

## МИКРОСТРУКТУРА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Барайшук С. М.<sup>1</sup>, Бобрович О. Г.<sup>2</sup>, Туравец А. И.<sup>3</sup>, Михалкович О. М.<sup>3</sup>, Вертель М.<sup>4</sup>, Будзинский М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет  
пр-т. Независимости 99, г. Минск, 220023, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет  
ул. Свердлова, 13а, г. Минск, 220006, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский Государственный педагогический университет имени Максима Танка  
ул. Советская 18, г. Минск, 220050, Республика Беларусь

<sup>4</sup>Институт физики Университета М. Кюри-Склодовской  
пл. М. Кюри-Склодовской 1, Люблин, 20-031, Польша  
e-mail: bear\_s@rambler.ru

**Аннотация.** Представлены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии в сочетании со сканирующей электронной микроскопией влияния типа подложки (стеклянная подложка с подслоем молибдена, фольги из Mo) на морфологию поверхности тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , полученных электрохимическим осаждением 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 Mo-фольги со структурными свойствами, аналогичными свойствам пленок CZTSe на подложке стекло/Mo, путем варьирования времени и температуры селенизации. 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 CZTSe, электроосаждение, селенизация, прекурсоры, гибкие металлические подложки, структуры Mo/стекло, морфология, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

Фотопреобразователи на гибких подложках являются перспективными ввиду их малого веса, высокой удельной мощности и гибким возможностям монтажа [1]. Данные преимущества позволяют расширить возможности применения гибких солнечных элементов на наземных (интеграция на неровные поверхности, автомобильное применение, использование в виде фасадных решений, портативная электроника и др.) и на космических объектах. Кроме того, гибкие солнечные элементы позволяют использовать рулонную технологию, что значительно упрощает производство и уменьшает издержки. Одним из наиболее перспективных функциональных соединений является четырехкомпонентное полупроводниковое соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe). Это перспективный материал 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 [2, 3]. CZTSe содержит широко распространенные дешевые и нетоксичные компоненты. Эффективность фотоэлектрического преобразования для солнечных элементов на основе данного материала составляет 6,1 % [4] на гибких металлических подложках. 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. Двухстадийные методы получения пленок привлекают большой интерес, поскольку данные методы помогают снизить издержки производства и могут обеспечить более высокую производительность.

Так как эффективность солнечных элементов на гибких металлических подложках на несколько процентов ниже, чем на стеклянных, необходимо изучать микроструктуру и топографию поверхности подложек как один из основных факторов повышения эффективности солнечных элементов [5, 6].

Целью настоящей работы было выявление закономерностей влияния типа подложки (стеклянная подложка с подслоем молибдена (Mo/стекло), фольга из Mo), а так же времени и температуры селенизации на морфологию поверхности тонких пленок CZTSe, полученных на этих подложках.

### Экспериментальная часть

Покрывания на основе Mo наносились на стекло методом осаждения покрытия ассистированного собственными ионами с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, плотностью тока  $j_{\text{ср}} = 5,1 \text{ мкА/см}^2$ , облучение прекращалось при достижении интегральных потоков ионов  $1,2 \cdot 10^{16}$ ,  $3,2 \cdot 10^{16}$ ,  $5,2 \cdot 10^{16}$ ,  $8,1 \cdot 10^{16}$ ,  $1,1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Вакуум в мишенной камере в области держателя образцов составлял  $1 \cdot 10^{-2}$  Па.

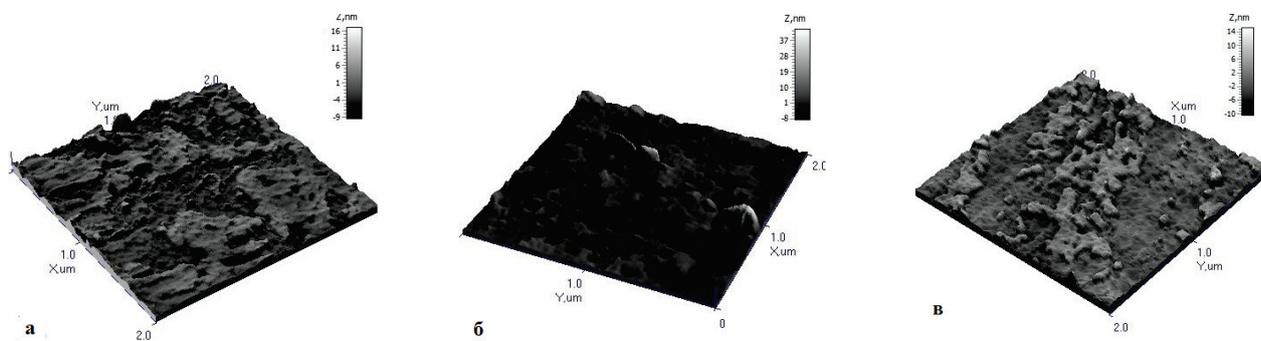
Расчеты плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений ( $\theta$ ), формирующихся при торможении ассистирующих ионов в осаждаемой пленке, выполнены в соответствии с методикой, предложенной Р. Sigmund [7]. Получено, что  $\theta = 0,25-0,42 \text{ эВ/ат}$ . Такие значения  $\theta$  соответствуют температурному эквиваленту  $\sim 10^3 \text{ К}$ . Учитывая время развития каскада атомных столкновений, при торможении ассистирующих ионов, получаем гипервысокие скорости «кристаллизации» (охлаждения каскадов)  $\sim 10^{12}-10^{13} \text{ К/с}$ .

Для получения пленок CZTSe использовалась методика, включающая последовательное электрохимическое осаждение металлических прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложки стекло/Мо и Мо-фольга, предварительный отжиг прекурсоров в атмосфере 95 % Ar + 5 % H<sub>2</sub> при температуре 350 °С в течение 30 мин и селенизацию [8]. Селенизацию отожженных прекурсоров Cu-Zn-Sn проводили в кварцевом контейнере (объем 12,5 см<sup>3</sup>) с 13 мг порошкообразного Se при давлении газа Ar 1 бар. Температуру и время селенизации изменяли в интервале 560–580 °С и 5–30 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. Обработка изображений проводилась по методике описанной в [9]. Морфологию поверхности прекурсоров CZT и пленок CZTSe исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементный анализ состава поверхности пленок CZTSe проводили используя метод обратного энергодисперсионного рассеяния электронов с использованием 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, детектор вторичных электронов типа Everhart-Thornley (кристалл YAG).

### Результаты и обсуждение

При изучении поверхности стекла с нанесенным Мо покрытием, были получены данные о топографии и шероховатости поверхности. Топография поверхности изображена на рисунке 1, а её характеристики представлены в таблице 1.



**Рисунок 1** – 3-х мерные изображения топографии поверхности стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо с интегральным потоком ионов  $1,2 \cdot 10^{16}$  (а),  $3,2 \cdot 10^{16}$  (б),  $5,2 \cdot 10^{16}$  (в), ион/см<sup>2</sup>

**Таблица 1** – Параметры морфологии и смачиваемости исходного стекла и стекла, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Мо

| Параметры                | Исходное стекло | Интегральный поток $F, \cdot 10^{16}$ ат/см <sup>2</sup> |       |       |
|--------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------|-------|-------|
|                          |                 | 1,2                                                      | 3,2   | 5,2   |
| R <sub>a</sub> , нм      | 2,2             | 1,8                                                      | 2,0   | 2,7   |
| Z <sub>mean</sub> , н.м. | 221,7           | 245,9                                                    | 280,6 | 273,3 |

Интересная особенность обнаружена для образцов, полученных при интегральном потоке ионов более  $5,2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. На поверхности встречаются редкие столбики высотой 22 нм и диаметром 0,1 мкм. Данные столбики обладают пониженным, по сравнению с нанесенным покрытием, сопротивлением механическому воздействию. Это, а также то, что условиями эксперимента было исключено осаждение крупных кластеров наносимого покрытия, позволяет нам предположить, что это столбики из стекла, переосажденные на формируемое покрытие.

На АСМ снимках мы видим не поверхность подложки (более низкий уровень), а поверхность ранее осажденного покрытия. Об этом свидетельствует, в частности, снижение разности высот с 7,2 нм до 3 нм при увеличении интегрального потока и соответственно времени нанесения покрытия.

Зависимость R<sub>a</sub> от интегрального потока (рис. 2) имеет вид схожий с ранее полученными результатами исследования влияние облучения графита ионами Хе<sup>+</sup> на топографию поверхности образцов [10].

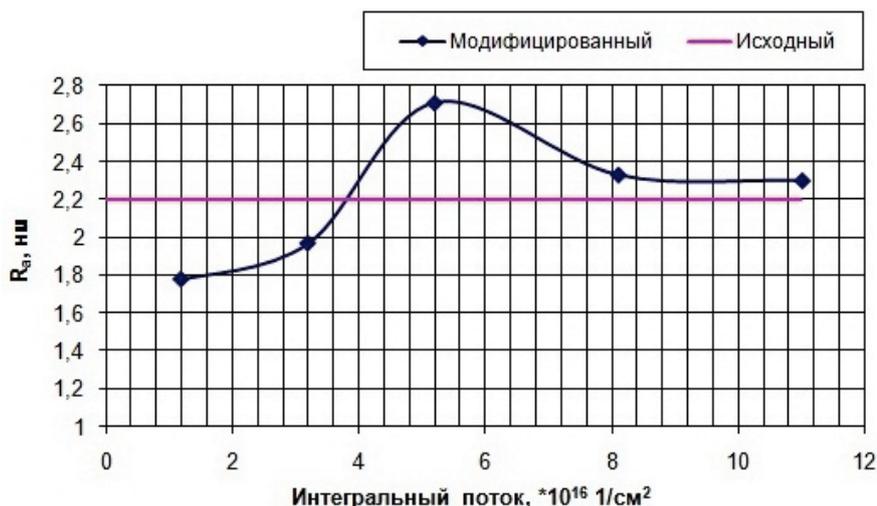


Рисунок 2– Зависимость средней шероховатости поверхности образцов от интегрального потока ионов

Рост шероховатости с увеличением интегрального потока обусловлен разностью высот покрытия и подложки, а также многочисленностью островков зарождения покрытия, достигая максимума в 2,71 нм при интегральном потоком ионов  $5,2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении времени нанесения, а значит увеличении интегрального потока ионов, площадь покрытия растет, заполняя всю поверхность стекла, что приводит к снижению шероховатости до 2,3 нм.

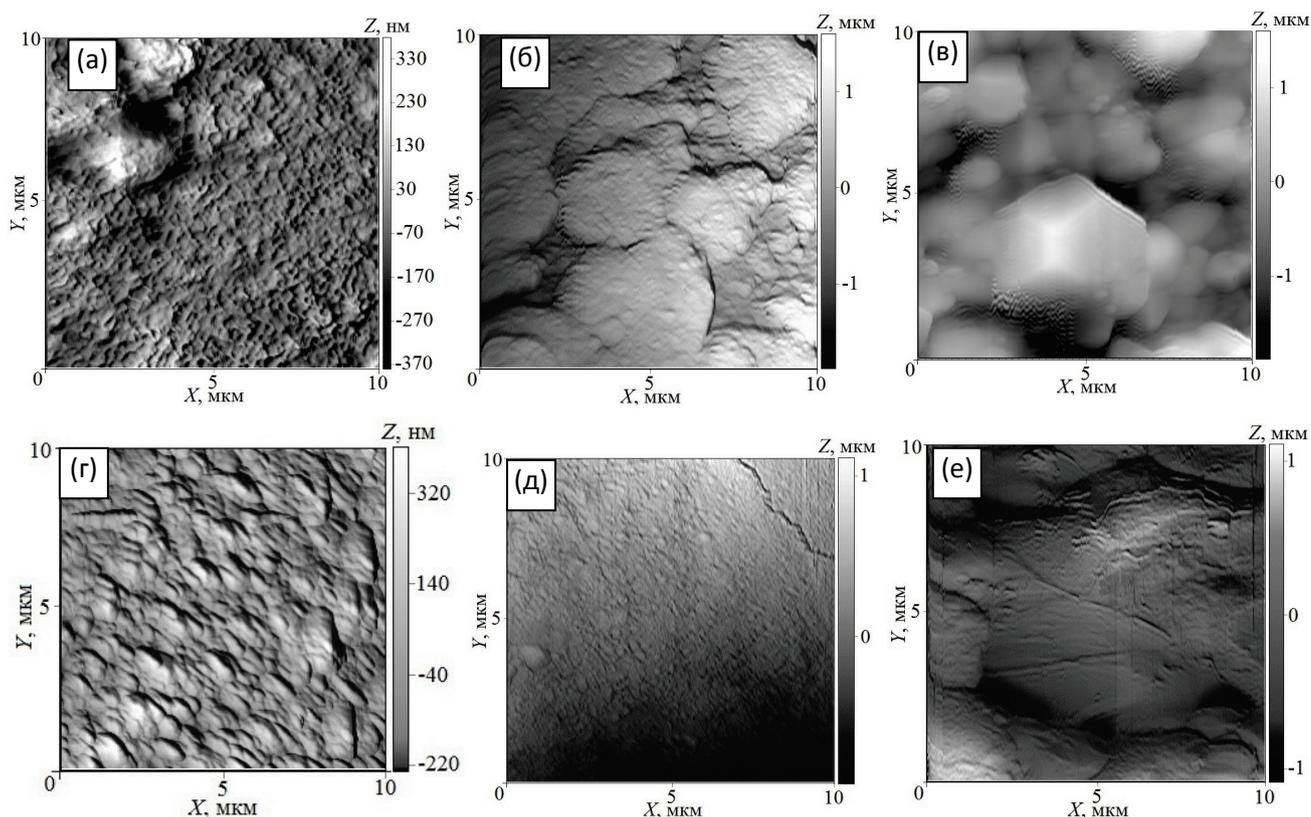


Рисунок 3 – Типичные АСМ-снимки поверхности осажденных (а–в) и предварительно отожженных (г–е) прекурсоров CZT и пленок CZTSe (в–е) на подложках Мо/стекло (а, б, в), и фольги Мо (г, д, е)

Поверхность осажденных прекурсоров CZT на металлические подложки характеризуется сложной зеренной структурой (рис. 3б, в). На поверхности прекурсора CZT на молибденовой фольге присутствуют наноразмерные образования округлой продолговатой формы размером  $(50-100) \times (200-400)$  нм, ориентированные вдоль одного направления.

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что подложки из фольги Мо ввиду механической обработки характеризуются большей шероховатостью, чем подложка Мо/стекло. Шероховатость поверхности прекурсоров CZT на подложке Мо/стекло увеличилась в 8–10 раз по сравнению с подложкой, что можно объяснить влиянием крупных образований на поверхности осажденного прекурсора CZT (рис. 3а). В то же

время для прекурсоров CZT на подложках из фольги Мо характерно увеличение шероховатости в 2–3 раза по сравнению с шероховатостью подложки. Тем не менее, значения шероховатости прекурсоров CZT на металлических подложках выше, чем на подложке Мо/стекло, что говорит о влиянии поверхности металлической подложки на формирование морфологии поверхности прекурсоров.

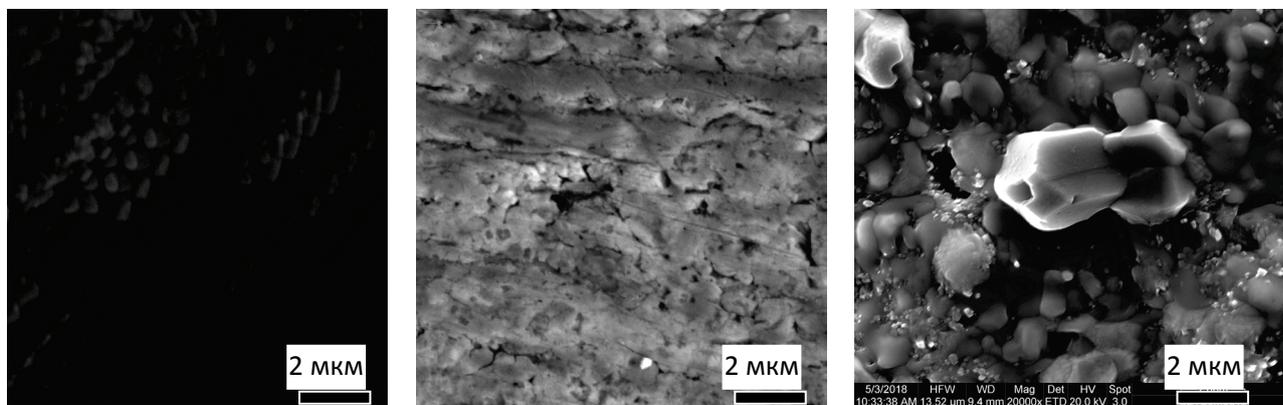
Морфология поверхности прекурсоров CZT на всех подложках после предварительного отжига в атмосфере аргона значительно изменилась (рис. 3*б-е*). В случае прекурсора CZT на подложке Мо / стекло размер зерен увеличился и составляет от 0,28–4 мкм, а также увеличился перепад высот, что привело к увеличению шероховатости поверхности прекурсора. Напротив, поверхность прекурсоров CZT на металлических подложках стала более однородной, и значения шероховатости по сравнению с осажденными прекурсорами CZT значительно уменьшились. Все эти результаты указывают на то, что изменение морфологии поверхности прекурсоров CZT после предварительного отжига обусловлено с одной стороны ростом зерен, а с другой - агломерацией материала.

**Таблица 2** Среднеарифметическая ( $R_a$ ) и среднеквадратичная ( $R_q$ ) шероховатость поверхности подложек, прекурсоров и пленок

| Тип подложки                            | Мо/стекло  |            | Мо-фольга  |            |
|-----------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                                         | $R_a$ , нм | $R_q$ , нм | $R_a$ , нм | $R_q$ , нм |
| Подложка                                | 8,2        | 9,9        | 144,2      | 178,4      |
| Осажденный прекурсор CZT                | 80,8       | 109,6      | 273,0      | 335,2      |
| Предварительно отожженный прекурсор CZT | 162,6      | 208,5      | 44,9       | 58,5       |
| Пленка CZTSe                            | 209,5      | 262,4      | 204,5      | 268,1      |

АСМ-исследования показали, что на поверхности пленок CZTSe на подложках всех типов – Мо / стекло, Мо 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 СЭМ-изображениям (рис. 4).

Из рисунка 1*в-е* 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. 2).



**Рисунок 4** – Типичные СЭМ-изображения поверхности осажденных прекурсоров CZT на подложки Мо/стекло (а), Мо-фольга (б) и пленок CZTSe Мо/стекло (в)

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 полупроводниковых тонких пленок, что согласуется с данными [11].

Химический состав пленок CZTSe на подложках Мо/стекло, фольги Мо (табл. 3) указывает на обогащение цинком, что отвечает критерию высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов на основе CZTSe [1]. В пленках CZTSe, обогащенных цинком, согласно [12] кристаллы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  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. 1*в-е*). Обогащение медью пленок CZTSe на подложках Мо/стекло и фольга Мо, по-видимому, приводит к

образованию фазы селенида меди. Так на СЭМ-изображении поверхности пленки CZTSe на молибденовой фольге (рис. 4в) присутствуют крупные кристаллы характерной для селенида меди формы.

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. 3). Аналогичные спектры были получены для пленок CZTSe на подложке Мо/стекло и Мо-фольга.

Таблица 3 Химический состав пленок CZTSe на различных подложках

| Тип подложки | Cu     |       | Zn     |       | Sn     |       | Se     |       |
|--------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
|              | мас. % | ат. % |
| Мо/стекло    | 27,96  | 32,77 | 12,25  | 13,95 | 9,84   | 6,17  | 49,95  | 47,11 |
| Мо-фольга    | 26,50  | 31,15 | 13,07  | 14,93 | 10,29  | 6,48  | 50,14  | 47,44 |

### Закключение

Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации послойно электрохимически осажденных и предварительно отожженных прекурсоров CZT на подложке Мо/стекло, полученных методом ионно-ассистированного осаждения покрытий в условиях облучения собственными ионами и фольг Мо. Показано, что на морфологию поверхности прекурсоров CZT оказывает влияние тип подложки, ее морфология. Предварительный отжиг осажденных прекурсоров CZT приводит к значительному изменению морфологии поверхности. Шероховатость поверхности прекурсора CZT на подложке Мо/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. 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.

### Список литературы / References:

1. Pagliaro M., Palmisano G., Ciriminna R. *Flexible Solar Cells*. Italy: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008, 203 p.
2. Paranthaman M.P., Wong-Ng W., Bhattacharya R.N. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*. Springer International Publishing, 2016, 25 p.
3. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2016, vol. 24, 905 p.
4. Lopez-Marino Y. et al. Alkali doping strategies for flexible and light-weight Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2016, pp. 1–16.
5. Batchelor W.K. et al. Impact of substrate roughness on CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> device properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, vol. 83, pp. 67–80.
6. San Vicente G. et al. The Application of Metallic Foils as Substrate for CIGS Thin Film Solar Cells. *Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, London, 2001, pp. 638–642.
7. Mayer J.W., Rimini E. *Ion beam handbook for mat. Analysis*. N. Y.: Academ, 1977, 280 p.
8. Stanchik A.V. et al. Microstructure and Raman Scattering of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin Films Deposited onto Flexible Metal Substrates. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no 2, pp. 227–232.
9. Ташлыков И.С., Барайшук С.М. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий. *Известия вузов. Сер. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2008, № 1, с. 30–35.
10. Туровец А.И., Ташлыков И.С., Барайшук С.М. Влияние облучения ионами Хе<sup>+</sup> на топографию и состав поверхности графита. *Сборник докладов IX Международной конференции Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии*, Минск, 2010, с. 80 – 84.
11. Tashlykov I.S., Baraishuk S. M. Elemental composition, topography, and wettability of the surface of graphite modified by ion-assisted deposition of chromium coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2008, vol. 49, Issue 4, pp 303–307.
12. Kondrotas R., Juskenas A., Naujokaitis A. et al. *Solar En. Mater. Solar Cells.*, 2015, vol. 132, 21p.

**MICROSTRUCTURE OF THIN-FILM COPPER CONTAINING CHALKOGENIDENE SEMICONDUCTOR MATERIALS USED FOR CREATION OF SOLAR PHOTO ELEMENTS**Baraishuk S. M.<sup>1</sup>, Bobrovich O.G.<sup>2</sup>, Turovets A. I.<sup>3</sup>, Mikhalkovich O.M.<sup>3</sup>, Wiertel M.<sup>4</sup>, Budzynski M.<sup>4</sup><sup>1</sup>Belorussian State Agrarian Technical University*Nesavisimosti Av., 99, Minsk, 220023, Belarus*<sup>2</sup>Belarusian State Technological University*Sverdlova St. 13a, Minsk, 220006, Belarus*<sup>3</sup>Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank*Sovetskaya St. 50, Minsk, 220050, Belarus*<sup>4</sup>Institute of Physics of the University named after M. Curie-Sklodowska*Marii Curie-Sklodowskiej Pl. 5, Lublin, 20-031, Poland**e-mail: bear\_s@rambler.ru*

**Abstract.** The results of an atomic force microscopy study in combination with scanning electron microscopy study of the influence of substrate type (a glass substrate with a molybdenum sublayer, 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. It was found that the time and temperature of selenization affects the morphology and surface roughness of CZTSe films. It is established that it is possible to obtain CZTSe films on a Mo-foil substrate with structural properties similar to those of CZTSe films on a glass / Mo substrate by varying the time and temperature of selenization. It is shown that the morphology of metal substrates has an insignificant effect on the morphology of the surface of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films, which indicates the promise of using flexible metal substrates in the production of thin-film solar cells.

**Key words:** thin films CZTSe, electrodeposition, selenization, precursors, flexible metal foil, Mo / glass structures, morphology, atomic force microscopy, scanning electron microscopy.