

УДК 534.8

*В. Г. ГУРТОВОЙ, А. У. ШЕЛЕГ*

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  И  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$**

*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению*

*(Поступила в редакцию 28.11.2014)*

**Введение.** В настоящее время твердые растворы  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ ,  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ ,  $\text{CuGa}(\text{S,Se})_2$  – один из наиболее перспективных материалов для использования в качестве базовых слоев преобразователей солнечного излучения. В отличие от кремния, который широко используется в качестве базовой основы для создания фотопреобразователей и имеет непрямозонную энергетическую структуру, указанные твердые растворы являются прямозонными полупроводниками и обладают большим коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

В ряде работ показано, что для твердых растворов  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ , которые применяются в качестве базовой основы фотопреобразователей солнечного излучения, коэффициент полезного действия (КПД) составляет ~19,0–20,3 % [1, 2]. Однако ограниченность земных запасов и высокая стоимость химических элементов In и Ga вынуждают исследователей находить и использовать более доступные элементы. Поэтому в последнее время осуществлен переход на другие прямозонные полупроводники, в которых дорогостоящие In и Ga заменены на более дешевые и распространенные Zn и Sn.

Таковыми полупроводниками являются четверные соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) и твердые растворы на их основе. В последние годы в литературе появилось большое количество публикаций, посвященных как применению этих материалов, так и исследованию их физических свойств [3–5]. Однако, несмотря на большие усилия в этом направлении, самый большой КПД солнечных элементов на основе CZTSe к настоящему времени был получен ~11,1–12,6 % [6, 7]. Причина низкой эффективности фотоэлектрического преобразования этих материалов состоит в том, что существующие технологии пока не позволяют создавать тонкие пленки вышеуказанных соединений с высоким качеством структуры и подходящими для солнечных элементов электрическими свойствами. Также при получении четверных соединений CZTS и CZTSe возникает целый ряд проблем, решение которых может увеличить эффективность фотоэлектрического преобразования данного материала. Так, одна из главных проблем заключается в значительной нестехиометрии этих соединений (избыток или недостаток Cu и Zn), что приводит к высокой концентрации собственных структурных дефектов разной природы. Отклонение от стехиометрического состава может привести к образованию нежелательных примесей в виде двойных или тройных фаз. Кроме того, в этих соединениях возможна реализация различных кристаллографических форм (например, структур кестерита и станнита). Все это, как правило, обусловлено технологическими параметрами получения данных материалов.

Целью настоящей работы было изучение зависимостей диэлектрических свойств монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  от температуры и частоты измерительного поля.

**Методика эксперимента.** Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и электропроводности ( $\sigma$ ) монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  проводили методом плоского конденсатора на монокристаллических пластинках с размерами ~2,0×5,0×0,5 мм вдоль кристаллографического направления [001] с помощью цифрового измерителя E7-20 на частотах измерительного поля  $10^3$ – $10^6$  Гц

в температурном диапазоне 100–300 К. Образцы с нанесенными омическими серебряными контактами помещали между металлическими прижимными контактами. Держатель с образцом экранировали латунным стаканом, на который через изоляционную прослойку из слюды наматывали нагреватель. Питание последнего осуществлялось постоянным током от стабилизированного источника. Температура контролировалась при помощи дифференциальной хромель-копелевой термопары и универсального цифрового вольтметра. Для измерений использовали метод непрерывного квазистатического нагрева со скоростью  $\sim 0,5$  К/мин. Точность измерения температуры составляла 0,1 – 0,2 К, погрешность измерений диэлектрических характеристик была  $\sim 0,5$  %.

**Результаты исследований и их анализ.** Для синтеза четверных соединений CZTS и CZTSe использовали однотемпературный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты: 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  $\sim 15$  г загружали в ампулу, которую затем вакуумировали. Эту ампулу помещали в другую вакуумированную ампулу, которую устанавливали в вертикальной однозонной печи, где поэтапно с двухчасовой выдержкой температуру поднимали до значений, на 20–30 °С превышающих температуру плавления соединения. При достижении нужной температуры включали вибрационное перемешивание и выдерживали в течение 4 ч. Затем вибрацию отключали и проводили охлаждение со скоростью 5 градусов в час до полного затвердения раствора. Для гомогенизации полученных слитков твердых растворов проводили их отжиг в вакууме при 750 °С в течение 300 ч.

Монокристаллы четверных соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  выращивали методом химических газотранспортных реакций из синтезированных ранее поликристаллических слитков. В качестве газа-переносчика использовали элементарный йод марки В5. Синтезированные поликристаллы растирали в порошок и применяли как исходный материал для газотранспорта. Ампулу с исходным материалом и йодом помещали в горизонтальную печь с двумя независимо регулируемые зонами для создания необходимого градиента температур вдоль ампулы. Температуру в печи регулировали так, чтобы в зоне кристаллизации она была  $\sim 700$  °С, а в зоне реакции составляла  $\sim 780$  °С. В этих условиях происходил рост монокристаллов в течение  $\sim 8$  сут.

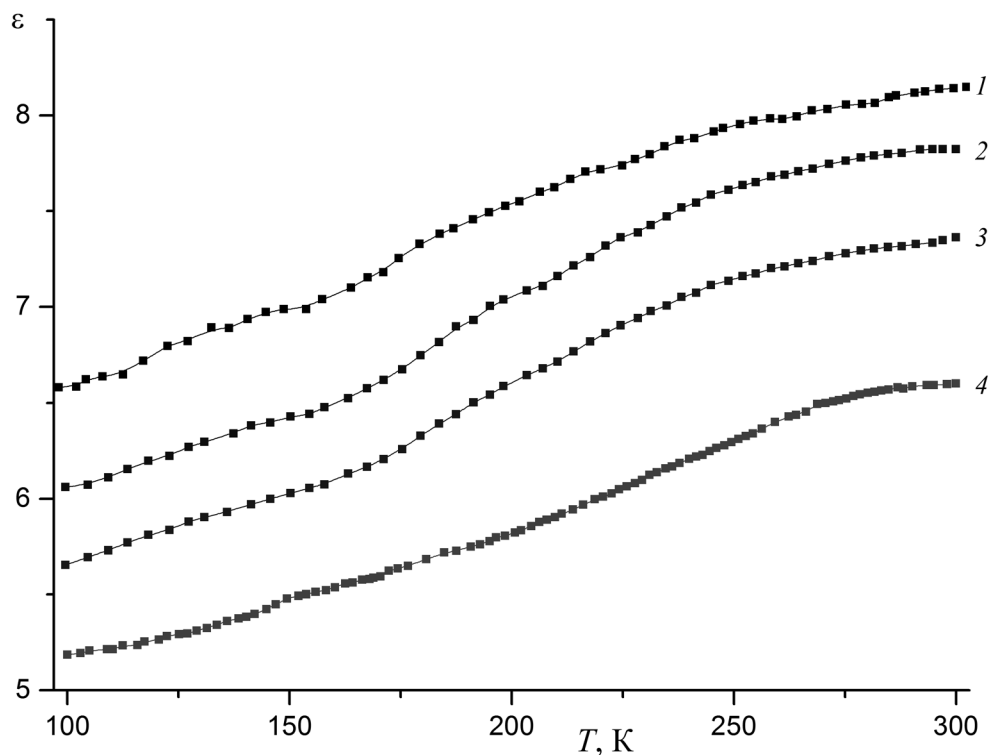


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  на частотах: 1 – 1 кГц; 2 – 10 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 1 МГц

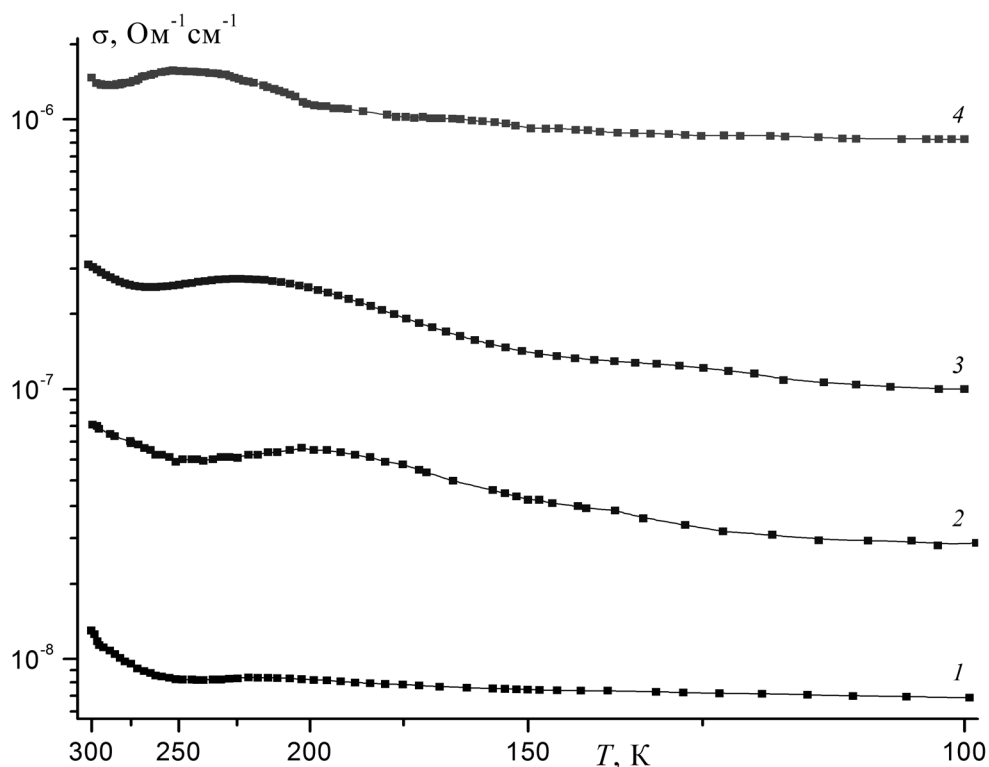


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  на частотах: 1 – 1 кГц; 2 – 10 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 1 МГц

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , измеренные на разных частотах. Видно, что с ростом температуры значения  $\epsilon$  для всех частот увеличиваются, причем зависимость нелинейная. С ростом частоты значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, что связано с релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений.

На рис. 2 показаны температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  на разных частотах. Как видим, с ростом температуры электропроводность растет, причем на кривых  $\sigma = f(T)$  для всех частот в области температур 150–250 К наблюдаются максимумы, обусловленные изменением типа проводимости с прыжковой (при низких температурах) к собственной (при высоких). Следует отметить, что абсолютные значения электропроводности сильно зависят от частоты измерительного электрического поля: с ростом частоты они увеличиваются на несколько порядков. Такое поведение электрических свойств монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  так же, как и наличие максимумов на кривых  $\sigma = f(T)$ , по-видимому, связано с особенностями строения кристаллической структуры, и как следствие – со сложным механизмом переноса заряда. Участки с разным наклоном на кривых  $\sigma = f(T)$  указывают на наличие нескольких типов проводимости в этих кристаллах. На этих участках исходя из закона Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 T^{-1} e^{-\frac{E_a}{kT}}$  были рассчитаны обобщенные энергии активации  $E_a$  на частоте измерительного поля 1 МГц. В области низких температур ( $< 200$  К)  $E_a = 0,32$  эВ, в области высоких ( $> 270$  К) –  $E_a = 1,53$  эВ. Рассчитанные значения  $E_a$  хорошо согласуются с данными, полученными в работе [5] из оптических исследований.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности монокристалла  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , измеренные на различных частотах вдоль кристаллографического направления [001]. Видно, что характер зависимостей аналогичен таковому для монокристалла  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Рассчитанные нами энергии активации  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  составляют в области низких температур ( $< 200$  К)  $E_a = 0,22$  эВ, в области высоких ( $> 270$  К) –  $E_a = 0,93$  эВ.

Абсолютные значения  $\epsilon$  и  $\sigma$   $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  несколько больше, чем аналогичные у  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , что находится в неплохом соответствии с данными [5], где из результатов оптических исследований

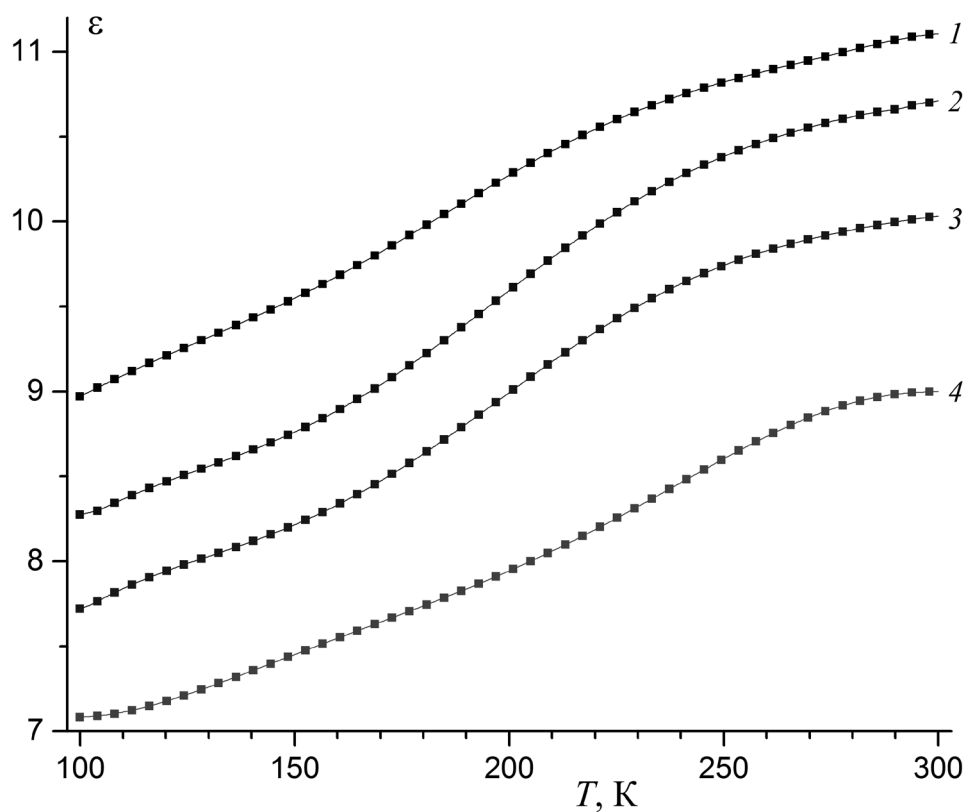


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  на частотах: 1 – 1 кГц; 2 – 10 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 1 МГц

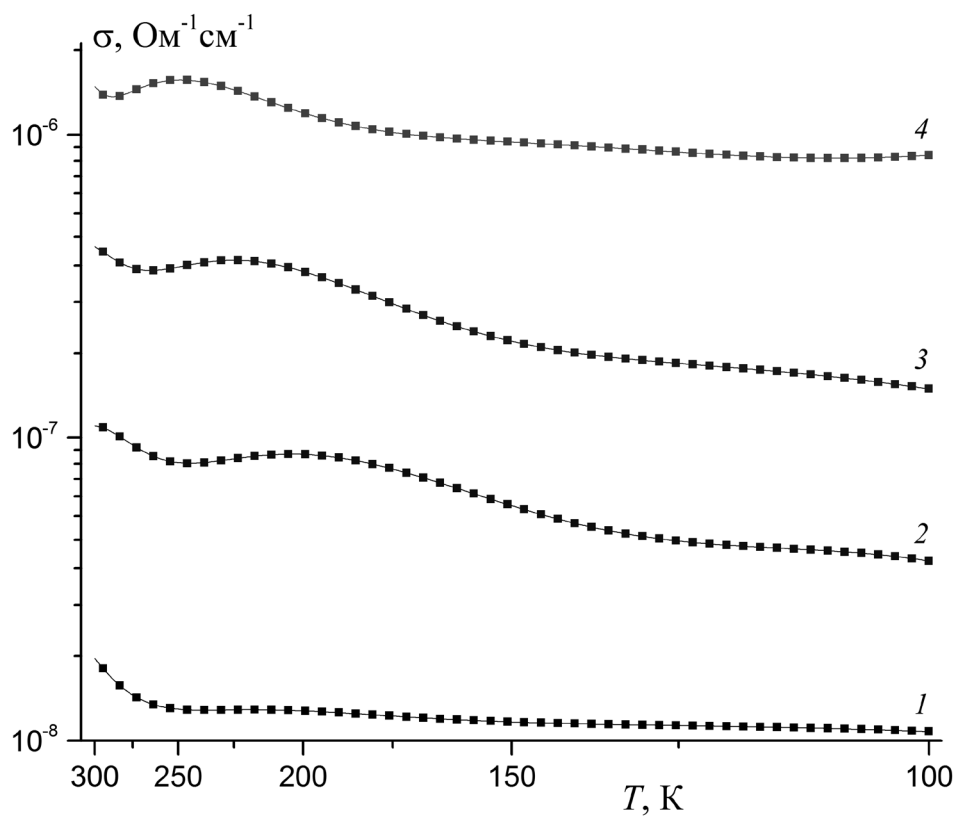


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  на частотах: 1 – 1 кГц; 2 – 10 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 1 МГц

определены значения высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$ . Полученные нами значения диэлектрической проницаемости и энергии активации исследованных кристаллов при температуре 300 К сведены в таблицу. Здесь же для сравнения приведены высокочастотная диэлектрическая проницаемость и ширина запрещенной зоны, измеренные оптическими методами в работе [5].

Диэлектрические характеристики монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  при  $T = 300$  К

Состав	$\epsilon_1$ МГц	$\epsilon_\infty^*$	$E_a$ , эВ	$E_a$ , эВ*
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	6,60	6,31	1,53	1,47
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	8,99	8,05	0,95	0,90

\* Данные, полученные в работе [5].

**Заключение.** Проведены исследования диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , полученных одномоментным методом из элементарных компонентов в зависимости от температуры и частоты измерительного поля. Выявлена дисперсия изученных свойств, а именно: с ростом частоты значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а электропроводности – увеличиваются. Показано, что с ростом температуры значения  $\epsilon$  и  $\sigma$  увеличиваются. Обнаружено, что диэлектрические характеристики монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  несколько больше, чем у  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Определены значения обобщенной энергии активации основных носителей заряда в этих кристаллах. Рассчитанные нами значения хорошо согласуются с литературными данными, полученными другими методами.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф13К-027).

## Литература

1. Jackson P., Hariskos D., Lotter E. et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2011. Vol. 19, N 7. P. 894–897.
2. Contreras M. A., Mansfield L. M., Egaas B. et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2012. Vol. 20, N 7. P. 843–850.
3. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101, N 10. P. 102102–102104.
4. León M., Levchenko S., Serna R. et al. // Mater. Chem. and Phys. 2013. Vol. 141, N 1. P. 58–62.
5. Kumar M., Persson C. // Intern. J. of Theoretical and Applied Sciences. 2013. Vol. 5, N 1. P. 1–8.
6. Todorov T. K., Tang J., Bag S. et al. // Advanced Energy Materials. 2013. Vol. 3, N 1. P. 34–38.
7. Wang W., Winkler M. T., Gunawan O. et al. // Advanced Energy Materials. 2014. Vol. 4, N 7. P. 36–45.

V. G. HURTAUVY, A. U. SHELEG

## DIELECTRIC PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ AND $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ SEMICONDUCTORS

### Summary

The dielectric permittivity and electrical conductivity of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  single crystals are investigated in the temperature range 100–300 K at the measuring field frequencies of  $10^3$ – $10^6$  Hz. The values of the majority charge carriers generalized activation energy in these crystals are determined. It is shown, that the absolute values of the studied characteristics increases with the temperature. The dielectric properties dispersion of the studied single crystals is revealed: with the frequency growth the dielectric constant values decreases, and the electrical conductivity increases. It was found that the dielectric constant and conductivity of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  single crystals more than  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .