

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 53.096+541.64+544.77+537.226.1

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$)

© 2022 г. Е. В. Рабенко^{а, *}, Д. Р. Каллимулина^б, М. В. Гапанович^{а, б}

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
проспект академика Семенова д. 1, Черноголовка, 142432 Россия

^бМосковский государственный университет им. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической
инженерии, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: evgenia-r@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

DOI: 10.31857/S002311932206016X

Несмотря на то, что тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ в последние годы продемонстрировали многообещающую эффективность преобразования энергии, до сих пор их производительность по-прежнему уступает устройствам на основе CIGS или CdTe. Одним из важнейших вопросов на пути создания ТСЭ с высоким КПД является контроль дефектной структуры и времен жизни носителей тока, которые определяют фотовольтаические характеристики ТСЭ. В литературе имеются предположения, что замена иона Zn^{2+} на Cd^{2+} в решетке $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ в перспективе может повысить эффективность фотоэлектрического преобразования [1, 2].

При этом сведений об оптоэлектронных свойствах материалов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ [3, 4] очень мало. Так, например, в работе [5] такой материал исследовался методом время-разрешенной люминесценции. Однако заметим, что данный метод не позволяет контролировать безызлучательные процессы с участием фотогенерированных носителей тока. Этому недостатка лишены методы, основанные на измерениях электропроводности. Так, метод время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (TRMP) [6, 7] позволяет контролировать изменение концентрации носителей тока, что дает возможность более полно следить за процессами рождения и гибели носителей тока.

В данной работе проведены исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока методом TRMP (36 ГГц) в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$). 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 была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Высокочистые порошки $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) были впервые синтезированы методом твердофазного синтеза из металлов меди, олова, кадмия и элементной серы в вакуумированных ($p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст.) кварцевых ампулах в несколько этапов. На первом этапе металлы меди, олова, кадмия и элементной серы отжигали при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 48 ч в карбонизированной кварцевой ампуле, запаянной под вакуумом. Затем образец гомогенизировали и отжигали под вакуумом при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 600 ч. Согласно проведенным исследованиям методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния порошки не содержали примесных фаз.

При включении света, отраженная от резонатора микроволновая мощность, сначала резко возрастала, а затем постепенно возвращалась к исходному состоянию – “фотоотклик”. Для примера на рис. 1 приведены нормированные спады микроволновой фотопроводимости в порошках $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (кривая 1) и $\text{Cu}_{1.6}\text{CdSnS}_4$ (кривая 2). Из рисунка видно, что при уменьшении содержания меди в образцах наблюдается уменьшение характеристического времени спада микроволновой фотопроводимости. Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света, $\Delta P_{\text{max}}(I)$, были нелинейны для всех исследуемых образцов, при этом характеристические времена спадов не зависели от I .

Детальный анализ экспериментальных данных показал, что спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались одной или двумя экспоненциальными компонентами: “быстрой” и “медленной”. В табл. 1 приведены

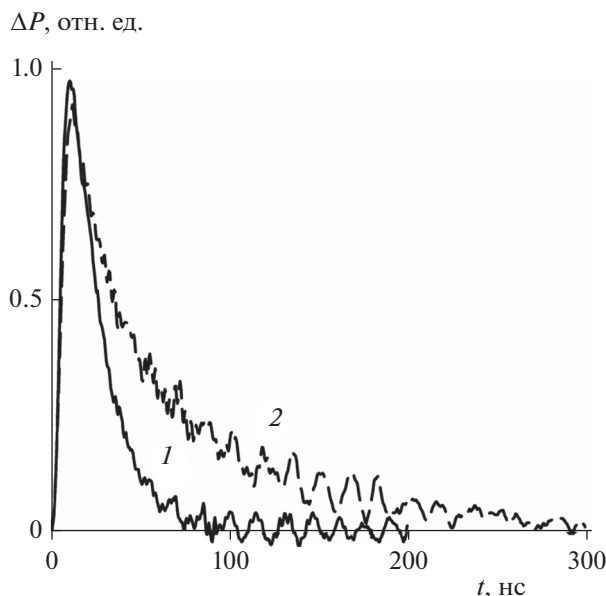


Рис. 1. Нормированные спады микроволновой фотопроводимости в порошках $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (1) и $\text{Cu}_{1.6}\text{CdSnS}_4$ (2). Спады сглажены с помощью линейного фильтра по 9 точкам. $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс.

сводные экспериментальные данные по характеристическим временам спадов “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$).

Из таблицы видно, что характеристические времена “быстрой” компоненты микроволнового фотоотклика не меняются с увеличением количества меди в соединении. Кроме того наблюдался нелинейный рост $\Delta P_{\text{max}}(I)$ для “быстрой” компоненты фотоотклика, что характерно для процесса электрон-дырочной рекомбинации [8], для которого времена до рекомбинации свободных электронов и дырок не зависят от концентрации имеющихся в образцах акцепторных ловушек и определяются формулой $\tau_{\text{rec}} = 1/k_{\text{rec}}k\beta I$, где τ_{rec} — время реакции электрон-дырочной рекомбинации, k_{rec} — констан-

Таблица 1. Характеристические времена спада “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$)

Образец	Время спада “быстрой” компоненты, нс	Время спада “медленной” компоненты, нс
$\text{Cu}_{1.6}\text{CdSnS}_4$	15 ± 5	60 ± 10
$\text{Cu}_{1.7}\text{CdSnS}_4$	15 ± 5	70 ± 10
$\text{Cu}_{1.8}\text{CdSnS}_4$	25 ± 5	150 ± 10
$\text{Cu}_{1.9}\text{CdSnS}_4$	20 ± 5	—
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	13 ± 5	—

та скорости реакции электрон-дырочной рекомбинации, k — коэффициент поглощения, β — квантовый выход.

В отличие от характеристических времен спада “быстрой” компоненты фотоотклика, времена спада “медленной” компоненты растут с увеличением количества меди, причем максимум наблюдается для образца $\text{Cu}_{1.8}\text{CdSnS}_4$. Скорее всего, в этом случае “медленная” компонента отражает либо процесс захвата носителей тока акцепторными ловушками, либо так называемые “вторичные” процессы, которые обусловлены термическим выходом носителей тока из ловушек. Таким образом, рост характеристического времени спада “медленной” компоненты фотоотклика может быть связано не только с уменьшением концентрации акцепторных ловушек, но и с уменьшением их глубины. В работе [5] было показано, что с ростом δ в тонких пленках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CdSnS}_4$ наблюдается уменьшение времен спадов, обусловленное подавлением за счет взаимодействия вакансиями меди кластеров $2\text{Cu}_{\text{Cd}} + \text{Sn}_{\text{Cd}}$, которые являются глубокими ловушками. Таким образом, можно предположить, что уменьшение характеристического времени спада “медленной” компоненты микроволновой фотопроводимости может отражать процессы захвата носителей тока и быть связано с увеличением акцепторных ловушек в образце, а не с изменением их глубины.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” в рамках Государственного задания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin D., Saparov B., Mitzi D.B. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. P. 1602366.
2. Гапанович М.В., Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 3.
3. Pilvet M., Kauk-Kuusik M., Grossberg M., Raadik T. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 723. P. 820.
4. Hao Guan, Jingchuan Zhao, Xu Wang, Fangli Yu // Chalcogenide Letters. 2013. V. 10. № 10. P. 367.
5. Shreyash Hadke, Sergiu Levchenko, Gopalakrishnan Sai Gautam, Charles J. Hages, et al. // Adv. Energy Mater. 2019. P. 1902509.
6. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенюк Е.В. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 2. С. 83.
7. Novikov G.F. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2015. V. 7. P. 011204.
8. Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Голованов Б.И., Седловец Д.М., Новиков Г.Ф. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. С. 1176.