

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 53.096+541.64+544.77+537.226.1

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОЗЕРЕННЫХ
ПОРОШКАХ $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$ И $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$

© 2019 г. Е. В. Рабенко^а, Б. И. Голованов^а, Г. Ф. Новиков^{а, б, *}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики
Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

*E-mail: gfnovikov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.

После доработки 24.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

DOI: 10.1134/S0023119319050097

В последнее десятилетие широко исследуются материалы на основе четверных соединений меди со структурой кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZT(S,Se)), с целью использования их в качестве дешевых поглощающих слоев в тонкопленочных солнечных элементах (ТСЭ). Привлекательность данных материалов, по сравнению с уже используемыми на практике Cu-In-Ga-(S, Se) и CdTe [1], обусловлена не только низкой стоимостью руд, содержащих медь, цинк или олово, составляющих основу соединений CZT(S, Se), но и экологичностью технологии [2]. Новым направлением применения солнечных элементов с поглощающими слоями на основе кестеритов является их разработка для строительной фотовольтаики. В этих системах используются крупнокристаллические монокристаллические порошки [3, 4].

Одним из важнейших вопросов на пути создания ТСЭ с высоким КПД является контроль дефектной структуры, которая определяет фотовольтаические характеристики ТСЭ. Обычно для изучения дефектной структуры в соединениях CZT(S, Se) используют люминесцентные методы [3, 5], в частности, метод время-разрешенной люминесценции [6, 7], основанный на исследовании кинетики затухания спектра излучения. Однако заметим, что данный метод не позволяет контролировать безызлучательные процессы. Этого недостатка лишены методы, основанные на измерениях электропроводности. Так, метод частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FTRMP) [8, 9] позволяет контролировать изменение концентрации носителей тока, что дает возможность более полно следить за процессами рождения и гибели носителей тока. Кроме того, исследования микроволновой фотопроводимости позволяют полу-

чать данные не только по временам жизни избыточных носителей тока, но и по влиянию дефектов на их транспорт. Поэтому для исследования крупнокристаллических монокристаллических порошков в данной работе мы использовали резонаторный метод FTRMP (диапазон 36 ГГц). Временное разрешение электрической цепи было ~5 нс. Фотопроводимость 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 8×10^{14} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Крупнокристаллические монокристаллические порошки $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$ (CZTSe) и $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$ (CZTS) получены методом твердофазного синтеза как в [10] с разными концентрациями вводимого при синтезе в расплав флюса (CsI для CZTSe или KI для CZTS).

При включении света, отраженная от резонатора микроволновая мощность, сначала резко возрастала, а затем постепенно возвращалась к исходному состоянию – “фотоотклик”. На рис. 1, для примера, приведены спады микроволновой фотопроводимости в синтезированных крупнокристаллических монокристаллических порошках $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$ и $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$. Форма спадов фотооткликов была экспоненциальной. Характеристические времена спадов для селенистых кестеритов больше (150–200 нс), чем для сернистых (<10 нс). Исследование зависимости от интенсивности падающего света, I , показали, что практически для всех синтезированных порошков измеренные зависимости амплитуды фотоотклика $\Delta P_{\text{max}}(I)$, были нелинейные, при

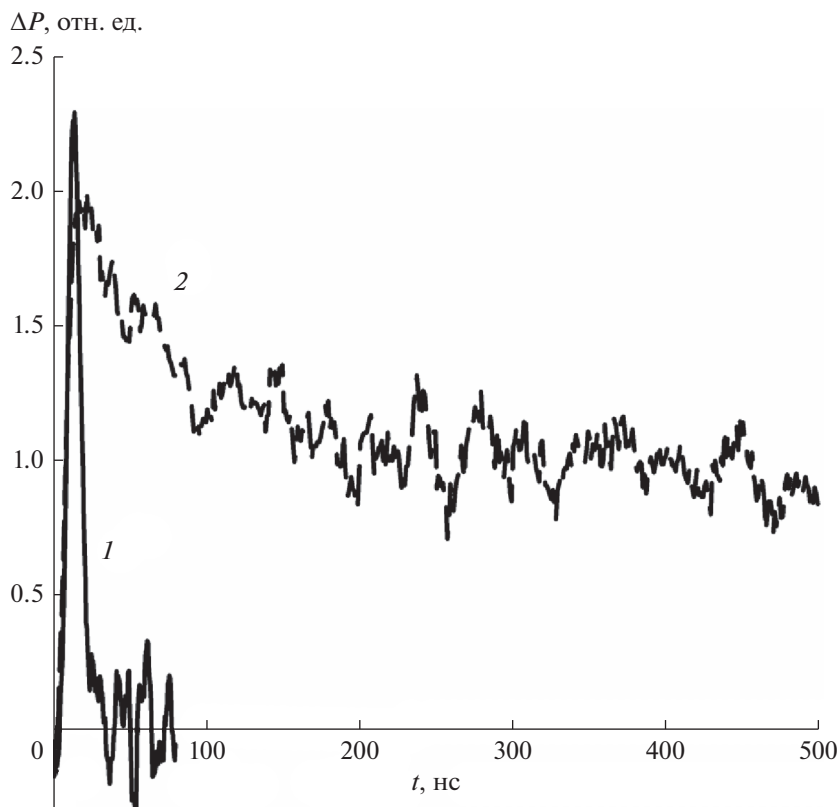


Рис. 1. Спады микроволновой фотопроводимости в синтезированных крупнокристаллических монозеренных порошках $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$ (1) и $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$ (2).

этом характеристические времена спадов не зависели от I .

При малых I на полученных зависимостях $\Delta P_{\max}(I)$ наблюдались линейные участки, причем момент перехода в “нелинейность” зависел от концентрации флюса. Так, в образцах $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$, синтезированных при соотношении CZTS : KI 1 : 2, наблюдалась линейная зависимость, что может говорить о процессах первого порядка реакции гибели носителей тока при больших концентрациях электронных ловушек. С увеличением количества флюса зависимость становилась нелинейной. Это может свидетельствовать об увеличении вклада процессов второго порядка реакции (электрон-дырочной рекомбинации).

Похожая картина наблюдалась и для порошков $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$. При изменении соотношения CZTSe : CsI от 1 : 2 к 1 : 3 на зависимости $\Delta P_{\max}(I)$ нелинейность проявлялась при более низких I .

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при увеличении количества флюса, добавляемого в процессе синтеза в расплав, и в порошках CZTSe, и в CZTS наблюдается увеличение вклада процессов второго порядка реакции, что свидетельствует

об уменьшении концентрации электронных ловушек. Кроме того, отметим, что при малых концентрациях флюса наблюдается отличие в соотношении процессов гибели первого и второго порядка в сернистых и селенистых кестеритах. По-видимому, этот факт свидетельствует о больших (на порядок) концентрациях электронных ловушек в монозеренных порошках $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$ по сравнению с $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$. Поэтому, учитывая, что ширина запрещенной зоны CZTSe больше, чем CZTS [2], для использования на практике оптимальными, по-видимому, будут порошки смешанного состава.

Авторы выражают признательность к.х.н. М.В. Гапановичу за синтез образцов.

Работа выполнена с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской 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. Grossberg M., Krustok J., Timmo K., Altosaar M. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2489–2492.
4. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Raadik T. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. P. 102102.
5. Hones K., Zscherpel E., Scragg J., Siebentritt S. // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. P. 4949–4952.
6. Repins I.L., Metzger W.K., Perkins C.L., Li J.V., Contreras M.A. Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (Philadelphia, Pennsylvania, USA 2009) P. 000978.
7. Sakurai T., Taguchi K., Islam M.M., Ishizuka S., Yamada A. et al. // Japanese J. Applied Physics. 2011. V. 50. P. 05FC01.
8. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенюк Е.В. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 2. С. 83.
9. Novikov G.F. // J. Renewable and Sustainable Energy. 2015. V. 7. P. 011204.
10. Гапанович М.В., Агапкин М.Д., Один И.Н., Ракутин В.В., Седловец Д.М., Колесникова А.М., Новиков Г.Ф. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 803.