

Национальная академия наук Беларуси
Объединенный институт проблем информатики
Национальной академии наук Беларуси

СЕДЬМОЙ БЕЛОРУССКИЙ КОСМИЧЕСКИЙ КОНГРЕСС

24–26 октября 2017 года, Минск

МАТЕРИАЛЫ КОНГРЕССА

Том 1

Минск
ОИПИ НАН Беларуси
2017

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ НА ГИБКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

М.С. Тиванов¹, В.Ф. Гременок², С.А. Башкиров²

¹Белорусский государственный университет, Минск;

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, Минск

Приведены результаты исследований морфологии поверхности, элементного и фазового состава, кристаллической структуры тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, полученных селенизацией послойно электрохимически осажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn на гибких фольгах Mo и Ta, перспективных для создания фотоэлектрических преобразователей космического назначения.

Введение

Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) служат фактически безальтернативным экономически целесообразным источником электропитания атмосферных беспилотных летательных аппаратов и космических аппаратов. Важными преимуществами ФЭП второго поколения являются высокое отношение генерируемой мощности к массе и возможность их производства на гибких подложках. Кроме того, производство тонкопленочных ФЭП, как правило, не требует прецизионной микроэлектронной технологии и дорогостоящего оборудования. Прогресс в реализации потенциала ФЭП на основе полупроводниковых тонких пленок требует как развития методов их синтеза, так и экспериментального установления фундаментальных физических свойств.

Четырехкомпонентное соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) является перспективным прямозонным полупроводниковым материалом для использования в качестве фотоактивного слоя в тонкопленочных ФЭП [1]. CZTSe характеризуется значением ширины запрещенной зоны около 1,0 эВ, высоким значением показателя поглощения в видимом диапазоне ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$) и р-типом проводимости [2, 3]. Соединение CZTSe состоит из широко распространенных в земной коре и нетоксичных компонентов [2].

Преимущество создания легких, гибких и надежных (небьющихся) ФЭП на гибких металлических подложках очевидно, особенно в отношении применения их на атмосферных летательных и космических аппаратах [4, 5]. Кроме того, при использовании гибких металлических подложек возможен переход к рулонной технологии производства ФЭП с синтезом тонких пленок CZTSe методом электрохимического осаждения прекурсоров с последующей их селенизацией.

Целью работы являлось установление влияния типа подложки (фольги Mo и Ta) на микроструктуру тонких пленок CZTSe, включая их морфологию, элементный и фазовый состав, кристаллическую структуру.

1. Методика эксперимента

Для получения тонких пленок CZTSe использовался метод селенизации прекурсоров Cu-Zn-Sn (CZT), предварительно электрохимически осажденных на фольге Mo или Ta с последовательностью слоев Cu/Sn/Cu/Zn. Предварительный отжиг осажденных прекурсоров CZT проводился в атмосфере 95 % Ar + 5 % H_2 при температуре 350 °C в

в течение 30 мин. Селенизация прекурсоров CZT проводилась в кварцевом контейнере с пористым Se в атмосфере Ar (1 бар) при температуре 580 °C в течение 30 мин.

Элементный состав пленок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (PCM) с использованием CAMECA SX-100. Морфология поверхности исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Helios Nanolab 650 (FEI Company). Фазовый состав определялся с помощью дифрактометра X'Pert Ultima IV на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) с использованием баз Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS) и Crystallography Open Database (COD).

2. Результаты и обсуждение

Результаты определения элементного состава тонких пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках представлены в табл. 1. Атомные соотношения элементов в случае обеих подложек указывают на обеднение Cu и обогащение Zn, что отвечает критерию высокоэффективных тонкопленочных ФЭП на основе CZTSe [2]. Однако соотношение $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ значительно выше указанного в [2] значения 1,2, в то время как соотношение Zn/Sn несколько выше для пленки на Mo-подложке и ниже для пленки на Ta-подложке оптимального значения 0,8 [2].

Таблица 1

Элементный состав тонких пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках

Подложка	Элементный состав, атм %				Соотношение элементов	
	Cu	Zn	Sn	Se	$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$	Zn/Sn
Mo-фольга	25,07	15,39	10,14	49,40	0,98	1,51
Ta-фольга	22,09	18,53	10,83	48,54	0,75	1,71

Из СЭМ-изображений пленок CZTSe (рис. 1) следует, что при различном элементном составе формируется различная морфология [6]. На поверхности пленки CZTSe на Mo-подложке сформированы мелкие и единичные крупные кристаллиты (рис. 1, а). На поверхности же пленки CZTSe на Ta-подложке наблюдается пористая кристаллическая поверхность с крупными кристаллитами (рис. 1, б). Светлые участки на поверхности пленок CZTSe обогащены цинком и, вероятно, соответствуют фазе ZnSe [7]. Образование фазы ZnSe на поверхности пленок согласуется с предложенной в работе [6] моделью роста пленок CZTSe, обогащенных цинком.

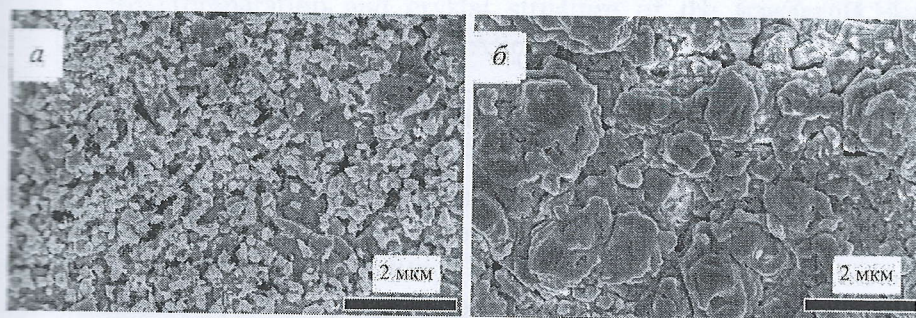


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пленок CZTSe:
а) на Mo-подложке; б) на Ta-подложке

На рентгенограммах пленок CZTSe (рис. 2) для обеих подложек присутствуют высокоинтенсивные пики, характерные для тетрагональной фазы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (JCPDS 00-52-0868). Пики $28,36/28,42^\circ$, $35,34/35,44^\circ$, $38,70/38,58^\circ$ и $42,86/42,90^\circ$, соответствующие плоскостям (103), (202), (114) и (213), отсутствуют в JCPDS 00-52-0868, однако они были получены и подтверждены в работах [8]. На рентгенограммах также присутствуют рефлексы от подложек (Mo/Ta) и фаз MoSe_2 (JCPDS 01-077-1715) / TaSe_2 (JCPDS 00-024-1257). Также возможно присутствие фазы ZnSe (JCPDS 00-037-1463), основные рефлексы которой совпадают или лежат очень близко к пикам фазы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на $27,14/27,22^\circ$, $45,16/45,06^\circ$, $53,46/53,43^\circ$ и $65,74/65,68^\circ$.

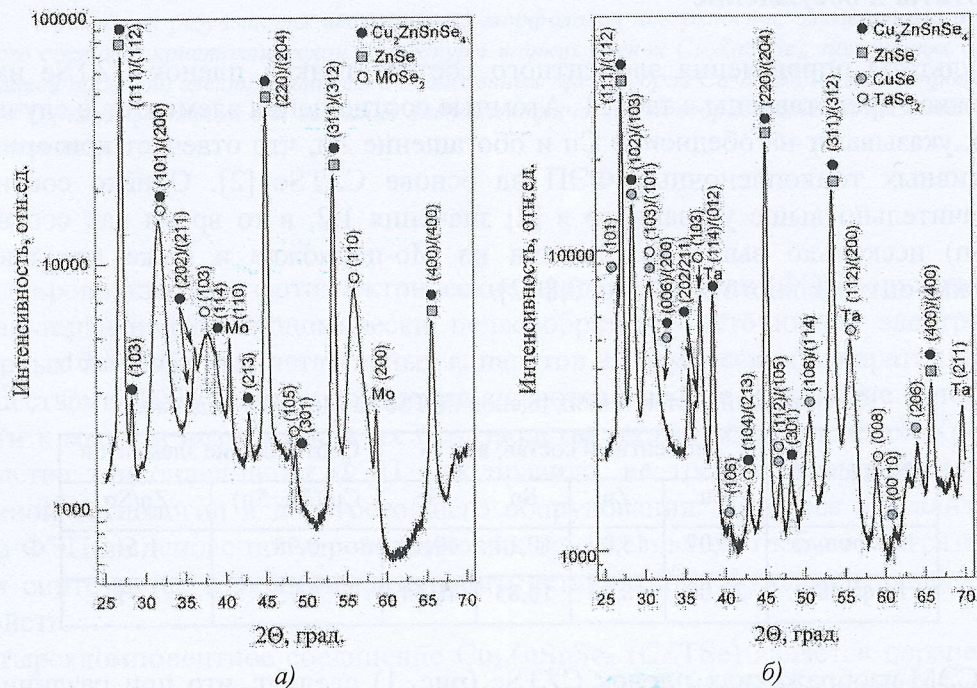


Рис. 2. Рентгенограммы пленок CZTSe: а) на Mo-подложке; б) на Ta-подложке

Рассчитанные по данным рентгенофазового анализа (РФА) значения параметров элементарных ячеек (табл. 2) оказались выше, чем в [9], что согласуется с данными [10].

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки тонких пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках

Подложка	a , Å	c , Å	η
Mo-фольга	$5,707 \pm 0,004$	$11,394 \pm 0,002$	0,998
Ta-фольга	$5,705 \pm 0,002$	$11,370 \pm 0,008$	0,996

CZTSe может кристаллизоваться, образуя структуры кестерита или станнита, в случае кестерита параметр решетки a должен быть больше, а тетрагональное искажение η меньше по сравнению со структурой станнита. CZTSe также может принимать структуру частично неупорядоченного кестерита [11]. Исходя из особенностей структуры кестерита и станнита, можно сделать вывод, что полученные пленки CZTSe кристаллизовались в кестерит или частично неупорядоченную структуру кестерита.

Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации послойно электрохимически осажденных прекурсоров CZT на гибких металлических подложках из фольги Mo и Ta. Обнаружено, что морфология и фазовый состав пленок CZTSe зависят от соотношения элементов в пленке. РФА пленок CZTSe на подложках Mo и Ta показал наличие основной фазы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также $\text{MoSe}_2/\text{TaSe}_2$, ZnSe. Согласно данным РФА пленки CZTSe на обеих подложках имеют структуру кестерита.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития технологии получения тонких пленок CZTSe для применения в тонкопленочных ФЭП на гибких подложках.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Список литературы

1. Solar cell efficiency tables (version 48) / M.A. Green [et al.] // Progress in Photovoltaic Research and Applications. – 2016. – Vol. 24, Iss. 7. – P. 903–1031.
2. Paranthaman, M.P. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. – Switzerland : Springer, 2016. – 275 p.
3. Ito, K. Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films / K. Ito, T. Nakazawa // Japanese Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 27, Part 1, No 11. – P. 2094–2097.
4. Flexible $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells for space application / K. Otte [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 511–512. – P. 613–622.
5. Kessler, F. Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells / F. Kessler, B. Herrmann, M. Powalla // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 480–481. – P. 491–498.
6. Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells prepared from electrochemically co-deposited Cu–Zn–Sn alloy / R. Kondrotas [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2015. – Vol. 132. – P. 21–28.
7. Scragg, J.J. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by an electrodeposition-annealing route / J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, Iss. 7. – P. 2481–2484.
8. Formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ through direct selenization of metal oxides / J. Mao [et al.] // Vacuum. – 2015. – Vol. 118. – P. 137–141.
9. Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn}/\text{Cd,Hg}/\text{SnSe}_4$ compounds / I.D. Olekseyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 340. – P. 140–145.
10. A two-step approach for electrochemical deposition of Cu–Zn–Sn and Se precursors for CZTSe solar cells / R. Juskenas [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2012. – Vol. 101. – P. 277–282.
11. Schorr, S. Structural aspects of adamantane like multinary chalcogenides / S. Schorr // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515, Iss. 15. – P. 5985–5991.