

УДК 544.022:546.03:546.04

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОДЛОЖКИ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

© 2018 г. С. М. Барайшук<sup>1</sup>, Т. М. Ткаченко<sup>1</sup>, А. В. Станчик<sup>2, \*</sup>, В. Ф. Гременок<sup>2</sup>,  
С. А. Башкиров<sup>2</sup>, М. Вертель<sup>3</sup>, М. Будзинский<sup>3</sup>, А. И. Туровец<sup>4</sup>, Ю. С. Яковенко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет,  
220023 Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
220072 Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Университет М. Кюри-Скловской, 20-031 Люблин, Польша

<sup>4</sup>Белорусский государственный педагогический университет,  
220050 Минск, Беларусь

\*E-mail: stanchik@physics.by

Поступила в редакцию 10.02.2018 г.

Представлены результаты исследования влияния типа подложки (стеклянная подложка с подслоем молибдена, фольги из Mo и Ta) на морфологию поверхности тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , полученных электрохимическим осаждением с последующей селенизацией. Металлические фольги привлекательны для применения в качестве подложек для солнечных элементов, как на наземных, так и на космических объектах вследствие их малой массы и гибкости, а также возможности использования промышленной рулонной технологии производства пленок, что приводит к снижению затрат. Морфологию поверхности пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  на различных этапах их получения исследовали методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией. Показано, что морфология металлических подложек оказывает незначительное влияние на морфологию поверхности пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , что указывает на перспективность использования гибких металлических подложек в производстве тонкопленочных солнечных элементов.

**Ключевые слова:** тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , прекурсоры, гибкие металлические подложки, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия.

**DOI:** 10.1134/S0207352818110069

### ВВЕДЕНИЕ

Четырехкомпонентное полупроводниковое соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) является перспективным материалом для тонкопленочных солнечных элементов благодаря соответствующей ширине запрещенной зоны (1.0 эВ), высокому коэффициенту поглощения излучения в видимом диапазоне (более  $10^4 \text{ см}^{-1}$ ) и проводимости *p*-типа [1, 2]. CZTSe содержит широко распространенные дешевые и нетоксичные компоненты, в отличие от используемых в настоящее время материалов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  и CdTe [2–4]. Предельно достижимая эффективность фотоэлектропреобразования солнечных элементов на основе CZTSe составляет ~30% [5].

Метод электрохимического осаждения по сравнению с другими методами получения тонких пленок CZTSe имеет ряд преимуществ: возможность управлять толщиной и морфологией пленки путем регулирования электрохимических

параметров; экономически выгодное производство пленок, обусловленное отсутствием необходимости высокого вакуума, мощных источников питания и высокой температуры реакции [6]. Солнечные элементы на основе тонких пленок CZTSe, полученных путем электрохимического осаждения, обладают эффективностью преобразования энергии 7% [7], что указывает на конкурентоспособность данного метода изготовления не только с точки зрения стоимости, но и с точки зрения эффективности.

Преимущества использования солнечных панелей на гибких металлических подложках очевидны (легкость, гибкость, прочность), особенно в отношении областей их применения, таких как космос, авиация, электромобили, текстильные изделия, портативная электроника и так далее [8]. Подложки из фольг позволяют использовать промышленную рулонную технологию производства пленок, обеспечивающую непрерывный процесс

их осаждения при высоких скоростях, а также исключает необходимость осаждения проводящего тыльного слоя, что значительно снижает стоимость изготовления солнечных панелей.

Однако в отличие от стеклянных подложек металлические фольги имеют более грубую поверхность, что сильно влияет на рост и ориентацию кристаллов, и, как следствие, на эффективность преобразования солнечного элемента [9]. Целью настоящей работы было выявление закономерностей влияния типа подложки (стеклянная подложка с подслоем молибдена (Мо/стекло), фольги из Мо и Та) на морфологию поверхности тонких пленок CZTSe.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации предварительно отожженных прекурсоров Cu–Zn–Sn (CZT), электрохимически осажденных на подложки Мо/стекло, фольги из Мо и Та. Перед осаждением прекурсоров CZT подложки из фольг Мо и Та подвергались механической обработке, после чего металлические подложки, а также подложку Мо/стекло промывали в спирте и дистиллированной воде, затем просушивали горячим воздухом. Прекурсоры CZT послойно осаждались, последовательность слоев Cu/Sn/Cu/Zn. В качестве анодов использовали пластины из промышленной анодной меди, высокочистого олова (99.999%) и цинка. Растворы электролитов были приготовлены на основе растворов сульфатов соответствующих металлов. Полученные прекурсоры CZT на металлических (фольги Мо и Та) подложках полировали промышленной полировальной пастой (K2 Ultracut, Польша) для удаления гидрооксидного слоя с поверхности, затем промывали ацетоном и дистиллированной водой.

Предварительный отжиг осажденных прекурсоров CZT проведен в атмосфере 95% Ar + 5% H<sub>2</sub> при температуре 350°C в течение 30 мин, после чего прекурсоры охлаждали до комнатной температуры. Селенизацию отожженных прекурсоров CZT проводили в кварцевом контейнере (объем 5 см<sup>3</sup>) с 13 мг порошкообразного Se при давлении газа Ar 1 бар и температуре 580°C в течение 30 мин.

Поверхность прекурсоров CZT и пленок CZTSe исследовали с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 (Microtestmachines Co) 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. Химический состав пленок CZTSe определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использова-

нием электронно-зондового микроскопа типа EDX Oxford Instruments AZtecEnergy-Advanced с кремний-дрейфовым детектором X-act (активная площадь кристалла 10 мм<sup>2</sup>), работающим при комнатной температуре. Энергия первичного пучка электронов составляла 20 кэВ. Морфологию поверхности прекурсоров CZT и пленок CZTSe исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в электронном микроскопе TESCAN Vega 3LMU с детектором вторичных электронов типа Everhart-Thornley (кристалл YAG).

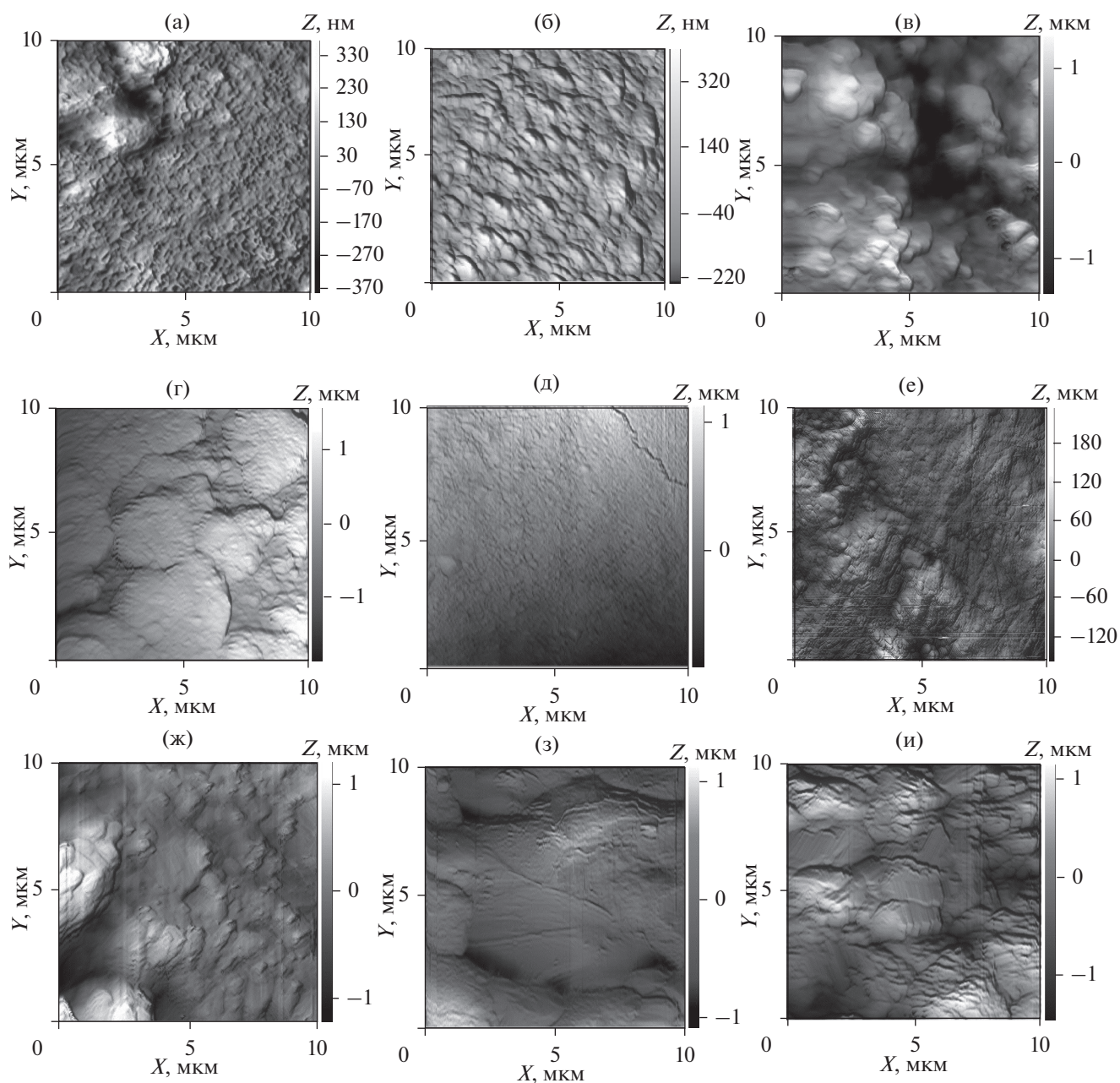
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-исследования показали, что поверхности прекурсоров CZT (рис. 1б, в), осажденных на металлические подложки (фольги Мо и Та), имеют схожий микрорельеф и отличаются от микрорельефа, наблюдаемого на подложке Мо/стекло (рис. 1а) [10, 11].

Поверхность прекурсора CZT на подложке Мо/стекло (рис. 1а) характеризуется локальной зернистой структурой, размеры крупных образований составляют 2 × 4 мкм, их высота 150–200 нм, а мелкие зерна имеют округлую форму с размерами порядка 300 × 300 нм при высоте 15–20 нм. Наличие на поверхности прекурсора CZT микро-размерных образований подтверждает растровая электронная микроскопия (рис. 2а). На РЭМ-изображении виден участок исходной поверхности подложки Мо/стекло (правый нижний угол) и структура, образующаяся на поверхности подложки в результате электроосаждения прекурсоров CZT.

Поверхность осажденных прекурсоров CZT на металлические подложки характеризуется сложной зернистой структурой (рис. 1б, в). На поверхности прекурсора CZT на молибденовой фольге присутствуют наноразмерные образования округлой продолговатой формы размером (50–100) × (200–400) нм, ориентированные вдоль одного направления, а в случае прекурсора CZT на танталовой фольге размер наблюдаемых зерен округлой формы колеблется в интервале от 250 до 1000 нм в поперечнике. На поверхности прекурсора CZT на фольге Та также наблюдается объединение зерен в более крупные структуры, при этом образуются углубления больших размеров, чем в случае прекурсора на фольге Мо, что приводит к росту шероховатости до 200 нм и выше (табл. 1). Согласно данным РЭМ наблюдаемые углубления на поверхности прекурсоров CZT можно отнести к царапинам (рис. 2б), образовавшимся в процессе удаления с поверхности гидрооксидного слоя.

Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что подложки из фольги Мо и Та ввиду механической обработки характеризуются большей

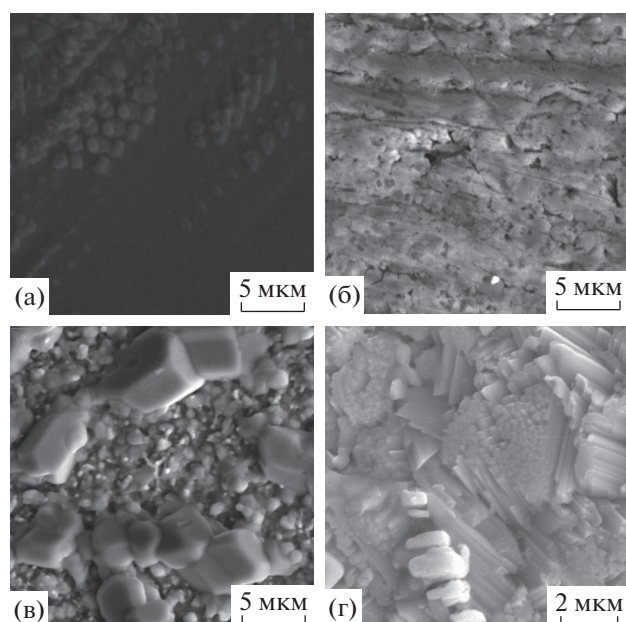


**Рис. 1.** Типичные АСМ-изображения поверхности электроосажденных (а–в) и предварительно отожженных (г–е) прекурсоров CZT и пленок CZTSe (ж–и) на подложках Mo/стекло (а, г, ж), из фольги Mo (б, д, з) и Ta (в, е, и).

шероховатостью, чем подложка Mo/стекло. Шероховатость поверхности прекурсоров CZT на подложке Mo/стекло увеличилась в 8–10 раз по сравнению с подложкой, что можно объяснить влиянием крупных образований на поверхности осажденного прекурсора CZT (рис. 1а). В то же время для прекурсоров CZT на подложках из фольги Mo и Ta характерно увеличение шероховатости в 2–3 раза по сравнению с шероховатостью подложки. Тем не менее, значения шероховатости прекурсоров CZT на металлических под-

ложках выше, чем на подложке Mo/стекло, что говорит о влиянии поверхности металлической подложки на формирование морфологии поверхности прекурсоров.

Морфология поверхности прекурсоров CZT на всех подложках после предварительного отжига в атмосфере аргона значительно изменилась (рис. 1г–е). В случае прекурсора CZT на подложке Mo/стекло размер зерен увеличился и составил 0.28–4 мкм, а также возрос перепад высот, что привело к увеличению шероховатости поверхно-



**Рис. 2.** Типичные РЭМ-изображения поверхности электроосажденных прекурсоров CZT на подложки Мо/стекло (а), Мо-фольга (б) и пленок CZTSe на Мо-фольге (в) и Та-фольге (г).

сти прекурсора. Напротив, поверхность прекурсоров CZT на металлических подложках стала более однородной, и значения шероховатости по сравнению с осажденными прекурсорами CZT значительно уменьшились. На поверхности прекурсора CZT на фольге Та наблюдается совокупность мелкозернистых образований, что, безусловно, соответствует росту зерен, выступающих из поверхности прекурсора CZT. Все эти результаты однозначно указывают на то, что изменение морфологии поверхности прекурсоров CZT после предварительного отжига обусловлено, с одной стороны, ростом зерен, а с другой, агломерацией материала.

АСМ-исследования показали, что на поверхности пленок CZTSe на подложках всех типов — Мо/стекло, Мо- и Та-фольга (рис. 1ж–и) — сформирована зернистая структура. На поверхности прекурсоров CZT на подложке Мо/стекло и

фольги Мо можно выделить зерна двух типов: крупные и мелкие. Для пленок CZTSe на подложке Мо/стекло характерны следующие размеры зерен:  $400 \times 200$  и  $270 \times 130$  нм, высота 160–194 нм. В случае пленки на фольге Мо размер зерен  $6 \times 7.2$  и  $1 \times 1.1$  мкм соответственно, и они приблизительно одинаковой высоты ~280 нм, что хорошо согласуется с параметрами, рассчитанными по РЭМ-изображениям (рис. 2в). В случае пленки CZTSe на фольге Та образуется слоистая структура, состоящая из образований с сечением  $200 \times 250$  нм и длиной 2–3 мкм, уложенных “блоками”, каждый из которых размещен произвольно относительно остальных. Такую структуру поверхности пленки CZTSe удалось определить благодаря сочетанию методов атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, что позволило не только оценить ее параметры, но и визуализировать ее (рис. 2г). Согласно [12] при высоком давлении селенизации пленок толщина слоя увеличивается, морфология зерен становится более выраженной, а также образуются угловые границы между зернами, что согласуется с вышеприведенными результатами.

Из рис. 1ж–и видно, что на поверхности пленок CZTSe на подложках всех типов отсутствуют трещины и микропоры, что указывает на большую компактность и однородность слоя CZTSe, обусловленных дальнейшим ростом зерен и агломерацией материала. Средний размер зерен пленок CZTSe во всех случаях имеет тенденцию к увеличению, что стало причиной роста шероховатости поверхности пленок по сравнению с прекурсорами CZT (табл. 1).

Значения параметров шероховатости пленок CZTSe, осажденных на подложку Мо/стекло и металлические подложки, неожиданно мало расходятся, если учесть, что подложки из фольг изначально характеризовались более высокими значениями шероховатости и дефектами в виде царапин, а также различной морфологией поверхности прекурсоров после предварительного отжига. Поэтому морфология поверхности металлических подложек оказывает незначительное влияние на микро- и нанорельеф полупроводни-

**Таблица 1.** Среднеарифметическая ( $R_a$ ) и среднеквадратичная ( $R_q$ ) шероховатость поверхности подложек, прекурсоров и пленок

Тип подложки	Мо/стекло		Мо-фольга		Та-фольга	
	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм
Подложка	8.15	9.95	144.21	178.36	68.66	88.48
Осажденный прекурсор CZT	80.80	109.60	273.00	335.20	225.48	282.81
Предварительно отожженный прекурсор CZT	162.06	208.52	44.89	58.49	31.60	40.50
Пленка CZTSe	209.48	262.38	204.50	268.10	187.03	244.43



**Таблица 2.** Химический состав пленок CZTSe на различных подложках

Тип подложки	Cu		Zn		Sn		Se	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Mo/стекло	27.96	32.77	12.25	13.95	9.84	6.17	49.95	47.11
Mo-фольга	26.50	31.15	13.07	14.93	10.29	6.48	50.14	47.44
Ta-фольга	20.86	25.61	10.80	12.88	18.15	11.93	50.19	49.58

ковых тонких пленок, что согласуется с данными [13, 14].

Химический состав пленок CZTSe на подложках Mo/стекло, фольги Mo и Ta (табл. 2) указывает на обогащение цинком, что отвечает критерию высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов на основе CZTSe [1]. В пленках CZTSe, обогащенных цинком, согласно [15, 16] кристаллы  $Cu_2ZnSnSe_4$  растут крупными, и формируют компактный слой, оставляя избыток цинка на поверхности. Как следствие, образуются мелкие кристаллиты селенида цинка, что хорошо согласуется с данными АСМ для пленок CZTSe (рис. 1ж–и). Обогащение медью пленок CZTSe на подложках Mo/стекло и фольга Mo, по видимому, приводит к образованию фазы селенида меди, так на РЭМ-изображении поверхности пленки CZTSe на молибденовой фольге (рис. 2в) присутствуют крупные кристаллы характерной для селенида меди формы [17, 18]. В представленном на рис. 3 рентгеновском спектре пленки CZTSe на подложке из фольги Mo присутствуют пики, соответствующие меди, цинку, олову и селену, менее интенсивные пики можно отнести к подложке. Состав пленки

CZTSe в среднем однородный по всей поверхности. В полученном спектре пленки CZTSe наблюдается массовое преобладание селена, а также массовое преобладание цинка по сравнению с оловом, что подтверждает расчеты химического состава пленок (табл. 2). Аналогичные спектры были получены для пленок CZTSe на подложке Mo/стекло и фольга Ta.

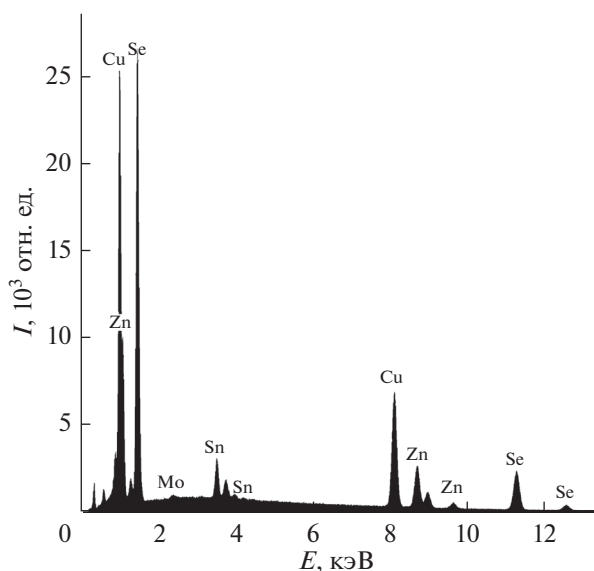
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации послойно электрохимически осажденных и предварительно отожженных прекурсоров CZT на подложке Mo/стекло и гибких металлических подложках из фольг Mo и Ta. Показано, что на морфологию поверхности прекурсоров CZT оказывает влияние тип подложки. Предварительный отжиг осажденных прекурсоров CZT приводит к значительному изменению морфологии поверхности. Шероховатость поверхности прекурсора CZT на подложке Mo/стекло после предварительного отжига увеличивается, а на металлических подложках, напротив, уменьшается. На поверхности пленок CZTSe во всех случаях образуется зернистая структура. Увеличение шероховатости пленок CZTSe обусловлено ростом зерен во время селенизации. Пленки CZTSe на стеклянной подложке с подслоем молибдена и на металлических фольгах имеют близкие значения шероховатостей, что говорит о возможности использования гибкой металлической фольги в качестве подложки для тонкопленочных солнечных элементов. Химический состав пленок CZTSe, определенный методом энергодисперсионной спектроскопии, не содержал посторонних элементов в пределах чувствительности метода.

Полученные данные будут использованы для дальнейшего развития технологии получения тонких пленок CZTSe на гибких металлических подложках и создания солнечных элементов на их основе.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках НИР по гранту НАН Беларуси, Государственной программы научных исследований “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (MATTEX



**Рис. 3.** Типичный рентгеновский спектр пленки CZTSe на подложке из фольги Mo.

1.0.6) и при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф17РМ-089).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paranthaman M.P., Wong-Ng W., Bhattacharya R.N.* Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells. Springer Intern. Publ., 2016. 25 p.
2. *Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. et al.* // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2016. V. 24. P. 905. doi 10.1002/pip.2788
3. *Green M.A.* // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2009. V. 17. P. 347. doi 10.1002/pip.899
4. *Moskowitz P.D., Fthenakis V.M.* // Solar Cells. 1990. V. 29. P. 63.
5. *Shockley W., Queisser H.J.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 510. doi 10.1063/1.1736034
6. *Lee J., Nam S.C., Tak Y.* // Korean J. Chem. Eng. 2005. V. 22. P. 161. doi 10.1007/BF02701479
7. *Guo L., Zhu Y., Gunawan O. et al.* // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012. doi 10.1002/pip.2332
8. *Pagliaro M., Palmisano G., Ciriminna R.* Flexible Solar Cells. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA, 2008. 190 p.
9. *Kessler F., Rudmann D.* // Solar En. 2004. V. 77. P. 685. doi 10.1016/j.solener.2004.04.010
10. *Stanchik A.V., Bashkirov S.A., Yakovenko Y.S. et al.* // Phys. Higher Education. 2016. V. 22. № 1. P. 106С.
11. *Станчик А.В., Барайшук С.М., Башкиров С.А. и др.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2016. № 4. С. 67.
12. *Chia-Ho H., Dong-Cherng W.* // Intern. J. Photoen. 2014. V. 2014. P. 568648. doi 10.1155/2014/568648
13. *Tashlykov I.S., Baraishuk S.M.* // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2008. V. 49. № 4. P. 303. doi 10.3103/S1067821208040172
14. *Tashlykov I., Baraishuk S., Mikkalkovich O., Antonovich I.* // Przegląd Elektrotechniczny. 2008. V. 84. № 3. P. 111.
15. *Kondrotas R., Juskenas A., Naujokaitis A. et al.* // Solar En. Mater. Solar Cells. 2015. V. 132. P. 21. doi 10.1016/j.solmat.2014.08.010
16. *Redinger A., Hönes K., Fontané X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 101907. doi 10.1063/1.3558706
17. *Pint A.H., Shin S.W., Aydil E.S., Penn R.L.* // Royal Soc. Chem. 2016. doi 10.1039/c6gc01287f
18. *Xue C., Papadimitriou D., Raptis Y.S. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 4. P. 1963. doi 10.1063/1.1772885

## Influence of Substrate Type on the Surface Morphology of Thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Films

S. M. Baraishuk, T. M. Tkachenko, A. V. Stanchik, V. F. Gremenok, S. A. Bashkirov, M. Wiertel, M. Budzynski, A. I. Turovets, Ju. S. Yakovenko

The results of a study of the influence of substrate type (a glass substrate with a molybdenum sublayer, tantalum and molybdenum metal foils) on the morphology of the surface of thin  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films obtained by electrochemical deposition followed by selenization are presented. Metal foils are attractive for use as substrates for solar cells in both ground and space utilities due to their light weight, flexibility, as well as the possibility of using commercial roll film technology, which leads to a cost reduction. The morphology of the surface of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films at different stages of their preparation is studied by atomic force microscopy and scanning electron microscopy in combination with energy dispersive spectrometry. The morphology of metal substrates is shown to have an insignificant effect on the morphology of the surface of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films, which makes foil substrates promising for the production of thin-film solar cells.

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films, precursors, flexible metal substrates, atomic force microscopy, scanning electron microscopy.