B_2 , а тензори для мод E модифікуються у випадку станітової структури шляхом заміни елемента f на нуль. Незважаючи на подібність тензорів обох структур, аналіз спектрів КРС дозволяє визначити і розрізнити типи структур досліджуваних матеріалів шляхом перевірки кількості неполярних мод типу A/A_1 і полярних мод типу B/B_2 . Рівняння (1) і (3) вказують на існування трьох неполярних мод A і шести полярних мод B для структури типу кестерит, в той час як в структурі станіт є тільки дві неполярні A_1 і чотири полярні B_2 моди. Аналіз кутової залежності інтенсивності піків від кристалічної базальної площини розроблено за тією ж методикою, яка використовувалась для сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSi}(\text{S}, \text{Se})_4$ [10]. Першим кроком для пошуку тензорів КРС непримітивних лабораторних систем площин є визначення компонентів матриці Ейлера, яка перетворює фіксовану кристалічну систему $(X \ Y \ Z)$ в лабораторну систему $(X'' \ Y'' \ Z'')$. Таку систему можна отримати в два кроки: перший крок передбачає обертання осей X і Y проти годинникової стрілки навколо осі Z на кут φ та отримання проміжних $(X', Y', Z' (=Z))$ координат (див. рис. 2.3).

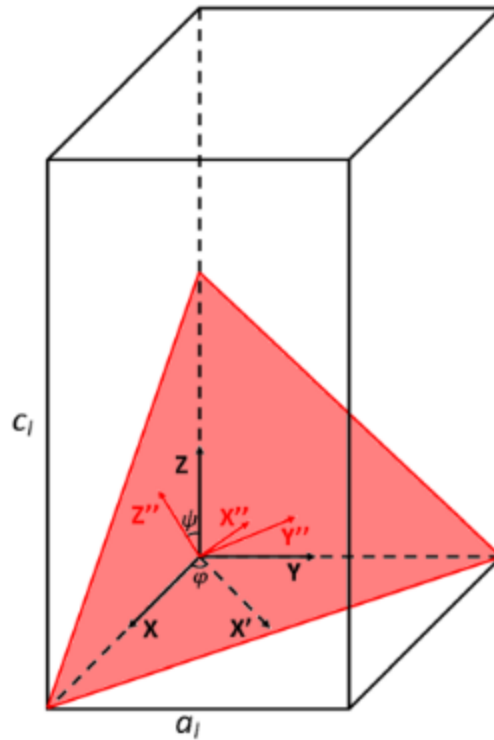


Рис. 2.3. Тетрагональна кристалічна решітка з параметрами решітки a_l і c_l . $(X Y Z)$ початкова система координат, $(X'' Y'' Z'')$ лабораторна система координат після повороту проти годинникової стрілки навколо осі Z на кут φ і обертання за годинниковою стрілкою навколо осі Y' на кут ψ . Площа червоного кольору відповідає базальній $(1\ 1\ 2)$ площині. Тут вісь Y' збігається з віссю Y'' , а вісь Z' збігається з віссю Z [10].

Другим кроком є обертання за годинниковою стрілкою на кут ψ осей X' і Z' навколо осі Y' (див. рис. 2.3) та отримання кінцевих лабораторних систем $(X'', Y'' (=Y'), Z'')$ координат. Обидва кути φ і ψ можна обчислити з констант решітки завдяки наступним виразам:

$$\varphi = \arcsin \left(\frac{a_1}{\sqrt{a_l^2 + a_l^2}} \right) = \frac{\pi}{4}, \quad (5)$$

$$\psi = \arccos \left(\frac{c_l/2}{\sqrt{\left(\frac{a_l}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{c_l}{2}\right)^2}} \right) = \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right), \quad (6)$$

де a_l і c_l - параметри решітки.

Нова система координат (X'' Y'' Z'') відповідає нашій лабораторній системі наступним чином (див. рис. 2.3): X'' є $[1\ 1\ 2]$ кристалографічним напрямком і відповідає напрямку поляризованого розсіяного лазерного випромінювання, тоді як Y'' і Z'' паралельні до $(1\ 1\ 2)$ базальної площини, і відповідають $[\bar{1}\ 1\ 0]$ та $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ кристалографічному напрямку відповідно.

Тензор \mathfrak{R}_{jzy} для площини $(1\ 1\ 2)$ знайдено з тензора КРС \mathfrak{R}_j та матриці Ейлера Φ_{zy} (та її оберненого $\tilde{\Phi}_{zy}$) за допомогою наступного рівняння:

$$\mathfrak{R}_{jzy} = \Phi_{zy} \mathfrak{R}_j \Phi_{zy} \quad (7)$$

Тут матриця Ейлера визначає обертання проти годинникової стрілки навколо осі Z на кут φ і обертання за годинниковою стрілкою навколо осі Y' на кут ψ :

$$\Phi_{zy} = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\varphi & -\cos\psi \sin\varphi & -\sin\psi \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \sin\psi \cos\varphi & -\sin\psi \sin\varphi & \cos\psi \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Описані вище модифікації системи координат не залежать від типу кристалічної структури. Таким чином, були розраховані тензори КРС як для структур станіту, так і кестериту в лабораторній системі, що відповідають

кристалічній базальній площині (1 1 2), використовуючи рівності (2), (4), (7) та (8) і беручи до уваги рівності (5) і (6) і тензори, що зібрані в таблиці 2.3.

Таблиця. 2.3. Розраховані тензори КРС для структур станітового та кестеритового типу у випадку (1 1 2) кристалічної площини [10].

Stannite type structure		Kesterite type structure	
Mode	Raman tensor	Mode	Raman tensor
A_1	$\begin{pmatrix} \frac{2a+b}{3} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(a-b) \\ 0 & a & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{3}(a-b) & 0 & \frac{a+2b}{3} \end{pmatrix}$	A	$\begin{pmatrix} \frac{2a+b}{3} & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(a-b) \\ 0 & a & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{3}(a-b) & 0 & \frac{a+2b}{3} \end{pmatrix}$
B_1	$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}c & 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}}c & 0 & \frac{c}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{c}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix}$	$B(Z)$	$\begin{pmatrix} -\frac{2d}{3} & \sqrt{\frac{2}{3}}c & -\frac{\sqrt{2}d}{3} \\ \sqrt{\frac{2}{3}}c & d & \frac{c}{\sqrt{3}} \\ -\frac{\sqrt{2}d}{3} & \frac{c}{\sqrt{3}} & -\frac{d}{3} \end{pmatrix}$
$B_2(Z)$	$\begin{pmatrix} -\frac{2d}{3} & 0 & -\frac{\sqrt{2}d}{3} \\ 0 & d & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}d}{3} & 0 & -\frac{d}{3} \end{pmatrix}$		
$E(X)$	$\begin{pmatrix} \frac{2e}{3} & -\frac{e}{\sqrt{6}} & -\frac{e}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{e}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{e}{\sqrt{3}} \\ -\frac{e}{3\sqrt{2}} & \frac{e}{\sqrt{3}} & -\frac{2e}{3} \end{pmatrix}$	$E(X)$	$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}(e-f) & -\frac{e+f}{\sqrt{6}} & \frac{e-f}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{e+f}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{e+f}{\sqrt{3}} \\ \frac{e-f}{3\sqrt{2}} & \frac{e+f}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}(e-f) \end{pmatrix}$
$E(Y)$	$\begin{pmatrix} -\frac{2e}{3} & -\frac{e}{\sqrt{6}} & \frac{e}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{e}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{e}{\sqrt{3}} \\ \frac{e}{3\sqrt{2}} & \frac{e}{\sqrt{3}} & \frac{2e}{3} \end{pmatrix}$	$E(Y)$	$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}(e+f) & \frac{e-f}{\sqrt{6}} & \frac{e+f}{3\sqrt{2}} \\ \frac{e-f}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{e-f}{\sqrt{3}} \\ \frac{e+f}{3\sqrt{2}} & -\frac{e-f}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}(e+f) \end{pmatrix}$

Кутова залежність інтенсивності раманівських мод задається формулою

$$I \propto |v_i \mathfrak{R}_{jzy} v_s|^2 \quad (9)$$

$$v_i = (0 \cos\theta \sin\theta); v_s^{\parallel} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}; v_s^{\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}, \quad (10)$$

де v_i і v_s — одиничні вектори поляризації електричного поля для падаючого і розсіяного світла відповідно, а \mathfrak{R}_{jzy} - тензор КРС для лабораторної системи (X'' Y'' Z''). Верхні індекси \parallel і \perp відповідають паралельній і перпендикулярній поляризаційним конфігураціям.

Підстановка тензорів КРС з таблиці 2.3 в рівняння (9) і (10) дозволяє отримати кутові залежності інтенсивностей комбінаційних мод. Аналіз кутової залежності інтенсивності КРС, виміряних при різних поляризаційних конфігураціях відносно орієнтації кристала, дозволяє виявити симетрію відповідних мод. Значення елементів тензора КРС не можуть бути вилучені з аналізу кутової залежності, оскільки абсолютні значення мод не можуть бути безпосередньо виміряні і можуть бути визначені лише через відношення тензорних елементів. Для структури станіту відношення тензорних елементів можна отримати тільки з аналізу коливних мод з різними симетріями (A_1 і B_1 , E і B_2 і т.д.), оскільки у більшості станітових мод інтенсивність прямо пропорційна відповідним тензорним елементам. Ідентифікація кількості неполярних мод симетрії A/A_1 і полярних B/B_2 мод в спектрах дозволяє визначити кристалічну структуру кристалів (кестерит чи станіт). Наявність мод симетрії B_1 з кутовою залежністю, відмінною від полярних мод B_2 , також може дати чітке уявлення про існування кристалічної структури станіту. Коливні моди E є подвійно вироджені, а їх інтенсивність складається з двох різних компонентів, $E(X)$ і $E(Y)$. З міркувань симетрії можна вивести наступний вираз для їх інтенсивності:

$$I_E^{\parallel,\perp} = \alpha I_{E(X)}^{\parallel,\perp} + (1 - \alpha) I_{E(Y)}^{\parallel,\perp}. \quad (11)$$

Рівняння (11) справедливе як для паралельних, так і для перпендикулярних конфігурацій (верхні індекси), а ваговий параметр α , можна вважати рівним 0.5. Оскільки кристалографічний напрямок $Y'' - [\bar{1} 1 0]$ і $Z'' - [\bar{1} \bar{1} 1]$ не

передбачається в (1 1 2) - базальній площині досліджуваних кристалів, то для врахування різниці величини фази в теоретичних формулах і експериментальних вимірах до кута β – повороту був доданий постійний кут повороту θ . Було виявлено, що кут β дорівнює приблизно 104° і 51° для CZTSe і CZGSe відповідно.

2.4 Аналіз фононних спектрів сполук типу CZTSe і CZGSe

Оцінка енергії непружно розсіяних фотонів у кристалі надає інформацію про енергію коливань та її щільність у решітці, зміна якої дуже чутлива до атомного складу, кристалічної структури та якості кристала. Отже, дослідження коливних мод, зокрема, за допомогою раманівської спектроскопії надає інформацію про хіміко-фізичні властивості досліджуваного матеріалу, що дає нам додаткові знання про кристалічну структуру. В роботі [8] за допомогою дослідження фононних спектрів, що представлені на рис. 2.4, визначався структурний тип матеріалів сполук CZTGSe та CZTGS.

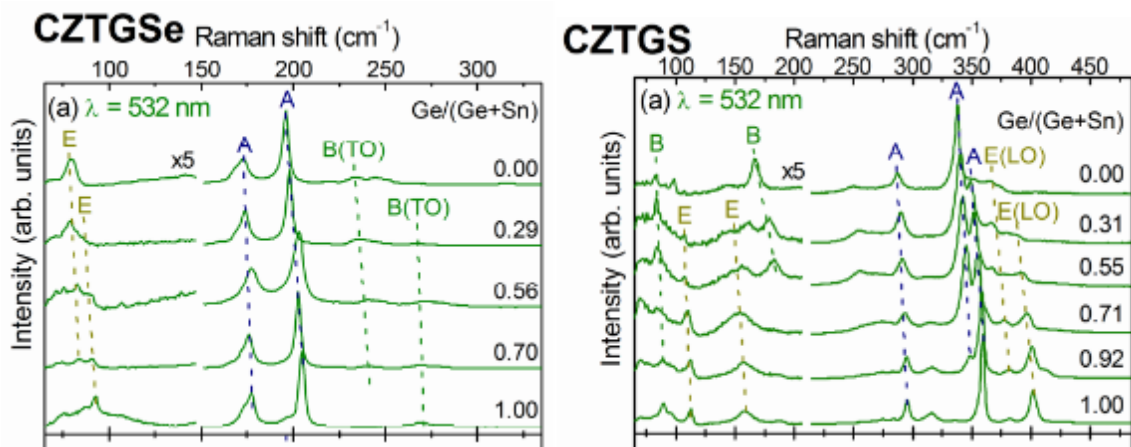


Рис. 2.4. Комбінаційні спектри твердих розчинів а) CZTGSe та б) CZTGS, виміряні з довжиною хвилі збудження 532 нм [8].

За даними аналізу теорії груп для елементарних комірок (див. 2.3), найпростіше представлення фононних коливних мод для структур станіту і кестериту відрізняється кількістю можливих мод A_1 або A ($2A_1$ моди для станіту і $3A$ моди для кестериту). Варто згадати і про відмінності в інших споріднених модах, що допомагають розрізнити ці два структурні типи. Однак користь цих коливних мод в КРС для розрізнення обох структур невелика через низьку інтенсивність. Отже, будь-який вплив вторинних фаз на спектри КРС може бути виключено. Деякі з них мають незначну взаємодію зі збуджуючим лазерним випромінюванням. Наявність інших вторинних фаз в сполуці можна легко виявити, оскільки їх основні піки інтенсивності не перекриваються з піками CZTGS(Se), або вони знаходяться в резонансних умовах з довжиною хвилі лазерного випромінювання.

Раніше, ґрунтуючись на дослідженнях поляризованого комбінаційного розсіювання монокристалів [15], було показано, що для всіх чотирьох чистих сполук CZTS(Se) і CZGS(Se), друга за інтенсивністю смуга, що має бімодальну поведінку, може бути чітким свідченням присутності структури типу кестерит в четвертих сполуках. У цьому випадку [8], для сполук з вмістом Se спостерігалися дві смуги A -симетрії і їх зміщення в сторону більших частот при збільшенні значення $Ge/(Ge+Sn)$ (рис. 2.4 (а)). У випадку сполук з вмістом S загальний аналіз всіх спектрів для різних зразків, спектри яких збуджувалися лазерним випромінюванням з довжиною 532 нм (рис. 2.4 (б)), показав наявність двох смуг у другій за інтенсивністю смугі. За отриманими результатами і, взявши до уваги загадані вище явища, можна зробити висновок, що тверді розчини CZTGSe і CZTGS представляють структуру кестериту.

У випадку твердого розчину CZTGSe можна безпосередньо вивести відношення $Ge/(Ge+Sn)$ із частотного зсуву найбільш інтенсивної смуги. Для збільшення статистики було також розглянуто деяку кількість вибірок з різним вмістом Ge [8, 13]. Це дало змогу отримати просту залежність між частотним положенням характеристичної смуги та вмістом германію в сполуці:

$$\omega = 195.5 + 9.4 * \frac{\text{Ge}}{\text{Sn} + \text{Ge}} \quad (12)$$

У випадку твердого розчину CZTGSe залежність частоти найбільш інтенсивного піку від вмісту германію порушується двохмодовою поведінкою. Тому для встановлення такою залежності розглядався інший пік, другий по величині за інтенсивністю А-симетрії, який демонстрував одномодову поведінку в твердих розчинах. Для більшої вибірки також було розглянуто зразки з різним вмістом Ge. В результаті для твердих розчинів CZTGSe було отримано наступне рівняння:

$$\omega = 287 + 9.1 * \frac{\text{Ge}}{\text{Sn} + \text{Ge}} \quad (13)$$

Однак використання другого за інтенсивністю піку не завжди доречно через його відносно низьку інтенсивність. Є вірогідність, що цей пік не буде належним чином виявлений. У таких випадках у всіх твердих розчинах CZTGS буде спостерігатися тільки один пік. В таких ситуаціях краще використовувати середнє зважене положень двох піків А-симетрії з урахуванням їх інтенсивності, з ціллю обчислити положення усередненого піку:

$$P_c = \frac{P_1 I_1 + P_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (14)$$

де P_1 і P_2 - положення двох найбільш інтенсивних коливної моди А-симетрії, I_1 і I_2 - інтенсивності цих піків відповідно.

Додавши деякі з раніше опублікованих літературних даних, було отримано кілька експериментальних точок, які можна лінійно підігнати завдяки

наступному рівнянню:

$$\omega = 338 + 19.4 * \frac{\text{Ge}}{\text{Sn} + \text{Ge}} \quad (15)$$

Рівняння (15) дає змогу оцінити концентрацію Ge в твердих розчинах CZTGS_{Se}, навіть якщо якість кристалів є низькою, або спектрометр для реєстрації спектрів комбінаційного розсіювання світла має низьку роздільну здатність. Варто зазначити, що для використання рівнянь (12 та 13) необхідно враховувати, що різниця між положеннями смуг у чистих сполуках CZGS (CZGS_{Se}) і CZTS (CZTS_{Se}) є достатньо малою, приблизно 9 см⁻¹. Отже, навіть невелика похибка у визначенні позиції піку, приблизно 1 см⁻¹, може призвести до похибки визначення складу, яка становить приблизно 10%. Також відомий ефект високого розупорядкування в сполуках кестеритового типу, який може призвести до значного зсуву коливних мод. Тому, слід зазначити, що запропоновані методики оцінки вмісту Ge в твердих розчинах CZTGS_{Se} є, швидше за все, найпростішими, але вимагають додаткового калібрування відповідно до умов вирощування зразка і особливостей раманівської установки.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ СІМЕЙСТВА СПОЛУК CZTS

3.1 Електронна структура сполук типу CZTS і CZTSe

Електронна структура визначає розподіл дозволених електронних станів у просторі векторів k відносно енергії, пов'язаної з кожним зі станів. Вивчення електронної структури напівпровідників є важливим для розуміння їх оптико-електронних властивостей та визначення потенціалу їх застосування. Протягом останніх десяти років було вкладено значні зусилля у вивчення електронної структури кристалів CZTS і CZTSe. Застосування таких теорій як теорія функціоналу щільності (DFT) та її модифікації, дозволило провести розрахунки зонної структури. Початкові розрахунки з перших принципів для CZTS були представлені робочою групою під керівництвом Паєра [16]. Використовуючи теорію функціоналу щільності (DFT), кореляційну функцію Пердью-Берка-Ернцерхофа та гібридизацію Гейда-Скузерія-Ернцерхофа (HSE), було встановлено зонну структуру CZTS. Валентна зона формується шляхом лінійної гібридизації анти-зв'язків станів Cu-3d і S-3p, а зона провідності складається зі станів Sn-5s і S-3p.

На рис. 3.1 представлена електронна структура, отримана цими авторами. CZTSe має аналогічну до CZTS електронну структуру, але з відмінністю, що рівень p селену знаходиться вище, ніж рівень p сірки. Таким чином, зв'язок Cu-Se є "довшим" і слабшим у порівнянні зі зв'язком Cu-S. Внаслідок цього, валентна зона відрізняється своєю електронною структурою, що призводить до меншого значення ширини забороненої зони порівняно з CZTS.

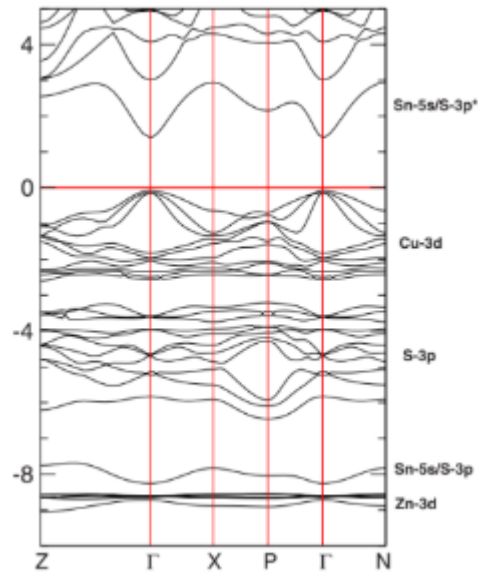


Рис. 3.1. Зонна структура для CZTS, розрахована методом HSE [16].

Ширина забороненої зони структури тетрагонального напівпровідника $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ була розрахована в межах загальної градієнтної апроксимації з використанням локального функціоналу Пердю-Берка-Ернцерхофа [17] за допомогою пакета програм CASTEP [18]. Кореляції електронів Cu(3d) були враховані за допомогою моделі Хаббарда з $U = 2.5$ еВ. Цей підхід адекватно описує електронну структуру бінарних, потрійних і четверних напівпровідникових сполук на основі Cu, хоча він дещо недооцінює значення ширини забороненої зони. Однак, як було нещодавно показано для четверних сполук $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$ [13], зсув зон провідності дозволяє досить добре відтворити не тільки експериментальні значення ширини розривів, але й інші пов'язані з ними фізичні властивості. До виконання розрахунків властивостей основного стану $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ з параметрами решітки $a = 5.6112$ і $c = 11.0473$, структура була релаксована (по суті, коригувалися тільки внутрішні координати атомів Se) таким чином, щоб сили, діючі на атоми, в положенні рівноваги не перевищували 0.5 MeV \AA^{-1} і залишкове напруження було нижче 5 МПа . Було встановлено «толерантність» самоузгодженого поля на рівні більше, ніж 10^{-7} і фононний поріг зі значенням 10^{-12} . Інтеграція в зоні Брілюена була

виконана через $6 \times 6 \times 4$ сітки Монхорст-Пака у взаємному просторі.

Розрахункова структура електронної зони $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ показана на рис. 3.2 разом з густиною фононних станів [19].

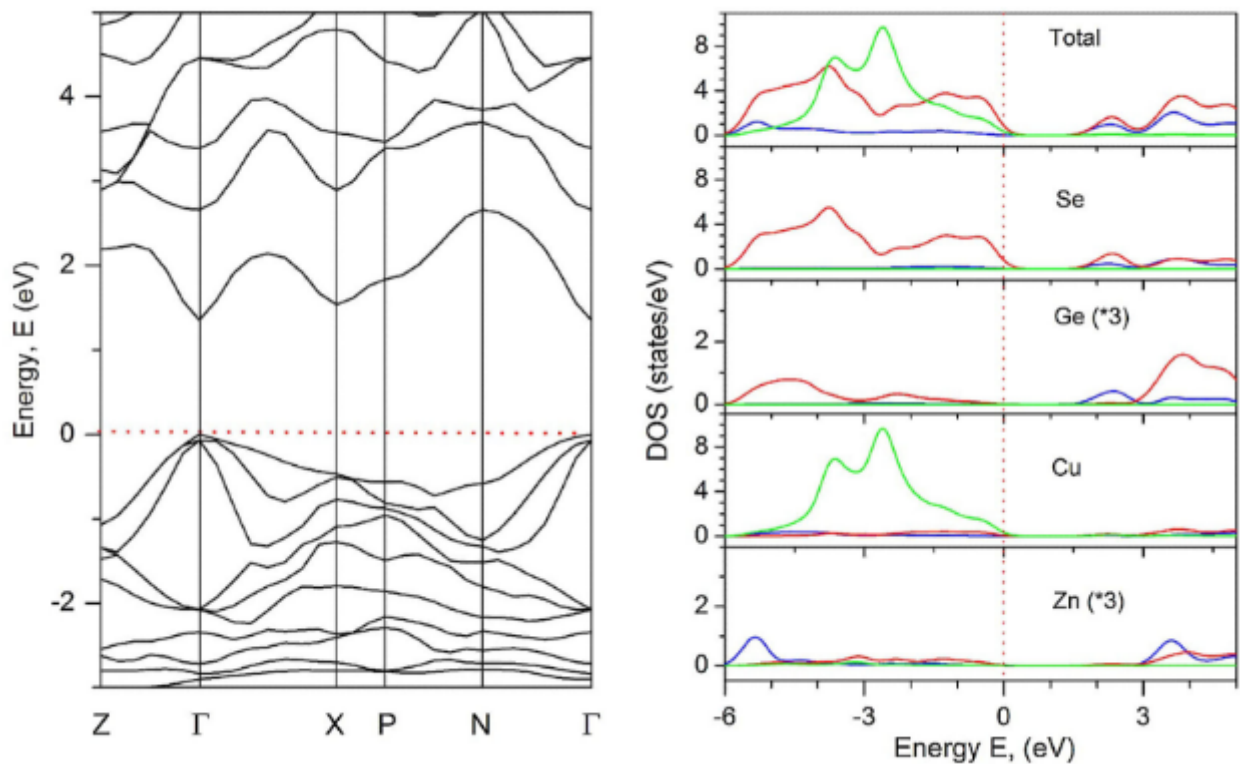


Рис. 3.2. Розрахункова електронна структура (ліва частина) і часткова електронна густина станів (ГС, права частина) кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$. Сині, червоні та зелені криві відповідають внеску s-, p- та d-станів відповідно. Зверніть увагу на розширення шкали для атомів Ge і Zn в правій частині [19].

Крім ширини забороненої зони, основні особливості структури зони аналогічні тим, про які повідомлялося раніше [20]. Величина ширини забороненої зони кестериту $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, розрахована для параметра Хаббарда $U = 2.5$ eV, дорівнює $E_g = 0.85$ eV, що менше в порівнянні з повідомленими експериментальними значеннями, які лежать в діапазоні між 1.29 і 1.43 eV для об'ємного кристала, плівки і полікристалічного зразка [21]. Щоб уникнути цієї

розбіжності і в спробі полегшити порівняння теоретичних результатів з експериментом, було використано «відрізаючий зсув» станів зони провідності на 0.45 eV. Треба відзначити, що збільшення параметра U супроводжується зміщенням $\text{Cu}(3d)$ -станів далі від вершини валентної зони і деяким збільшенням величини E_g . Воно має лише незначний вплив на теоретичну спектральну залежність діелектричної функції після коригування розрахункових значень відповідним «відрізаючим зсувом». Причиною цього є положення станів $\text{Cu}(3d)$ по відношенню до верхньої частини валентної зони (близько -3 eV для $U = 2.5$ eV і нижче для більших значень U).

Подібно до випадку з іншими четверними напівпровідниками на основі сульфуру і селену [20], $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ чітко демонструє прямий розрив в центрі зони Бріллюена (Γ -точці), як показано на рис. 3.2. Верхня частина валентної зони утворена переважно орбіталями зв'язку $\text{Se}(4p)$ і $\text{Cu}(3d)$, тоді як нижня частина — станами $\text{Ge}(4s)$ і $\text{Se}(4p)$. Таким чином, значення розриву в основному визначається гібридизацією Se-Ge (s-p).

Наступним кроком був розрахунок спектру оптичного поглинання $\alpha(\omega)$ сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ шляхом оцінки ймовірностей переходу між рівнями, що безпосередньо пов'язано з уявною частиною діелектричної функції $\epsilon_1(\omega)$. Далі за допомогою перетворення Крамерса-Кроніга була обчислена дійсна частина діелектричної функції $\epsilon_2(\omega)$. Графіки функцій для розрахунків [19] зображені на рис. 3.3 суцільними лініями. Їх порівнюють з експериментальними даними [21], які були отримані з дослідження полікристалічного зразка $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ за допомогою еліпсометричних вимірювань зі змінним кутом. Для того, щоб полегшити це порівняння, розрахункові дані належним чином зважуються по відношенню до поляризації світла. В результаті, існує непогане узгодження між теоретичною та експериментальною спектральною залежністю діелектричної функції від кількісного рівня. Зокрема, теорія дуже добре описує поведінку $\epsilon_2(\omega)$ для $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ для ширини забороненої зони в діапазоні значень 1.4 – 3.7 eV.

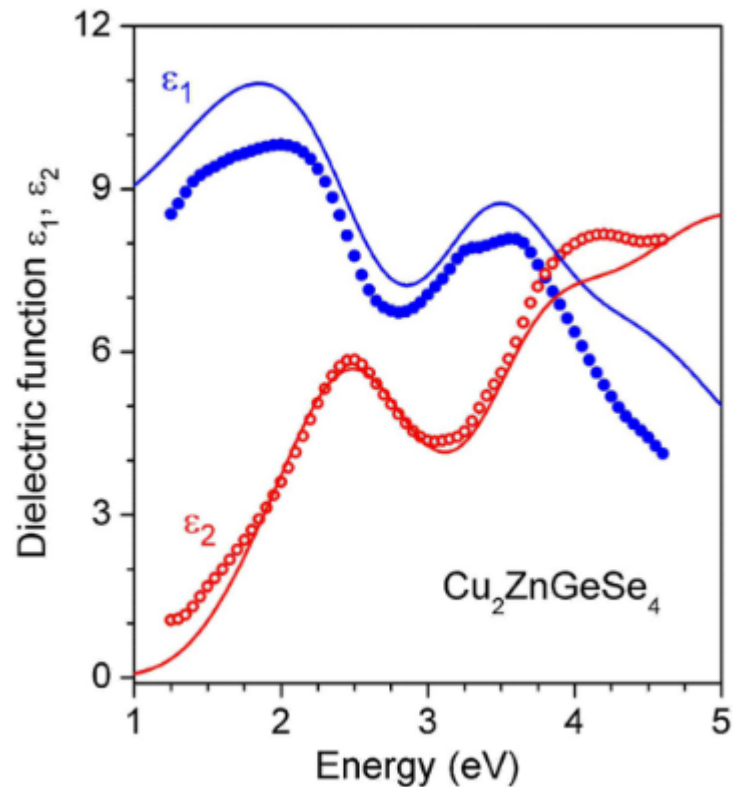


Рис. 3.3. Експериментальна (точкова лінія [21]) і розрахункова (суцільна лінія [19]) спектральні залежності діелектричної функції $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

Використовувався розширювальний коефіцієнт 0.33 eV.

Згідно з розрахунками [19], це пов'язано з наявністю однієї ізольованої смуги в зоні провідності нижче 2.5 eV, що обумовлено станами Ge(4s). Теорія також добре прогнозує положення вираженого піку $\epsilon_2(\omega)$ в околі 2.5 eV, що пов'язано з високоенергетичною границею цієї ізольованої смуги. Збільшення $\epsilon_2(\omega)$ при більш високих енергіях, вище 3 eV, обумовлено внеском смуг зони провідності, пов'язаних зі станами Zn(5s) і Ge(4p). Наявність такої ізольованої зони провідності дуже схоже на ту, про яку повідомлялося [22] для тетрагональних сполук (кристалографічні модифікації кестериту або станіту) $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ і яка є джерелом інтенсивної лінії поглинання за низької енергії (близько 2.0 eV) у цих сполуках.

Цікаво відзначити, що розраховане положення вищих за енергією смуг в

центрі зони Бріллюена (Γ -точка) $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ становить 2.63, 3.45 і 4.35 еВ. Перші дві величин досить добре збігаються з розрахунковим положенням більш високих енергетичних «розривів» (2.46 і 3.67 еВ), отриманих в роботі [21] за допомогою аналізу діелектричної функції в рамках макроскопічної моделі Адачі [23]. Таким чином, представлені розрахунки дають уявлення про походження цих розривів. Деяке «залишкове поглинання», яке спостерігається за допомогою еліпсометрії в діапазоні частот нижче фундаментальної забороненої зони (як зображено на рис. 3.3), ймовірно, пов'язане з наявністю дефектів ґратки або недосконалостями структури досліджуваного зразка. Розрахункова спектральна залежність $\epsilon_1(\omega)$ також не узгоджується з експериментальними даними, демонструючи широкі максимуми близько 1.8 і 3.6 еВ, як показано на рис. 3.3. Треба відзначити, однак, що розрахункові значення $\epsilon_1(\omega)$ дещо вище в порівнянні з експериментальними даними.

3.2 Вплив заміщення атома Sn на Ge на ширину забороненої зони

Моріхама та ін. [24] визначили ширину забороненої зони твердих розчинів CZTGeSe, використовуючи спектри дифузного відбиття, а Гроссберг та ін. [25] вивчали їх за допомогою спектрів фотолюмінесценції (ФЛ). В обох випадках було зафіксовано лінійне збільшення забороненої смуги з 0.9 еВ до 1.3 еВ зі збільшенням вмісту Ge в сполуці при кімнатній температурі (рис. 3.4).

Для монокристалів твердих розчинів CZTGS було отримано спектри еліпсометрії і ФЛ для різних значень співвідношення $x = \frac{\text{Ge}}{\text{Ge}+\text{Sn}}$. З їх аналізу було визначено зміну величини забороненої смуги з 1.51 еВ на 2.25 еВ при зміні x від 0.0 до 1.0.

При заміні Sn на Ge в сполуках CZTS і CZTSe, смуга провідності зазнає змін, оскільки Ge знаходиться вище в періодичній таблиці (Ge в 4 періоді, а Sn в

5). Це зумовлює зміну зони провідності та збільшення значення ширини забороненої зони з 1.9 до 2.0 еВ. При цьому, матеріал зберігає високий коефіцієнт поглинання ($>10^4 \text{ см}^{-1}$) у видимому спектральному діапазоні. Ця зміна в зоні провідності використовується для регулювання значень енергетичного розриву зі збільшенням заміни Sn на Ge. Наприклад, у роботі Друби та ін. [26], тонкі плівки виготовляли розпилювальним піролізом сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{Se}_4$. Повідомляється, що плівки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ після сульфатування мають ширину забороненої зони між 1.51 і 1.91 еВ, тоді як плівки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_4$ після селенізації демонструють значення між 1.07 і 1.44 еВ. На рисунку 3.4 показано зміну енергетичного розриву зі збільшенням долі Ge (X).

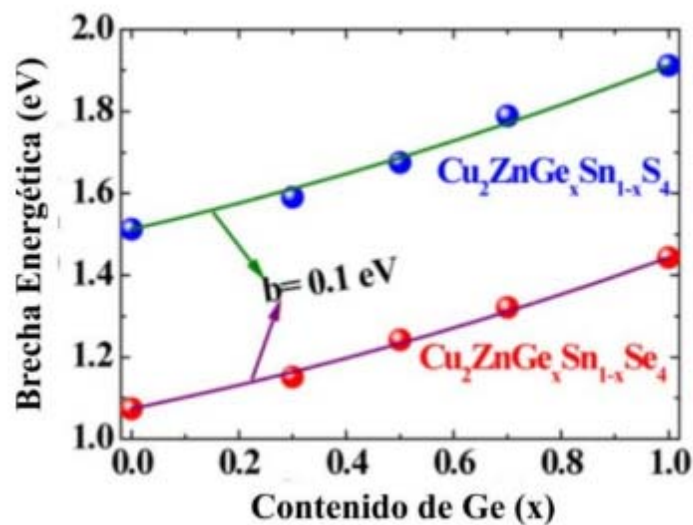


Рис. 3.4. Варіація ширини забороненої зони в сполуках $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_4$ і $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ з вмістом Ge. Обидві криві мають невелику постійну кривизну величиною 0.1 еВ (b) [26].

В роботі [13] було зареєстровано спектри КРС твердих розчинів CZTGeSe, лазерами з довжиною хвилі 532, 633 і 785 нм. У спектрах два інтенсивних піки в діапазоні $160 - 210 \text{ см}^{-1}$ пов'язані з коливними модами А-симетрії. Положення

пиків було отримано з розкладу експериментальних спектрів на окремі смуги, що описуються кривими Лоренца. Було виявлено зсув у високочастотний (синій) бік при збільшенні величини співвідношення $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn})$ для всіх пиків, який представлено на рис. 3.5.

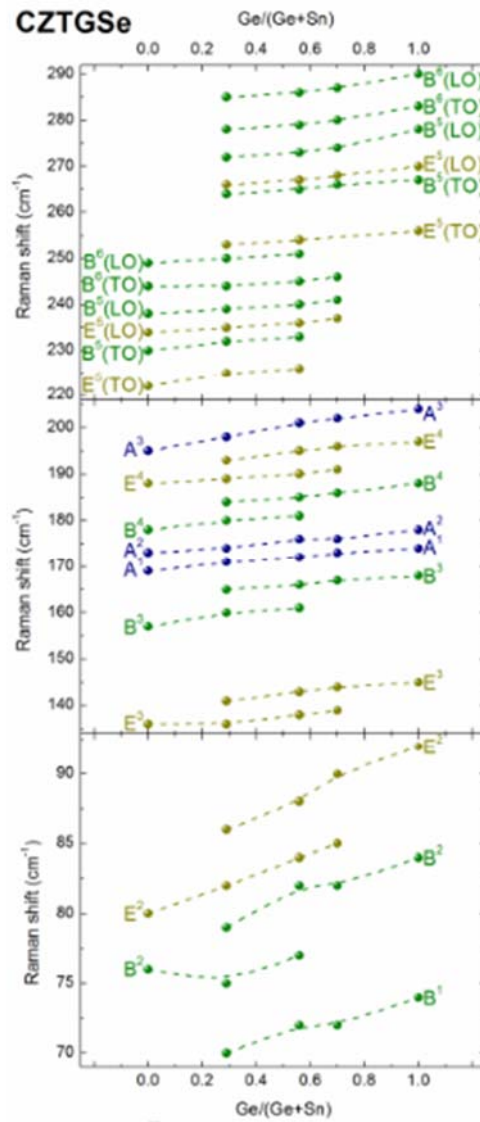


Рис. 3.5. Зсув характеристикних смуг в спектрі твердого розчину CZTGeSe.

Розщеплення TO/LO вказується, коли воно значне [13].

Тут симетрія пиків вказана лише у випадку чистих сполук і відповідає результатам, отриманим за допомогою поляризаційних вимірювань в

монокристалах $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ [10]. За винятком коливних мод з А-симетрією, решта мод, позначені як моди симетрії Е або В (рис. 3.5) показали двохмодову поведінку, що демонструє сильний вплив коливань катіонів Sn і Ge на їх природу. Значення півширини (FWHM) для найінтенсивніших піків коливання А-симетрії для чистого CZTSe та CZGeSe були досить подібними. Вони знаходяться в діапазоні $4 - 6 \text{ cm}^{-1}$ і зростають до $7 - 9 \text{ cm}^{-1}$ у зразку з $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn}) = 0.56$. Це невелике збільшення півширини може бути пов'язане з деяким збільшенням кількості структурних дефектів, які можуть бути викликані заміщенням катіонів. Тим не менш, таке невелике збільшення півширини смуги у твердих розчинах не може бути інтерпретовано як доказ будь-якої структурної зміни. Скоріше воно означає, що ширина забороненої зони сполуки збільшується, коли вміст Ge в сполуці збільшується, що призводить до необхідності використання лазера з більшою довжиною хвилі для створення резонансних умов.

Підсумовуючи, можна встановити, що додавання Ge до CZTS дає можливість регулювати ширину забороненої зони в широкому діапазоні від 1.0 до 2.3 eV, тим самим розширюючи можливості її модифікації в твердих розчинах CZTSSe. Щодо твердих розчинів з сумішшю катіонів, то передбачалося, що часткове заміщення атомів Sn атомами Ge повинно збільшити відштовхування між рівнями s-s і s-p атомів Ge та S(Se), що означає збільшення ширини забороненої зони зі збільшенням вмісту Ge.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ ДЕФЕКТИ ТА РОЗУПОРЯДКУВАННЯ СІМЕЙСТВА СПОЛУК CZTS

4.1 Структурні зміни при варіації компонентного складу сполук $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})(\text{S}, \text{Se})_4$

У випадку зі сполукою CZTS шляхом використання XRD була встановлена для неї кристалічна структура типу KS, а ефект структурного розупорядкування в цьому з'єднанні був підтверджений за допомогою досліджень раманівських спектрів, в яких спостерігався перехід від структури KS до невпорядкованого KS зі зміною співвідношення Cu/Zn, що відображається появою широкої смуги А-симетрії на низьких частотах (331 cm^{-1}), в порівнянні з тими, що характерні для основної смуги А-симетрії зі структурою KS при 337 cm^{-1} [3].

Чафер і Нітше [27] вказали, що структури ST і WST однаково ймовірні для Ge(IV)-вмісних сполук, однак, сполука CZGSe кристалізується лише в тетрагональній структурі ST-типу за всіх температур. Крім того, з аналізу спектрів КРС в [35], отриманих при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм поверхні (1 1 2) зразків CZGSe, було виявлено 16 смуг з 27 теоретично передбачених з симетрією А, В (TO+LO) і Е (TO+LO), найбільш домінуючі з яких мають частоти 176, 180, 206 cm^{-1} , і відповідно встановлено структуру KS. Таке розходження вказує на варіацію та нестабільність кристалічної структури для Ge-вмісних сполук, зокрема CZGSe.

Фактичні маси пустот, енергетичні залежності DOS і теоретичні значення ширини забороненої зони в структурних конфігураціях KS і ST та відповідних сполуках були розраховані в [22] і [28, 29] відповідно. Було підмічено, що селен

може бути заміщений до 100% структуровано-трагональною сіркою твердого розчину CZGSSe, отриманого при 700 °C і до 75% в ортотромбічній структурі, отриманій при температурі 900 °C. Також встановлено, що температура, при якій відбувається фазове перетворення, і об'єм елементарної комірки збільшуються прямо пропорційно концентрації Se в твердому розчині. Дифракція нейтронів, застосована для зразків CZTSSe з $x = 0.48$, показала, що їх тверді розчини кристалізуються в структуру типу KS.

З аналізу спектрів КРС, отриманих для твердих розчинів CZTSSe, при збудженні випромінюванням з довжинами хвиль 532 нм і 785 нм виявлено 19 коливних смуг, з яких дві домінуючі при А-симетрії, що характерні для CZTS на високих частотах (від 280 до 400 см^{-1}) і для CZTSe на низьких частотах (від 170 до 205 см^{-1}), а також проміжні лінії, пов'язані з коливаннями атомів S і Se, характерними для відповідних твердих розчинів (205 – 280 см^{-1}) [30].

У випадку монокристалів сірчаних четверних сполук, змішаних між катіонами Sn і Ge в CZTGS, в результаті вимірювань спектрів КРС встановлено структуру типу KS [31]. При цьому спостерігалася еволюція ліній з А-симетрією від 338 см^{-1} до 359 см^{-1} і від 287 см^{-1} до 296 см^{-1} зі збільшенням концентрації Ge і описувалася бімодальна поведінка коливної смуги А-симетрії.

Збільшення ширини ліній для відповідних твердих розчинів, порівняно з такими у кінцевих сполук серії, було пов'язане з наслідками більшого структурного розладу. Моріхама та ін. [24] досліджували структурні властивості твердих розчинів CZTGSe, аналізуючи їх за допомогою XRD. Використовуючи теоретичні розрахунки в першому наближенні, було встановлено, що ентальпія утворення твердих розчинів CZTGSe мала і тому атоми Ge можуть бути легко введені в CZTSe. Така підстановка призводить до майже лінійної залежності смуги пропускання від ступеня заміщення атомів Sn на Ge. На відміну від бімодальної поведінки смуг А-симетрії в спектрах КРС монокристалів CZTGS, в монокристалах CZTGSe, всі смуги з А-симетрією мали унімодальний характер. Одночасне зниження параметрів кристалічної решітки було досягнуто зі

збільшенням вмісту Ge в твердих розчинах і нанокристалах CZTGSe, а також вмісту S в твердих розчинах CZTSSe і CZGSSe.

4.2 Внутрішні дефекти структури кестериту

Кристалічна структура кестериту, як і інші, має внутрішні дефекти, що утворюються в процесі росту. Ці дефекти впливають на фізичні властивості матеріалу. Кестеритові структури виявляють різні внутрішні дефекти через схожість іонних радіусів Cu^{1+} і Zn^{2+} ($\text{Cu}^{1+} = 0.6 \text{ \AA}$ і $\text{Zn}^{2+} = 0,6 \text{ \AA}$). Крім того, Sn є мультивалентним елементом (з більш ніж однією валентністю), який також породжує дефекти структури. Основними внутрішніми дефектами структури кестериту є: вакансії і антисайти, що спричиняють відхилення від стехіометрії. Ілюстрація можливих дефектів в структурі кристалу представлені на рис. 4.1.

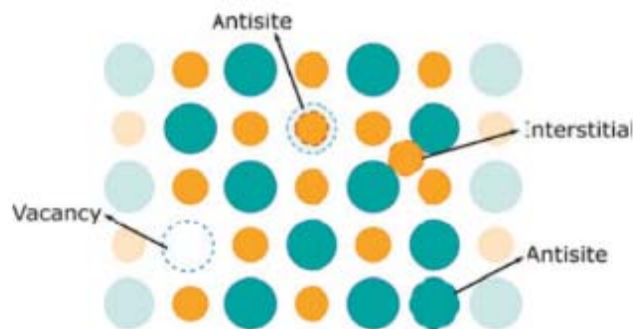


Рис. 4.1. Ілюстрація власних точкових дефектів у кристалі.

А. Лафондом [3] було запропоновано чотири типи порушення стехіометрії (рис. 4.2): тип А – дефіцит Cu і надлишок Zn, що заміщує Cu з утворенням вакансії Cu (V_{Cu}) і дислокації Cu (Zn_{Cu}); тип В – дефіцит Cu/надлишок Zn, де атоми Cu і Sn заміщені атомами Zn, що утворюють

дислокації Zn_{Cu} і Zn_{Sn} ; тип С – надлишок Cu/дефіцит Zn, що викликає заміщення атомів Zn атомами Cu і Sn, утворюючи дефекти дислокації Cu_{Zn} і Sn_{Zn} ; і тип D – надлишок Cu/дефіцит Zn, в якому утворюються дислокації Zn (Cu_{Zn}) і інтерсайт (міжвузольний атом) Cu (Cu_i).

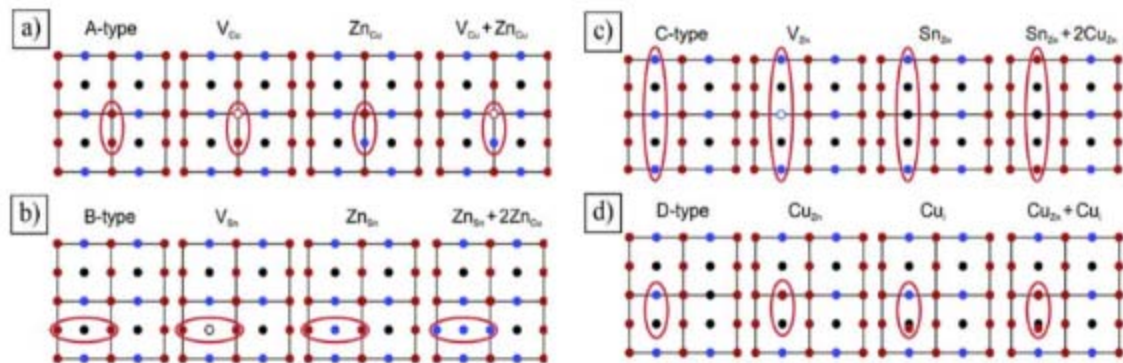


Рис.4.2. Процес заміщення катіонів, що призводить до утворення стехіометричного відхилення типів А, В, С і D для сполук CZTS.

Таким чином, показано, що сполуки CZTS і CZTSe типу кестериту можуть відхилятися від стехіометричного складу до одного з типів А, В, С або D, які представляють собою відхилення від стехіометрії з надлишком або дефіцитом Cu, без будь-яких структурних змін, крім розподілу катіонів.

Чен та ін. [1] і Шорр [2] також досліджували утворення дефектів в CZTS і CZTSe і дійшли висновку, що основними присутніми дефектами в цих сполуках є заміщення Cu_{Zn} і Zn_{Cu} , що виникають в площині $CuZn$ (0 0 1) при $z = 1/4$ і $3/4$. Хоча їх рівень іонізації глибше, ніж у вакансії Cu (V_{Cu}), їх висока концентрація викликає створення значної кількості дірок і провідності р-типу, відповідно, ускладнюючи стикування з носіями n-типу. При дефіциті Cu і надлишку Zn ($Cu/(Zn+Sn) \approx 0.8$) вакансії Cu стають домінуючими. Відхилення від стехіометрії, яке часто спостерігається в четверних сполуках, є результатом утворення

самокомпенсуючих кластерних дефектів, таких як $[V_{Cu} + Zn_{Cu}]$, $[Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}]$ і $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$. Показано, що енергії утворення кластерних дефектів у CZTS, наприклад, нижчі, ніж енергії формування індивідуальних дефектів. Прогнозувалася також значна концентрація дефектів-кластерів типу $(Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+})$ та $(2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+})$ у четверних сполуках зі складом, близьким до стехіометрії. Для CZTS типу кестерит отримано, що синтез ефективного з'єднання (шляхом мінімізації ймовірності виникнення вторинних фаз, запобіганню утворення дефектів і сприяння доброякісним дефектам) можливий за досягнення максимуму сульфурзації і максимальної концентрації дірок, що утворюються за рахунок вакансії Cu (V_{Cu}). У випадку твердих розчинів CZTSSe, які були віднесені до стехіометричного типу C (за класифікацією Лафонда [28]), встановлено існування точкових дефектів Zn_{Cu} і Sn_{Zn} на додаток до дефектів $Cu_{Zn} - Zn_{Cu}$ в площинах кристалічної решітки при $z = 1/4$ і $3/4$.

Деякі з цих дефектів застосовуються в сонячних батареях, проте більшість безпосередньо впливає на ефективність фотоелектричного пристрою. Наприклад, мідні вакансії (V_{Cu}) утворюють поверхневі рівні акцепторного типу на ≈ 0.02 еВ вище максимального рівня валентності. Ця вакансія утворюється природним чином через її доволі низьку енергію утворення і індукує властивості напівпровідника р-типу в зразку. Однак інші вакансії, які формуються рідше (V_{Zn} , V_{Sn} , V_S або V_{Se}), не є сприятливими, оскільки генерують кілька станів, починаючи від глибинних до проміжних рівнів, що утворюють енергетичний розрив. Іншим дефектом з енергією утворення трохи вище V_{Cu} є антисайт Cu в Zn (Cu_{Zn}), який породжує поверхневий акцепторний рівень або інакше, антисайт Zn в Cu (Zn_{Cu}), який в свою чергу утворює поверхневий донорний рівень. Хоча існує кілька внутрішніх дефектів структури кестериту, які, згідно з роботою [1], безпосередньо погіршують ефективність фотоелектричних пристроїв, а саме дефекти, пов'язані з Sn.

Сполуки CZTS і CZTSe містять елемент (Sn) кратних валентностей, який може викликати наступне:

1. Sn має ступінь окислення +4 при розташуванні на своєму первісному місці в структурі.
2. При антисайті Cu (Sn_{Cu}) ступінь окислення змінюється на +2.
3. При заміні Zn на Sn (Sn_{Zn}), є можливість мати два ступені окислення: +2 і +4.

Випадки 2) і 3) є несприятливими, тому що при зовнішньому збуренні Sn^{4+} змінює ступінь окислення на Sn^{2+} , захоплюючи електрони з зони провідності. Цей ефект виникає в фотоелектричному пристрої, коли зовнішнім збуренням є світлове випромінювання. Однак при заміні Sn на Ge в структурі кількість дефектів, викликаних зміною ступеня окислення, зменшиться. Це пояснюється тим, що Ge є елементом, який має унікальну валентність +4.

В роботах [26, 30] було досліджено вплив внутрішніх дефектів, розглянутих до цього, на коливні властивості сполуки CZTSe. Наприклад, заміщення Sn на Ge в структурі кестериту породжує зміну коливних мод A, так як через різницю мас та іонних радіусів елементів Sn та Ge змінюється константа міцності зв'язків Sn-Se і Ge-Se. В результаті, коливні моди A зміщуються в бік більш високих енергій при більшому заміщенні Sn на Ge.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження оптичних властивостей четверних сполук використовувалися кристалічні сполуки CZTGeSe, вирощені методом хімічного транспортування пари, який більш детально описаний в [32].

На початковому етапі вирощування проводилося в вакуумній кварцовій ампулі, яка поміщалася в вертикальну піч, яка була нагріта до 1173 К без надлишкового тиску. На початку процесу синтезу суміш окремих елементів була в рідкому стані, тому до ампули застосовували вібраційний рух для поліпшення гомогенізації зразків. Потім ампулу охолоджували та проводили подальший процес гомогенізації протягом 7 діб при 973 К. Зразки подрібнювали та використовували як вихідні матеріали для синтезу CVT.

Процес CVT проводили в іншій кварцовій ампулі, яку заповнювали попередньо-вирощеною сполукою та додавали до неї 5 мг йоду. Ампулу розташовували в печі з двома зонами незалежного нагріву, а йод використовували в ролі транспортного засобу. Температура в зоні кристалізації трималася на рівні 970 К, що було приблизно на 80 К нижче, ніж температура в зоні реакції (1050 К). Обидві зони витримувалися протягом 8 діб. В нашому випадку, були вирощені зразки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ з $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ та 1, в яких варіювався вміст Ge та Sn. Точність оптичних вимірювань цих зразків залежить від стану поверхні і кристалічної досконалості зразків. Як метод діагностики було використано раманівську спектроскопію.

Раманівська спектроскопія є широко використовуваним методом характеристики матеріалів, що дозволяє отримати важливу інформацію про їх кристалічний або аморфний стан, кристалографічну фазу та компонентний склад. В основі цієї методики лежить ефект комбінаційного розсіювання, відкритий експериментально фізиком індійського походження і лауреатом Нобелівської премії 1930 року Чандрасекхарою Венка та Раманом [33]. Для

розуміння цього ефекту потрібно мати на увазі, що при взаємодії монохроматичного випромінювання з досліджуваним матеріалом відбувається два основних фізичних процеси. У випадку, коли частота збуджуючого випромінювання (ν_0) і розсіяного випромінювання однакові після взаємодії світла з матеріалом, розсіювання є пружним і називається Релеєвським розсіюванням. Якщо частка збуджуючого випромінювання, що падає на досліджуваний матеріал, розсіюється непружно, тобто змінює частоту, це свідчить про те, що на вихідне випромінювання з частотою ν_0 вплинули коливання фонових кристалічної решітки (ν_f), викликаючи при цьому зміну частоти падаючого випромінювання. Коливна частота кристалічної решітки (ν_f) є характерною для кожного матеріалу і її величина залежить від сили зв'язку між іонами (атомами) та їх мас, а також просторового розподілу іонів (атомів) в кристалічній структурі. Спектри комбінаційного розсіювання світла дають інформацію про структуру кристалічного матеріалу. Існує два види КРС: Стоксове, коли частота падаючого випромінювання (ν_0) зменшується, тобто він втрачає енергію ($\nu - \nu_f$), та анти-Стоксове, коли розсіяне світло має більш високу частоту ($\nu + \nu_f$). Щоб наочно уявити різницю між пружним і непружним розсіюванням, на рисунку 5.1 представлений типовий спектр КРС для кристалів. Важливо зазначити, що переважно вимірюються Стоксові компоненти раманівського розсіювання, оскільки останні суттєво інтенсивніші при кімнатній температурі від анти-Стоксових компонент.

Зразки в цій дипломній роботі досліджувалися при кімнатній температурі, використовуючи при цьому раманівський спектрометр, що був зібраний на основі монохроматора МДР-23 і був оснащений для реєстрації спектрів охолоджуваною до -70°C CCD камерою, фірми Andor. Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотільних лазерів з довжинами хвиль 457 та 532 нм, щільність потужності лазерного випромінювання не перевищувала 10^5 Вт/см^2 . Останнє забезпечувало незмінність структури зразків в процесі вимірювань. Роздільна здатність Раманівських

спектрів при використанні лазерного випромінювання з $\lambda = 457$ нм не перевищувала 3 cm^{-1} .

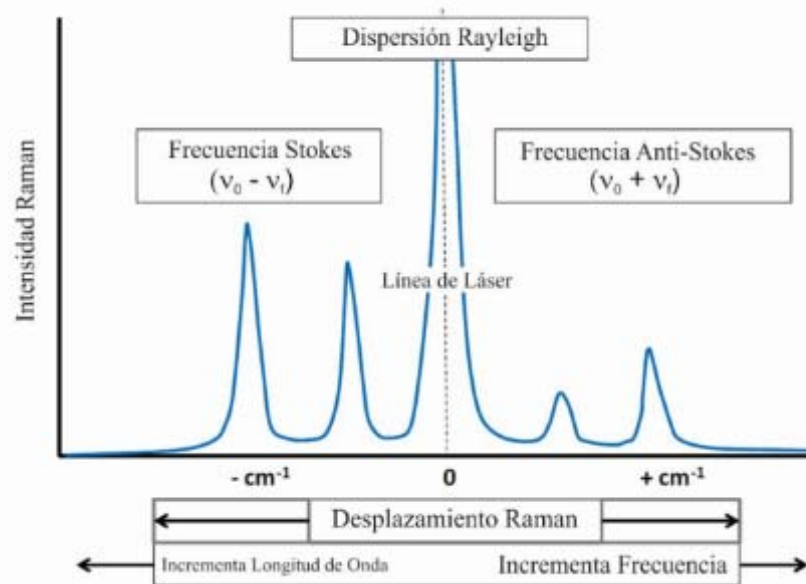


Рис. 5.1. Репрезентативний спектр комбінаційного розсіювання, що показує різницю між інтенсивністю Стоксової і анти-Стоксової компонент.

На рисунку 5.2 наведено раманівські спектри сполук типу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ при варіюванні в них компонентного складу аніонів x від 0 до 1. Раманівські спектри збуджувалися випромінюванням з довжиною хвилі 457 нм. В результаті було отримано спектри для сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ з різними значеннями співвідношення $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn})$: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0.

Як видно з рисунка 5.2, спектр КРС зразка CZTSe проявляє дві смуги розсіювання, частотне положення яких знаходиться в околі 172 і 194 cm^{-1} , що збігається з інформацією в наявних дослідженнях. Згідно з літературними даними [34], характерні комбінаційні смуги з'єднання $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ розташовуються на позначках приблизно 174 і 195 cm^{-1} , що відповідає коливним модам А, які пов'язані з проявом обертових та

розтягувальних рухів аніонів (Se^{2-}), що координують тетраедричну форму по відношенню до Sn для сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ кестеритової фази (див. Розділ 2). Також, у раманівському спектрі зразка $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Se}_4$ виявлено смугу низької інтенсивності, локалізовану в області 270 cm^{-1} , що відповідає коливній моді сполуки Cu_{2-x}Se і свідчить про формування небажаної вторинної фази. При $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn}) = 0.9$ та $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn}) = 0.0$ спостерігається смуга при 235 cm^{-1} . Смуга з частотою $\sim 225\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ пов'язана з коливною модою B, що відповідає руху Zn уздовж осі c, а також деякому руху Se.

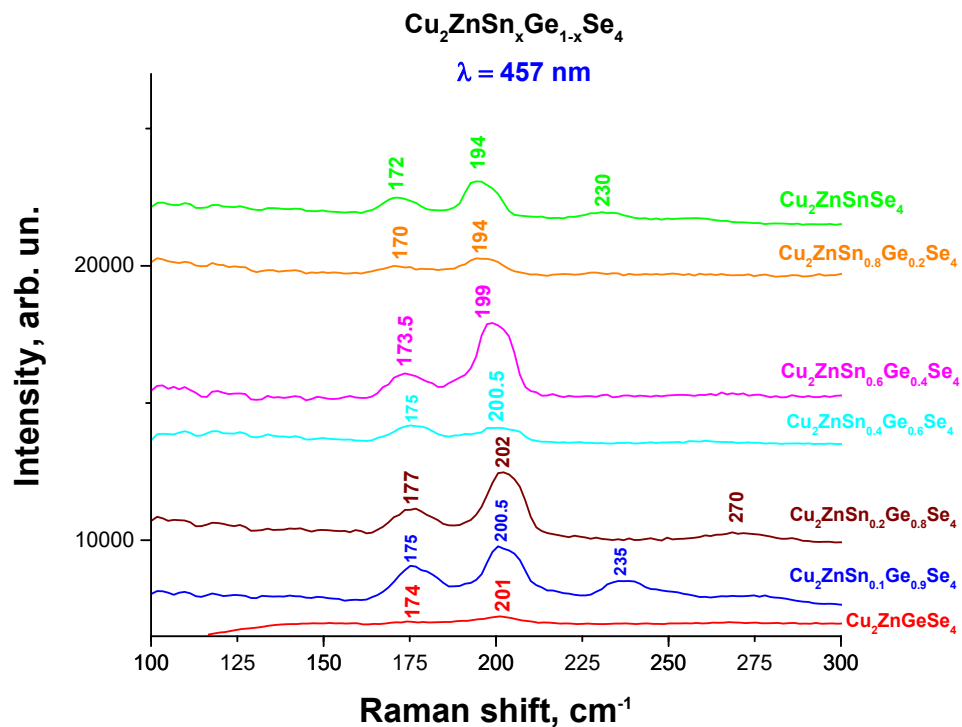


Рис. 5.2. Раманівські спектри сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ з варіювання компонентного складу аніонів x від 0 до 1 при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 457 нм.

Однак всі ці смуги можуть зазнавати незначних змін в положенні відповідно до використовуваних для збудження раманівських спектрів довжин

хвиль і потужності лазерного випромінювання. Загальновідомо, що положення смуг КРС дуже сильно залежить від симетрії кристала, характерних хімічних зв'язків і ефективної маси атомів.

На рисунку 5.3 наведено Раманівські спектри тонких плівок типу $\text{CuZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ при варіюванні компонентного складу аніонів x від 0 до 1 за довжини хвилі 532 нм. Як видно, спектр КРС зразка CZTSe виявляє дві смуги розсіювання при 173 і 196 cm^{-1} , які відповідають коливним модам А з незначним зміщенням відносно частот смуг, що були зареєстровані, наприклад, в роботі [34]. Порівнюючи з спектрами відповідних сполук при збудженні раманівських спектрів випромінюванням з довжиною хвилі 457 нм, можна помітити, що має місце зміщення в бік вищих частот для моди В з локалізацією на $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$.

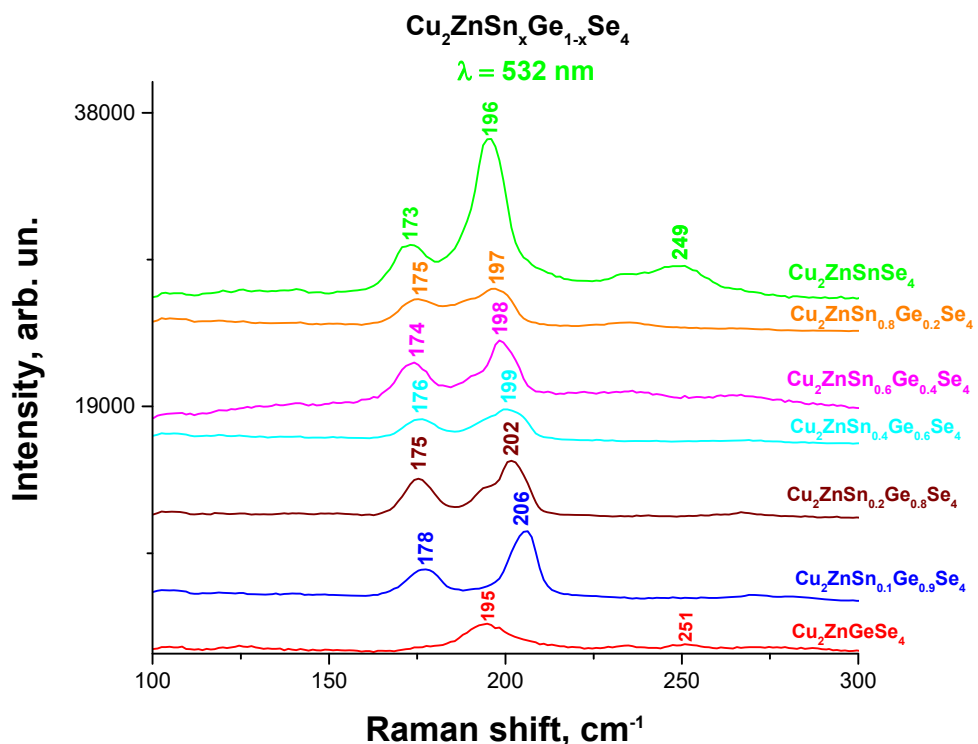


Рис. 5.3. Раманівські спектри сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ з варіювання компонентного складу аніонів x від 0 до 1 при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм.

Очікується, що частотне положення раманівських смуг буде більш суттєво зміщуватися при заміні Sn на Ge, як продемонстровано на рис. 5.4. Це пов'язано з різницею у розмірах і масі між атомами Sn і Ge (радіус Ge^{4+} дорівнює 0.39 \AA , а радіус $\text{Sn}^{4+} = 0.55 \text{ \AA}$). Для довжини хвилі 457 нм , найбільше зміщення спостерігається для співвідношення $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn}) = 0.8$ (202.5 см^{-1}).

Однак, як видно для довжини 532 нм , хоча і прослідковується зміщення характеристичних смуг в сторону більш високих частот, а до 0.6 їх положення зростає практично лінійно, існує відхилення від звичної поведінки в точці $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn}) = 1$, тож варто детальніше проаналізувати спектри даного зразка.

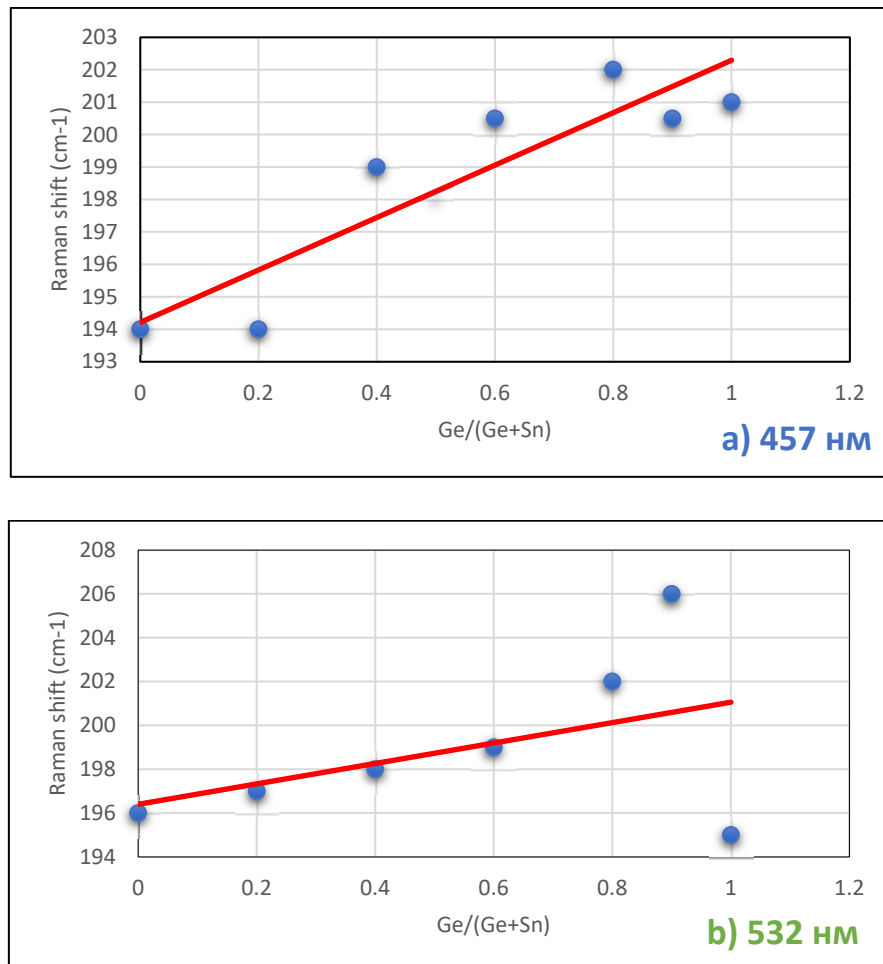


Рис.5.4. Лінійна апроксимація залежності положення найінтенсивніших смуг від значення відношення $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn})$ для спектрів при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі а) 457 нм , б) 532 нм .

На рисунку 5.5 наведено Раманівські спектри кристалу $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, що вимірювалися в різних точках за довжини хвилі 532 нм. Як свідчать вимірювання, зразок є досить однорідним і у всіх точках вимірювання у спектрах КРС проявляються смуги з частотою $\sim 195 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає коливній моді А-симетрії, але без другої смуги з частотою $\sim 174 \text{ cm}^{-1}$, і $\sim 251 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає коливній моді симетрії В. Хоча повідомлялося про положення основної смуги (коливна мода А) при 206 cm^{-1} для з'єднання $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ [34, 35], більш близьким до потрібного значення є зразок при $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Sn}) = 0.9$ (рис. 5.3). Розташування смуги на частоті 195 cm^{-1} могло б свідчити про те, що зразок має суміш фаз між $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ і Cu_2GeSe_3 .

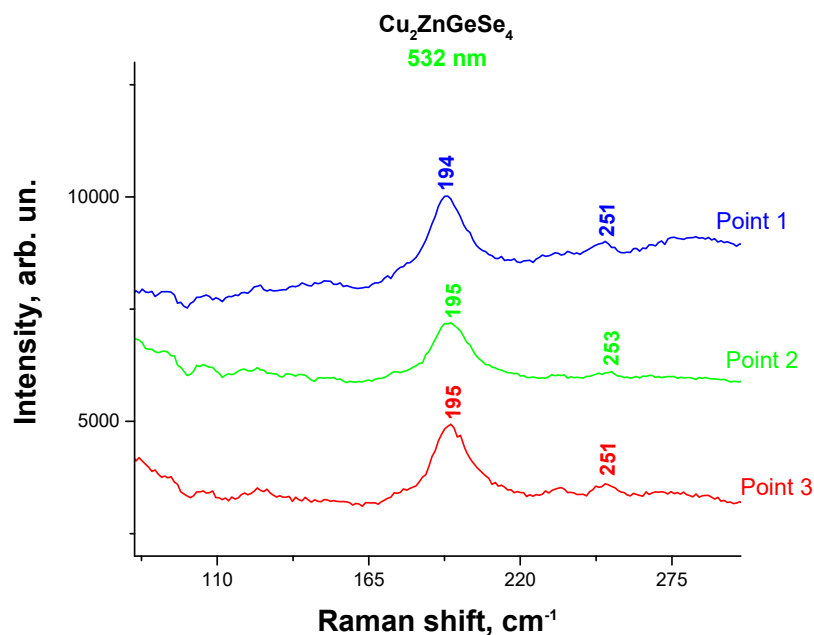


Рис. 5.5. Раманівські спектри кристалу CZGSe при збудженні спектру лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм для різних точок досліджуваного зразка.

Очікуване зміщення смуги в сторону більш високих частот порівняно з частотою відповідної смуги сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ не спостерігається для данного

зразку, хоча при збудженні спектру лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 457 нм подібний ефект присутній (рис. 5.4 (а)). Оскільки зміщення було нульовим, включення Ge в четверну структуру шляхом заміщення Sn не може бути підтверджено при збудженні раманівського спектру випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм.

На рис. 5.6 наведено раманівські спектри кристалів CZTSe з різним компонентним складом при їх збудженні лазерним випромінюванням з довжинами хвиль 457 та 532 нм. Такі вимірювання мали мету виявити резонансне підсилення окремих фаз, для яких те чи інше випромінювання могло виявитися резонансним. Як видно з приведених спектрів більш ефективним для реєстрації раманівських спектрів вищеназваних кристалів виявилось випромінювання з довжиною хвилі 532 нм, оскільки характеристичні та інші смуги є більш інтенсивними при однаковій густині потужності випромінювання. Пояснюється це тим, що довжина хвилі лазерного випромінювання наближається до резонансної частоти коливань атомів у зразку. У цьому випадку взаємодія фотонів з атомів стає більш ефективною, що призводить до збільшення інтенсивності раманівських спектрів.

Звісно, існують інші дослідження, де використовуються резонансні ефекти полярних мод та встановлення відносної відстані між двома найбільш інтенсивними модами А-симетрії. Однак, всі ці методи не працюють належним чином, як через невелике збільшення інтенсивності полярних мод в резонансних умовах, так і через сильне частотне перекриття різних коливних мод. Тому запропонована методика раманівської спектроскопії цих сполук є надійним способом оцінки значення $Ge/(Ge+Sn)$. Однак, через безліч факторів, що впливають на інтенсивність і положення піків, метод слід розглядати як такий, що дозволяє робити приблизну оцінку. Більш того, слід враховувати, що може знадобитися додаткове калібрування для кожної конкретної системи.

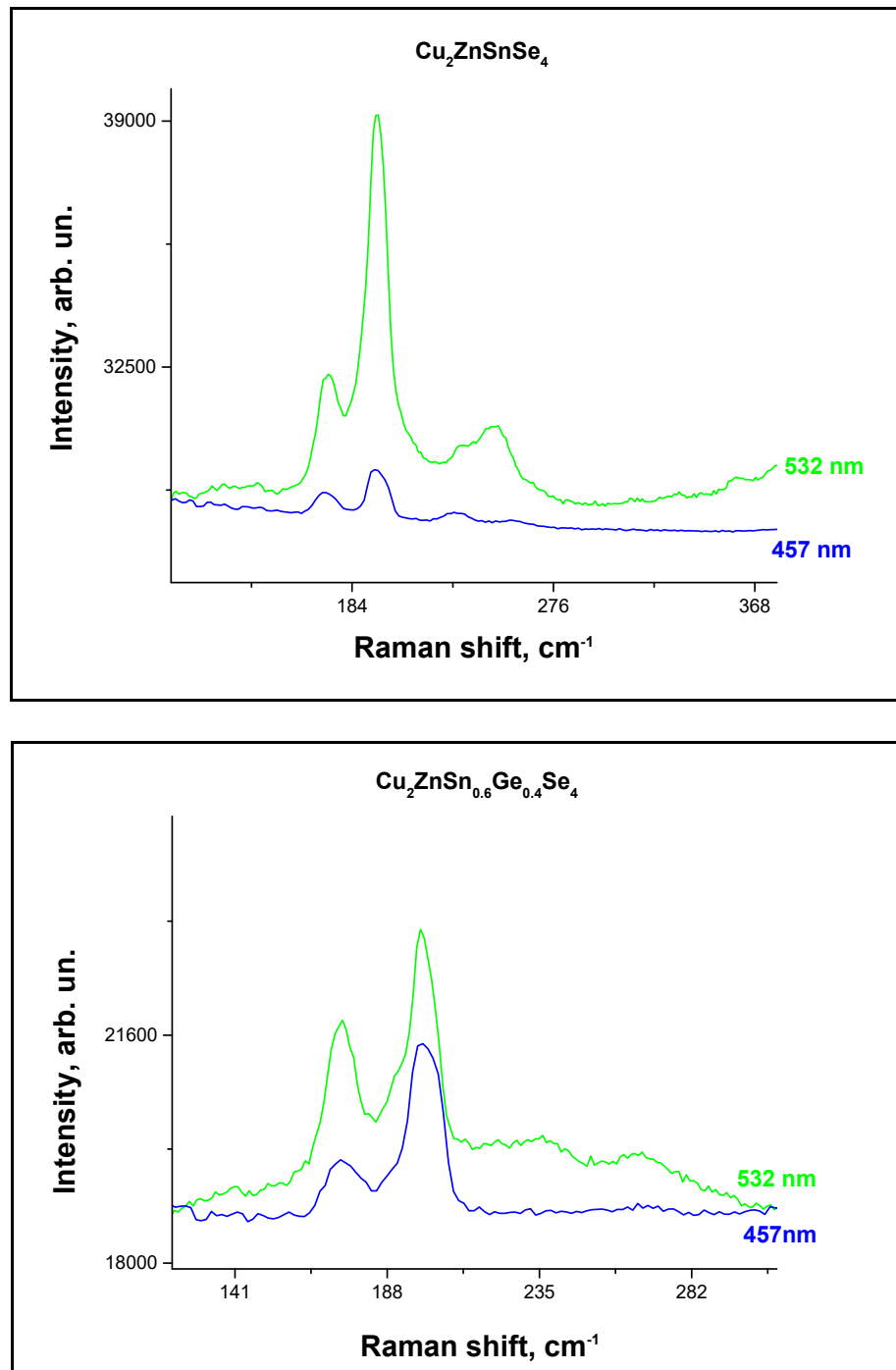


Рис. 5.6. Раманівські спектри тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_4$ при збудженні їх лазерним випромінюванням з довжинами хвиль 457 та 532 нм.

ВИСНОВКИ

Монокристали твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ були досліджені методом раманівської спектроскопії з використанням збуджуючого лазерного випромінювання з різними довжинами хвиль. В результаті, було отримано фононні спектри цих сполук, аналіз яких дозволив більш детально дослідити структуру вивчених матеріалів, а також встановити залежність коливальних властивостей від компонентного складу та кристалічної структури відповідних матеріалів. Таким чином, було отримано наступні результати:

1. Проведено виміри раманівських спектрів кристалів CZTGSe при варіюванні компонентного складу в кристалах як катіонів, так і аніонів.

2. Аналіз вимірних спектрів КРС при різних довжинах хвиль збудження дозволив визначити присутність більшості характеристичних смуг і їх положення в різних зразках, які представляють відбитки коливних мод структури для твердих розчинів в резонансних і нерезонансних умовах.

3. Виявлено, що характеристичні смуги в спектрах зміщуються до більших частот при збільшенні співвідношення $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Sn})$, що пов'язано з різницею в розмірах і масі між Sn і Ge.

4. За частотним положенням раманівських смуг і фактом їх зсуву було встановлено кристалічну структуру кестериту для даної сполуки.

5. Показано, що більш ефективним для реєстрації раманівських спектрів досліджуваних сполук виявилось випромінювання з довжиною хвилі 532 нм, оскільки характеристичні та інші смуги є більш інтенсивними при однаковій густині потужності випромінювання.

6. Показано, що відхиленні від стехіометрії, раманівські смуги від досліджуваного кристалу зміщуються в низькочастотну сторону, що суперечить тому факту, що смуги зміщуються у високочастотну сторону при збільшенні Ge.

7. Показано можливість формування в сполуках вторинної фази Cu_{2-x}Se , що є небажаною в цих сполуках.

Особистий внесок автора в оригінальній частині роботи полягає у вимірюваннях раманівських спектрів і попередньому аналізі експериментальних даних за відомими теоретичними моделями. Вони є основою дослідницького процесу і мають велике значення в контексті кінцевих результатів дипломної роботи. Важливість дипломної роботи, як в теоретичному, так і прикладному планах полягає в розширенні бази знань, що стосуються фундаментальних властивостей четверних матеріалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, які будуть необхідні для правильного розуміння і використання їх потенціалу в дешевих і ефективних електронних пристроях промислового масштабу нового покоління.

Отримані результати, що сприяють вирішенню важливих наукових завдань:

1. Вони базуються на отриманих даних про структурні властивості твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, а також різних характеристичних параметрах, доповнюють і підтверджують наявну інформацію в спеціалізованій літературі, що стосується зазначених матеріалів, для використання їх науковим і виробничим співтовариством при проектуванні і формуванні оптико-електронних приладів на основі відповідних напівпровідників.

2. Складаються із встановлення залежностей макроскопічних і мікроскопічних електронних параметрів, оптичних властивостей і елементного складу. Вони можуть полегшити коригування технологічних умов осадження напівпровідникових шарів типу кестерит і допомогти у виборі їх оптимального складу, а також у зниженні шкідливих факторів, показуючи можливі присутні дефекти та вторинні фази, з метою отримання найбільш оптимальних параметрів матеріалу в залежності від поточних технологічних і промислових потреб.

Обмеженням отриманих в дипломній роботі результатів є недостатня інформація про характер і вплив основних типів дефектів четверних сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ на процеси генерації та рекомбінації електрон-діркових пар в процесах поглинання світла. Вони залишаються ключовою проблемою цих матеріалів, що ускладнює інтерпретацію деяких аспектів експериментально

спостережуваних оптичних феноменів і затримує, в значній мірі, їх широке використання в промисловості. Також результати, що стосуються внутрішніх дефектів і вторинних фаз, що спостерігаються в сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, можна вважати лише першою спробою їх дослідження, оскільки, їх вплив на структурні та електронні властивості не було достатньо виявлено і, відповідно проаналізовано. Таким чином, в подальшому необхідно провести більш детальні вимірювання в резонансних умовах, для цих матеріалів, як це було показано, при варіюванні довжини хвилі збуджуючого лазерного випромінювання.

Рекомендації:

1. Всі параметри, як макроскопічні, так і мікроскопічні, що визначаються у випадку твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$, мають неоднозначну поведінку зі зміною концентрації Sn і Ge, що важливо враховувати при пошуку оптимального складу цих матеріалів.

2. Для досягнення кращої кристалічної структури і, відповідно збільшення ефективності СЕ необхідно уникати при формуванні четвертих кристалічних сполук випадання небажаних вторинних фаз Cu_{2-x}Se .

3. Дані про спектральні залежності оптичних характеристик корисні для оцінки якості поверхні зразків і поглинання цих матеріалів в ролі поглинаючого шару в структурі сонячних елементів.

4. Встановлені структурні характеристики сполук на кшталт $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ мають досить складний характер, але їх аналіз та врахування даних, що були отримані в даному дослідженні, дозволяє коригувати технологічні параметри росту та подальшої обробки кристалів таким чином, щоб їх можна було використовувати в ефективних і якісних пристроях сонячної енергетики.

5. Ефективність досліджень даних сполук підвищується при реєстрації раманівських спектрів при збудженні останніх випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S. Chen, A. Walsh, X.- G. Gong, S. I. Wei, «Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-abundant solar cell absorbers», *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, стор. 1522-1539.
2. S. Schorr, «The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study», *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 2011, vol. 95, стор. 1482-1488.
3. A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Fertey, M. Evain, S. Jobic, «X-ray resonant single-crystal diffraction technique, a powerful tool to investigate the kesterite structure of the photovoltaic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound», *Acta Cryst.*, 2014, vol. B70, стор. 390–394.
4. C. Persson, «Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ », *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, no. 5.
5. R. Caballero, I. Victorov, R. Serna, J. M. Cano-Torres, C. Maffiotte, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, M. Valakh, I. Bodnar, M. León, «Band-gap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals and influence of the surface properties», *Acta Mater.* 79, 2014.
6. M. Guc, A.P. Litvinchuk, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, M.Y. Valakh, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, «Optical phonons in the wurtzstannite $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ semiconductor: Polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations», *Phys. Rev. B* 89, 2014, 205205-7.
7. S. Levenco, D. Dumcenco, Y.S. Huang, K.K. Tiong, C.H. Du, «Anisotropy of the spectroscopy properties of the wurtz-stannite $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ single crystals», *Opt. Mater.* 34, 2011, стор. 183-188.
8. E. Garcia-Llamas, M. Guc, I.V. Bodnar, X. Fontané, R. Caballero, J.M. Merino, M. León, V. Izquierdo-Roca, «Multiwavelength excitation Raman scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S,Se})_4$ single crystals for earth abundant photovoltaic applications», *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.

9. Ing. Francisco Enrique Cancino Gordillo, «Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Calcogenuras del Sistema Cu-Zn-Sn-Ge», 2018.
10. M. Guc, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, «Polarized Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ single crystals», *J. Appl. Phys.* 114, 2013, 193514.
11. N. B. Mortazavi Amiri and A. Postnikov, *Phys. Rev. B* 82, 2010, 205204.
12. J. M. Skelton, A. J. Jackson, M. Dimitrievska, S. K. Wallace, and A. Walsh, *APL Mater.* 3, 2015, 041102.
13. A. P. Litvinchuk, V. M. Dzhagan, V. O. Yukhymchuk, M. Ya. Valakh, I. S. Babichuk, O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, O. D. Gordan, and D. R. T. Zahn, *Phys. Rev. B* 90, 2015, 165201.
14. T. Gurel, C. Sevik, and T. Cagin, *Phys. Rev. B* 84, 2011.
15. K. G. Lisunov, M. Guk, A. Nateprov, S. Levchenko, V. Tezlevan, E. Arushanov, «Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2013, vol. 112, стр. 127 -133.
16. J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study», *Phys. Rev. B*, Mar. 2009, vol. 79, no. 11.
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1996, стр. 3865.
18. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Z. Refson, and M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220, 2005, стр. 567
19. A. P. Litvinchuk, «Optical properties and lattice dynamics of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ quaternary semiconductor: A density-functional study», *Phys. Status Solidi B* 253, 2016, No. 2, стр. 323–328.

20. Y. Zhang, X. Sun, P. Zhang, X. Yuan, F. Huang, and W. Zhang, *J. Appl. Phys.* 111, 2012, 063709.
21. M. Leon, S. Levchenko, R. Serna, A. Nateprov, G. Gurieva, J. M. Merino, S. Schorr, and E. Arushanov, *Mater. Chem. Phys.* 141, стр. 58 .
22. C. Persson, «Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ », *J. Appl Phys.*, 2010, vol. 107, стр. 1-8.
23. S. Adachi, T. Kimura, and N. Suzuki, *J. Appl. Phys.* 1993, 74, стр. 3435.
24. M. Morihama, F. Gao, T. Maeda, T. Wada, «Crystallographic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ solid solution», *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 53.
25. M. Grossberg, K. Timmo, T. Raadik, E. Kärber, V. Mikli, J. Krustok, «Study of structural and optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ ($x = 0$ to 1) alloy compounds», *Thin Solid Films*, 2014, vol. 582, стр. 176–179.
26. D. B. Khadka, J. H. Kim, «Band gap engineering of alloyed $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Q}_4$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) films for solar cell», *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 4, стр. 1706–1713.
27. W. Schäfer, R. Nitsche, «Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IVS}_4(\text{Se}_4)$ », *Mat. Res. Bull.*, 1974, vol. 9, стр. 645-654.
28. A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, S. Jobic, «Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials», *Z. Anorg. Allg. Chem*, 2012, vol. 638(15), стр. 2571–2577.
29. H.-R. Liu, S. Chen, Y.-T. Zhai, H. J. Xiang, X. G. Gong, S.-H. Wei, «First-principles study on the effective masses of zinc-blend-derived $\text{Cu}_2\text{Zn-IV-VI}_4$ ($\text{IV} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$ and $\text{VI} = \text{S}, \text{Se}$)», *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, стр. 1-14.
30. M. Dimitrievska, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, V. IzquierdoRoca, «Influence of compositionally induced defects on the vibrational

properties of device grade $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorbers for kesterite based solar cells», *Appl. Phys. Lett.*, Feb. 2015, vol. 106, no. 7.

31. E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, R. Serna, X. Fontané, I. A. Victorov, A. Pérez-Rodríguez, M. León, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, R. Caballero, «Wide band-gap tuning $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals: Optical and vibrational properties», *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 2016, vol. 158(2), стр. 147-153.

32. I.V. Bodnar, «Growth and properties of $\text{CuAlS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ single crystals», *Inorg. Mater.* 38, 2002, стр. 647–651.

33. E. D. Olsen, «Espectroscopia Raman», *Métodos ópticos de análisis*, Reverte, Ed. Barcelona, 1990, стр. 535.

34. E. Garcia-Llamas et al., «Multiwavelength excitation Raman scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S},\text{Se})_4$ single crystals for earth abundant photovoltaic applications», *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 692, стр. 249–256.

35. M. Guc, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, «Polarized Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ single crystals», *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, стр. 1-9.