

03,04

Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические характеристики монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

© В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

E-mail: hurtavy@physics.by

(Поступила в Редакцию 28 июня 2016 г.)

Изучено влияние электронного облучения на проводимость и диэлектрические характеристики монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов на их основе. Показано, что с увеличением дозы облучения значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а удельной электропроводности резко возрастают.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44040.263

1. Введение

В настоящее время перспективными материалами для использования в качестве базовых слоев преобразователей солнечного излучения являются твердые растворы $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$, $\text{CuGa}(\text{S}, \text{Se})_2$, которые, в отличие от кремния, являются прямозонными полупроводниками и обладают большим коэффициентом поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра. Последние исследования этих систем показали, что, используя твердые растворы $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ в качестве базовой основы фотопреобразователей солнечного излучения, можно получить КПД $\sim 20.8\text{--}21.7\%$ [1,2]. Однако использовать эти материалы на практике не выгодно в силу высокой стоимости индия и галлия и ограниченности их земных запасов. Поэтому их начали заменять более доступными и дешевыми элементами. Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в этом отношении представляют значительный интерес, так как они являются прямозонными полупроводниками, где дорогостоящие индий и галлий заменены на более распространенные и дешевые цинк и олово.

В последние годы в литературе появилось большое количество публикаций, посвященных как получению этих материалов и исследованию их физических свойств, так и их применению в солнечной энергетике [3–11]. Однако, несмотря на большое количество работ и быстрый прогресс в этом направлении, КПД солнечных элементов на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ к настоящему времени получен на уровне $\sim 11.1\text{--}12.6\%$ [12]. Причина низкой эффективности состоит в том, что существующие технологии не позволяют получать эти материалы в виде тонких пленок с высоким качеством структуры и необходимыми для солнечных элементов фотоэлектрическими свойствами. Кроме четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ значительный интерес для солнечной энергетике представляют твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Изменяя их состав, можно получать материалы с непрерывно изменяющимися физическими

свойствами, что дает возможность выбрать те составы, которые по своим характеристикам наиболее пригодны для использования на практике.

Поскольку эти материалы могут использоваться в качестве базовых слоев преобразователей солнечного излучения, возникает вопрос об их радиационной стойкости к ионизирующим излучениям. Поэтому целью данной работы было установление закономерностей изменения диэлектрических характеристик монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ от температуры и дозы электронного облучения.

2. Методика получения образцов

Для синтеза четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ использовали одностепенный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты полупроводниковой чистоты: медь, цинк и олово чистоты 99.999%, сера и селен марки ОСЧ. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих формульному составу, в количестве ~ 15 г загружали в ампулу, которую затем вакуумировали. Эту ампулу помещали в другую вакуумированную ампулу, которую помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи поэтапно с двухчасовой выдержкой поднимали до значений, на $20\text{--}30^\circ\text{C}$ превышающих температуру плавления соединения либо температуры ликвидуса соответствующего состава твердого раствора. При достижении нужной температуры включали вибрационное перемешивание и выдерживали в течение 4 h. Затем вибрацию отключали и уменьшали температуру со скоростью 5 K/h до полного затвердения состава. Для гомогенизации полученных слитков твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при 750°C в течение 300 h.

Монокристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ выращивались методом химических газотранспортных реакций из синтезированных ранее поликристаллических слитков. В качестве газа-переносчика использовали элементарный йод марки В5. Синтезированные поликристаллы растирали в порошок и использовали в качестве исходного материала для газотранспорта. Ампулу с исходным материалом и йодом помещали в горизонтальную печь с двумя независимо регулируемым зонами для создания необходимого градиента температур вдоль ампулы. Температуру в печи регулировали так, чтобы в зоне кристаллизации она была $\sim 700^\circ\text{C}$, а в зоне реакции 780°C . При этих условиях происходил рост монокристаллов в течение ~ 8 суток.

3. Методика эксперимента

Измерения диэлектрической проницаемости (ε) и электропроводности (σ) монокристаллических образцов проводили методом плоского конденсатора на монокристаллических пластинках с размерами $\sim 2 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ вдоль кристаллографического направления $[001]$ с помощью цифрового измерителя E7-20 на частотах измерительного поля 10^3 – 10^6 Hz в температурном диапазоне 100 – 300 K . На образцы наносили омические серебряные контакты и помещали между металлическими прижимными контактами. Держатель с образцом экранировали латунным стаканом, на который через изоляционную прослойку из слюды наматывали нагреватель. Питание нагревателя осуществлялось постоянным током от стабилизированного источника. Температура контролировалась при помощи дифференциальной хромель-копелевой термопары и универсального цифрового вольтметра. Для измерений использовали метод непрерывного квазистатического нагревания со скоростью $\sim 0.5 \text{ K/min}$. Точность измерения температуры составляла 0.1 – 0.2 K . Погрешность измерений диэлектрических характеристик составляла $\sim 0.5\%$. Значения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности рассчитывались по формуле, соответствующей плоскопараллельному конденсатору.

Проводились исследования как необлученных образцов, так и облученных электронами с энергией 4 MeV дозами 10^{15} и 10^{16} cm^{-2} .

4. Результаты исследований

Исследованы диэлектрические характеристики полученных монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$ в интервале температур 100 – 300 K на различных частотах измерительного поля вдоль кристаллографического направления $[001]$. На рис. 1 и 2 приведены кривые температурных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ для $x = 0.5$. На рис. 3 и 4 приведены кривые температурных зависимостей ε и σ на частоте 10^5 Hz

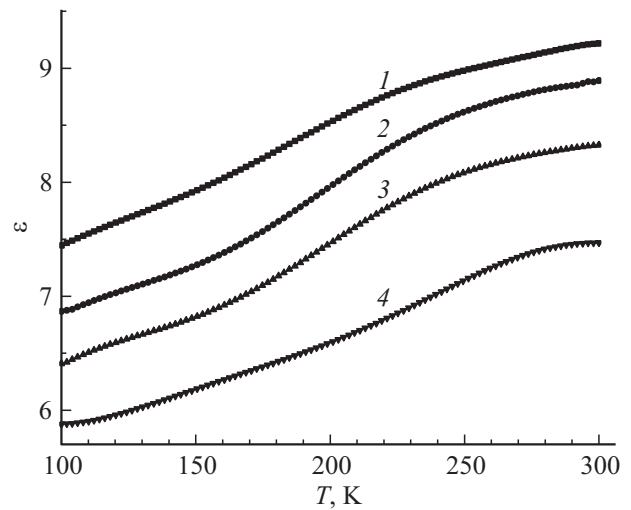


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ для $x = 0.5$ на частотах: 1 — 10^3 Hz ; 2 — 10^4 Hz ; 3 — 10^5 Hz ; 4 — 10^6 Hz .

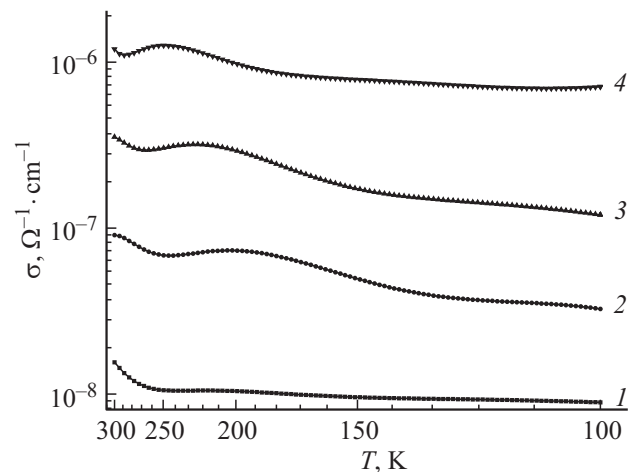


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ для $x = 0.5$ на частотах: 1 — 10^3 Hz ; 2 — 10^4 Hz ; 3 — 10^5 Hz ; 4 — 10^6 Hz .

монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ для различных x . Как видно из рисунков, значения ε и σ с ростом температуры увеличиваются. Это обусловлено увеличением концентрации свободных носителей зарядов (проявление полупроводниковых свойств) и ростом подвижности доменных границ (проявление сегнетоэлектрических свойств) в результате повышения температуры. Видно, что наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости ε и проводимости σ . С ростом частоты значения ε уменьшаются (см. рис. 1), что обусловлено, как известно, релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. Электропроводность с ростом частоты увеличивается на несколько порядков (см. рис. 2). Такое поведение электрических свойств исследованных монокристаллов, также как и наличие максимумов на кривых $\sigma = f(T)$,

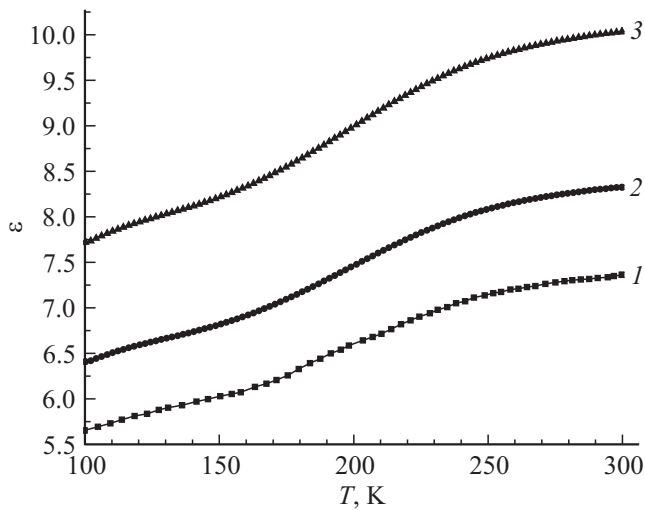


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на частоте 10^5 Hz: 1 — $x = 1$; 2 — $x = 0.5$; 3 — $x = 0$.

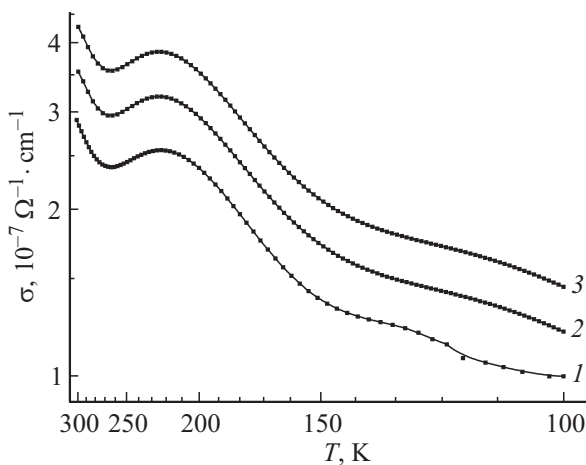


Рис. 4. Температурные зависимости удельной проводимости монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ на частоте 10^5 Hz: 1 — $x = 1$; 2 — $x = 0.5$; 3 — $x = 0$.

по-видимому, связано с особенностями строения их кристаллической структуры, и как следствие сложным механизмом переноса заряда. Участки с разным наклоном на кривых $\sigma = f(T)$ указывают на наличие нескольких типов проводимости в этих кристаллах.

Из рис. 3 и 4 видно, что замещение серы на селен приводит к некоторому возрастанию значений диэлектрической проницаемости и проводимости. Полученные результаты по влиянию состава на диэлектрические свойства находятся в неплохом соответствии с данными [13], где из результатов оптических исследований определены значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ .

Изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ в зависимости

от дозы электронного облучения. Полученные монокристаллы подвергались облучению электронами с энергией 4 MeV дозами 10^{15} и 10^{16} cm^{-2} . На рис. 5 и 6 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости σ монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ для различных доз облучения на частоте измерительного поля 10^5 Hz. Температурные зависимости для других составов и частот выглядят аналогично. Из рисунков видно, что облучение монокристаллов пучком электронов приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости и значительному возрастанию электропроводности во всей исследованной области температур. Такое поведение значений ϵ под воздействием облучения электронами может быть вызвано радиационно стимулированным старением образцов, связанным с

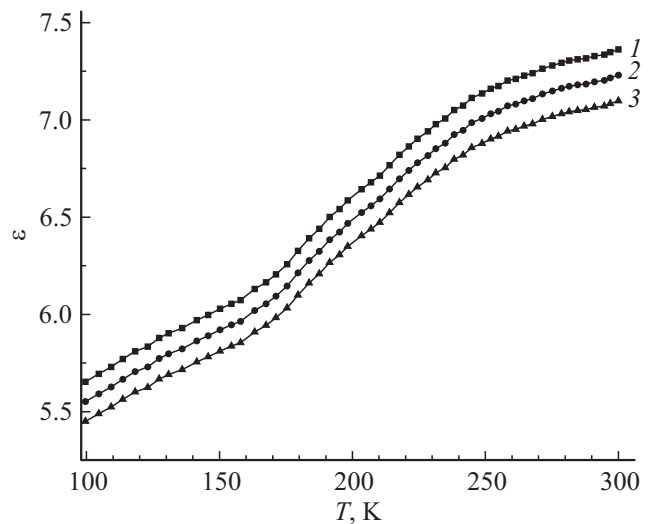


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на частоте 10^5 Hz для доз облучения: 1 — 0 cm^{-2} ; 2 — 10^{15} cm^{-2} ; 3 — 10^{16} cm^{-2} .

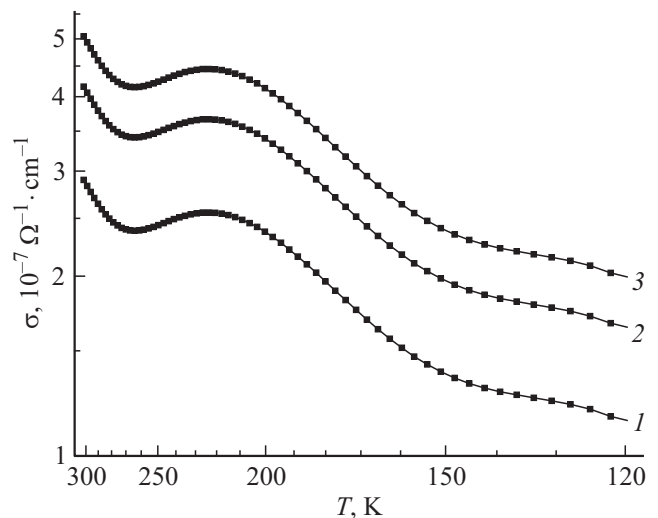


Рис. 6. Температурные зависимости удельной проводимости монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на частоте 10^5 Hz для доз облучения: 1 — 0 cm^{-2} ; 2 — 10^{15} cm^{-2} ; 3 — 10^{16} cm^{-2} .

активизацией процесса миграции естественных дефектов под влиянием облучения, приводящие к стабилизации доменной структуры и снижению значений ϵ [14]. Причиной роста значений электропроводности σ монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ является, скорее всего, увеличение концентрации дефектов и, как следствие, возрастания вклада примесной проводимости.

5. Заключение

Проведены исследования влияния состава и дозы электронного облучения на монокристаллы четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ с $x = 0; 0.5; 1$.

Показано, что замещение серы на селен приводит к некоторому возрастанию значений диэлектрической проницаемости и проводимости.

Выявлено существенное влияние облучения электронами на электропроводность и диэлектрическую проницаемость исследованных монокристаллов. Увеличение дозы облучения приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости и значительному возрастанию электропроводности во всей исследованной области температур.

Список литературы

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla. *Phys. Status Solidi (RRL) — Rapid Res. Lett.* **8**, 3, 219 (2014).
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla. *Phys. Status Solidi (RRL)* **9**, 1, (2015).
- [3] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, T. Raadik. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 10, 102 102-1 (2012).
- [4] R. Lydia, P. Sreedhara Reddy. *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, 3, 03 017 (2013).
- [5] F. Luckert, D.I. Hamilton, M.V. Yakushev, N.S. Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A.V. Karotki, A.V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, R.W. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 6, 062 104 (2011).
- [6] M. León, S. Levchenko, R. Serna, A. Nateprov, G. Gurieva, J.M. Merino, S. Schorr, E. Arushanov. *Mater. Chem. Phys.* **141**, 1, 58 (2013).
- [7] A. Singh, S. Singh, S. Levchenko, T. Unold, F. Laffir, K.M. Ryan. *Angewandte Chem. Int. Ed.* **52**, 35, 9120 (2013).
- [8] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.* **3**, 1, 34 (2013).
- [9] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, М.Я. Валах, В.А. Юхимчук, И.С. Бабичук, Н. Хіе, E. Saucedo. *Журн. прикл. спектроскопии* **81**, 5, 704 (2014).
- [10] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, А.В. Мудрый, М.Я. Валах, В.А. Юхимчук, И.С. Бабичук, M. León, R. Caballero. *ФТП* **48**, 10, 1332 (2014).
- [11] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А. Чумак. *Кристаллография* **60**, 5, 826 (2015).
- [12] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.* **4**, 7, 36 (2014).
- [13] M. Kumar, C. Persson. *Int. J. Theor. Appl. Sci.* **5**, 1, 1 (2013).
- [14] Е.В. Пешиков. *Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках*. Фан. Ташкент (1986). с. 18.