

УДК 544.77.052.5:539.216:661.8

Н. П. Клочко¹, канд. техн. наук, Г. С. Хрипунов¹, докт. техн. наук, Н. Д. Волкова², канд. хим. наук, В. Р. Копач¹, канд. техн. наук, А. В. Момотенко¹, В. Н. Любов¹

¹ – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина.

² - Национальный аэрокосмический университет “Харьковский авиационный институт”, ул. Чкалова, 17, Харьков, 61070, Украина.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРЕКУРСОРОВ КЕСТЕРИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Представлены результаты сравнительного анализа структуры и морфологии поверхности пленок меди, олова, цинка и их слоевых композиций, изготовленных путем электрохимического осаждения в гальваностатическом стационарном режиме, в гальваностатическом режиме с ультразвуковым перемешиванием электролитов, в прямом импульсном и реверсивном импульсном режимах с прямоугольной формой импульсов потенциала. Изучено влияние режимов электроосаждения на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности аморфных и кристаллических пленок селена. Путем последовательного электрохимического осаждения изготовлены пленочные композиции Cu/Zn/Sn/Se и Cu/Sn/Zn/Se, являющиеся моделями прекурсоров

кестерита. Такие прекурсоры после их преобразования путем последующих отжигов в полупроводниковый материал $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ будут использованы в качестве базовых слоев дешевых и эффективных тонкопленочных солнечных элементов нового поколения. Библ. 10, табл. 4, рис. 4.

Ключевые слова: кестерит, электроосаждение, солнечный элемент

Введение

Производство электроэнергии с помощью батарей солнечных элементов, изготовленных из недорогих, широко распространенных в природе, доступных и нетоксичных материалов, по мнению ряда исследователей [1–7], обеспечит прорыв в гелиоэнергетике. Согласно [5], в настоящее время свыше 80 % рынка фотовольтаики занимает кремний. Однако изготовление высокоэффективных кремниевых солнечных элементов основано на использовании довольно дорогих монокристаллических пластин. Кроме этого, кремний – это непрямозонный материал с низким коэффициентом поглощения света, поэтому для того чтобы значительная часть солнечного излучения поглощалась базовым слоем кремниевого солнечного элемента, его толщина должна быть не менее 100 мкм. Решение проблемы дешевых, нетоксичных и доступных материалов фотоэлектрических преобразователей состоит в использовании соединений семейства кестеритов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (общее обозначение – CZTS). Кестериты являются прямозонными полупроводниковыми материалами. Согласно [1], ширина запрещенной зоны $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ находится в пределах 1.45 – 1.60 эВ, а его коэффициент поглощения составляет примерно 10^5 см^{-1} . $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ является более узкозонным материалом, его запрещенная зона, по данным [4, 7], равна 0.98 – 1.01 эВ, а коэффициент поглощения превышает 10^4 см^{-1} . Наиболее перспективны, по мнению [4, 7], $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$, то есть твердые растворы сульфидного и селенидного кестеритов, имеющие промежуточные значения ширины запрещенной зоны, оптимальные для наиболее полного поглощения полупроводниковыми базовыми слоями солнечного излучения. Главная тенденция развития солнечных элементов на основе CZTS, которая будет обеспечивать их успешную коммерциализацию, состоит в поиске малозатратной и высокопроизводительной технологии изготовления материалов базовых слоев. Сообщается [1–7] о разнообразных методах изготовления пленок кестеритов, таких как магнетронное распыление с селенизацией или сульфурризацией, молекулярно-лучевая эпитаксия, золь-гель, нанесение посредством центрифугирования на подложку гидразиновой суспензии кестерита с последующим отжигом и многие другие, в том числе, непосредственное электрохимическое осаждение пленок CZTS [2–3]. Однако из-за сложности одноэтапного осаждения четырехкомпонентных полупроводниковых соединений большинство исследователей настаивают на целесообразности использования промежуточной стадии, на которой выполняется изготовление прекурсоров – многослойных пленок из металлов или металлов с примесью определенного количества халькогена (серы или селена). На последующих стадиях прекурсоры обогащаются халькогенами в результате термообработок в атмосфере селена, серы или, например, H_2S или H_2Se и превращаются в кестериты. По мнению многих ученых [1–2, 5–6], среди всех методов технология электроосаждения через стадию прекурсоров наилучшим образом соответствует получению качественных, дешевых и больших по площади пленок кестеритов. Процесс электроосаждения имеет разнообразные преимущества, в частности, невысокую стоимость, большую производительность, высокую скорость осаждения. Известно множество разнообразных электролитов для получения пленок меди, цинка и олова. При этом следует заметить, что для осаждения гладких и беспористых слоев в большинстве электролитов вводят модификаторы в виде органических поверхностно-активных веществ, которые, встраиваясь в виде фрагментов органических молекул в пленки, могут стать источниками загрязнения прекурсоров, а впоследствии – и кестеритов. Использование нестационарных режимов электроосаждения позволяет модифицировать структуру и свойства электроосажденных слоев без применения органических добавок. Современные технологии электроосаждения включают разнообразные прямые и реверсивные импульсные режимы, а также ультразвуковое перемешивание электролитов. Однако в научной практике такие методы изготовления прекурсоров кестеритных структур как нестационарный электролиз и электроосаждение в ультразвуковом режиме до сих пор изучены недостаточно. Спорным остается и вопрос о последовательности слоев пленочных прекурсоров кестеритов [1–2, 5–6]. Поэтому целью данной работы стал сравнительный анализ структуры и морфологии поверхности пленок отдельных металлических компонентов и слоевых композиций с разным чередованием слоев, соответствующих прекурсорам CZTS, которые изготавливали путем электрохимического осаждения в гальваностатическом стационарном режиме (СТ), в гальваностатическом режиме с ультразвуковым перемешиванием электролита (УЗ), в прямом импульсном (ИМП) и реверсивном импульсном (РИМП) режимах с прямоугольной формой

импульсов потенциала. Кроме того, изучено влияние режимов электролиза на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности халькогенидных компонентов прекурсоров – аморфных и кристаллических пленок селена.

Методика эксперимента

Электрохимическое осаждение пленок меди, селена, олова и цинка, а также изготовление прекурсоров кестерита – послойных композиций Cu/Zn/Sn/Se и Cu/Sn/Zn/Se, выполнялось при комнатной температуре, за исключением электроосаждения некоторых слоев селена, которое с целью получения кристаллических пленок происходило при температуре 90 °С (отмечено как СТ*), в водных электролитах в режимах, приведенных в таблице 1. Для осуществления СТ и УЗ режимов электроосаждения использовали источник питания ТЭС 5060-1 и стандартную двухэлектродную электрохимическую ячейку с анодами из платины или из соответствующего металла (например, из Си для процесса меднения и т. п.). Для осуществления УЗ режима электрохимическую ячейку устанавливали в ультразвуковую ванну CodysonPS-20, которая являлась источником ультразвуковых колебаний частотой в 40 кГц. Режимы ИМП и РИМП реализовали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения, относительно которого приведены потенциалы рабочего электрода, был взят насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl (х.с.э.). Рабочими электродами были подложки, на которых выращивались пленки, а именно, покрытые прозрачными электропроводными оксидами SnO₂:F или In₂O₃:Sn стеклянные пластины (соответственно, подложки FTO или ITO фирмы Pilkington, USA), молибденовая (Mo) или медная (Cu) жесть, или вышеуказанные подложки с электроосажденными слоями (при послойном изготовлении прекурсоров). Толщины электроосажденных пленок определяли с помощью гравиметрического метода по изменению массы рабочего электрода после электролиза с использованием приведенных в справочной литературе данных о плотностях веществ.

Рентген-дифрактометрические исследования структуры электроосажденных пленок выполнялись на основании анализа дифрактограмм для соответствующих образцов, полученных с помощью дифрактометра ДРОН-4М. Съемка дифракционного спектра пленок проводилась при непрерывном 2θ-сканировании с фокусировкой по Брэггу-Брентано в излучении кобальтового анода (λ_{CoKα} = 1,78897 Å). При таких условиях дифракционную картину формируют зерна с отражающими плоскостями (hkl) параллельными поверхности образца. С помощью программ Microsoft Excel 2003 и New_Profilev.3.4 (375) были построены экспериментальные дифрактограммы для исследуемых образцов. Идентификация фаз выполнялась методом сравнения углов 2θ, четко выявленных при съемке пиков, со справочными данными JCPDS, полученными с помощью PCPDFWIN v.1.30. Параметры кристаллических решеток рассчитывали для проиндексированных линий дифрактограмм согласно [8].

Прецизионное определение периодов решеток электроосажденных слоев осуществлялось по способу Нельсона-Рилли и методом наименьших квадратов (МНК). Учитывая, что систематическая погрешность была вызвана преимущественным поглощением в образце, использовали прямолинейную экстраполяцию вычисленных значений периода решетки как функцию от cos²θ (1/sin²θ + 1/θ). Исследования преимущественной ориентации пленок (текстуры) осуществлялось согласно методу Харриса путем аналитической обработки дифракционных максимумов и расчета текстурного коэффициента P_i (иначе – полюсной плотности, т.е. вероятности, с которой нормаль к поверхности образца совпадает с нормалью к определенной плоскости, или, другими словами, доли зерен, в которых данная плоскость параллельна поверхности образца):

$$P_i = ((I_i/I_{oi}) \cdot N) / \left(\sum_1^N I_i/I_{oi} \right) \quad (1)$$

где I_i – интенсивность экспериментально полученного i-го пика; I_{oi} – интенсивность i-го пика согласно таблице JCPDS;

N – количество выявленных экспериментально дифракционных максимумов.

При отсутствии текстуры P_i = 1. Для расчета размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), которые определяют размеры кристаллитов, или зерен, и для вычисления микронапряжений в пленках использовали методику анализа уширений дифракционных линий Вильямсона-Холла [9].

Морфологию поверхности получаемых слоев исследовали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100У в режиме регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Анализ оптических свойств электроосажденных пленок селена на подложках FTO и ITO основывался на измерениях коэффициента пропускания T = f(λ) в диапазоне длин волн света λ от 350 до 900 нм с помощью спектрофотометра СФ-46, в основу работы которого положен принцип измерения

соотношения двух световых потоков, прошедших сквозь исследуемый образец и сквозь контрольный образец, соответственно.

Таблица 1

Электролиты, режимы и параметры электроосаждения, в том числе время осаждения и пропорциональные ему толщины пленок меди, селена, олова и цинка

| Состав электролита | Режим электролиза | Параметры электролиза | | | | | | Толщина пленки, мкм |
|--|-------------------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|------------|---------------------|
| | | Плотность тока, мА/см ² | Потенциал и длительность | | | | Время, мин | |
| | | | U импульса, В | τ импульса, мс | U _{паузы} , В | τ _{паузы} , мс | | |
| 93 г/л CuSO ₄ ·5H ₂ O 120 г/л H ₂ SO ₄ | СТ | 25 | - | - | - | - | 10 | 5.5 |
| | ИМП | - | -1.9 | 60 | 0.0 | 10 | 10 | 4.8 |
| | РИМП | - | -1.9 | 60 | +1.9 | 10 | 10 | 2.2 |
| | УЗ | 24 | - | - | - | - | 10 | 5.3 |
| 0.5 М SeO ₂ | СТ | 1 | - | - | - | - | 10 | 0.3 |
| | СТ* | 5 | - | - | - | - | 15 | 1.9 |
| | УЗ | 2 | - | - | - | - | 3 | 0.2 |
| 80 г/л SnCl ₂ 180 г/л Na ₄ P ₂ O ₇ 50 г/л NH ₄ Cl | СТ | 12 | - | - | - | - | 4 | 2.2 |
| | ИМП | - | -1.9 | 60 | 0.0 | 10 | 3 | 1.6 |
| | РИМП | - | -1.9 | 60 | +1.9 | 10 | 2.5 | 1.2 |
| | УЗ | 12 | - | - | - | - | 4 | 1.8 |
| 250 г/л ZnSO ₄ ·7H ₂ O 100 г/л Na ₂ SO ₄ 30 г/л H ₃ BO ₃ 1 г/л желатини | СТ | 12 | - | - | - | - | 7 | 2.0 |
| | ИМП | - | -1.9 | 60 | 0.0 | 10 | 4 | 1.8 |
| | РИМП | - | -1.9 | 60 | +1.9 | 10 | 10 | 0.7 |
| | УЗ | 12 | - | - | - | - | 7 | 2.0 |

В качестве контрольного образца была использована пластина FTO или ITO. Оптическую ширину запрещенной зоны (щель подвижности для аморфных пленок) слоев селена E_g определяли путем экстраполяции на ось энергий линейных участков зависимостей $[-\ln(T) \cdot hv]$ от hv для аморфных слоев и $[-\ln(T) \cdot hv]^2$ от hv для кристаллических пленок, соответственно. Разупорядочения структуры электроосажденных слоев оценивали по величине энергии Урбаха E_o , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln(T)]$ от hv .

Результаты и их обсуждение

Исходя из литературных данных [1–2, 6], при изготовлении прекурсоров кестерита первым слоем должна быть медь, которая имеет высокую пластичность и хорошую адгезию ко многим подложкам. Подложки из слоев молибдена на стеклянных пластинах, которые обычно используют при создании тонкопленочных солнечных элементов фронтальной конфигурации, оказались пригодными для электроосаждения медных пленок в гальваностатических СТ и УЗ режимах. Однако попытки использования слоев молибдена в качестве подложек для импульсного электроосаждения меди были неудачными: при электролизе в режиме ИМП пленка меди не имела адгезии к подложке, а в режиме РИМП получали не сцепленный с подложкой медный порошок. По нашему мнению, вероятной причиной отсутствия адгезии была окисляемость молибденовой подложки во время паузы или реверсивного потенциала в случае электроосаждения в режимах ИМП и РИМП, соответственно, поскольку стандартный потенциал молибдена равен -0.42В относительно х.с.э. При использовании химически инертных подложек FTO, которые обычно применяют для создания тонкопленочных солнечных элементов тыльной конфигурации, нам удалось изготовить хорошо сцепленные с подложкой поликристаллические слои меди во всех режимах электроосаждения. Сравнительный анализ морфологии поверхности и структурных параметров слоев меди обнаружил (рис. 1 (слева)), что электроосажденные пленки меди были сплошными и беспористыми, рефлексы на рентген-дифрактограммах почти исключительно принадлежали фазе меди. Рис. 1 продемонстрировал также, что поверхность образца, изготовленного в условиях ультразвукового перемешивания электролита, была наиболее гладкой. Определение параметров решетки по методу Нельсона-Рилли выявило (табл. 2), что для пленок меди, выращенных в стационарном и ультразвуковом режимах, значения параметра решетки наиболее близки к данным картотеки JCPDS (согласно JCPDS 04-0836, $a_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$). Расчеты по Вильямсону-Холлу обнаружили, что все медные пленки состояли из мелких (до 200

нм) зерен и имели небольшие микронапряжения. Кристаллическая структура электроосажденных слоев меди характеризовалась наличием преимущественной ориентации в направлении $\langle 110 \rangle$, наиболее текстурированным был образец, полученный в стационарном режиме, почти нетекстурированным – слой, выращенный в режиме ультразвукового перемешивания электролита. Текстуры медных пленок, осажденных в условиях нестационарного электролиза, имели промежуточные значения P_{110} . Поскольку наличие преимущественной ориентации усиливает анизотропию свойств и, таким образом, может влиять на эксплуатационные свойства, уменьшение текстурированности можно считать благоприятным фактором. Следовательно, ультразвуковое перемешивание электролита позволило модифицировать структурные параметры медных пленок, в частности, ослабить текстуру и снизить микронапряжения, т. е., способствовало образованию наиболее совершенной структуры слоев меди.

Для изготовления прекурсоров кестеритов в дальнейшем проводилось электрохимическое осаждение на медную поверхность слоев цинка и олова. Все электроосажденные пленки олова были светлыми, сплошными и имели хорошую адгезию к поверхности. Рентген-дифрактометрический анализ электроосажденных в различных режимах слоев олова обнаружил (рис. 1 (справа)), что пленки состояли из фазы Sn тетрагональной модификации (JCPDS 04-0673). По данным растровой электронной микроскопии, лучшую морфологию поверхности имели слои олова, изготовленные в нестационарных режимах. Анализ структурных параметров как по методу Нельсона-Рилли, так и по методу наименьших квадратов обнаружил (табл. 3), что наиболее близкими к эталону по параметрам решетки и наименее напряженными были пленки олова, изготовленные в РИМП и УЗ режимах. Однако, в режиме РИМП раствор для осаждения олова быстро загрязнялся ионами меди из подложки, окисляющейся при реверсном потенциале, что приводило к разложению электролита и выпадению осадков. Поэтому для изготовления прекурсоров кестерита пришлось применять режим ультразвукового перемешивания раствора, несмотря на то, что пленки олова, изготовленные в режиме УЗ, были текстурированными.

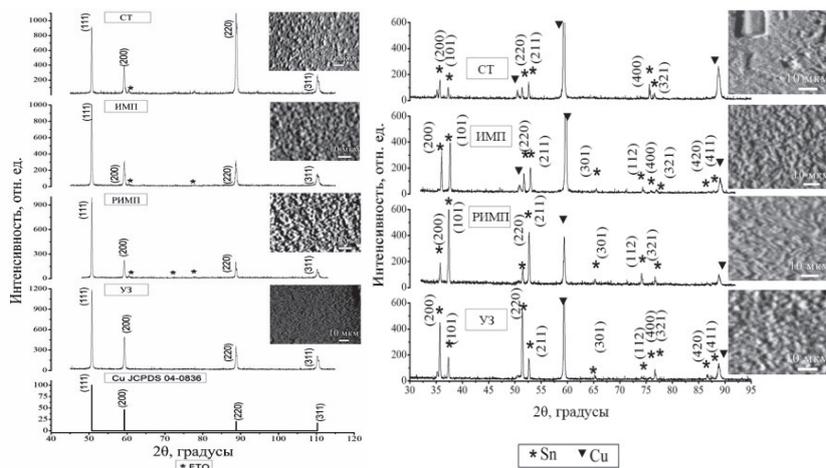


Рис. 1

Таблица 2

Структурные параметры электроосажденных пленок меди

| Режим электроосаждения | Параметры решеток a_{Cu} , Å | ОКР, нм | Микро-напряжения $(\Delta d/d)$, 10^{-4} | Преимущественная ориентация | |
|------------------------|--------------------------------|---------|---|-----------------------------|-----------|
| | | | | Направление | P_{hkl} |
| СТ | 3.615 | 100–130 | 5–14 | $\langle 110 \rangle$ | 2.75 |
| ИМП | 3.616 | 35–120 | 10–17 | | 1.97 |
| РИМП | 3.617 | 45–100 | 3–6 | | 1.94 |
| УЗ | 3.616 | 50–200 | 1–13 | | 1.42 |

Электроосаждение цинка на поверхность меди также обеспечивало образование светлых, сплошных, хорошо сцепленных с подложкой слоев. Рентген-дифрактометрический анализ выявил (рис. 2 (слева)), что пленки состояли исключительно из фазы Zn гексагональной модификации (JCPDS 04-0831). Изготовленные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности

этих слоев демонстрируют, что наиболее ровными и однородными были пленки цинка, осажденные в импульсных режимах ИМП и РИМП. Анализ структурных параметров показал (табл. 4), что по параметрам решетки наиболее близкими к эталону оказались слои цинка, осажденные в импульсном и УЗ режимах.

При контакте меди с электролитом селенизации в раствор выпадали темные хлопья, предположительно, селенидов меди, образуемых в результате поверхностной химической реакции. В то же время, эксперименты по электрохимическому осаждению селена на поверхности электроосажденных цинка и олова в гальваностатическом режиме при комнатных температурах (СТ) приводили к образованию хорошо сцепленных пленок темно-коричневого цвета, которые, однако, не давали дополнительных пиков на рентген-дифрактограммах. Было сделано предположение об аморфности электроосажденных слоев. Для идентификации осаждаемого из электролита селенизации материала использовали прозрачные подложки FTO и ITO и исследовали оптические свойства полученных полупрозрачных коричневых пленок путем анализа их спектров оптического пропускания. Так как приведенные выше результаты исследований импульсного электроосаждения металлических пленок показали, что применение режимов ИМП и РИМП не способствует увеличению зерен, для выращивания не аморфных, а кристаллических слоев селена мы использовали гальваностатичный режим электроосаждения в условиях повышенной температуры электролита (90 °C) СТ*, а для сравнения исследовали также пленки СТ, полученные при комнатной температуре электролита и слои селена, электроосажденные в УЗ режиме (табл. 1). Как можно видеть на рисунке 3, спектры электроосажденных слоев селена не имели четкого края полосы оптического пропускания, что характерно для аморфных или нанокристаллических пленок. Анализ зависимостей $[-\ln(T) \cdot hv]$ и $[-\ln(T) \cdot hv]^2$ от энергии квантов дал примерные значения оптической ширины запрещенной зоны для образца СТ $E_g = 1.5$ эВ, для образца УЗ $E_g = 1.8$ эВ, для образца СТ* $E_g = 1.7$ эВ, в то время как по литературным данным [10] E_g составляет 1.7 эВ и 2.1 эВ, для кристаллического и аморфного селена, соответственно. Таким образом, повышение температуры электролита способствовало тому, что оптическая ширина запрещенной зоны электроосажденного селена приблизилась к эталонному значению для кристаллического материала. Полученные из графиков зависимостей $\ln[-\ln(T)]$ от энергии квантов значения энергии Урбаха, связанные со статической неупорядоченностью атомов, были очень большими $E_o = 0.7$ эВ для образцов СТ и УЗ и немного меньшими $E_o = 0.4$ эВ – для СТ*.

Таблица 3

Структурные параметры электроосажденных пленок олова

| Режим электроосаждения | Параметры решеток, Å | | ОКР, нм | Микронапряжения ($\Delta d/d$), 10 ⁻⁴ | Преимущественная ориентация | |
|------------------------|------------------------|------------------------|---------|--|-----------------------------|------------------|
| | По Нельсону-Рилли | По МНК | | | Направление | P _{hkl} |
| СТ | a = 5.839 c = 3.191 | a = 5.837 c = 3.188 | 80–120 | - | <321> | 1.66 |
| ИМП | a = 5.826 c = 3.176 | a = 5.817 c = 3.171 | 100–200 | 3–15 | <101> | 2.10 |
| РИМП | a = 5.834 c = 3.184 | a = 5.831 c = 3.181 | 40–95 | ~1.5 | <211> | 1.97 |
| УЗ | a = 5.833 c = 3.184 | a = 5.833 c = 3.183 | 78–150 | 1–4.5 | <220> | 3.89 |

Такие значения энергии Урбаха говорят о неупорядоченности структуры пленок Se и о том, что флуктуации в ближнем порядке атомов уменьшаются при электроосаждении из горячего электролита. Рентгеновские дифрактограммы для пленок селена, изготовленных на подложках FTO и ITO в СТ и УЗ режимах демонстрируют рефлексы, относящиеся к фазам соответствующих подложек, и широкие линии (галло) с угловой шириной $2\theta = 10-20^\circ$ (рис. 2 (справа)), свидетельствующие об аморфности электроосажденных пленок селена.

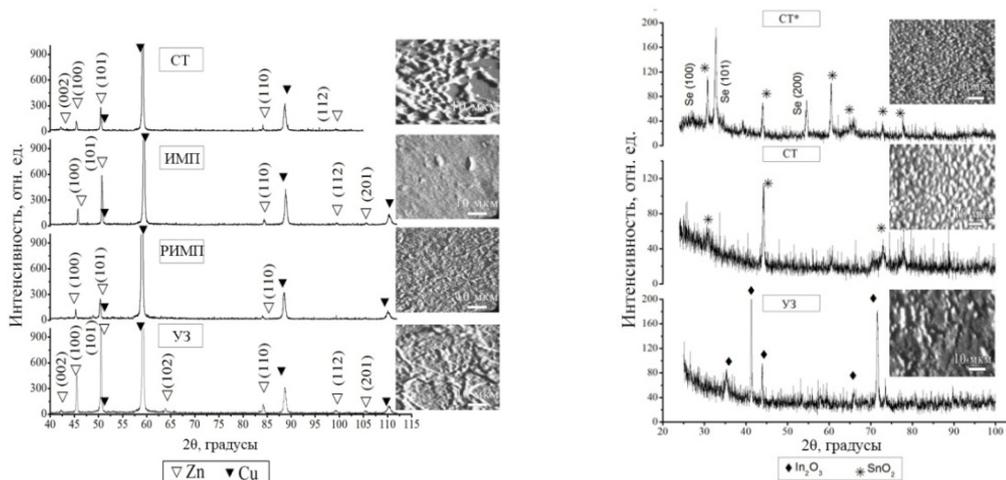


Рис. 2

Интенсивность гало на дифрактограмме пленки, электроосажденной в режиме СТ*, уменьшена, зато появляются несколько новых рефлексов, которые идентифицированы по картотеке JCPDS 06-0362 как фаза селена гексагональной модификации. Незначительные смещения пиков свидетельствуют об отклонениях в межплоскостных расстояниях, что связано со структурной дефектностью выращенной пленки кристаллического селена. Как видно из электронно-микроскопических снимков (рис. 2 (справа)), гальваностатическое осаждение в условиях повышенной температуры электролита обеспечивает наиболее гладкую поверхность. Таким образом, электроосаждение пленок селена при повышенной температуре способствует не только образованию кристаллической фазы селена, но также уменьшению шероховатости поверхности.

При электрохимическом изготовлении прекурсоров кестеритов мы, учитывая результаты исследований отдельных электроосажденных слоев и возможность их сочетания, наносили медь на подложки, а затем цинк на поверхность олова или олово на поверхность цинка, а сверху – селен, используя следующие режимы (согласно табл. 1): последовательное осаждение слоев Cu, Sn, Zn или Cu, Zn, Sn в режиме УЗ и электроосаждение селена в режиме СТ*.

Таблица 4

Структурные параметры электроосажденных пленок цинка

| Режим электроосаждения | Параметры решеток, Å | | ОКР, нм | Микронапряжения ($\Delta d/d$), 10^{-4} | Преимущественная ориентация | |
|------------------------|------------------------|------------------------|---------|---|-----------------------------|-----------|
| | По Нельсону-Рилли | По МНК | | | Направление | P_{hkl} |
| СТ | a = 2.668 c = 4.966 | a = 2.670 c = 4.962 | 70–170 | 7–15 | <101> | 1.55 |
| ИМП | a = 2.665 c = 4.935 | a = 2.663 c = 4.949 | 65–175 | 3–9 | <100> | 1.8 |
| РИМП | a = 2.663 c = 5.105 | - | >40 | ~3 | <101> | 1.12 |
| УЗ | a = 2.668 c = 4.949 | a = 2.668 c = 4.960 | 60–170 | 6–15 | <101> | 2.08 |

На рис. 4 показано рентген-дифрактограмму и растровый электронно-микроскопический снимок поверхности электроосажденной композиции Cu/Sn/Zn/Se. Структурный и растровый электронно-микроскопический анализы выявили, что композиция прекурсора кестерита была образована из фаз отдельных металлических компонентов и из гексагональной фазы селена и имела гладкую однородную поверхность.

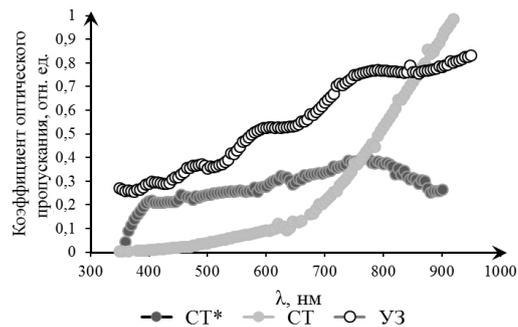


Рис. 3

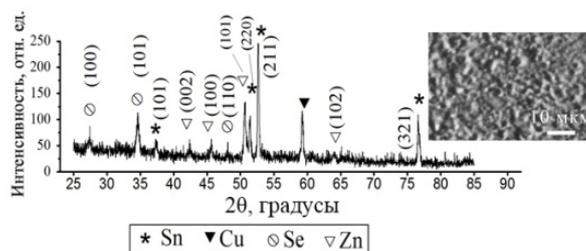


Рис.4

Слои из плотных и хорошо сцепленных с основой электроосажденных композиций Cu/Zn/Sn/Se также состояли из однофазных пленок. Учитывая важность точного текущего контроля толщин пленок компонентов, из которых состоят прекурсоры, очень благоприятным является то, что каждый слой пленочной композиции был не только надежно сцеплен с предыдущим, хорошо структурированным, ненапряженным, термодинамически стабильным, гладким, но и однофазным.

Заключение

Исследование структурных параметров и морфологии поверхности индивидуальных пленок и пленочных композиций металлов, которые входят в состав прекурсоров CZTS, выявило оптимальные режимы их электрохимического осаждения, которые преимущественно были нестационарными. Анализ структуры, морфологии поверхности и оптических свойств слоев селена показал, что метод электроосаждения позволяет выращивать как аморфные, так и кристаллические пленки Se. Таким образом, применение современных электрохимических методик с использованием ультразвука, стационарных и импульсных источников электрического питания, а также рентгенодифрактометрического анализа, растровой электронной микроскопии и оптической спектрофотометрии обеспечило выявление режимов управляемого выращивания слоев меди, селена, олова и цинка с определенными фазовым составом, параметрами кристаллических решеток, размером зерен, текстурой и морфологией поверхности. Путем последовательного электрохимического осаждения слоев удалось изготовить индивидуальные пленки и пленочные композиции Cu/Zn/Sn/Se и Cu/Sn/Zn/Se, являющиеся моделями прекурсоров кестерита, которые после преобразования путем последующих отжига в полупроводниковый материал $Cu_2ZnSnSe_4$ будут использоваться в качестве базовых слоев дешевых и одновременно эффективных тонкопленочных солнечных элементов нового поколения.

Список литературы

1. Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T., Deligianni H. A high efficiency electrodeposited Cu_2ZnSnS_4 solar cell // *Advanced Energy Materials*. – 2012. – V.2. – P. 253–259.
2. Araki H., Kubo Y., Mikaduki A., Jimbo K., Shwe Maw W., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A. Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurizing electroplated precursors // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2009. – V.93. – P. 996–999.
3. Cui Y., Zuo S., Jiang J., Yuan S., Chu J. Synthesis and characterization of co-electroplated Cu_2ZnSnS_4 thin films as potential photovoltaic material // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P. 2136–2140.

4. 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. – V. 99. – 062104 (4p.p).
5. Sarswat P. K., Snure M., Free M. L., Tiwari A. CZTS thin films on transparent conducting electrodes by electrochemical technique // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 1694–1697.
6. Scragg J. J., Dale P. J., Peter L. M. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Electrochemistry Communications. – 2008. – V. 10. – P. 639–642.
7. Siebentritt S., Schorr S. Kesterites — a challenging material for solar cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Special Issue: Adventures in Cu-Chalcogenide Solar Cells (2012) © 2012 John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/pip.
8. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.
9. Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: Учебное электронное текстовое издание. – Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 23 с.
10. Weber M. J. Handbook of optical materials. – CRC PRESS, 2003 – 499 p.

ELECTRODEPOSITED FILM COMPOSITIONS FOR PRECURSORS OF KESTERITE SOLAR CELLS

N. P. Klochko¹, G. S. Khrypunov¹, N. D. Volkova², V. R. Kopach¹, O. V. Momotenko¹, V. M. Lyubov¹
¹ – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine
² – N. Zhukovsky National Aerospace University "Kharkiv Aviation Institute", Kharkiv, Ukraine

A comparative analysis of structure and surface morphology of copper, tin, zinc films and film stacks made by electrochemical deposition in galvanostatic steady-state conditions, in galvanostatic mode with ultrasonic agitation of electrolytes, in the forward pulse and reverse pulse modes with a rectangular pulses has been shown. The influence of the modes of electrodeposition on the structure, optical properties and surface morphology of the amorphous and crystalline selenium films presented. By sequential electrochemical deposition the film stacks Cu/Zn/Sn/Se and Cu/Sn/Zn/Se were obtained, which are models of kesterite precursors. These precursors after their conversion into $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ semiconductors by subsequent annealing will be used as base layers of cheap and efficient thin film solar cells of the new generation. Bibliography. 10, Tab. 4, Fig. 4.

Keywords: kesterite, plating, solar cell

1. Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T., Deligianni H. A high efficiency electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell // Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2. – P. 253–259.
2. Araki H., Kubo Y., Mikaduki A., Jimbo K., Shwe Maw W., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2009. – V. 93. – P. 996–999.
3. Cui Y., Zuo S., Jiang J., Yuan S., Chu J. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2011. – V. 95. – P. 2136–2140.
4. 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. – V. 99. – 062104 (4p.p).
5. Sarswat P. K., Snure M., Free M. L., Tiwari A. CZTS thin films on transparent conducting electrodes by electrochemical technique // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 1694–1697.
6. Scragg J. J., Dale P. J., Peter L. M. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Electrochemistry Communications. – 2008. – V. 10. – P. 639–642.
7. Siebentritt S., Schorr S. Kesterites — a challenging material for solar cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Special Issue: Adventures in Cu-Chalcogenide Solar Cells (2012) © 2012 John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/pip.
8. Shaskol'skaya M. P. Crystallography. – М.: Vysshaiashkola, 1984. – 376 p.
9. Stolz A. K., Medvedev A. I., Kurbatov L. V. X-ray analysis of microstrain and size of coherent scattering in polycrystalline materials. – Yekaterinburg: GO-WEI USTU, 2005. – 23 p.
10. Weber M. J. Handbook of optical materials. – CRC PRESS, 2003 – 499 p.