

3. Ern, V. Electronic band structure of TiC, TiN, and TiO / V. Ern, A. C. Switendick // Phys. Rev. – 1965. – № 137. – P. 1927.
4. The Surface Science of Metal Oxides / Victor E. Henrich, P.A. Cox. – Cambridge University Press, 1996. – pp. 464.
5. Choudhary, B. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles / B. Choudhary, M. Dey, A. Choudhary // Int. Nano Lett. –2013. – № 3.– P. 25.
6. В. Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2004. – 144 с.

УДК 544.022:546.03:546.04

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СЕЛЕНИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК CZTSe

А. В. Станчик¹, С. М. Барайшук², В. Ф. Гременок¹,
С. А. Башкиров¹, А. И. Туровец²

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь

Металлические подложки позволяют использовать экономичную крупномасштабную рулонную технологию производства тонких пленок, а также предлагают легкие и гибкие изделия по сравнению с традиционными стеклянными подложками. Солнечные элементы на основе пленок $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) хорошо подходят для массового рулонного производства, поскольку они образованы нетоксичными и широко распространенными элементами. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния времени и температуры селенизации на морфологию тонких пленок CZTSe на подложках из стекла/Мо и Та-фольги с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Тонкие пленки CZTSe были получены путем электроосаждения металлических прекурсоров с последующей селенизацией. Обнаружено, что время и температура селенизации оказывают влияние на морфологию и шероховатость поверхности пленок CZTSe. Установлена возможность получения пленок CZTSe на подложке из Та-фольги со структурными свойствами, аналогичными свойствам пленок CZTSe на подложке стекло/Мо, путем варьирования времени и температуры селенизации.

Ключевые слова: CZTSe, тонкие пленки, электроосаждение, селенизация, морфология, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Гибкие тонкопленочные солнечные элементы являются перспективными ввиду их малого веса, высокой удельной мощности и гибкости [1]. Данные преимущества позволяют расширить возможности применения гибких солнечных элементов как на наземных (интеграция на неровные поверхности, автомобильное применение, текстильные изделия, портативная элек-

троники и др.), так и на космических объектах. Кроме того, гибкие солнечные элементы позволяют использовать рулонную технологию, что значительно снижает издержки производства и может увеличить производительность солнечных элементов.

Полупроводниковый материал $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) является одним из перспективных материалов для использования в качестве недорогого, химически стабильного и нетоксичного поглощающего свет слоя в тонкопленочных солнечных элементах [2]. CZTSe характеризуется шириной запрещенной зоны 1,0 эВ, высоким коэффициентом поглощения излучения в видимом диапазоне ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$) и р-типом проводимости. Эффективность фотоэлектрического преобразования для солнечных элементов на основе данного материала составляет 11,6 % [3] и 6,1 % [4] на стеклянных и гибких металлических подложках соответственно. Необходимо отметить, что эффективность в 6,1 % была достигнута солнечными элементами на основе пленок CZTSe, полученных с помощью двухстадийной методики, включающей осаждение прекурсоров и последующую термическую обработку [4]. Двухстадийные методы получения пленок привлекают большой интерес, поскольку данные методы обещают более низкие издержки производства и могут обеспечить более высокую производительность.

Однако, эффективность солнечных элементов на гибких металлических подложках на несколько процентов ниже, чем на стеклянных, что связано с диффузией примесей из металлических подложек [5–8] и с их шероховатостью [9]. Поэтому исследование шероховатости поверхности пленок играет важную роль в повышении эффективности солнечных элементов.

Целью настоящей работы было исследование влияния времени и температуры селенизации на морфологию электроосажденных тонких пленок CZTSe, полученных на стеклянной подложке с подслоем молибдена (стекло/Мо) и Та-фольге.

Экспериментальная часть. Для получения пленок CZTSe использовалась методика, включающая последовательное электрохимическое осаждение металлических прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложки стекло/Мо и Та-фольга, предварительный отжиг прекурсоров в атмосфере 95 % Ar + 5 % H_2 при температуре 350 °C в течение 30 мин и селенизацию [10]. Селенизацию отожженных прекурсоров Cu-Zn-Sn проводили в кварцевом контейнере (объем 12,5 см^3) с 13 мг порошкообразного Se при давлении газа Ar 1 бар. Температуру и время селенизации изменяли в интервале 560–580 °C и 5–30 мин.

Исследование структуры и шероховатости поверхности пленок CZTSe осуществляли с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 («Microtestmachines Co.», Беларусь) в контактном режиме. Для оценки поверхности было выбрано не менее пяти площадок сканирования размером 10×10 мкм с разных участков поверхности, что позволило проводить усреднение параметров рельефа. Морфологию поверхности пленок CZTSe исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Quanta 400 FEG.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены характерные АСМ-изображения поверхности пленок CZTSe на подложке из Та-фольги, полученных при различном времени селенизации. Поверхность пленок CZTSe (рис. 1, *а*), селенизированных в течение 10 мин, характеризуется зернистой структурой. Зерна имеют упорядоченную ориентацию и продолговатую форму, размером $(0,6-1) \times (1,4-2,2)$ мкм высотой 0,6–1 мкм. Фрактальная размерность 2,32. Аналогичная картина наблюдается для пленок CZTSe, селенизированных в течение 20 мин (рис. 1, *б*), однако размеры зерен несколько иные. При ширине 0,5–0,8 мкм средняя длина зерен незначительно уменьшилась до 1–1,8 мкм, при этом зерна имеют гораздо более выраженную ориентацию вдоль одного направления. Фрактальная размерность 2,44. При увеличении времени селенизации пленок CZTSe до 30 мин (рис. 1, *в*) происходит объединение зерен в кластеры и уменьшение межзеренных границ. Наблюдается уменьшение высоты зерен и формирование округлой формы зерен размером 2 мкм высотой до 0,5 мкм. Фрактальная размерность 2,23.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что значения шероховатости поверхности пленок CZTSe на Та-фольге, селенизированных в течении 10 и 20 мин, отличаются всего лишь на несколько нанометров, что можно объ-

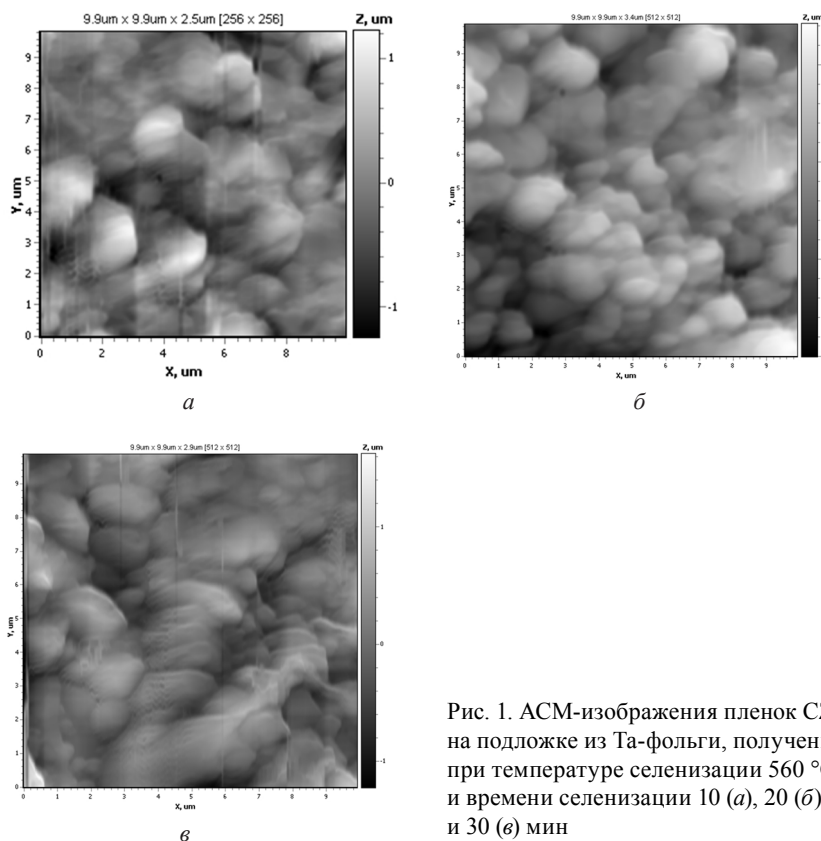


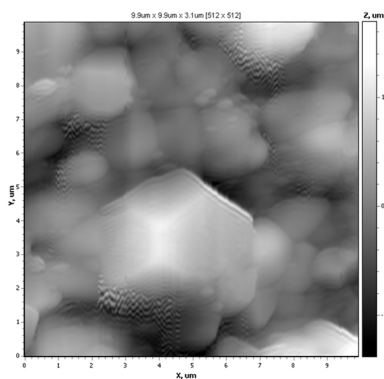
Рис. 1. АСМ-изображения пленок CZTSe на подложке из Та-фольги, полученных при температуре селенизации 560 °С и времени селенизации 10 (*а*), 20 (*б*) и 30 (*в*) мин

яснить незначительными изменениями размеров зерен и структуры поверхности пленок в целом (см. рис. 1, *a, б*). Шероховатость поверхности пленок CZTSe, селенизированных в течение 30 мин, уменьшилась по сравнению с пленками CZTSe, селенизированными в течение 10 и 20 мин, что обусловлено формированием крупных зерен на поверхности (рис. 1, *в*).

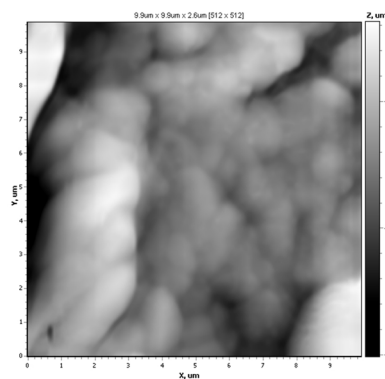
В отличие от пленок CZTSe на подложках из Та-фольги, морфология поверхности пленок CZTSe на подложке стекло/Мо значительно меняется в зависимости от времени селенизации (рис. 2, *a, б*).

Усредненные значения средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатости поверхности пленок CZTSe

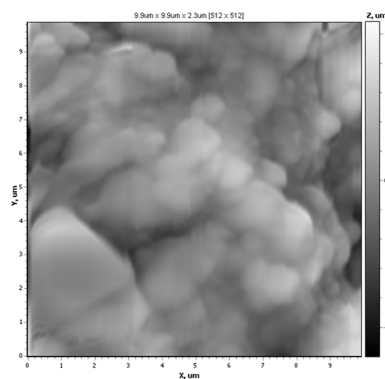
Тип подложки	Температура селенизации, °C	Время селенизации, мин	R_a , нм	R_q , нм
Та-фольга	560	10	320,2	413,8
		20	332,5	417,9
		30	256,2	322,6
стекло/Мо	560	5	281,1	352,9
		10	231,7	301,9
	580	5	252,1	324,3



a



б



в

Рис. 2. АСМ-изображения пленок CZTSe на подложке стекло/Мо, полученных при температуре селенизации 560 (*a, б*) и 580 °C (*в*) и времени селенизации 5 (*a, в*) и 10 (*б*) мин

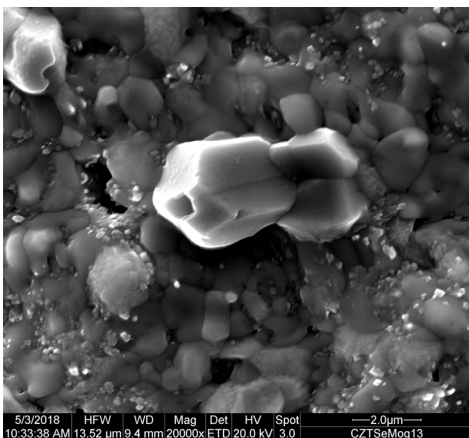


Рис. 3. СЭМ-изображения пленки CZTSe на подложке стекло/Мо, полученной при температуре селенизации 560 °С и времени селенизации 5 мин

На поверхности пленок CZTSe, селенизированных в течении 5 мин при 560 °С (рис. 2, а) наблюдаются два типа образований: округлой формы диаметром 0,4–0,6 мкм и додекаэдральные с ребром порядка 1,5–2 мкм. Формирование данных типов образований на поверхности пленки CZTSe подтверждается сканирующей электронной микроскопией (рис. 3) [10, 11].

Дальнейшее увеличение времени селенизации пленок CZTSe (рис. 2, б) до 10 мин приводит к формированию на межзеренных границах округлых структур диаметром 0,2–0,3 мкм и высотой 90–120 нм, что вызывает размытие межзеренных границ, и, как следствие, уменьшение шероховатости поверхности на 15–20 % (см. табл.). Фрактальная размерность 2,27. Значения шероховатости поверхности пленок CZTSe на подложке стекло/Мо (см. рис. 2, б), полученных при тех же условиях, что и на подложке из Та-фольги (см. рис. 1, а) меньше, что обусловлено формированием зерен с меньшими размерами, чем на металлической подложке.

При увеличении температуры селенизации от 560 до 580 °С при одинаковом времени (см. рис. 2, а, в) не происходит резких изменений структуры поверхности пленок CZTSe. Однако, наблюдается уменьшение размеров зерен с ростом температуры, что, по-видимому, приводит к незначительному снижению шероховатости до 252 нм по площадке 10 × 10 мкм (см. табл.). Размер крупных зерен достигает 3 мкм в диаметре и в высоту 0,6–0,9 мкм, а мелких зерен – (0,8–1) × (0,8–1,5) мкм высотой 0,2–0,5 мкм.

Значения параметров шероховатости пленок CZTSe на подложке из Та-фольги, селенизированных в течении 30 мин при 560 °С и пленок CZTSe на стекло/Мо, селенизированных в течении 5 мин при 580 °С мало расходятся, а также их поверхности имеет схожую структуру (см. рис. 1, в; 2, в). Полученные данные результаты позволяют говорить о том, что при использовании Та-фольги в качестве подложки возможно получение пленок со структурными свойствами, аналогичными свойствам пленок CZTSe, нанесенных на стеклянные подложки с подслоем молибдена.

Заключение. Исследовано влияние времени и температуры селенизации на морфологию тонких пленок CZTSe, полученных из электроосажденных прекурсоров на подложках стекло/Мо и Та-фольга. Обнаружено, что с увеличение времени селенизации от 10 до 30 минут при 560 °С шероховатость пленок CZTSe на подложке из Та-фольги незначительно увеличивается, а затем

уменьшается, а в случае с пленками на подложке стекло/Мо с увеличением времени селенизации от 5 до 10 минут при той же температуре уменьшается. Уменьшение шероховатости пленок CZTSe на стеклянной подложке происходит за счет формирования более мелкозернистой структуры по сравнению со структурой пленок на Та-фольге. Показано, что шероховатость пленки CZTSe на подложке стекло/Мо с увеличением температуры селенизации от 560 до 580 °С изменяется незначительно и во всех случаях формируется зернистая структура. В целом можно говорить, что время и температура селенизации тонких пленок CZTSe оказывают влияние на их морфологию и шероховатость, и, как следствие, на эффективность солнечного элемента.

Работа выполнена в рамках НИР по гранту НАН Беларуси (проект № 2018-26-043).

Литература

1. Pagliaro, M. Flexible Solar Cells / M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. – Italy, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA, 2008. – 203 p.
2. Paranthaman, M. P. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – Vol. 218. – 25 p.
3. Lee, Y. S. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6 % efficiency and improved minority carrier diffusion length / Lee Y.S. [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2015. – Vol. 5. – № 7. – P. 1401372.
4. Lopez-Marino, Y. Alkali doping strategies for flexible and light-weight $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells / Y. Lopez-Marino [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – P. 1–16.
5. Batchelor, W. K. Impact of substrate roughness on $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ device properties // W. K. Batchelor [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2004. – Vol. 83. – P. 67–80.
6. CIGS solar cells on flexible stainless steel substrates / T. Satoh [et al.] // Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, 2000 / Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers; Edited by Simon Liu [et al.]. – Anaheim, CA, 2000. – P. 567–570.
7. Flexible and Light Weight Substrates for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells and Modules / M. Hartman [et al.] // Proc. of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Anaheim, CA, 2000 / eds: Simon Liu [et al.]. – Anaheim, CA, 2000. – P. 638642.
8. The Application of Metallic Foils as Substrate for CIGS Thin Film Solar Cells / G. San Vicente [et al.] // Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, London, UK, 2001 / James & James Science Publishers Ltd.; Edited by P. Fath [et al.]. – London, UK, 2001. – P. 638–642.
9. Batchelor, W. K. Substrate and Back Contact Effects in CIGS Devices on Steel Foil / W. K. Batchelor // Proc. of the 29th IEEE Photovoltaics Specialist's Conference, New Orleans, LA, 24 May 2002 / eds: Daniel Feuermann [et al.]. – New Orleans, LA, 2002. – P. 719–719.
10. Stanchik, A. V. Microstructure and Raman Scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Deposited onto Flexible Metal Substrates / A. V. Stanchik [et al.] // Semiconductors. – 2018. – Vol. 52, № 2. – P. 227–232.
11. Исследование тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ методом атомно-силовой микроскопии / А. В. Станчик [и др.] // Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук. – 2016. – № 4. – С. 67–75.