

Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

© И.В. Боднар[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

(Получена 30 сентября 2014 г. Принята к печати 20 октября 2014 г.)

На монокристаллах $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, выращенных методом химических газотранспортных реакций, исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур $T = 20\text{--}300$ К. По зарегистрированным спектрам определена ширина запрещенной зоны указанного соединения и построена ее температурная зависимость. Установлено, что ширина запрещенной зоны с понижением температуры увеличивается. Проведен расчет указанной температурной зависимости. Показано, что расчетные и экспериментальные величины согласуются между собой.

1. Введение

Исследование соединений $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ (где $\text{A}^{\text{I}} — \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{II}} — \text{Zn, Cd}$; $\text{C}^{\text{IV}} — \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} — \text{S, Se, Te}$) является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. Указанные соединения являются перспективными материалами для создания солнечных элементов на их основе [1–8], они также могут найти практическое применение при создании широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК области спектра и других устройств микро- и нанoeлектроники. К таким материалам относится и соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, на основе которого созданы солнечные элементы с КПД $> 11\%$ [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров пропускания монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в интервале температур 20–300 К.

2. Методика эксперимента

Для выращивания монокристаллов соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ использовали поликристаллические слитки, выращенные методом Бриджмена, которые растирали в порошок и в количестве 3–5 г загружали в кварцевые ампулы.

Процессы переноса и рост монокристаллов проводили в ампулах внутренним диаметром ~ 22 мм и длиной ~ 170 мм. Первоначально ампула состояла из двух секций. В одну из них загружали соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в виде порошка, в другую — капилляр с иодом, предварительно откачанный и запаянный. Концентрация иода составляла 5 мг/см^3 . Ампулу откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, а затем с помощью „магнитного“ молотка вскрывали капилляр с иодом, который перегоняли в секцию с исходным соединением. Подготовленную ампулу размещали в горизонтальный двухзонный нагреватель, установленный под углом $\sim 20^\circ$, который нагревали следующим образом. Вначале температура в зоне реакции (где находился порошок соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и иод) была на ~ 100 К

выше, чем в зоне кристаллизации, что необходимо для протекания химической реакции между $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и иодом с образованием иодидов металлов, а также для очистки зоны от неконтролируемых примесных центров. Через определенное время температуру в зонах выравнивали и устанавливали ~ 990 К, а затем постепенно, в течение 170 ч, температуру в зоне реакции повышали до 1070 К. В указанных температурных условиях были выращены пластинчатые и призматические монокристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, вид и размеры которых представлены на рис. 1.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.



Рис. 1. Вид выращенных монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

Равновесность кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения 2θ со скоростью 0.5 град/мин. Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч. Полученные дифрактограммы индиферировали, определяя значения двойных углов скольжения для всех дифракционных максимумов.

Спектры пропускания (T_{opt}) в области края собственного поглощения регистрировали на установке, созданной на основе монохроматора МДР-23, в интервале температур $T = 20\text{--}300$ К. Для измерений использовали пластинчатые монокристаллы, которые механически шлифовали и полировали с одной стороны до толщин ~ 20 мкм (другая сторона была зеркально-гладкой и в дополнительной обработке не нуждалась). Непосредственно перед измерениями образцы подвергались обработке в травителе состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Br}_2 = 3:1$.

3. Результаты и их обсуждение

Данные микронзондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание элементов в кристаллах $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ составляет $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 24.87:12.94:12.23:49.96$, что удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 25.00:12.50:12.50:50.00$.

Результаты рентгеновских измерений показали, что на всех снятых дифрактограммах присутствуют максимумы отражения, характерные для тетрагональной структуры. По измеренным значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки. Для исследуемого соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ значения этих параметров оказались равны — $a = 5.432 \pm 0.005$ Å, $c = 10.82 \pm 0.01$ Å, что согласуется с данными работ [9–11].

Спектры пропускания соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ представлены на рис. 2. Видно, что с понижением температуры край полосы собственного поглощения смещается в коротковолновую область.

По зарегистрированным спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [12]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T_{\text{opt}}} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T_{\text{opt}}} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где d — толщина образца, T_{opt} — коэффициент пропускания, R — коэффициент отражения ($R = 0.25$).

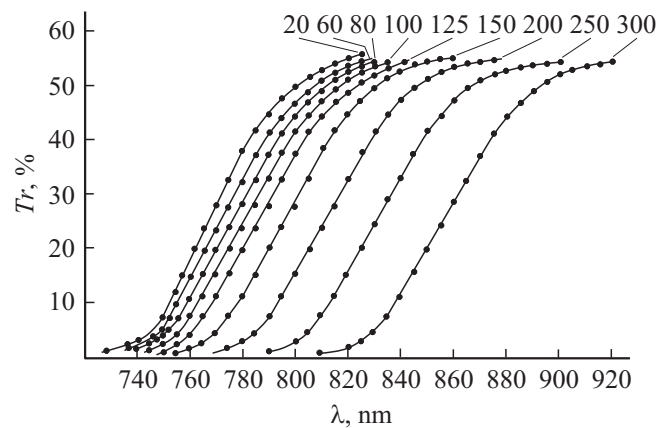


Рис. 2. Спектры пропускания для соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученные при $T = 20\text{--}300$ К. Значения температур приведены на рисунке.

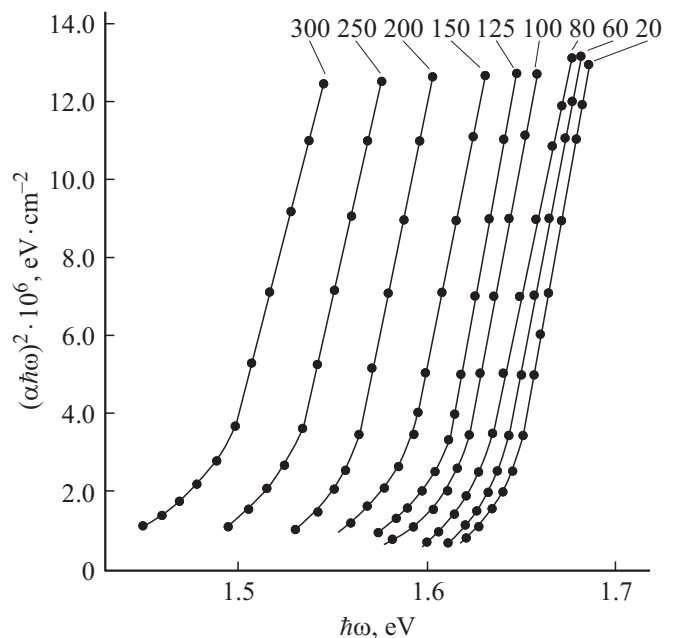


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона для соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученные при $T = 20\text{--}300$ К. Значения температур приведены на рисунке.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Видно, что указанные зависимости имеют ярко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует (как и рентгеновские данные) о равновесности и однородности выращенных монокристаллов. Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс. Полученные значения E_g для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ составляют: 1.48 ± 0.01 эВ (300 К), 1.63 ± 0.01 эВ (80 К) и 1.64 ± 0.01 эВ (20 К).

На рис. 4 показаны температурные зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для монокристаллов

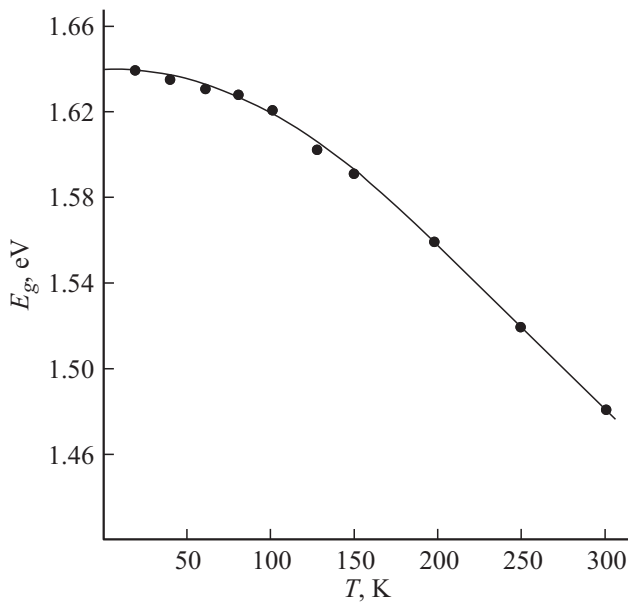


Рис. 4. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (экспериментальные данные на рис. 4 показаны точками). Видно, что указанные зависимости имеют вид, характерный для большинства полупроводниковых материалов, с понижением температуры E_g возрастает [13–15].

Для описания температурной зависимости $E_g(T)$ было использовано соотношение, предложенное в работе [16]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\chi \cdot \Theta}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^4} - 1 \right), \quad (2)$$

где $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны при 0 К; χ — параметр, определяющий тангенс угла наклона касательной к кривой $E_g(T)$ ($\chi = -dE(T)/dT|_{T \rightarrow \infty}$); Θ — эффективная фоновая температура, связанная с температурой Дебая (Θ_D) выражением $\Theta = (3/4)\Theta_D$. В расчетах были использованы следующие величины: $\chi = 8.08 \cdot 10^{-4}$, $E(0) = 1.642$, $\Theta_D = 320$ К. Рассчитанная кривая, показанная сплошной линией на рис. 3, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

4. Заключение

Методом химических газотранспортных реакций выращены пластинчатые и призматические монокристаллы соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. На полученных монокристаллах исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20–300 К. Определена ширина запрещенной зоны монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, построена ее температурная зависимость и проведен расчет указанной зависимости. Показано, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется хорошее согласие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X13МЛД-002) и фонда Marie Curie-IRSES project (PVICOKEST, GA: 269167).

Список литературы

- [1] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Yu. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energ. Mater.*, **4**, 1 (2012).
- [2] G. Brammertz, M. Buffiere, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Messaoud. Ben, S. Sahayaraj, C. Koble, M. Meuris, J. Poortmans. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 163 904 (2013).
- [3] I.Repins, C. Beall, N. Vora, C.De. Hart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **101**, 154 (2012).
- [4] S. Ozaki, T. Namba. *Phys. Status Solidi C*, **9**, 2403 (2012).
- [5] J. He, L. Sun, Sh. Chen, Ye. Chen, P. Yang, J. Chu. *J. Alloys Comp.*, **511**, 129 (2012).
- [6] F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda, K. Nakanishi, T. Wada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 28 (2012).
- [7] P.M.P. Salome, J. Malaquias, P.A. Fernandes, M.S. Ferreira, A.F. da Cunha, J.P. Leitao, J.C. Gonzalez, F.M. Matinaga. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **101**, 147 (2012).
- [8] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui. *J. Mater. Sci.*, **40**, 2003 (2005).
- [9] L. Guen, W.S. Glaunsinger. *J. Sol. St. Chem.*, **35**, 35 (1980).
- [10] R. Nitsche, D.F. Sargent, P. Wild. *J. Cryst. Growth*, **1**, 52 (1967).
- [11] D. Colombara, S. Delsante, G.B. orzone, J.M. Mitchels, K.C. Molloy, L.H. Thomas, B.G. Mendis, C.Y. Cummings, F. Marken, L.M. Peter. *J. Cryst. Growth*, **364**, 101 (2013).
- [12] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [13] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец. *ФТП*, **45**, 1450 (2011).
- [14] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, А.В. Данильчик, Е.В. Луценко. *ЖПС*, **78**, 809 (2011).
- [15] S. Levchenko, D. Dumcenco, Y.P. Wang, Y.S. Huang, C.H. Ho, E. Arushanov, V. Tezlevan, K.K. Tiong. *Optical Mater.*, **34**, 1362 (2012).
- [16] R. Passler. *Phys. Status Solidi B*, **200**, 155 (1997).

Редактор А.Н. Смирнов

Temperature dependence of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal band gap

I.V. Bodnar

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Transmission spectra in the band gap edge region of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals grown by gas transport chemical reactions method have been investigated in the temperature interval $T = 20\text{--}300$ K. The band gap width was determined and its temperature dependence was built on registered spectra. It has been established that the band gap increases with decreasing temperature. The calculation of this temperature dependence was carried out. It was shown that the calculated and experimental values are in good correlation.