

УДК 546.05,538.935

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В МОНОЗЕРЕННЫХ ПОРОШКАХ СО СТРУКТУРОЙ КЕСТЕРИТА

© 2019 г. М. В. Гапанович<sup>а</sup>, Д. Н. Варсеев<sup>а, б</sup>, Е. В. Рабенюк<sup>а</sup>,  
Б. И. Голованов<sup>а, б</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: gfnovikov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 20.06.2019 г.

Твердофазным синтезом получены крупнокристаллические монокристаллические порошки  $\text{Cu}_{2-8}\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_{4-y}\text{Se}_y$ , химический состав которых, как было показано методами РФА и рамановской спектроскопии, оказался разным во фракциях порошков разного размера, образующихся в процессе синтеза. Методом частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости изучено влияние условий синтеза на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в разных фракциях. Характеристические времена полуспада фотооткликов,  $\tau_{1/2}$ , увеличивались с увеличением размеров зерен. Наименьшие значения времен наблюдались для фракции с размерами 50–70 мкм ( $\tau_{1/2} < 5$  нс), наибольшее – для фракции с размером зерен 70–90 мкм ( $\tau_{1/2} \sim 12$  нс).

**Ключевые слова:** монокристаллы, кестериты, микроволновая фотопроводимость, время жизни электрона, влияние флюса

**DOI:** 10.1134/S002311931906007X

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) привлекают все большее внимание исследователей всего мира, прежде всего надеждой на снижение цены производимой электроэнергии. Особенно сказанное относится к батареям с поглощающими слоями  $\text{Cu-In-Ga-(S,Se)}$  (CIGS) и  $\text{CdTe}$ , которые уже начинают внедряться в производство [1]. Однако, несмотря на перспективу этих технологий, относительно небольшая распространенность в природе  $\text{In}$  и  $\text{Te}$  ограничивает производственные мощности для батарей на их основе: по прогнозам до  $< 100$  GWP в год. Более низкая стоимость руд, содержащих медь, цинк или олово – основы кестеритов  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  (CZTSe) – делает их привлекательной альтернативой для  $\text{CdTe}$  или CIGS [2].

Идея производства солнечных батарей из порошковых материалов имеет практически такую же историю, что и современные кремниевые солнечные элементы. Спустя всего три года после того, как лаборатория “AT&T Bell Lab.” выпустила свою первую коммерческую кремниевую солнечную батарею [3], компания “Hoffman’s Electronics” уже представила первый запатентованный метод по производству солнечных модулей на ос-

нове порошков кремния [4]. К началу 1990-х годов было заявлено еще несколько патентов и проведено ряд исследований в данной научной сфере [5–8].

Исследование и разработка солнечных батарей на основе монокристаллических слоев в Таллинском университете технологии начались в 1996 г. после двухлетнего периода, посвященного исследованиям в области получения монокристаллических порошков  $\text{CuInSe}_2$ . В 2008 г. группа авторов начала проводить исследования с целью создания и коммерциализации солнечных модулей на основе монокристаллических порошков смешанного типа  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  (CZTSSe) и продолжает свое сотрудничество на базе Таллинского университета технологии с дочерней компанией “Crystal-sol OÜ”. Запуск пилотной серии образцов, а также исследование и развитие проводилось на базе “Crystal-sol GmbH” в Австрии [8, 10, 11].

Известно, что оптоэлектронные свойства полупроводниковых материалов определяются наличием собственных и примесных дефектов. Для получения солнечных батарей с высокой эффективностью необходимо контролировать структурные дефекты поглощающего материала. Теоретические расчеты [12, 13] предсказывают низ-

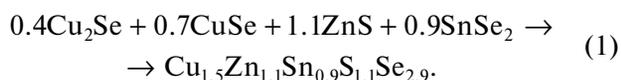
кие значения (порядка нескольких сотен мэВ) энергий образования дефектов для многих изолированных точечных дефектов, а также совокупности дефектов в материалах CZTS и CZTSe. Данный факт означает, что контроль дефектной структуры таких соединений является сложной задачей. Изучение дефектной структуры в монокристаллических и поликристаллических соединениях CZTS и CZTSe в основном проводился люминесцентными методами [9–11, 14, 15], что ограничено излучательными процессами. Электрические методы использовались мало, хотя они позволяют более прямым методом получать важные данные по переносу зарядов и временам жизни носителей.

Поэтому целями настоящей работы были исследования влияния условий синтеза крупнокристаллических монокристаллических порошков, получение структурных данных и данных по кинетике гибели фотогенерированных носителей тока в полученных кестеритах методом частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Крупнокристаллические монокристаллические порошки получали методом твердофазного синтеза в два этапа, как описано в [16]. Из литературы [17] известно, что наиболее эффективные солнечные батареи получают при химическом составе кестеритного поглощающего слоя с соотношениями в области  $Cu/(Zn + Sn) < 1$  и  $Zn/Sn > 1$ . При этом особый интерес представляют кестериты смешанного состава – CZTS,Se ввиду оптимального значения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ). Однако при этом необходимо иметь ввиду, что от состава зависит концентрация ловушек для носителей тока, которая определяет диффузионную длину пробега  $L = (D\tau)^{1/2}$  ( $D$  – коэффициент диффузии,  $\tau$  – времен жизни фотогенерированных носителей тока) [18]. Поэтому в данной работе исследования проводили на крупнокристаллических порошках состава  $Cu_{1.5}Zn_{1.1}Sn_{0.9}S_{1.1}Se_{2.9}$ , которые получали из соответствующей составу шихты при варьировании количества флюса (KI).

Синтез кестеритов проводился по следующей схеме:



Для синтеза использовались медь, олово и цинк с чистотой 4N, сера,  $ZnSO_4$  и KI марки ОСЧ. Мольное соотношение – прекурсоры CZTS,Se к KI – варьировалось от 1 : 2 до 1 : 10

Синтез бинарных сульфидов  $CuX$ ,  $Cu_2X$ ,  $SnX$ ,  $SnX_2$  ( $X = S, Se$ ) проводился из элементных  $Cu$ ,  $Sn$  и  $X$  в несколько этапов. На первом этапе указанные вещества в требуемых соотношениях отжигались

в вакуумированных ( $p_{ост} = 10^{-2}$  мм.рт.ст.) графитизированных кварцевых ампулах при  $T = 800^\circ C$  в течение 24 ч. После этого содержимое ампул растирали в агатовой ступке для гомогенизации. На следующем этапе полученные порошки вновь запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы и отжигались в течение 100 ч. Для синтеза бинарных соединений  $Cu_2X$ ,  $SnX$  и  $SnX_2$  температура отжига была  $800^\circ C$ , для  $CuX$  –  $450^\circ C$ .

Поскольку прямая реакция цинка с серой протекает слишком бурно, для синтеза  $ZnS$  через водный раствор  $ZnSO_4$  с добавкой  $CH_3COONH_4$  в течение 5 ч пропускали ток сероводорода, после чего полученный осадок промывали 2% водным раствором  $CH_3COOH$ , насыщенным сероводородом, и фильтровали под вакуумом на воронке со стеклянным фильтром. Затем проводили последовательный отжиг сначала в потоке азота при  $T = 800^\circ C$ , затем в сероводороде при  $600^\circ C$  и динамическом вакууме.

Синтез  $ZnSe$  проводили при  $650^\circ C$  в токе инертного газа по следующей схеме:



Состав полученных образцов был подтвержден с использованием комбинацией методов РФА (рентгеновский дифрактометр АДП-2-01 с использованием монокристаллического  $CuK_\alpha$ -излучения) и рамановской спектроскопии (“Bruker Senterra micro-Raman system”, излучение 532 нм).

Одним из методов позволяющих исследовать кинетику гибели фотогенерированных носителей тока является метод время-разрешенной люминесценции [18, 20], основанный на исследовании кинетики затухания спектра излучения. Однако этим методом регистрируются только процессы, протекающие с излучением света, например, рекомбинационная люминесценция. Для регистрации процессов гибели свободных носителей тока, идущих без излучения света – захват акцепторами, ловушками, электрон-дырочная рекомбинация, рекомбинация через локализованные состояния, и в том числе для случая безызлучательной люминесценции – метод не пригоден. Электрические методы применимы в более общем случае. Одним из таких методов является метод частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FTRMP) [21]. Этот метод позволяет следить за изменением концентрации носителей тока в зоне проводимости. Кроме того, благодаря обычно малому дрейфовому смещению носителей тока под действием электрического поля метод позволяет исследовать как микро- так и макрообъекты.

В данной работе для исследований применен метод FTRMP в диапазоне частот 36 ГГц при комнатной температуре. Временное разрешение электрической цепи было  $\sim 5$  нс [21, 22]. Фото-

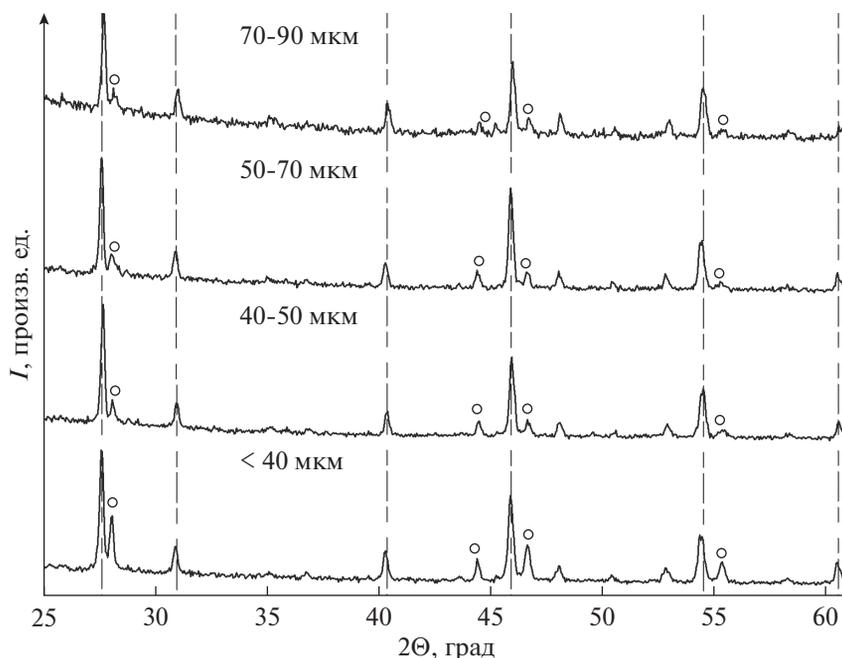


Рис. 1. Данные РФА для различных размерных фракций. Пунктирные линии – эталон CZTS, O – примесные фазы.

проводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 (длина волны  $\lambda = 337$  нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная плотность светового потока, падающего на образец за импульс (экспозиция), была  $6 \times 10^{14}$  фотон/см<sup>2</sup> за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовый состав. Структурные данные

На рис. 1 представлены данные РФА для различных размерных фракций, полученных по схеме (1).

Из рисунка видно, что для фракций со средним размером частиц менее 70 мкм присутствуют яркие линии примесной фазы, которые ослабевают при увеличении размера частиц.

Из данных РФА были уточнены параметры кристаллической решетки кестеритной фазы (сингония тетрагональная, I-42m) (табл. 1). Из таблицы видно, что параметры кристаллической решетки для разных фракций различаются: ми-

нимальные значения параметров “a” и “c” оказались у зерен наиболее мелкой фракции.

На рис. 2 представлены рамановские спектры различных размерных фракций. Из рисунка видно, что положения основных пиков для разных фракций различаются, хотя фракции получены в одном синтезе. Заметим, что для фракции <40 мкм наблюдается спектр, характерный для кестерита, не содержащего серы, полученном в [23] в ампульном синтезе. Для остальных фракций наблюдаются спектры, характерные для кестеритов смешанного состава [23].

В табл. 2 приведены данные элементного анализа различных фракций. Как видно из таблицы, данные фракции заметно отличаются количеством меди. При этом максимальное ее количество содержит фракция 70–90 мкм, тогда как фракция 40–50 мкм – минимальное. Фракция же <40 мкм содержит максимальное количество цинка и минимальное олова. Это несколько противоречит данным о составе, полученным методом рамановской спектроскопии. По-видимому, это обусловлено особенностью энергодисперсионного анализа, данные которого относятся, в основном, к приповерхностным слоям.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки

Размерная фракция	a, Å	c, Å
<40	5.59	10.760
40–50	5.615	10.788
50–70	5.598	10.973
70–90	5.592	10.954

## КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

При включении света мощность отраженного микроволнового излучения сначала резко возрастала – “фотоотклик”, а затем постепенно

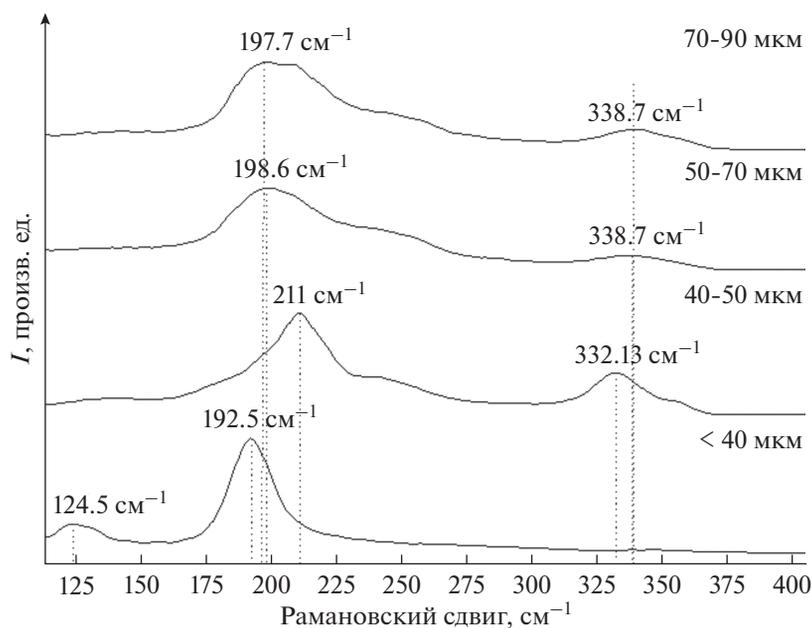


Рис. 2. Рамановские спектры различных размерных фракций.

возвращалась к исходному состоянию. Для примера на рис. 3 показаны спады микроволновой фотопроводимости для монозеренных порошков  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{1.1}\text{Se}_{2.9}$  для разных соотношений CZTS : KI для фракции со средним размером частиц 50–70 мкм. Закон спада фотоотклика для образцов крупнокристаллических монозеренных порошков  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{1.1}\text{Se}_{2.9}$  из-за небольшой амплитуды и короткого времени спада фотоотклика определить было затруднительно, тем не менее из рисунка видно, что с увеличением KI в исходной смеси, амплитуда фотоотклика уменьшается. При соотношении CZTS : KI 1 : 2 амплитуда фотоотклика была наибольшей. При этом характеристические времена полуспадов увеличиваются с ростом соотношения CZTS : KI с 5 до 12 нс.

Зависимости амплитуды фотоотклика  $\Delta P_{\max}$  от интенсивности падающего света,  $I$ ,  $\Delta P_{\max}(I)$  для всех образцов были нелинейными, а характеристические время спада слабо зависели от интенсивности падающего света. Лишь для образцов  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{1.1}\text{Se}_{2.9}$ , синтезированных при соотношениях CZTS : KI 1 : 2, зависимость мало отли-

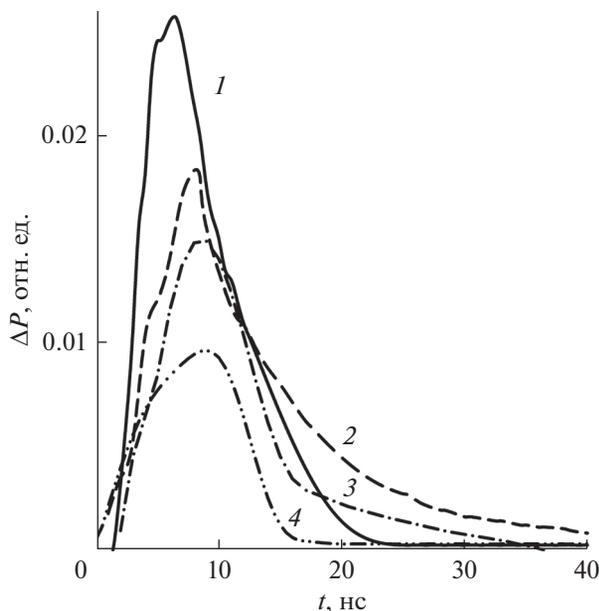
чалась от линейной. С увеличением количества флюса зависимости  $\Delta P_{\max}(I)$  становились все более нелинейными.

Наиболее вероятная причина нелинейности зависимости  $\Delta P_{\max}(I)$  это нелинейная гибель фотогенерированных носителей тока во время импульса лазера. Если принять это предположение, то разная степень нелинейности зависимости  $\Delta P_{\max}(I)$  в образцах разных фракций может быть связана с разным соотношением процессов гибели избыточных носителей тока первого и второго порядка в этих образцах. Для процесса гибели электрона первого порядка (например, захват в ловушки) следует ожидать линейной зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности света. Тогда как для процесса электрон-дырочной рекомбинации (второй порядок реакции) зависимость  $\Delta P_{\max}(I)$  лишь при очень малых временах может быть линейной, а далее должна приближаться к  $I^{1/2}$ .

Различие соотношения процессов гибели избыточных носителей тока первого и второго порядка естественно ожидать в разных фракциях, поскольку в разных фракциях в условиях дефици-

Таблица 2. Элементный состав различных размерных фракций

Размерная фракция	Cu, мол. %	Zn, мол. %	Sn, мол. %	S, мол. %	Se, мол. %
<40 мкм	6.97	20.78	16.46	13.67	42.12
40–50 мкм	3.87	13.89	24.93	11.89	45.42
50–70 мкм	5.20	11.59	23.77	12.33	47.10
70–90 мкм	12.82	14.84	18.35	10.66	43.32



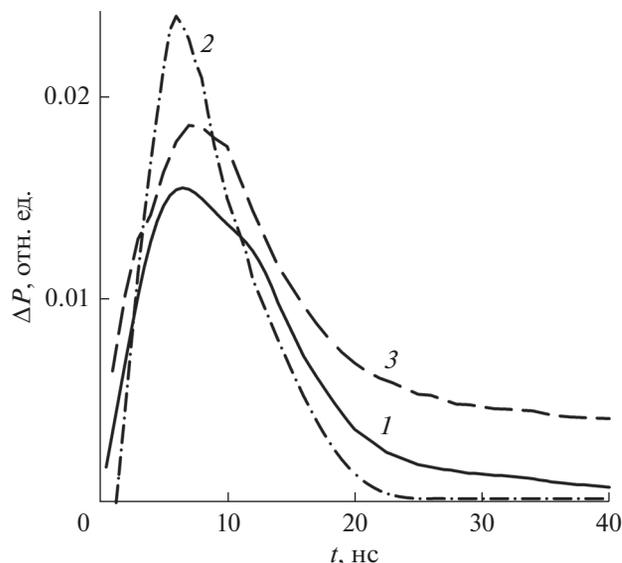
**Рис. 3.** Спады микроволновой фотопроводимости в синтезированных монокристаллических порошках  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{1.1}\text{Se}_{2.9}$  с разным соотношением CZTS:KI: 1 – 1 : 2; 2 – 1 : 3; 3 – 1 : 5; 4 – 1 : 10. Спады сглажены линейным фильтром по 7 точкам. Относительная ошибка измерений  $\pm 10\%$ . 36 ГГц.  $I = 6 \times 10^{14}$  фотон  $\text{см}^{-2}$  за импульс.

та меди могут отличаться концентрации ловушек, связанных с вакансиями меди. Такое предположение согласуется с результатами измерений микроволновой фотопроводимости в порошках с разными размерами фракций (рис. 4). Из рисунка видно, что наименьшие характеристические времена полуспада фотооткликов наблюдаются для фракции с размерами 50–70 мкм ( $\tau_{1/2} < 5$  нс), а наибольшие – для фракции с размером зерен 70–90 мкм ( $\tau_{1/2} \sim 12$  нс).

Предположение о том, что вакансии меди являются ловушками электрона согласуется с данными [17], где также отмечалось, что основными акцепторными точечными дефектами в решетке CZTS с дефицитом меди и избытком цинка являются вакансии  $V_{\text{Cu}}$ , а также антиструктурные дефекты  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Как видно из табл. 2, наибольшим содержанием меди и, как следствие, минимальным содержанием акцепторных вакансий  $V_{\text{Cu}}$ , характеризуется как раз фракция 70–90 мкм. В других фракциях содержание меди существенно ниже. Сходное влияние количества меди наблюдалось нами также для других четверных соединений меди, таких как SIGS [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании фракций крупнокристаллических монокристаллических порошков



**Рис. 4.** Спады микроволновой фотопроводимости в синтезированных монокристаллических порошках  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{1.1}\text{Se}_{2.9}$  с разными фракционными размерами. 1 – 40–50, 2 – 50–70, 3 – 70–90 мкм. Спады сглажены линейным фильтром по 7 точкам. Относительная ошибка измерений  $\pm 10\%$ .  $I = 6 \times 10^{14}$  фотон  $\text{см}^{-2}$  за импульс. 36 ГГц.

ков  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{1.1}\text{Se}_{2.9}$  с использованием комплекса методов – РФА, рамановской спектроскопии и частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости – показано, что во фракциях разного размера (но полученных в одном синтезе) химический состав фракций образцов оказывается разным. При этом также различаются характеристические времена полуспада фотооткликов, свидетельствующие о разной концентрации ловушек носителей тока в этих фракциях и, соответственно, о разном соотношении процессов гибели первого и второго порядка. Наименьшие характеристические времена полуспада наблюдались для фракции с размерами 50–70 мкм ( $\tau_{1/2} < 5$  нс), а наибольшие – для фракции с размером зерен 70–90 мкм ( $\tau_{1/2} \sim 12$  нс). Обнаруженное различие составов и свойств разных фракций порошка, полученного в одном синтезе, пока не имеет надежного объяснения. Однако данный факт может иметь принципиальное значение для создания фотовольтаических преобразователей на основе крупнокристаллических монокристаллических порошков со структурой кестерита, получаемых методом твердофазного синтеза.

Работа выполнена с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” и приборной базы Центра коллективного пользования ИПХФ РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Рос-

сийской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 2. С. 173.
2. Ракутин В.В., Новиков Г.Ф. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 99.
3. Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L. // J. Applied Physics. 1954. V. 25. P. 676.
4. Paradise M.E. US Patent 2904613, 1957.
5. Ties Siebolt, Te Velde. US Patent 3480818 A, 1965.
6. Kilby J.S., Lathrop J.W. US Patent 4021323A, 1977.
7. Taira K., Nakata J. // Nature Photonics. 2010. V. 4. P. 602.
8. Meissner D. // Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments / ed. Méndez-Vilas A. Formatex Research Center Badajoz, Spain. 2013.
9. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Timmo K., Altosaar M., Raadik T. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 7403.
10. Grossberg M., Krustok J., Timmo K., Altosaar M. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2489.
11. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Raadik T. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. P. 102102.
12. Chen S., Yang J.H., Gong X.G., Walsh A., Wei S.H. // Physical Review B. 2010. V. 81. P. 245204.
13. Chen S., Wang L.W., Walsh A., Gong X.G., Wei S.H. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. P. 223901.
14. Hones K., Zscherpel E., Scragg J., Siebentritt S. // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. P. 4949.
15. Luckert F., Hamilton D.I., Yakushev M.V., Beattie N.S., Zoppi G. et al. // Applied Physics Letters. 2011. V. 99. P. 062104.
16. Гапанович М.В., Агапкин М.Д., Один И.Н., Ракутин В.В., Седловец Д.М. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 803.
17. Ito K. // Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells / West Sussex, U.K.: A John Wiley and Sons, Ltd., 2015.
18. Рабенко Е.В., Голованов Б.И., Новиков Г.Ф. // Химия высоких энергий, 2019. Т. 53. № 5. С. 418.
19. Repins I.L., Metzger W.K., Perkins C.L., Li J.V., Contreas M.A. // Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Philadelphia, Pennsylvania, USA. 2009, P. 000978.
20. Sakurai T., Taguchi K., Islam M.M., Ishizuka S., Yamada A. et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 2011. V. 50. P. 05FC01.
21. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенко Е.В. // Приборы и техника эксперимента, 2010. № 2. С. 83.
22. Novikov G.F. // J. Renewable and Sustainable Energy. 2015. V. 7. P. 011204
23. Akira Nagaoka, Kenji Yoshino, Hiroki Taniguchi et al. // J. Crystal Growth. 2014. V. 386. P. 204
24. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Оришина П.С., Гапанович М.В., Один И.Н. // Физика и техника полупроводников. 2019 Т. 53. № 3. С. 323.