

УДК 621.315.592

Бускис К. П.<sup>1</sup>, Кобыляцкий А. В.<sup>1</sup>, Ящук В. А.<sup>2</sup>, Гременок В. Ф.<sup>1,2</sup>

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ S/Se НА МИКРОСТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ОТЖИГОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ

<sup>1</sup>Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники Минск, Республика Беларусь

Тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  (CTSSe) были синтезированы в процессе термического отжига в сера/селен атмосфере при 500 °С металлических слоев Sn/Cu (прекурсоров), полученных на стеклянных подложках методом радиочастотного магнетронного распыления. Исследованы структурные, морфологические и оптические свойства в широком диапазоне составов ( $0.0 \leq X \leq 1.0$ ). Энергодисперсионное рентгеновское измерение показало, что соотношение серы и селена в тонких пленках можно регулировать путем термического отжига. Поверхность всех образцов выглядит шероховатой, компактной и плотной, без явных проколов. Рентгеновские дифрактограммы показывают, что постоянная решетки линейно уменьшается с увеличением содержания серы. Анализ спектров комбинационного рассеяния подтверждает формирование пленок  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  кубической структуры без вторичных фаз.

Полупроводниковые материалы  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  (CTSSe) в настоящее время интенсивно исследуются в качестве альтернативы используемых в тонкопленочных солнечных элементах (ТСЭ) поглощающих слоев света CdTe и Cu (In, Ga)(S,Se) [1,2]. Они состоят из дешёвых и экологически чистых элементов. Запас меди (Cu), олова (Sn) и серы, селена (S,Se) в земной коре составляет 60 ч/млн, 2.3 ч/млн, 350 ч/млн и 0.05 ч/млн соответственно, по сравнению с 0.25 ч/млн (In), 19 ч/млн (Ga) и 0.001 ч/млн (Te) [3]. Теоретически показано, что однопереходный ТСЭ на основе  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  обладает коэффициентом полезного действия (КПД) более 30.2% [4]. В настоящее время коэффициент полезного действия (эффективность) солнечных элементов на основе этих материалов достиг величины 6,7% [2]. Количество публикаций по  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}, \text{Se})_3$  и количество научных групп, применяющих различные методики для создания и исследования тонких слоев этих материалов, увеличивается ежегодно. Однако изучение фундаментальных свойств данных материалов остается на недостаточном уровне, что сдерживает дальнейшее увеличение эффективности изготовленных на их основе фотопреобразователей.

Цель данной работы состояла в исследовании микроструктурных характеристик тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , полученных осаждением металлических слоев Sn-Cu методом магнетронного распыления, с последующим термическим отжигом в парах серы/селена для выбора оптимальных условий формирования однофазного материала, пригодного для создания солнечных элементов.

Формирование тонких пленок CTSSe осуществлялось методом отжига в атмосфере S/Se прекурсоров Sn-Cu, полученных методом радиочастотного магнетронного распыления на химически очищенные стеклянные и стекло/Мо подложки. Осаждение металлов проводилось в последовательности Sn-Cu в атмосфере Ar при рабочем давлении 0.015 Торр и температуре подложки 25 °С. Термический отжиг слоев Sn-Cu толщиной 730 – 740 нм осуществлялся путем диффузии элементарной серы/селена из твердотельного источника в проточной атмосфере аргона. Процесс проводился при 500 °С в течение 30 мин. После завершения отжига постепенное остывание диффузионной печи происходило естественным путем.

Структурные характеристики и фазовый состав пленок CTS анализировали на рентгеновском дифрактометре Ultima IV с монохроматическим Cu K $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0.15406$  нм) в диапазоне от 10° до 70°. Определение фазового состава пленок осуществлялось путем сопоставления экспериментальных данных со стандартными, опубликованными в базе данных Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS). Морфология поверхности и химический состав пленок исследовали с помощью сканирующей электронной мик-

#### Секция 4. Прикладные проблемы физики конденсированного состояния

роскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) на растровом электронном микроскопе серии ZEISSEVO. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на конфокальном микроспектрометре inVia (Renishaw) в диапазоне 100 - 450 см<sup>-1</sup>. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 0.20 мВт. Рамановские частоты калибровали по кремниевому стандарту. Время интегрирования составляло 30 с.

При исследовании фазового состава прекурсоров Sn-Cu, полученных на различных подложках установлено, что они сформированы из гомогенной смеси фаз Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> и Cu<sub>3</sub>Sn. На рентгенограммах пленок проявляются рефлексы от плоскостей (221) при 30.13°, (113) при 30.20°, (132) при 43.10°, (204) при 43.12° и (422) при 43.38°, принадлежащие соединению Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (JCPDC # 00-045-1488). Однако, наблюдаемый рефлекс при 43.38° может быть отражением от плоскости (100) соединения Cu<sub>3</sub>Sn (JCPDC # 00-001-1240). Учитывая данные элементного состава Cu : Sn = 65.5 ат.% : 35.5 ат.%, можно утверждать, что доминирующей фазой в сформированном материале является соединение Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Четкая идентификация фаз осажденного материала является затруднительной в связи с перекрытием углов отражения этих соединений и требует дополнительных исследований, в частности методом комбинационного рассеяния. При исследовании морфологии поверхности прекурсоров установлено, что все покрытия сформированы кристаллитами с одинаковым направлением роста, перпендикулярном подложке, и степенью шероховатости ±55 нм.

Элементный состав пленок Cu<sub>2</sub>Sn(S<sub>x</sub>,Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> рассчитывал по 5 точкам на различных участках поверхности с учетом химического состава стеклянной подложки. Типичный элементный состав слоев с различным содержанием серы и селена приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав полученных пленок Cu<sub>2</sub>Sn(S<sub>x</sub>,Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>

Пленка	Cu, at. %	Sn, at. %	Se, at. %	S, at. %	Cu/Sn	X = S/(Se+S)
X = 0.00	34.58	15.98	49.43	-	2.16	0.00
X = 0.30	33.15	15.61	35.70	15.54	2.12	0.30
X = 0.58	33.88	16.47	20.65	29.00	2.06	0.58
X = 0.85	34.07	17.10	7.79	41.06	1.99	0.84
X = 1.00	36.07	18.64	-	45.29	1.94	1.00

С помощью СЭМ проанализирована морфология поверхности и микроскопия поперечного сечения тонких пленок CTSSe с различным соотношением S/(S + Se). Поверхность всех пленок выглядит компактной и плотной, без явных проколов, но образцы имеют шероховатую поверхность. Вероятно, это связано с неоднородным ростом зерен при использовании порошка в качестве источника халькогена при термическом отжиге металлических прекурсоров Sn-Cu. Фотографии поперечного сечения пленок показывают, что средняя толщина составляет ≈ 1.1-1.4 мкм.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы тонких пленок Cu<sub>2</sub>Sn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> с различным соотношением S/(S + Se), выявляющие их поликристаллическую природу. Для всех образцов очевидно наличие трех доминирующих пиков (111), (220) и (311). Для пленок с X = 0.0 (CTSe) и X = 1.0 (CTS) результаты хорошо согласуются с базой данных JCPDS для кристаллов Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> (JCPDS #89-2879) и Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (JCPDS #89-2877), соответственно. Согласно детальному анализу дифрактограмм наблюдаемые рефлексы могут быть отнесены к соединениям с кубической структурой. Дифракционные пики смещаются в сторону большего угла с увеличением содержания серы. Поскольку ионный радиус серы (1.02 Å) меньше, чем у селена (1,17 Å) [5], замена атомов Se на S приводит к сжатию кристаллической ячейки. Постоянная кристаллической решетки пленок, рассчитанная по рентгенограммам, линейно уменьшается с увеличением атомного содержания серы, что подчиняется закону Vegарда [6].

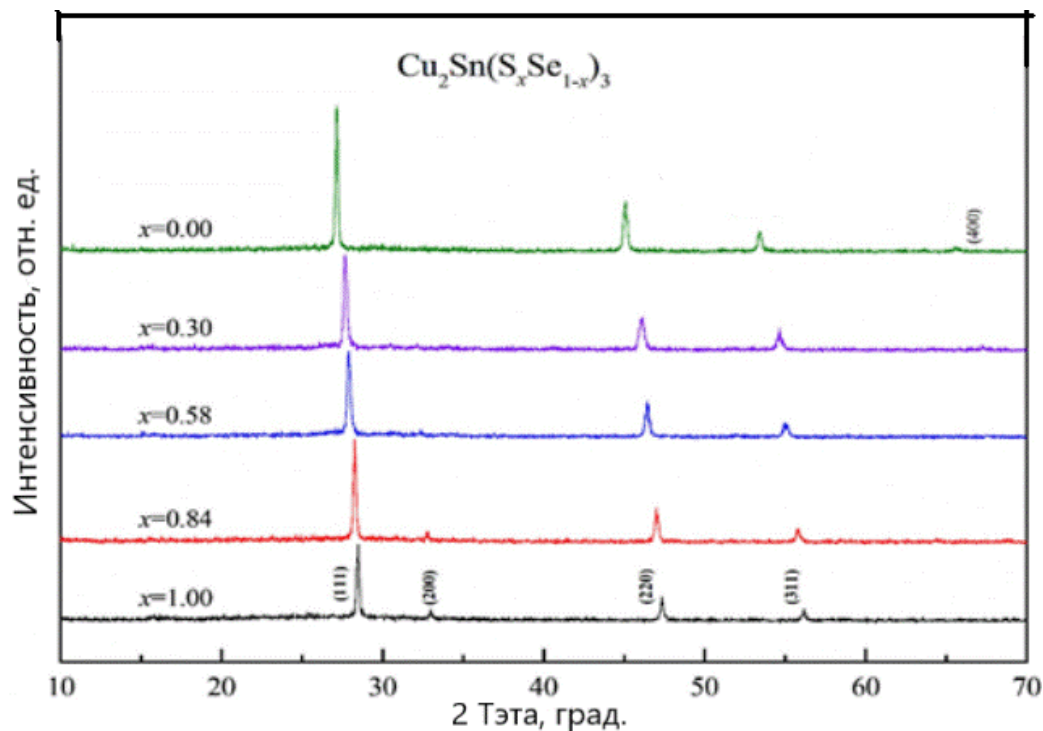


Рисунок 1 – Типичные рентгенограммы пленок  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  в зависимости от состава

Установлено, что постоянная решетки (т.е.  $a$ ) пленок CTSe и CTS, рассчитанная с помощью программного обеспечения, составляет 5.683 и 5.426 Å, соответственно, это немного меньше, чем значения ( $a = 5.690$  Å и  $a = 5.430$  Å) из карт JCPDS. Вероятно, это указывает на то, что в тонких пленках CTSSe существует небольшое напряжение сжатия.

В спектрах комбинационного рассеяния света тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  в диапазоне 175-210  $\text{cm}^{-1}$  и 325-350  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются два доминирующих пика. Эти пики, которые указывают на бимодальное поведение в образцах  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , смещаются в коротковолновую область спектра с увеличением содержания серы. В спектрах КРС вторичные фазы не обнаружены. Это указывает на то, что образуются соединения  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S,Se})_3$  в чистой фазе. С другой стороны, в спектрах не проявляются колебания иных фаз, поддающихся однозначной идентификации, что согласуется с исследованиями кристаллической структуры полученных пленок методом рентгеновского фазового анализа.

**Благодарность:** Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ (белорусско-армянский проект № T21APM-003).

#### Список литературы

1. Giraldo S., Jehl Z., Placidi M., Izquierdo-Roca V., Pérez-Rodríguez A., Saucedo E. Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: a critical review // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31, No. 18. – P. 1806692.
2. Reddy V. R. M., Pallavolu M. R., Guddeti P. R., Gedi S., Reddy K. K. Y. B., Pejjai B., Kim W. K., Kotte T. R. R., Park C. Review on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films and their photovoltaic performance // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – Vol. 76. – P. 39-74.
3. Содержание элементов в земной коре. – URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Содержание\\_элементов\\_в\\_земной\\_коре](https://ru.wikipedia.org/wiki/Содержание_элементов_в_земной_коре) (дата обращения 06.03. 2023).
4. Avellaneda D., Nair M. T. S., Nair P. K.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – Vol. 157, No. 6. – P. D346-D352.
5. Miessler G. L., Tarr D. A. *Inorganic Chemistry*. – Prentice Hall, New Jersey, 2003. – 720p.
6. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome // *Z. Physik.* – 1921. – Vol. 5. – P. 17–26.