

К. ф.-м. н. Т. Т. КОВАЛЮК, к. ф.-м. н. Э. В. МАЙСТРУК, к. т. н. М. Н. СОЛОВАН,
к. ф.-м. н. И. П. КОЗЯРСКИЙ, д. ф.-м. н. П. Д. МАРЬЯНЧУК

Украина, Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

E-mail: t.kovalyuk@chnu.edu.ua

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Представлены результаты исследований кинетических свойств кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Также исследованы электрические свойства и установлены доминирующие механизмы токопереноса при прямых и обратных смещениях анизотипных гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, изготовленных методом магнетронного осаждения тонких пленок TiO_2 на подложки из кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Ключевые слова: кристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, кинетические свойства, TiO_2 , гетеропереход, тонкая пленка, электрические свойства, механизмы токопереноса.

Наиболее перспективными материалами для создания преобразователей солнечного излучения считаются такие соединения, как CdTe и твердые растворы Cu(In, Ga)Se_2 , CuIn(S, Se)_2 , CuGa(S, Se)_2 . КПД фотопреобразователей при использовании Cu(In, Ga)Se_2 равен примерно 21,7% [1] в лабораторных условиях и 15,7% для готовых модулей солнечных элементов в промышленном масштабе. Однако неэкологичность Cd , Te и ограниченность земных запасов In , Ga , а также их высокая стоимость заставляют исследователей заменять In и Ga на более распространенные элементы II и IV групп, а именно Zn и Sn . Кроме этого, проводятся исследования новых полупроводниковых соединений, таких как $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также твердых растворов на их основе [2–7]. Эти соединения обладают близкой к оптимальной для преобразования солнечной энергии шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 1,5$ эВ), высоким коэффициентом поглощения света ($\approx 10^5 \text{ см}^{-1}$), большим временем жизни носителей заряда, а также достаточно высокой их подвижностью.

В различных тонкопленочных фотоэлектрических устройствах широко используются тонкие пленки TiO_2 благодаря высокому коэффициенту пропускания света в видимом диапазоне, большому значению показателя преломления, широкому диапазону значений удельного электрического сопротивления, стабильности параметров во времени [8]. Диоксид титана широко применяется в солнечных элементах в качестве просветляющего покрытия, фронтального проводящего контакта, диэлектрического слоя, материала для формирования гетеропереходов [5, 9–10].

Также в настоящее время неуклонно растет интерес к полупроводниковым гетеропереходам, обладающим рядом преимуществ по сравнению с гомопереходами, они активно используются в электронике, лазерах, фотовольтаике [8, 9]. Это привело к публикации нескольких работ по изготовлению и исследованию свойств гетеропереходов $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [11–13]. Данные исследования направлены на улучшение фотоэлектрических свойств этих структур, но в них очень мало внимания уделено изучению электрических свойств и доминирующих механизмов токопереноса, которые позволяют лучше понять происходящие на металлургической границе раздела физические процессы, а в будущем улучшить параметры таких структур.

Целью настоящей работы является исследование кинетических свойств кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также создание анизотипных гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и определение их электрических параметров.

Экспериментальные образцы и методика проведения исследований

Кристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) были получены методом Бриджмена. В качестве исходных веществ для синтеза и выращивания кристаллов использовали вакуумплавленную медь, высокочистое олово (ОВЧ-000), цинк высокой чистоты (7N), селен элементарный (ОСЧ 22-4). Температуру синтеза и выращивания кристаллов подбирали экспериментально, пользуясь диаграммами состояния компонентов, входящих в состав соединения.

Ампулы имели вытянутый конусообразный конец и изготавливались из толстостенно-

го кварца. Для того чтобы предотвратить взаимодействие загружаемого материала с кварцем, ампулы графитизировали и повторно сушили в вакуумном шкафу, оставляя их там до загрузки шихты.

Структурные свойства кристаллов исследовали методом микрорамановской спектроскопии (T64000 Horiba Jobin Yvon). Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовалось излучение Ar^+ -лазера с длиной волны $\lambda = 514,5$ нм. Чтобы избежать влияния на структуру кристаллов во время измерений, мощность лазерного излучения была выбрана минимально возможной (его плотность составляла $0,1 \text{ мВт/мм}^2$).

Для изготовления гетеропереходов использовали кристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ p -типа проводимости, подвергнутые предварительной механической обработке (шлифовка, полировка). Установлено, что концентрация носителей заряда при температуре 295 К составляла $p = 4,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Гетеропереходы изготавливали путем нанесения пленок TiO_2 на поверхность кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (типоразмер $7 \times 7 \times 1$ мм) в универсальной вакуумной установке Leybold Heraeus L560, которая предварительно откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Нанесение проводилось реактивным магнетронным распылением мишени чистого титана в атмосфере смеси аргона и кислорода при постоянном напряжении. Подложки размещались над магнетроном на вращающемся столике, предназначенном для обеспечения однородности пленок по толщине.

Газовая смесь в необходимой пропорции формировалась из двух независимых источников в течение процесса напыления. Для удаления неконтролируемого загрязнения поверхности мишени и подложек использовали кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона.

В течение процесса напыления парциальное давление в вакуумной камере составляло 0,7 Па для аргона и 0,02 Па для кислорода, мощность магнетрона 300 Вт, продолжительность процесса напыления 20 мин, температура подложек 300 К.

Фронтальный электрический контакт с тонкой пленкой TiO_2 формировали методом термического осаждения индия при температуре подложки 150°C . В качестве материала для создания омического контакта был выбран молибден, поскольку он обеспечивает достаточную стабильность свойств при высокой температуре и чаще всего применяется как тыловой контакт в конструкциях солнечных элементов на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [14], его наносили с помощью реактивного магнетронного распыления.

Размеры экспериментальных образцов составляли примерно $8,0 \times 2,0 \times 1,5$ мм. Исследования кинетических коэффициентов проводили при различных значениях температуры ($T = 290 - 340$ К) и напряженности магнитного поля ($H = 40 - 400$ кА/м). Суммарная погрешность при определении электропроводности составляла около 2%, коэффициента Холла 6%, при измерении коэффициента термо-эдс она не превышала 6%.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) гетероструктур проводилось по стандартной методике с использованием источника постоянного тока BVP Electronics, в качестве амперметра использовался точный мультиметр Fluke 5545A, а в качестве вольтметра — Picotest M3500A.

Кинетические свойства кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

На рис. 1 представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, полученные при комнатной температуре. Спектры регистрировались в разных частях образца, которые затем усреднялись для получения средних параметров материала, а также для определения характера составляющих его кристаллических фаз.

Установлено, что образцы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ — поликристаллические. На рамановских спектрах (см. вставку на рис. 1) присутствуют характерные для фазы кестерита пики при 173 и 192 см^{-1} , а также для примеси вторичных фаз — при 180 и 236 см^{-1} , что соответствует соединению Cu_2SnSe_3 , и при 253 см^{-1} , что соответствует ZnSe [15, 16].

Характер полученных температурных зависимостей электропроводности σ кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (рис. 2) — металлический (σ уменьшается с ростом T), что обусловлено уменьше-

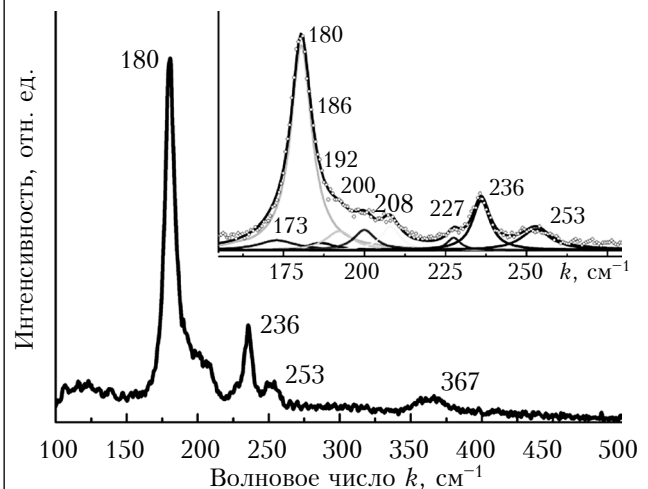


Рис. 1. Рамановские спектры кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

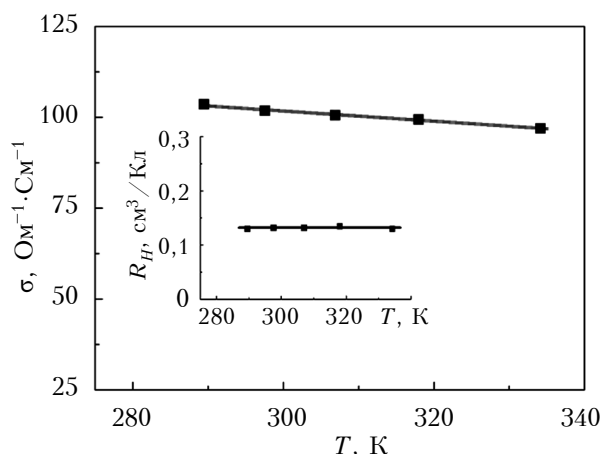


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента Холла (на вставке) кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

нием подвижности носителей заряда при росте температуры.

Коэффициент Холла R_H исследуемых кристаллов не зависит от температуры (см. вставку на рис. 2), что указывает на вырожденность газа носителей заряда в полупроводнике. Коэффициент термо-эдс для всех образцов положительный, что также указывает на преобладание p -типа проводимости.

Электрические свойства и механизмы токопереноса в гетероструктурах $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Энергетическая диаграмма исследуемых анизотипных гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в соответствии с моделью Андерсона [17], без учета поверхностных электрических состояний и диэлектрического слоя, была построена на основе энергетических параметров полупроводников, взятых из литературных источников [18–20] (рис. 3). Значения энергии уровня Ферми E_F относительно зоны проводимости в $n\text{-TiO}_2$ и относительно валентной зоны в $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ были определены с учетом экспериментально полученных значений концентрации носителей заряда в TiO_2 и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ соответственно.

Для расчета толщины обедненных областей в TiO_2 (d_n) и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (d_p) можно использовать следующие выражения [9]:

$$d_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_A \varepsilon_n \varepsilon_p \Phi_0}{q N_D (\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}};$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_D \varepsilon_n \varepsilon_p \Phi_0}{q N_A (\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}};$$

где q — заряд электрона;

ε_0 — электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

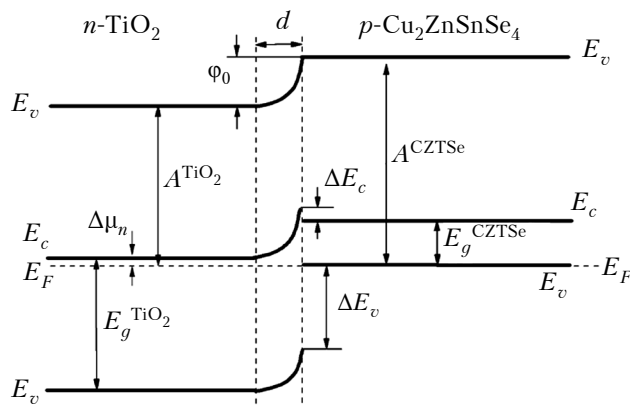


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$:

E_F — уровень Ферми; E_g — ширина запрещенной зоны; E_v — уровень вакуума; E_c — край зоны проводимости; E_v — край валентной зоны; A — работа выхода; Φ_0 — высота потенциального барьера; d — область пространственного заряда

$$\begin{aligned} E_g^{\text{TiO}_2} &= 3,15 \text{ эВ}; \Delta\mu_n = 0,103 \text{ эВ}; A^{\text{TiO}_2} = 4,4 \text{ эВ}; \\ E_g^{\text{CZTSe}} &= 1 \text{ эВ}; A^{\text{CZTSe}} = 5,61 \text{ эВ}; \Delta E_c = 0,3 \text{ эВ}; \\ \Delta E_v &= 1,84 \text{ эВ}; \Phi_0 = 1,21 \text{ эВ} \end{aligned}$$

ε_n, N_D — относительная диэлектрическая проницаемость и концентрация доноров в TiO_2 ;

ε_p, N_A — относительная диэлектрическая проницаемость и концентрация акцепторов в $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Полученные значения составляют:

$$d_n = 0,841 \cdot 10^{-7} \text{ м}, d_p = 0,858 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Поскольку $d_n \gg d_p$, можно считать, что область пространственного заряда гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ формируется в TiO_2 ($d = d_n$).

На рис. 4 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, измеренные при различной темпе-

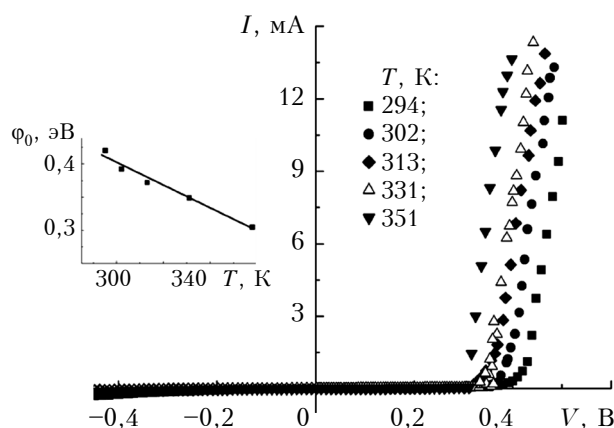


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики, полученные при различной температуре, и температурная зависимость высоты потенциального барьера (на вставке) гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

ратуре. Путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжения определены значения высоты потенциального барьера гетероперехода ($\phi_0 = qV_{bi}$, где V_{bi} — контактная разность потенциалов) при различных температурах (см. вставку на рис. 4). Расхождение между значениями высоты потенциального барьера, полученными экспериментально и путем расчета на основе модели Андерсона, обусловлено большой концентрацией поверхностных состояний — это приводит к формированию электрического диполя на границе раздела, который уменьшает ϕ_0 исследованного гетероперехода.

Установлено, что температурная зависимость высоты потенциального барьера гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ хорошо описывается уравнением

$$\phi_0(T) = \phi_0(0) - \beta_\phi T, \quad (1)$$

где β_ϕ — температурный коэффициент,
 $\beta_\phi = 1,71 \cdot 10^{-3}$ эВ/К;

$\phi_0(0)$ — значение ϕ_0 исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле температуры,
 $\phi_0(0) = 0,91$ эВ.

Величину последовательного сопротивления гетероструктуры R_s можно определить из наклона прямой ветви ВАХ. Из рис. 4 видно, что когда напряжение становится больше высоты потенциального барьера, ВАХ переходят из экспоненциальной зависимости в линейную. Это свидетельствует о том, что напряжение в барьерной области гетероперехода перестает изменяться, т. е. барьер практически открыт, а ток через гетеропереход ограничивается его последовательным сопротивлением R_s .

На рис. 5 представлена зависимость дифференциального сопротивления R_{dif} гетероперехода от напряжения, откуда можно определить значения последовательного ($R_s = 8$ Ом) и шунтирующего ($R_{sh} = 5,8$ кОм) сопротивлений при комнатной температуре.

На рис. 6 представлены прямые ветви ВАХ гетероперехода (в полулогарифмических координатах для удобства анализа доминирующих механизмов токопереноса при прямом смещении), измеренные при различной температуре. Определенные по начальным линейным участкам ВАХ ($3kT/e < V < 0,3$ В) значения показателя неидеальности n практически не меняются с ростом температуры ($n \approx 5$), что свидетельствует о туннельно-рекомбинационном механизме токопереноса [21].

При величине прямого смещения $V > 0,3$ В коэффициент неидеальности близок к единице, что указывает на то, что прямой ток в этой области значений V формируется надбарьерной эмис-

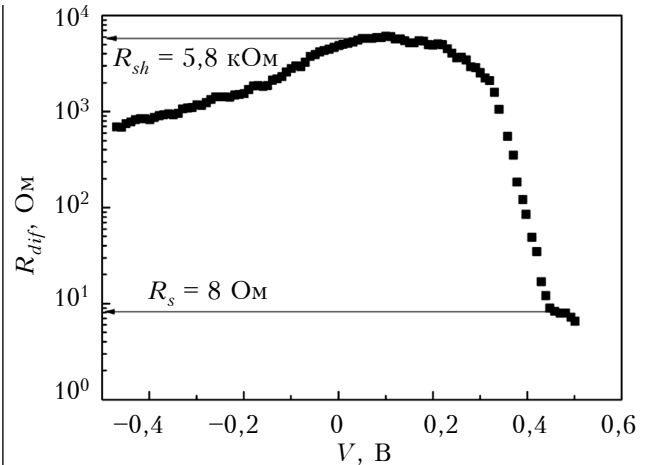


Рис. 5. Зависимость дифференциального сопротивления гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ от напряжения при $T = 294$ К

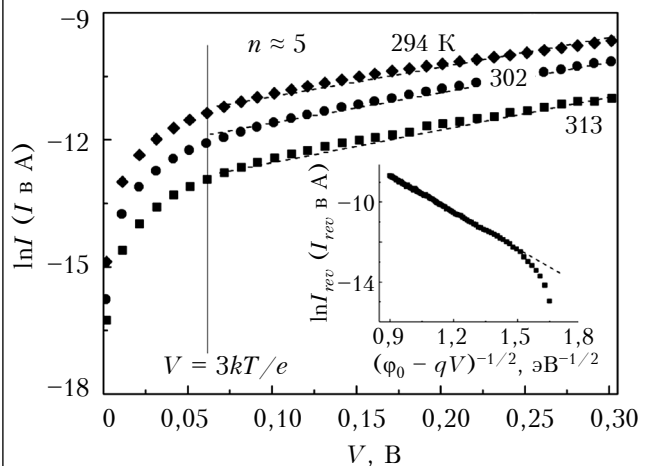


Рис. 6. Прямые ветви вольт-амперной характеристики, полученные при различной температуре, и обратная ветвь при $T = 294$ К (на вставке) гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

сией. Увеличение V приводит к уменьшению потенциального барьера, в результате чего может появиться надбарьерный ток. В области напряжений $0,30 < V < 0,45$ В зависимости $I(V)$ хорошо описываются выражением, полученным согласно модели Андерсона для эмиссионного механизма токопереноса [17]. Отличие показателя неидеальности от единицы обусловлено влиянием поверхностных состояний. Таким образом, доминирующим механизмом токопереноса при прямом смещении $V > 0,3$ В является надбарьерная эмиссия.

Обратный ток через исследуемый гетеропереход в области смещений $V > 3kT/e$ описывается соотношением $I_{rev} \sim \exp[(\phi_0 - qV)^{-1/2}]$ (см. вставку на рис. 6), что свидетельствует о доминировании туннельного механизма токопереноса при приложении внешнего напряжения в обратном направлении.

Выводы

Проведенные исследования показали, что кристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ обладают p -типом проводимости, их коэффициент Холла не зависит от температуры, а электропроводность уменьшается с ростом температуры. Также установлено, что при напряжении до 0,3 В доминирующими механизмами токопереноса в гетеропереходах $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, изготовленных методом магнетронного осаждения тонких пленок TiO_2 на подложки из кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, является туннельно-рекомбинационный механизм, при смещении от 0,3 до 0,45 В — надбарьерная эмиссия и туннелирование при обратном смещении.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Green M.A., Hishikawa Y., Warta W. et al. Solar cell efficiency tables (version 50) // Progress in Photovoltaics. — 2017. — P. 668 — 676. — <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2909>
2. Wang W., Winkler M.T., Gunawan O. et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency // Advanced Energy Materials. — 2014. — Vol. 4. — P. 1—5. — <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201301465>
3. Solovan M. N., Mostovoi A. I., Bilichuk S. V. et al. Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ films obtained by magnetron sputtering of a Cu_2ZnSn alloy target // Physics of the Solid State. — 2017. — Vol. 59 (8). — P. 1643—1647. — <https://doi.org/10.1134/S1063783417080261>
4. Katagiri H., Jimbo K., Maw W.S. et al. Development of CZTS-based thin film solar cells // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517, N. 7. — P. 2455—2460. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.002>
5. Ковалюк Т.Т., Солован М.Н., Мостовой А.И. и др. Исследование кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ и гетеропереходов на их основе // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2015. — № 5-6. — С. 45—49. — <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2015.5-6.45>
6. Nagaoka A., Miyake H., Taniyama T. et al. Effects of sodium on electrical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal // Applied Physics Letter. — 2014. — Vol. 104. — P. 152101. — <https://doi.org/10.1063/1.4871208>
7. Shibuya T., Goto Y., Ramihara Y. From kasterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$ alloy // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 104. — P. 0219121-0219124. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.4862030>
8. Алфёров Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. — 1998. — № 32/1. — С. 3—18.
9. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. — Москва: Энергоатомиздат, 1987.
10. Mostovyi A. I., Brus V. V., Maryanchuk P.D. Charge transport mechanisms in anisotype $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ heterostructures // Semiconductors. — 2013. — Vol. 47. — P. 799—803. — <https://doi.org/10.1134/S1063782613060171>
11. Mebadi A., Houshmand M., Zandi M. H., Gorji N.E. Numerical analysis of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanostructured PV using SCAPS-1D // Nano Hybrids. — 2014. — Vol. 8. — P. 27—38. — <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/NH.8.27>
12. Houshmand M., Hamid Esmaili, Hossein M. et al. Degradation and device physics modeling of TiO_2/CZTS ultrathin film photovoltaics // Materials Letters. — 2015. — Vol. 157. — P. 123—126. — <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.055>
13. Wang Z., Brodusch N., Gauvina R., Demopoulos G. P. Nanoengineering of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{—TiO}_2$ interface via atomic layer deposition of Al_2O_3 for high sensitivity photodetectors and solid state solar cells // Journal of Materials Chemistry A. — 2018. — Vol. 24. — <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA02966K>
14. Cui H., Liu X., Hao X. et al. Improvement of $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ interface for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film solar cell application // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2014. — Vol. 1638. — P. 1—7. — <https://doi.org/10.1557/opl.2014.208>
15. Muska K., Kauk M., Grossberg M. et al. Influence of compositional deviations on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograin powders // Energy Procedia. — 2011. — Vol. 10. — P. 323—327. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.10.198>
16. Nam D., Kim J., Lee J.-U. et al. Polarized Raman spectroscopy of Cu-poor and Zn-rich single-crystal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 105. — P. 173903. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.4900560>
17. Шарпа Б. Л., Пурохит Р. К. Полупроводниковые гетеропереходы. — Москва: Сов. Радио, 1979.
18. Brus V. V., Ilashchuk M. I., Kovalyuk Z. D. et al. Mechanisms of charge transport in anisotype $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ heterojunctions // Semiconductors. — 2011. — Vol. 45. — P. 1077. — <http://dx.doi.org/10.1134/S1063782611080045>
19. Barkhouse D. A. R., Gunawan O., Gokmen T. et al. Device Characteristics of a 10.1% Hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Solar Cell // Progress in Photovoltaics. — 2012. — Vol. 20. — P. 6—11. — <https://doi.org/10.1002/pip.1160>
20. Wang X., Xie Y., Bateer B. et al. Selenization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ enhanced the performance of dye-sensitized solar cells: improved zinc-site catalytic activity for I_3^- // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2017. — Vol. 9 (43). — P. 37662—37670. — <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b09642>
21. Solovan M.M., Gavaleshko N.M., Brus V.V. et al. Fabrication and investigation of photosensitive $\text{MoO}_x/n\text{-CdTe}$ heterojunctions // Semiconductor Science and Technology. — 2016. — Vol. 31. 105006. — <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/10/105006>

Дата поступления рукописи
в редакцию 07.11 2017 г. — 11.10 2018 г.

Т. Т. КОВАЛЮК, Е. В. МАЙСТРУК, М. М. СОЛОВАН,
І. П. КОЗЯРСЬКИЙ, П. Д. МАР'ЯНЧУК

Україна, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
E-mail: t.kovalyuk@chnu.edu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІВ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Найбільш перспективними матеріалами для створення перетворювачів сонячного випромінювання вважаються такі сполуки, як CdTe і тверді розчини $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}, \text{S}, \text{Se})_2$, $\text{CuGa}(\text{S}, \text{Se})_2$. Однак неекологічність Cd , Te та обмеженість земних запасів In , Ga , а також їхня висока вартість змушує

ють дослідників замінювати In і Ga на більш поширені елементи II і IV груп, а саме на Zn і Sn. Крім цього, проводяться дослідження нових напівпровідникових сполук, таких як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а також твердих розчинів на їхній основі. Ці сполуки мають близьку до оптимальної для перетворення сонячної енергії ширину забороненої зони ($E_g \approx 1,5$ eV), високий коефіцієнт поглинання світла ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$), великий час життя носіїв заряду, а також досить високу їх рухливість.

Також в даний час неухильно зростає інтерес до напівпровідникових гетеропереходів, таких як $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, що мають ряд переваг в порівнянні з гомопереходами.

У даній роботі представлено результати досліджень кінетичних властивостей кристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, створено анізотипні гетеропереходи $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, визначено їх основні електричні параметри та побудовано енергетичну діаграму.

Встановлено, що електропровідність кристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ має металевий характер, тобто вона зменшується з ростом температури, що обумовлено зменшенням рухливості носіїв заряду. Коефіцієнт Холла не залежить від температури, що вказує на виродження носіїв заряду в напівпровіднику.

Анізотипні гетеропереходи $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ виготовлено методом магнетронного напилення тонких плівок TiO_2 на підкладки з кристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Енергетичну діаграму гетеропереходів було побудовано відповідно до моделі Андерсона, без урахування поверхневих електричних станів і діелектричного шару, на основі значень енергетичних параметрів напівпровідників визначених експериментально, а також взятих з літературних джерел. Досліджено електричні властивості гетеропереходів: визначено висоту потенціального бар'єру, значення послідовного і шунтуючого опорів при кімнатній температурі (відповідно, $R_s = 8$ Ом, $R_{sh} = 5,8$ кОм). Встановлено домінуючі механізми струмопереносу: в області напруги від 0 до 0,3 В — це тунельно-рекомбінаційний механізм, при зміщеннях від 0,3 до 0,45 В — це надбар'єрна емісія і тунелювання при зворотному зміщенні.

Ключові слова: кристали $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, кінетичні властивості, TiO_2 , гетероперехід, тонка плівка, електричні властивості, механізми струмопереносу.

DOI: 10.15222/TKEA2018.5-6.37
UDC 621.315.592

T. T. KOVALIUK, E. V. MAISTRUK, M. N. SOLOVAN,
I. P. KOZIARSKYI, P. D. MARYANCHUK

Ukraine, Yurii Fedkovych Chernivtsi National University
E-mail: t.kovalyuk@chnu.edu.ua

STUDY ON $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ CRYSTALS AND HETEROJUNCTIONS ON THEIR BASIS

The most promising materials for the solar radiation converters are such compounds as CdTe and Cu(In, Ga)Se_2 , CuIn(S, Se)_2 , CuGa(S, Se)_2 solid solutions. However, the uneconomic nature of Cd, Te and the limited supply of In and Ga, as well as their high cost, force researchers to replace In and Ga with the more common elements of II and IV groups, namely Zn and Sn. Apart from that, researchers are now testing such new semiconductor compounds as $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, and solid solutions on their basis. These compounds have a band gap width ($E_g \approx 1.5$ eV) close to optimal for the conversion of solar energy, a high light absorption coefficient ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$), a long lifetime and a high mobility of charge carriers.

Moreover, the interest in such semiconductor heterojunctions as $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, which have several advantages over homo-transitions, is steadily growing at present.

The paper presents results studies of kinetic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals. We fabricated $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ anisotype heterojunctions, determined their main electrical parameters and built their energy diagram. The $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals have p-type conductivity and the Hall coefficient practically independent of temperature. The temperature dependence of the electrical conductivity for $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals is metallic in character, i. e. σ decreases with increasing temperature, which is caused by a decrease in the mobility of the charge carriers with the growth of T. Thermoelectric power for the samples is positive, which also indicates the prevalence of p-type conductivity.

In this study, the $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ heterojunctions were produced by reactive magnetron sputtering of a thin TiO_2 film on the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ substrate. The energy diagram of the investigated $n\text{-TiO}_2/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ anisotype heterojunctions was constructed in accordance with the Anderson model, without taking into account the surface electrical states and the dielectric layer, based on the values of the energy parameters of semiconductors determined experimentally and taken from literary sources. The authors have also investigated electrical properties of the heterojunctions: the value of the potential barrier was determined, the value of

the series resistance and shunt resistance (respectively, $R_s = 8 \Omega$ and $R_{sh} = 5.8 \text{ k}\Omega$) at room temperature. The dominant mechanisms of current transfer were established: tunneling-recombination mechanism in the voltage range from 0 to 0.3 V, and over-barrier emission and tunneling with inverse displacement in the voltage range from 0.3 to 0.45 V.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals, kinetic properties, TiO_2 , heterojunction, thin film, electrical properties, current transfer mechanisms.

REFERENCES

- Green M.A., Hishikawa Y., Warta W. et al. Solar cell efficiency tables (version 50). *Progress in Photovoltaics*, 2017, pp. 668-676. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2909>
- Wang W., Winkler M.T., Gunawan O. et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 2014, Vol. 4, pp. 1-5. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- Solovan M. N., Mostovoi A. I., Bilichuk S. V. et al. Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ films obtained by magnetron sputtering of a Cu_2ZnSn alloy target. *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59 (8), pp. 1643-1647. <https://doi.org/10.1134/S1063783417080261>
- Katagiri H., Jimbo K., Maw W.S. et al. Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no. 7, pp. 2455-2460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.002>
- Kovaliuk T. T., Solovan M. N., Mostovyi A. I. et al. Research on $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ crystals and heterojunctions based on such crystals. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2015, no. 5-6, pp. 45-49. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2015.5-6.45> (Rus)
- Nagaoka A., Miyake H., Taniyama T. et al. Effects of sodium on electrical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal. *Applied Physics Letter*, 2014, vol. 104, pp. 152101. <https://doi.org/10.1063/1.4871208>
- Shibuya T., Goto Y., Ramihara Y. From kasterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$ alloy. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, pp. 0219121-0219124. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4862030>
- Alferov Zh. I. The history and future of semiconductor heterostructures. *Semiconductors*, 1998, vol. 32, iss. 1, pp. 1-14.
- Fahrenbruch A.L., Bube R.H. Fundamentals of solar cells. *Photovoltaic solar energy conversion*, New York, 1983.
- Mostovyi A.I., Brus V.V., Maryanchuk P.D. Charge transport mechanisms in anisotype $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ heterostructures. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, pp. 799-803. <https://doi.org/10.1134/S1063782613060171>
- Mebadi A., Houshmand M., Zandi M. H., Gorji N.E. Numerical analysis of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanostructured PV using SCAPS-1D. *Nano Hybrids*, 2014, vol. 8, pp. 27-38. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/NH.8.27>
- Houshmand M., Hamid Esmaili, Hossein M. et al. Degradation and device physics modeling of TiO_2/CZTS ultrathin film photovoltaics. *Materials Letters*, 2015, vol. 157, pp. 123-126. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.055>
- Wang Z., Brodusch N., Gauvina R., Demopoulos G. P. Nanoengineering of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-TiO}_2$ interface via atomic layer deposition of Al_2O_3 for high sensitivity photodetectors and solid state solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 24. <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA02966K>
- Cui H., Liu X., Hao X. et al. Improvement of $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ interface for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film solar cell application. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2014, vol. 1638, pp. 1-7. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.208>
- Muska K., Kauk M., Grossberg M. et al. Influence of compositional deviations on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograin powders. *Energy Procedia*, 2011, vol. 10, pp. 323-327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.10.198>
- Nam D., Kim J., Lee J.-U. et al. Polarized Raman spectroscopy of Cu-poor and Zn-rich single-crystal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, pp. 173903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4900560>
- Sharma B.L., Purohit R.K. *Semiconductor Heterojunctions*. Pergamon Press, 1974.
- Brus V. V., Ilashchuk M. I., Kovalyuk Z. D. et al. Mechanisms of charge transport in anisotype $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ heterojunctions. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, pp. 1077. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063782611080045>
- Barkhouse D.A.R., Gunawan O., Gokmen T. et al. Device Characteristics of a 10.1% Hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Solar Cell. *Progress in Photovoltaics*, 2012, vol. 20, pp. 6-11. <https://doi.org/10.1002/pip.1160>
- Wang X., Xie Y., Bateer B. et al. Selenization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ enhanced the performance of dye-sensitized solar cells: improved zinc-site catalytic activity for I3. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9 (43), pp. 37662-37670. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b09642>
- Solovan M.M., Gavaleshko N.M., Brus V.V. et al. Fabrication and investigation of photosensitive $\text{MoO}_x/n\text{-CdTe}$ heterojunctions. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, vol. 31, 105006. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/10/105006>

Описание статьи для цитирования:

Ковалюк Т. Т., Майструк Э. В., Солован М. Н., Козарский И. П., Марьянчук П. Д. Исследование кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и гетеропереходов на их основе. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2018, № 5-6, с. 37—43. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.5-6.37>

Cite the article as:

Kovaliuk T. T., Mastruk E. V., Solovan M. N., Kozarskiy I. P., Maryanchuk P. D. Study on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals and heterojunctions on their basis. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2018, no. 5-6, pp. 37-43. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.5-6.37>