

ISSN 0002-3574 (print)

УДК 534.8

Поступила в редакцию 15.09.2016

Received 15.09.2016

В. Г. Гуртовой, А. У. Шелег*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь***ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

В интервале температур 100–300 К на частотах измерительного поля 10^3 – 10^6 Гц проведены исследования электропроводности и диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, как необлученных, так и облученных электронами с энергией 4 МэВ дозами 10^{15} и 10^{16} см⁻². Показано, что абсолютные значения изученных характеристик возрастают при увеличении температуры. На кривых $\sigma = f(T)$ обнаружены участки с разным наклоном, что свидетельствует о наличии нескольких типов проводимости в исследованных полупроводниках. Выявлена дисперсия диэлектрических свойств исследованных монокристаллов: с ростом частоты значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а удельной электропроводности – увеличиваются. Обнаружено существенное влияние облучения электронами на электропроводность и диэлектрическую проницаемость исследованных монокристаллов. Увеличение дозы облучения приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и значительному возрастанию электропроводности во всей исследованной области температур.

Ключевые слова: четверные полупроводники, диэлектрическая проницаемость, удельная электропроводность, электронное облучение, дисперсия, низкотемпературные исследования.

V. G. Hurtavy, A. U. Sheleg*Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***CHANGE IN THE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ SINGLE CRYSTALS DIELECTRIC PROPERTIES
INDUCED BY ELECTRON IRRADIATION**

The quaternary compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ was synthesized by the one-temperature method from the elementary components. Single crystals of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ were grown by chemical gas-transmission. Samples were prepared in the form of plane single-crystal plates with a size of more than $2 \times 5 \times 0.5$ mm. The electrical conductivity and dielectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals are investigated in the temperature range 100–300 K at the measuring field frequencies of 10^3 – 10^6 Hz. Non-irradiated samples and those irradiated by electrons with an energy of 4 MeV and doses of 10^{15} and 10^{16} cm⁻² are studied. It is shown that the absolute values of the studied characteristics increase with temperature. The curves $\sigma = f(T)$ have the areas with different slopes, which indicates the presence of several types of conduction in the investigated semiconductors. The dispersion of the dielectric properties of the studied single crystals is revealed: as the frequency is increased, dielectric constant values decrease and, as electrical conductivity is increased, these values grow. Increasing the radiation decreases dielectric permittivity and causes a significant growth of electrical conductivity in the entire investigated temperature range.

Keywords: quaternary semiconductors, dielectric constant, electrical conductivity, electron irradiation, low-temperature investigations.

Введение. В настоящее время перспективными материалами для использования в качестве базовых слоев преобразователей солнечного излучения считаются 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, применяя твердые растворы $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ в качестве базовой основы фотопреобразователей солнечного излучения, можно получить КПД ~ 20,8–21,7 % [1, 2]. Однако использовать такие материалы на практике оказалось не выгодным в силу высокой стоимости индия и галлия и ограниченности их земных запасов. Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в этом отношении представляют значительный интерес, так как являются прямозонными полупроводниками, в которых вместо дорогостоящих индия и галлия используются более распространенные и дешевые цинк и олово.

В последние годы в литературе появилось достаточно много публикаций, посвященных как получению указанных 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 создавать тонкие пленки на основе этих материалов с высоким качеством структуры и необходимыми для солнечных элементов фотоэлектрическими свойствами.

Поскольку данные 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 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ от температуры и дозы электронного облучения.

Технология получения образцов и методика эксперимента. Для синтеза четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ использовали однетемпературный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты полупроводниковой чистоты: медь, цинк и олово чистоты 99,999 %, сера марки ОСЧ. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих формульному составу, в количестве ~ 15 г загружали в ампулу, после чего ее вакуумировали. Эту ампулу помещали в другую вакуумированную ампулу, которую опускали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи поднимали поэтапно с двухчасовой выдержкой до значений, на $20\text{--}30$ °С превышающих температуру плавления соединения. При достижении нужной температуры включали вибрационное перемешивание и выдерживали в течение 4 ч. Затем вибрацию отключали и уменьшали температуру со скоростью 5 К/ч до полного затвердения состава. Для гомогенизации полученных слитков твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при 750 °С в течение 300 ч.

Монокристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ выращивались методом химических газотранспортных реакций из синтезированных ранее поликристаллических слитков. В качестве газа-переносчика применяли 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 достигала ~ 700 °С, а в зоне реакции ~ 780 °С. При этих условиях происходил рост монокристаллов в течение ~ 8 сут.

Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и электропроводности (σ) монокристаллических образцов проводили методом плоского конденсатора на монокристаллических пластинках с размерами $\sim 2,0 \times 5,0 \times 0,5$ мм вдоль кристаллографического направления [001] с помощью цифрового измерителя Е7-20 на частотах измерительного поля $10^3\text{--}10^6$ Гц в температурном диапазоне 100–300 К. На образцы наносили омические серебряные контакты и помещали их 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 $\sim 0,5$ К/мин. Точность измерения температуры составляла 0,1–0,2 К, погрешность измерений диэлектрических характеристик $\sim 0,5\%$. Значения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности рассчитывались по формуле, соответствующей плоскопараллельному конденсатору.

Проводились исследования как необлученных, так и облученных электронами образцов с энергией 4 МэВ дозами 10^{15} и 10^{16} см⁻².

Результаты исследований и их анализ. Исследованы диэлектрические характеристики полученных монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в интервале температур 100–300 К на различных частотах измерительного поля вдоль кристаллографического направления [001].

На рис. 1 приведены кривые температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (*a*) и удельной электропроводности (*b*) необлученных монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Как видно, значения ϵ

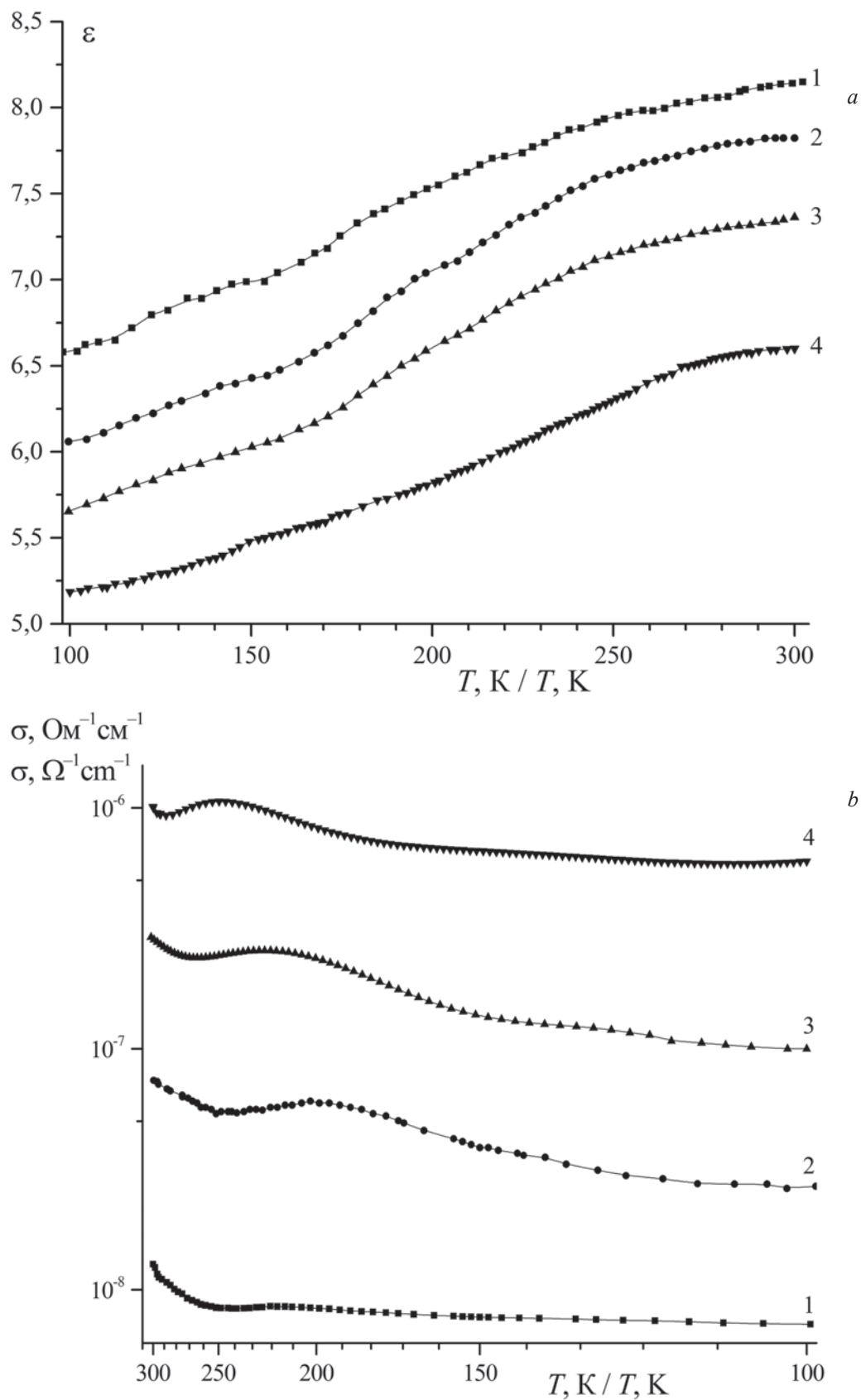


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и удельной проводимости (b) монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на частотах: 1 – 10^3 Гц; 2 – 10^4 Гц; 3 – 10^5 Гц; 4 – 10^6 Гц

Fig 1. Temperature dependences of dielectric constant (a) and conductivity (b) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals on frequencies: 1 – 10^3 Hz; 2 – 10^4 Hz; 3 – 10^5 Hz; 4 – 10^6 Hz

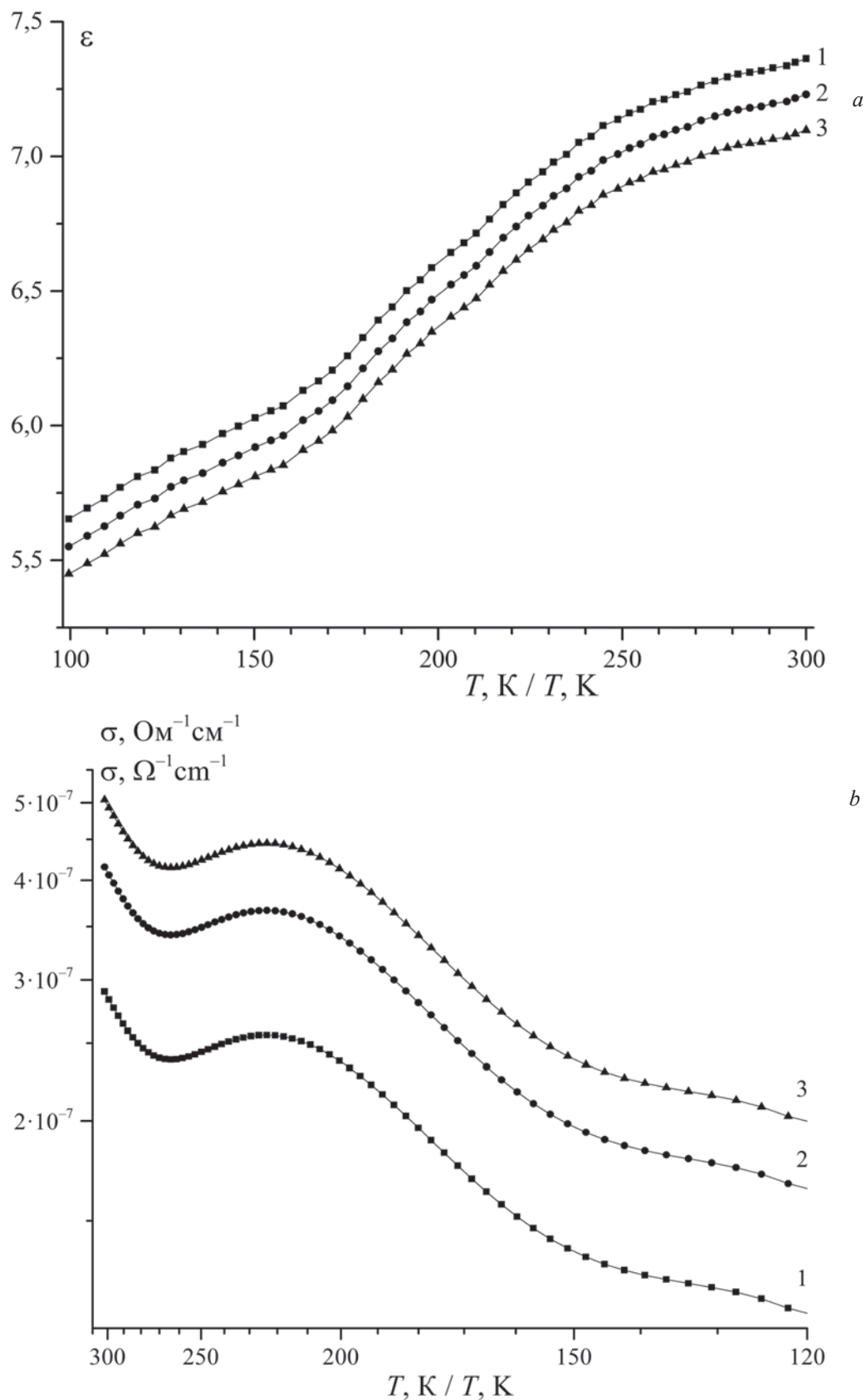


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и удельной проводимости (b) монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на частоте 10^5 Гц для доз облучения: 1 – без облучения; 2 – 10^{15} cm^{-2} ; 3 – 10^{16} cm^{-2}

Fig 2. Temperature dependences of dielectric constant (a) and conductivity (b) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals irradiated by doses: 1 – non irradiated; 2 – 10^{15} cm^{-2} ; 3 – 10^{16} cm^{-2}

и σ с ростом температуры увеличиваются, что объясняется ростом концентрации свободных носителей зарядов (проявление полупроводниковых свойств в результате повышения температуры). На кривых $\sigma = f(T)$ для всех частот в области температур 200–250 К наблюдаются максимумы, обусловленные изменением типа проводимости с прыжковой при низких температурах к собственной при высоких. Также наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости σ . С ростом частоты значения ϵ уменьшаются, что обусловлено, как известно, релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений. Следует отметить, что абсолютные значения электропроводности сильно зависят от частоты измерительного электрического поля. Электропроводность с ростом частоты увеличивается 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, сложным механизмом переноса заряда. Участки с разным наклоном на кривых температурных зависимостей электропроводности указывают на наличие нескольких типов проводимости в этих кристаллах.

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости (a и b соответственно) монокристалла $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ для различных доз облучения на частоте измерительного поля 10^5 Гц. Температурные зависимости для других частот выглядят аналогично.

Из рис. 2 видно, что облучение монокристаллов пучком электронов приводит к уменьшению 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 активизацией процесса миграции естественных дефектов под влиянием облучения и приводящим к снижению значений ϵ [13]. Причиной роста значений электропроводности σ монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ является, скорее всего, увеличение концентрации дефектов и, как следствие, возрастания вклада примесной проводимости.

Заключение. Приведены результаты исследования влияния температуры и дозы электронного облучения на диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность монокристаллов четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Обнаружена значительная дисперсия изученных свойств: с ростом частоты значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а электропроводности – увеличиваются. На кривых $\sigma = f(T)$ обнаружены участки с разным наклоном, что свидетельствует о наличии нескольких типов проводимости в исследованных полупроводниках. Выявлено существенное влияние облучения электронами на электропроводность и диэлектрическую проницаемость исследованных монокристаллов. Увеличение дозы облучения приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и значительному возрастанию электропроводности во всей исследованной области температур.

Список использованных источников

1. Compositional investigation of potassium doped $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 20.8 % / P. Jackson [et al.] // Phys. Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2014. – Vol. 8, N 3. – P. 219–222.
2. Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7% / P. Jackson [et al.] // Phys. Status Solidi (RRL). – 2015. – Vol. 9, N 1. – P. 28–31.
3. The role of structural properties on deep defect states in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ studied by photoluminescence spectroscopy / M. Grossberg [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101, N 10. – P. 102102–102104.
4. Lydia, R. Sreedhara Reddy P. Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles for Solar Cell Applications / R. Lydia // J. Nano- and Electron. Phys. – 2013. – Vol. 5, N 3. – P. 03017-1–03017-4.
5. Optical properties of high quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films / F. Luckert [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99, N 6. – P. 062104.
6. Spectroscopic ellipsometry study of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ poly-crystals / M. Leon [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 141, N 1. – P. 58–62.
7. Compositionally Tunable Photoluminescence Emission in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Nanocrystals / A. Singh [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52, N 35. – P. 9120–9124.
8. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells / T. K. Todorov [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 34–38.
9. Кристаллографические и оптические характеристики тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ / А. У. Шелег [и др.] // Журн. приклад. спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 5. – С. 704–709.

10. Определение структурных и оптических характеристик тонких пленок полупроводниковых соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / А. У. Шелег [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 10. – С. 1332–1338.
11. Шелег, А. У. Получение и рентгенографические исследования твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ / А. У. Шелег, В. Г. Гуртовой, В. А. Чумак // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 826–830.
12. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang [et al.] // Adv. Energy Mat. – 2014. – Vol. 4, N 7. – P. 36–45.
13. Пешиков, Е. В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках / Е. В. Пешиков. – 2-е изд. – Ташкент: Фан, 1986. – 138 с.

References

1. Jackson P., Hariskos D., Wuerz R., Wischmann W., Powalla M. Compositional investigation of potassium doped $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 20.8%. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2014, vol. 8, no. 3, pp. 219–222. doi: 10.1002/pssr.201409040.
2. Jackson P., Hariskos D., Wuerz R., Kiowski O., Bauer A., Friedlmeier T.M., Powalla M. Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 28–31. doi: 10.1002/pssr.201409520.
3. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Raadik T. The role of structural properties on deep defect states in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ studied by photoluminescence spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no. 10, pp. 102102–102104. doi: 10.1063/1.4750249.
4. Lydia R., Sreedhara Reddy P. Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles for Solar Cell Applications. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2013, vol. 5, no. 3, pp. 03017-1– 03017-4.
5. Luckert F., Hamilton D.I., Yakushev M.V., Beattie N.S., Zoppi G., Moynihan M., Forbes I., Karotki A.V., Mudryi A.V., Grossberg M., Krustok J., Martin R.W. Optical properties of high quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, no. 6, p. 062104. doi:10.1063/1.3624827.
6. Leon M., Levchenko S., Serna R., Nateprov A., Gurieva G., Merino J.M., Schorr S., Arushanov E. Spectroscopic ellipsometry study of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ poly-crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 141, no. 1, pp. 58–62. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.04.024.
7. Singh A., Singh S., Levchenko S., Unold T., Laffir F., Ryan K.M. Compositionally Tunable Photoluminescence Emission in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, vol. 52, no. 35, pp. 9120–9124. doi: 10.1002/anie.201302867.
8. Todorov T.K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Zhu Y., Mitzi D.B. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 34–38. doi: 10.1002/aenm.201200348.
9. Sheleg A.U., Hurtavy V.G., Mudryi A.V., Zhivulko V.D., Valakh M.Y., Yuhimchuk V.A., Babichuk I.S., Xie H., Saucedo E. Crystallographic and Optical Characteristics of Thin Films of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solid Solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, no. 5, pp. 776–781. doi:10.1007/s10812-014-0005-8.
10. Sheleg A.U., Hurtavy V.G., Mudryi A.V., Valakh M.Y., Yuhimchuk V.O., Babichuk I.S., Leon M., Caballero R. Determination of the structural and optical characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductor thin films. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 10, pp. 1296–1302. doi:10.1134/S1063782614100273.
11. Sheleg A.U., Hurtavy V.G., Chumak V.A. Synthesis and X-ray diffraction study of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions. *Crystallography Reports*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 758–762. doi:10.1134/S1063774515040203.
12. Wang W., Winkler M.T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T.K., Zhu Y., Mitzi D.B. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 2014, vol. 4, no. 7, pp. 36–45. doi: 10.1002/aenm.201301465.
13. Peshikov E.V. *The Radiation Effects in Semiconductors*. 2nd ed. Tashkent, Fan Publ., 1986. 138 p. (in Russian)

Информация об авторах

Гуртовой Виталий Геннадьевич – научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: hurtavy@physics.by

Шелег Александр Устинович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: sheleg@physics.by

Для цитирования

Гуртовой, В. Г. Изменение диэлектрических свойств монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ под действием электронного облучения / В. Г. Гуртовой, А. У. Шелег // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2016. – № 4. – С. 76–81.

Information about the authors

Hurtavy Vitali Gennadievich – Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hurtavy@physics.by

Sheleg Alexander Ustinovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sheleg@physics.by

For citation

Hurtavy V.G., Sheleg A.U. Change in the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals dielectric properties induced by electron irradiation. *Vesti Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series], 2016, no. 4, pp. 76–81. (in Russian)