

Время жизни избыточного электрона в порошках Cu–Zn–Sn–Se

© Г.Ф. Новиков¹, М.В. Гапанович¹, В.Ф. Гременок², К.В. Бочаров¹, W.-T. Tsai³,
Ming-Jer Jeng³, Liann-Be Chang³

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

² Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
220072 Минск, Республика Беларусь

³ Department of Electronic Engineering, Chang Gung University,
Taoyuan, Taiwan

E-mail: ngf@icp.ac.ru

(Получена 13 апреля 2016 г. Принята к печати 28 апреля 2016 г.)

Методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости в диапазоне 36 ГГц в интервале температур 200–300 К изучена кинетика гибели носителей тока в порошках Cu–Zn–Sn–Se, полученных ампульным твердофазным методом синтеза. Время жизни избыточных электронов при комнатной температуре оказалось меньше 5 нс. Энергия активации для процесса рекомбинации составила $E_a \sim 0.054$ эВ.

DOI: 10.21883/FTP.2017.01.43990.8274

1. 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 Cu–In–Ga–(S,Se) (CIGS) и CdTe, которые уже начинают внедряться в производство [1]. Однако, несмотря на перспективу этих технологий, относительно небольшая распространенность в природе In и 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 — основу кестеритов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSe) — делает их привлекательной альтернативой для CdTe или CIGS.

Существует несколько способов получения пленок данных материалов, основные из них: вакуумное испарение [2,3], соиспарение [4,5], золь-гель метод [6,7] и электроосаждение [8]. Достаточно успешный подход, основанный на спин-коутинге из раствора частиц в гидразине, был предложен компанией IBM для изготовления фотоэлектрических устройств с КПД более 11.1% на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ [6]. В литературе также имеются данные о создании солнечной батареи на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с эффективностью 9.15%, поглощающий слой которой был получен методом соиспарения из 4 источников [4]. Однако, несмотря на успехи в создании ТСЭ, достигнутые показатели все же в 3 раза хуже теоретического предела Шоккли–Квиссера (~ 30%) [9] и причины этого неясны.

Можно предположить, что низкий коэффициент конверсии в сравнении с теоретическим пределом обусловлен узостью области гомогенности CZTS(Se) [10,11], которая обуславливает трудности в получении однофазных пленок CZTS(Se) с минимальными отклонениями элементного состава от стехиометрии. В ряде работ, однако, показана возможность получения монокристал-

лов CZTS и CZTSe, обогащенных Zn. Однофазность данных кристаллов подтверждена методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [12,13]. Кроме того, в независимости от метода получения прекурсоров было установлено, что ТСЭ на основе пленок CZTS, обогащенных цинком и обедненных медью, показывают более высокие значения эффективности фотопреобразования по сравнению с ТСЭ на основе стехиометрических пленок CZTS [14–16]. В ряде работ было показано, что оптимальными в плане эффективности ФЭП являются соотношения компонентов $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.75–0.9$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.10–1.3$, $\text{Cu}/\text{Sn} = 1.8–2.0$, $\text{S}/\text{металлы} = 1.05$ и $\text{Zn}/\text{металлы} = 0.25–0.31$ [17–19].

Один из подходов к объяснению причины влияния дефицита меди на эффективность ТСЭ на основе CZTS основан на различии структурных дефектов в обедненной медью и стехиометрическом CZTS. В обедненном медью материале основным дефектом являются вакансии меди V_{Cu} , в то время как в стехиометрическом CZTS основным типом дефектов ввиду меньшей энергии формирования является Cu_{Zn} . Энергия активации V_{Cu} составляет 0.02 эВ, поэтому при комнатной температуре большая часть дефектов ионизирована. Энергия активации Cu_{Zn} составляет 0.11 эВ [20], поэтому дефекты в стехиометрическом CZTS при комнатной температуре ионизированы в минимальной степени, что приводит к росту удельного сопротивления и, как следствие, росту последовательного сопротивления ТСЭ. В результате эффективность ТСЭ на основе стехиометрического CZTS может снижаться по сравнению с CZTS, обедненной медью.

С другой стороны, в стехиометрическом и обедненном составе могут существенно различаться не только концентрации, но и пространственные распределения дефектов, что может влиять на дрейфовые подвижности и времена жизни носителей тока и процессы разделения зарядов. Определенные указания на это были полу-

чены при исследованиях зависимости микроволновой фотопроводимости от размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) в родственной системе CIGS [21]. Приготовление аналогичной серии образцов CZTS(Se) с разными размерами ОКР является существенно более сложной задачей из-за возможного присутствия стannитной фазы, трудно определяемой методом РФА, но создающей барьеры для движения зарядов на межфазных границах. Кроме того, прецизионный контроль соотношения металлов сам по себе является сложной задачей в ряде методов получения пленок CZTS(Se) (в частности, в методе термического испарения [22]), что создает трудности в сравнении образцов с разными размерами ОКР. Например, известно, что испарение при температурах выше 350°C приводит к потерям Zn и Sn. Потери летучих компонентов возможны не только при получении пленки одностадийным методом термического испарения, но также и при сульфуризации/селенизации прекурсоров.

Поэтому в данной работе для получения CZTSe применен метод твердофазного синтеза („solid state reaction method“ — SSR) [23], который имеет преимущество в отношении возможности синтеза очень чистых однофазных образцов CZTS(Se) с точным, заранее определенным соотношением элементов. Для измерений времени жизни фотогенерированных носителей тока применен метод микроволновой фотопроводимости, который, в отличие от люминесцентного метода [24], позволяет регистрировать как излучательные, так и безызлучательные процессы гибели. Предварительные результаты опубликованы в работе [25].

2. Экспериментальная часть

Синтез образцов CZTSe осуществлялся методом SSR в ампулах в три стадии. На первом этапе, коммерчески доступные элементы Cu, Zn, Sn и Se с чистотой 99.99% сплавлялись в стехиометрических соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез проводился при $T \sim 1100^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. На втором этапе содержимое ампулы растиралось в агатовой ступке. На третьем этапе для стабилизации фазового состава порошки отжигались в вакуумированных кварцевых ампулах при $T \sim 550^\circ\text{C}$ в течение 100 ч. Полученные образцы изучали методами РФА (Cu-K_α), спектроскопии КРС и время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (TRMC) на частоте 36 ГГц. Возбуждение фотопроводимости осуществляли азотным лазером с длиной волны 337 нм, длительность импульса 8 нс, при интенсивности света $3.5 \cdot 10^{14}$ фот/см² за импульс.

3. Результаты экспериментов

Элементный состав полученных порошков CZTSe, а также соотношение элементов представлены в табл. 1 и 2. Из табл. 2 видно, что образцы были обедненные медью и обогащенные цинком. Полученный состав лежит

Таблица 1. Элементный состав CZTSe

Cu	Zn	Sn	Se
24.7%	15.1%	14%	46.2%

Таблица 2. Соотношение элементов в образце

Cu/(Zn + Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	Se/металл	Zn/металл
1.08	1.76	0.85	0.86	0.28

в диапазоне, в котором возможно достижение высокой эффективности солнечной батареи на его основе.

Рентгенограммы полученных порошков показаны на рис. 1. Пики CZTSe с максимумами 27.1° (112), 45° (204) и 53.3° (312) ярко выражены. На рис. 2 представлены спектры КРС полученных образцов. Основное колебание с максимумом при 189 см^{-1} , относящееся к CZTSe, хорошо выражено. Присутствуют также и более

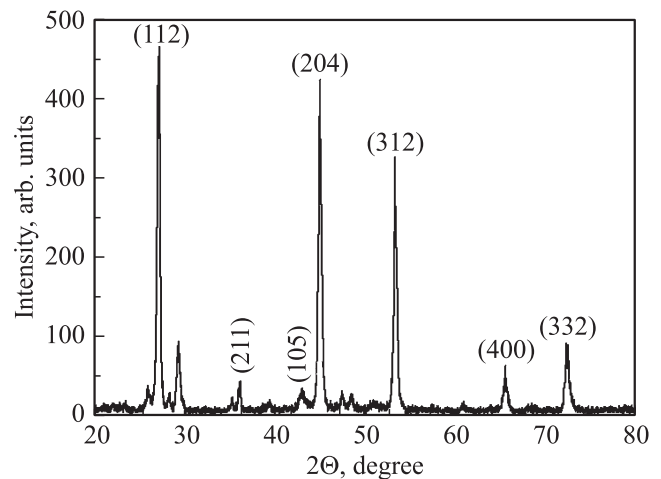


Рис. 1. Рентгенограмма CZTSe.

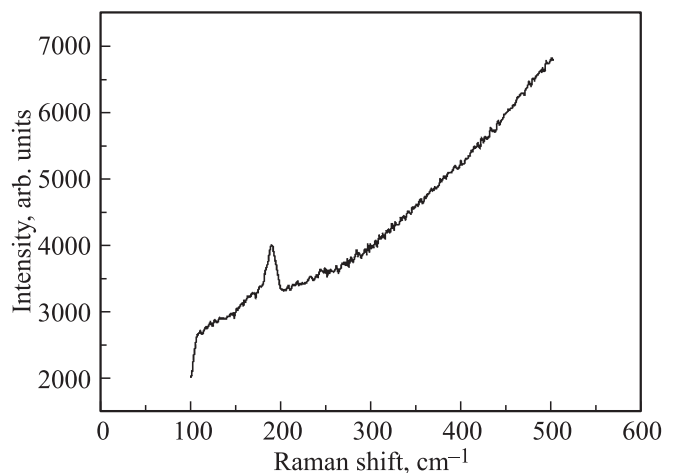


Рис. 2. Спектры КРС

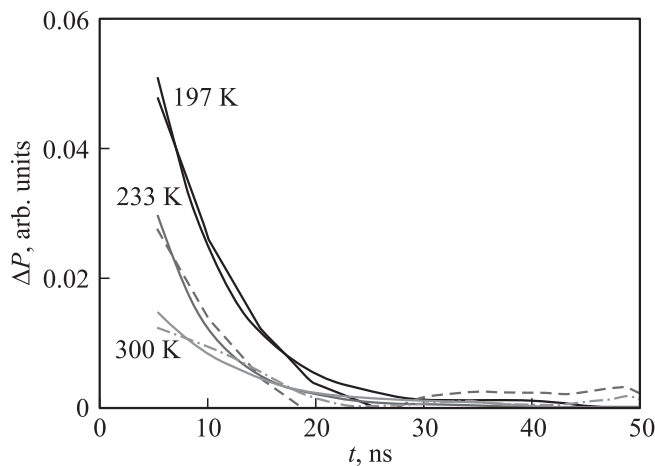


Рис. 3. Спады СВЧ-фотопроводимости при температурах 197, 233 и 300 К.

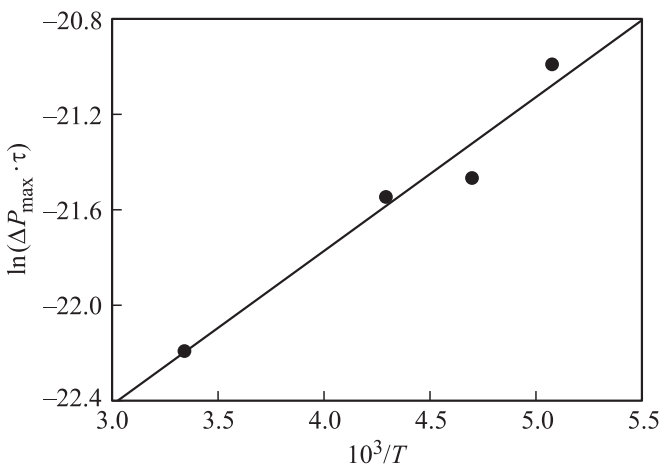


Рис. 4. Зависимость произведения амплитуды фотоотклика на характеристическое время спада фотоотклика от температуры.

слабые пики около 170 и 230 см^{-1} , которые наблюдаются при масштабировании. На рис. 3 показаны спады микроволновой фотопроводимости при $T = 197, 233$ и 300 К . Фотоотклики TRMC имели чрезвычайно малую амплитуду и содержали значительные шумы (на рисунке показаны сглаженные кривые).

Понижение температуры приводило к возрастанию амплитуды фотоотклика, но времена спадов оставались неизменными (порядка 6 нс). Полученные значения времени спада были на грани временного разрешения установки. Можно сделать вывод, что времена спадов фотооткликов в порошках кестеритов были менее 6 нс вплоть до $T \sim 200 \text{ К}$, а температурная зависимость амплитуды фотоотклика была обусловлена изменениями характеристических времен гибели избыточных носителей тока.

Зависимость произведения амплитуды на характеристическое время спада фотоотклика от температуры в аррениусовских координатах показана на рис. 4. Оценка энергии активации процесса гибели носителей тока из приведенного графика дает $E_a \approx 0.054 \text{ эВ}$.

4. Обсуждение

Малые значения времен жизни фотогенерированных носителей тока были также зарегистрированы в работе [24] по измерениям время-разрешенной фотолюминесценции в сборках ТЭС. Наблюдались спады в виде двух экспоненциальных компонент. В ходе исследования было выявлено, что с уменьшением мощности лазера ($2, 1, 0.5 \text{ мВт}$) времена жизни первой компоненты τ_1 возрастают с 0.45 до 0.60 нс , а у второй компоненты τ_2 возрастают с 1.65 до 2.5 нс . Такое влияние мощности лазера подразумевает заметный вклад в процессы гибели избыточных носителей тока процессов 2-го порядка кинетики, скорость которых зависит от начальных концентраций реагентов. Однако такое предположение плохо согласуется с анализом данных по кинетике люминесценции в работе [26]. В этой работе вторая компонента τ_2 приписана временам жизни неосновных носителей тока в CZTS и описывает наличие дефектов в глубине зерен, а также на границах поглощающий слой-буферный слой и вблизи нижнего контакта. Первая компонента τ_1 описывает высокоинжекционные процессы в CZTS, которые обуславливаются излучательными рекомбинационными процессами, а также перераспределением избытка носителей тока у поверхности образца.

Тем не менее следует обратить внимание на различие в энергиях активации: определенная по микроволновой фотопроводимости $E_a(\text{TRMC}) \approx 0.054 \text{ эВ}$ не согласуется ни с энергией активации $E_a(\text{V}_{\text{Cu}}) \approx 0.02 \text{ эВ}$, ни с энергией активации $E_a(\text{Cu}_{\text{Zn}}) \approx 0.11 \text{ эВ}$. Естественно связать наблюдаемое различие в энергиях активации с тем, что микроволновые измерения делались на порошках, а другие на сборках ТЭС. Если принять это предположение, то время жизни, определяемое по микроволновой фотопроводимости, следует связывать с влиянием внутренней структуры зерна. Такое влияние может быть обусловлено неоднородным пространственным распределением дефектов, что может проявляться в эффективных размерах ОКР, определяемых по ширине линий в спектрах РФА [27,28].

5. Заключение

Таким образом в работе методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (TRMC) в диапазоне 36 ГГц в интервале температур $200\text{--}300 \text{ К}$ изучена кинетика гибели носителей тока в порошках Cu-Zn-Sn-Se , полученных методом ампульного твердофазного синтеза, т.е. в образцах, не содержащих ни металлических, ни других контактов. Время жизни избыточных электронов при комнатной температуре оказалось меньше 5 нс . Энергия активации для процесса рекомбинации составила $E_a \sim 0.054 \text{ эВ}$. Эти результаты свидетельствуют о том, что наряду с описанными в литературе процессами гибели носителей тока вблизи электродов и на границе с буферным слоем, существенное влияние на поведение носителей тока оказывает внутренняя

структура зерен. По-видимому в областях с „идеальной“ структурой, эффективный размер которых определяется как размер ОКР, носители тока живут больше 6 нс, но содержащиеся на границах ОКР дефекты из-за возрастания вклада процессов рекомбинации через локальные центры могут приводить к существенному уменьшению времени жизни носителей тока и соответственно к уменьшению диффузионной длины пробега. Последний параметр может существенно повлиять на фотовольтаические характеристики ТЭС, использующих в качестве поглощающих слоев CZTS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-01234).

Список литературы

- [1] Г.Ф. Новиков. Наука и технологии в промышленности, **1**, 88 (2016).
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi. *Thin Sol. Film*, **517**, 2455 (2009).
- [3] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, J. Chey, S. Guha. *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, **21**, 72 (2012).
- [4] Ingrid Repins, Carolyn Beall, Nirav Vora, Clay De Hart, Darius Kuciauskas, Pat Dippo, Bobby To, Jonathan Mann, Wan-Ching Hsu, Alan Goodrich, Rommel Noufi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **101**, 154 (2012).
- [5] K. Wang, B. Shin, K.B. Reuter, T. Todorov, D.B. Mitzi, S. Guha. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 051912 (2011).
- [6] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.*, **3**, 34 (2013).
- [7] D. Aaron, R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi. *Progr. Photovolt: Res. Appl.*, **20**, 6 (2012).
- [8] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni. *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253 (2011).
- [9] W. Shockley, H.Q. Queisser. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1961).
- [10] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 04DP07 (2011).
- [11] S. Chen, J. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S. Wei. *Phys. Rev. B*, **81**, 245205 (2010).
- [12] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake. *J. Cryst. Growth*, **341**, 38 (2012).
- [13] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake. *J. Cryst. Growth*, **354**, 147 (2012).
- [14] P. Bjirkman, J. Scragg, H. Flammersberger, T. Kubart, M. Edoff. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **98**, 110 (2012).
- [15] O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, M. Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **117**, 246 (2013).
- [16] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. *Photovoltaic Specialist Conf. IEEE 40th (2014)*.
- [17] H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki, K. Oishi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1165, 1165-M04-01 (2009).
- [18] S. Delbos. *Kesterite thin films for photovoltaics: a review*, *EPJ Photovoltaics*, **3**, 35004 (2012).
- [19] K. Yamaguchi, T. Washio, K. Jimbo, H. Katagiri. *The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, 2011, Fukuoka, Japan, 5B-3O-06.
- [20] S. Chen, A. Walsh, X. Gong, S. Wei. *Adv. Mater.*, **25**, 1522 (2013).
- [21] G.F. Novikov, K.V. Bocharov. *Sci. Lett. J. (the former title is Phys. Express)*, **4**, 21 (2014).
- [22] A. Redinger, S. Siebentritt. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 092111 (2010).
- [23] R.A. Wibowo, W.H. Jung, K.H. Kim. *J. Phys. & Chem. Solids*, **71**, 1702 (2010).
- [24] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, Wan-Ching Hsu, A. Goodrich, R. Noufi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **101**, 154 (2012).
- [25] M. Gapanovich, G. Novikov, K. Bocharov, Wei-Tao Tsai, Ming-Jer Jeng, Liann-Be Chang. *23rd Photovoltaic Science and Engineering Conf. (PVSEC-23)*. (Taiwan, China, 2013). Режим доступа: CD/3-P-61.pdf. http://www.pvsec23.com/conf_news.html
- [26] O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 233506 (2010).
- [27] K.V. Bocharov, G.F. Novikov, T.Y. Hsieh, M.V. Gapanovich, M.J. Jeng. *Semiconductors*, **47**, (3), 335 (2013). [К.В. Бочаров, Г.Ф. Новиков, Т.Ю. Хsieh, М.В. Гапанович, М.Д. Дженг. *ФТП*, **47**, (3), 3105 (2013)].
- [28] G. Novikov, K. Bocharov, T.Y. Hsieh, M.J. Jeng. *Proc. 27th Eur. Photovoltaic Sol. Energy Conf. & Exh. (27th EU PVSEC)* (Frankfurt, Germany, 2012) p. 2851.

Редактор А.Н. Смирнов

The lifetime of excess electron in Cu–Zn–Sn–Se powder

G.F. Novikov¹, M.V. Gapanovich¹, V.F. Gremenok², K.V. Bocharov¹, W.-T. Tsai³, Ming-Jer Jeng³, Liann-Be Chang³

¹ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

² Nauchno-Practical Center of National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, 220072 Minsk, Republic of Belarus

³ Department of Electronic Engineering, Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan

Abstract The loss kinetics of current carriers in the powders Cu–Zn–Sn–Se prepared by an ampoule solid-phase method of synthesis was studied by the method of time — resolved microwave photoconductivity (TRMC) in the band of 36 GHz in the range of temperatures 200–300 K. The lifetime of excess electrons at room temperature was appreciated as less than 5 ns. The activation energy of recombination process was determined as $E_a \sim 0.054$ eV.