

Ширина запрещенной зоны твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

© И.В. Боднар[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

(Получена 2 февраля 2015 г. Принята к печати 19 февраля 2015 г.)

На монокристаллах соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворах $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, выращенных методом химических газотранспортных реакций, исследованы спектры пропускания в области края основной полосы поглощения. По зарегистрированным спектрам определена ширина запрещенной зоны указанных соединений и твердых растворов на их основе, а также построены ее концентрационные зависимости. Установлено, что ширина запрещенной зоны с составом x изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

1. Введение

Соединения типа $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ (где A^{I} — Cu, Ag; B^{II} — Zn, Cd; C^{IV} — Si, Ge, Sn; X — S, Se, Te) являются перспективными материалами для создания солнечных элементов [1–4]. Эти материалы также могут найти практическое применение при создании широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК области спектра и других устройств микро- и нанoeлектроники. К материалам типа $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ относятся соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. К настоящему времени на основе твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ созданы солнечные элементы с КПД $\sim 12.6\%$ [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров пропускания в области края собственного поглощения монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ при 80 и 300 К и определения их ширины запрещенной зоны.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ выращивались методом химических газотранспортных реакций с использованием йода в качестве переносчика. Исходными веществами служили поликристаллические слитки, которые синтезировали одномоментным методом. Процессы переноса и рост монокристаллов проводили в кварцевых ампулах внутренним диаметром ~ 20 и длиной ~ 180 мм, которые предварительно травили в смеси кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$, промывали в дистиллированной воде и отжигали в вакууме при 1273 К.

Первоначально ампула состояла из двух секций. В одну из них загружали соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ или твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в виде порошка, в другую — капилляр с йодом, предварительно откачанный и запаянный. Концентрация переносчика составляла ~ 5 мг/см³. Ампулу откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, а затем с помощью „магнитного“ молотка вскрывали капилляр с йодом,

который перегоняли в секцию, где находились соединения или твердые растворы. Подготовленную ампулу размещали в горизонтальном двухзонном нагревателе, установленном под углом $\sim 20^\circ$. Нагрев вели таким образом, что температура зоны реакции, где находился порошок исходных веществ, была на ~ 100 К ниже, чем зоны кристаллизации. Это необходимо для протекания реакции между кристаллами и йодом с образованием йодидов металлов и для очистки зоны от возможных неконтролируемых центров кристаллизации. Через определенное время температуру в зонах выравнивали и устанавливали 970 К, а затем повышали температуру в зоне реакции до создания градиента температур между зонами ~ 80 К.

В указанных условиях были выращены пластинчатые монокристаллы указанных материалов средними размерами $(8-10) \times (3-4) \times 0.5$ мм.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Равновесность монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ определяли методом рентгеновской дифракции. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения 2θ со скоростью 0.5 град/мин. Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием монокристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч.

Спектры пропускания соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в области края основной полосы поглощения регистрировали на спектрофотометре „Cary-500“ при 80 и 300 К.

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

Результаты микрорентгеноспектрального анализа монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

| Состав, x | Cu, ат% | | Zn, ат% | | Sn, ат% | | S, ат% | | Se, ат% | |
|----------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|--------|-------------|---------|-------------|
| | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент |
| 1.0 | 25.00 | 26.32 | 12.50 | 11.66 | 12.50 | 12.88 | 50.00 | 49.19 | — | — |
| 0.8 | 25.00 | 25.43 | 12.50 | 12.22 | 12.50 | 12.67 | 40.00 | 39.35 | 10.00 | 10.33 |
| 0.6 | 25.00 | 24.95 | 12.50 | 12.31 | 12.50 | 12.62 | 30.00 | 29.23 | 20.00 | 20.89 |
| 0.4 | 25.00 | 25.12 | 12.50 | 11.88 | 12.50 | 13.03 | 20.00 | 18.79 | 30.00 | 31.18 |
| 0.2 | 25.00 | 26.10 | 12.50 | 12.15 | 12.50 | 12.40 | 10.00 | 9.45 | 40.00 | 39.90 |
| 0.0 | 25.00 | 25.66 | 12.50 | 12.14 | 12.50 | 12.95 | — | — | 50.00 | 49.25 |

Для измерений монокристаллы механически шлифовали и полировали с одной стороны до толщин ~ 20 мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в триэтаноле состава $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$.

3. Результаты и их обсуждение

Данные микрорентгеноспектральных исследований представлены в таблице. Видно, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется удовлетворительное согласие.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на всех снятых дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для структуры кэстерита. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны $a = 5.432 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 10.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $a = 5.682 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 11.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Установлено, что значения указанных параметров с составом x изменяются линейно, т. е. в соответствии с законом Вегарда и описывается следующими соотношениями:

$$a = 5.432 + 0.25x,$$

$$c = 10.81 + 0.61x.$$

Спектры пропускания монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ при температурах 80 и 300 К представлены на рис. 1.

По зарегистрированным спектрам рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллель-

ном образце [5]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где d — толщина образца, T — коэффициент пропускания, $R = 0.25$ — коэффициент отражения.

Известно [6], что соединения $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ являются материалами с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны (E_g) для монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс. Указанные зависимости представлены на рис. 2.

Полученные нами значения E_g для соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ равны 1.09 и 1.15 эВ, для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ — 1.48 и 1.63 эВ при 80 и 300 К. Наши данные для исходных соединений удовлетворительно согласуются с результатами работ [7,8]. Температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны ($\partial E_g / \partial T$) равны $2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $6.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

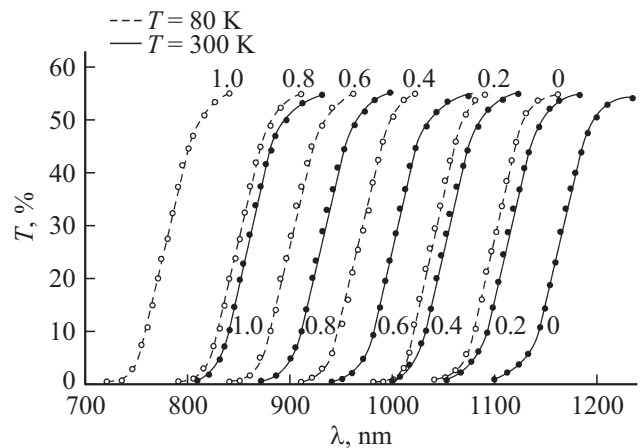


Рис. 1. Спектры пропускания монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

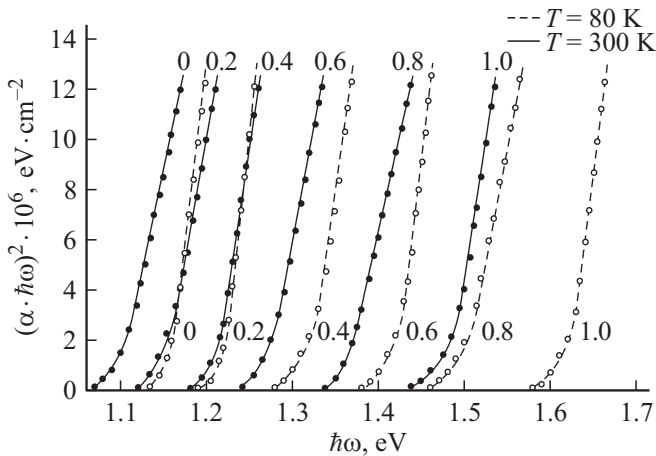


Рис. 2. Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

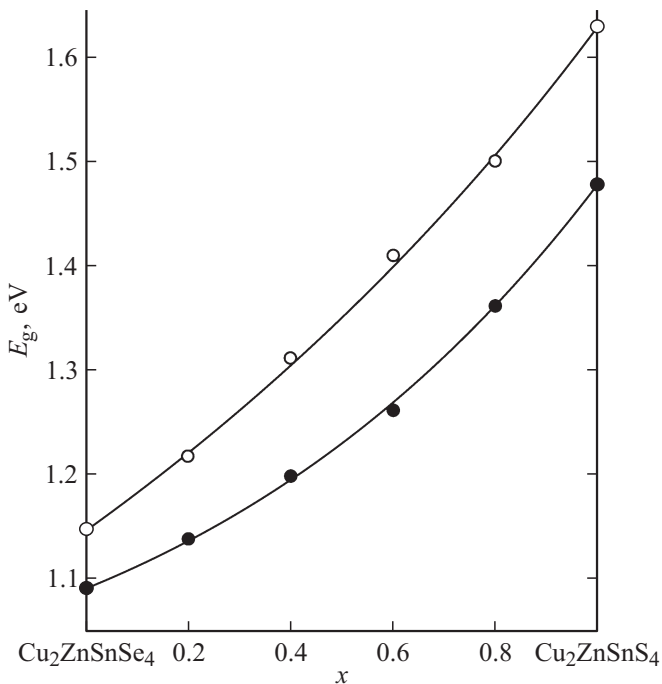


Рис. 3. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для кристаллов твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.

По полученным экспериментальным значениям построены концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ при 80 и 300 К, представленные на рис. 3. Видно, что указанные зависимости имеют нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных полупроводниковыми соединениями [9–12].

Для описания поведения указанных зависимостей $E_g(x)$ для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ использовали квадратичную зависимость следующего

вида:

$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2, \quad (2)$$

где E_A и E_B — ширина запрещенной зоны исходных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; c — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости E_g для среднего состава ($x = 0.5$), определяемый из выражения

$$c = 4\Delta E(x = 0.5), \quad (3)$$

где

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g(x = 0.5). \quad (4)$$

Представленные концентрационные зависимости E_g для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ при 80 и 300 К аналитически описываются следующими зависимостями:

$$E_g^{300}(x) = 1.48 - 0.61x + 0.22x^2, \quad (5)$$

$$E_g^{80}(x) = 1.63 - 0.64x + 0.16x^2. \quad (6)$$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на рис. 3 представлены сплошными линиями. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (2).

Для объяснения отклонения $E_g(x)$ от линейности используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштрессера [13] и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [14]. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении $E_g(x)$ от линейности в твердых растворах играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. Авторы второй модели считают, что это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля.

Обе представленные модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так и на основе соединений тройных соединений.

4. Заключение

Методом химических газотранспортных реакций выращены монокристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ во всем интервале концентраций. Методом микрорентгено-носектрального анализа определен состав выращенных монокристаллов, рентгеновским — их структура. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения при 80 и 300 К определена ширина запрещенной и построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что E_g с составом x изменяется нелинейно. Используя квадратичную зависимость проведен расчет

зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора. Показано хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными величинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X13МЛД-002).

Список литературы

- [1] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Yu Zhu D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.*, **4** | DOI: 10.1002/aenm. 201301465 (2014).
- [2] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Yu. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energ. Mater.*, **3**, 34 (2013).
- [3] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. De. Hart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi. *Sol. Energy Mater. Solar. Cells.*, **101**, 154 (2012).
- [4] G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H.W. Hillhouse. *Chem. Mater.*, **23**, 2626 (2011).
- [5] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [6] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 41 903 (2009).
- [7] P.K. Sarswat, M.L. Free. *Physica B*, **407**, 108 (2012).
- [8] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa. *J. Cryst. Growth*, **209**, 416 (2000).
- [9] И.В. Боднар. *ЖПС*, **77**, 710 (2010).
- [10] И.В. Боднар, В.В. Шаталова. *ФТП*, **46**, 1146 (2012).
- [11] И.В. Боднар. *ФТП*, **48**, 1194 (2014).
- [12] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок. *ЖПС*, **70**, 508 (2003)
- [13] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. *Phys. Rev. B*, **1**, 3351 (1970).
- [14] R. Hill. *J. Phys. C*, **7**, 521 (1974).

Редактор А.Н. Смирнов

Energy band of gap $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions

I.V. Bodnar

Belarusian State University of Informatics
and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

Abstract Single crystals of compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and solid solutions $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ grown by chemical gas-transport reactions were studied transmission spectra in the fundamental absorption edge. According to registered spectra band gap of these compounds and solid solutions based on them, as well as built its concentration dependence. It was found that the band gap with compositions x varies nonlinearly and is described by a quadratic dependence.