

УДК 538.975

UDC 538.975

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ Cu-Zn-Sn, ПОСЛОЙНО ЭЛЕКТРО- ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ Mo/СТЕКЛО И Mo-ФОЛЬГА

STRUCTURE OF SURFACE OF METALLIC PRECURSORS Cu-Zn-Sn PRECIPITATED ELECTRO-CHEMICALLY ON THE SUBSTRATES Mo/GLASS AND Mo/FOIL

С. М. Барайшук,

кандидат физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой практи-
ческой подготовки студентов БГАТУ;

М. Вертель,

кандидат физико-математических наук,
старший специалист института физики,
университета М. Кюри-Склодовской,
Люблин, Польша;

М. Будзинский,

доктор физико-математических наук,
директор института физики, универси-
тета М. Кюри-Склодовской,
Люблин, Польша;

А. И. Туровец,

выпускник аспирантуры БГПУ;

Ю. В. Яковенко,

аспирант БГПУ;

В. Ф. Гременок,

доктор физико-математических наук,
доцент, зав. лабораторией физики
твёрдого тела ГНПО «НПЦ НАНБ
по материаловедению»;

С. А. Башкиров,

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник ГНПО
«НПЦ НАНБ по материаловедению»;

А. В. Станчик,

аспирант ГНПО «НПЦ НАНБ
по материаловедению»

S. Baraishuk,

head of the Department of practical training of
students, PhD, Associate Professor. BSATU;

M. Wiertel,

senior specialist of the Institute of
Physics, PhD. University n. a. M. Curie-
Skłodowska, Lublin, Poland;

M. Budzynski,

head of the Institute of Physics,
prof. University n.a. M. Curie-
Skłodowska, Lublin, Poland;

A. Turovets,

post-graduate student; BSPU;

Y. Yakovenko,

post-graduate student; BSPU;

V. Gremenok,

head of The Laboratory of Solid State Physics,
Doctor of Science, Professor; State Scientific
and Production Association «Scientific-
Practical Materials Research Centre of the
National Academy of Sciences of Belarus»;

S. Bashkirov,

Phd, senior researcher State Scientific
and Production Association «Scientific-
Practical Materials Research Centre of the
National Academy of Sciences of Belarus»;

A. Stanchik,

post-graduate student; State Scientific
and Production Association «Scientific-
Practical Materials Research Centre of the
National Academy of Sciences of Belarus»

Поступила в редакцию 16.10.17.

Received on 16.10.17.

В работе рассмотрена возможность построения тонкопленочных фотопреобразователей на основе нетоксичных и доступных компонентов $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) на подложках из стекла и гибкой металлической фольги. Фольговые подложки открывают новые возможности применения гибких тонкопленочных фотопреобразователей. Полученные структуры исследованы методом атомно-силовой микроскопии и методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией вторичных электронов.

Ключевые слова: $Cu_2ZnSnSe_4$, тонкие пленки, прекурсоры, гибкие металлические подложки, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия.

The paper discusses the possibility of constructing thin-film solar cells based on non-toxic and available $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ components (CZTSe) on glass substrates and flexible metal foil. Foil substrates open up new possibilities of application of flexible thin-film solar cells. The constructed structures have been studied by atomic force microscopy and scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectrometry of secondary electrons.

Keywords: solar cells, thin films, coatings on glass, coatings on foils, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry.

Введение. В настоящее время основными материалами для изготовления фотопреобразователей являются полукристаллический Si и тонкопленочные полупроводниковые соединения CdS/CdTe и $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. Ввиду дорогостоящей технологии получения фотопреобразователей на основе кремния наиболее перспективными являются тонкопленочные материалы с использованием в качестве поглощающего слоя CdS/CdTe или $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. Однако данные материалы содержат токсичные составляющие (кадмий, теллур) и редкие элементы (индий, галлий), что приводит к невозможности широкого использования и удорожанию фотопреобразователей на их основе, поэтому возникает необходимость в поиске альтернативного материала для светопоглощающих слоев. В этом качестве может быть использован полупроводниковый материал $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) [1–2]. Оптические и электрические свойства данного материала, а также широкодоступные нетоксичные составляющие (медь, цинк, олово, селен) позволяют им стать перспективным поглощающим слоем в тонкопленочных фотопреобразователях.

Использование в качестве подложки гибкой металлической фольги вместо стекла позволяет расширить спектр применения тонкопленочных фотопреобразователей [3; 4], а также исключает необходимость осаждения проводящего тыльного слоя, что значительно снижает стоимость изготовления модулей фотопреобразователей. Подложки из фольги также позволяют использовать промышленную рулонную технологию производства пленок, обеспечивающую непрерывный процесс их осаждения на высоких скоростях с использованием компактного и недорогого оборудования. Необходимо отметить, что поверхность пленки и подложки, характеризующаяся большой шероховатостью, играет важную роль в улучшении поглощения падающего света на полупроводниковый слой за счет уменьшения потерь на отражение, что подтверждается работами [5–7].

В данной работе представлены результаты исследования атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией влияния типа подложек (Mo/стекло и Mo-фольга) на структуру и шероховатость поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn пленок CZTSe.

Методика эксперимента. Для получения тонких пленок CZTSe используется двухстадийная методика: на первом этапе получают металлические прекурсоры Cu-Zn-Sn, а на втором проводят селенизацию прекурсоров при температуре 500–550 °С. Металлические прекурсоры Cu-Zn-Sn послойно электрохимически осаждены на подложки Mo/стекло и Mo-фольга в следующем порядке: подложка/Cu/Sn/Cu/Zn. В качестве анодов для осаждения соответствующих металлических слоев использовались пластины из промышленной анодной меди, высокочистого олова (99,999 %) и цинка. Растворы электролитов были приготовлены из деионизированной воды и цитрата натрия с добавлением CuSO_4 , ZnSO_4 и SnSO_4 . Перед осаждением прекурсоров Cu-Zn-Sn подложка из Mo-фольги подвергалась механической обработке для удаления оксидного слоя. Поверхность подложек Mo/стекло и Mo-фольги промывалась в спирте и дистиллированной воде, после чего просушивалась горячим воздухом.

Исследования структуры и шероховатости поверхности подложек (Mo/стекло и Mo-фольга) и прекурсоров Cu-Zn-Sn осуществлялись с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 («Microtestmachines Co.», Беларусь) в контактном режиме. Для оценки поверхности образцов были выбраны области сканирования размером 10×10 мкм². При АСМ измерениях было выбрано не менее 5 площадок с разных участков поверхности, что позволило проводить усреднение параметров рельефа.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены характерные АСМ-изо-

бражения поверхности подложек Мо/стекло с осажденными прекурсорами Cu-Zn-Sn, а также на рисунке 2 изображения СЕМ с распределением элементов в выделенной области, полученных методом энергодисперсионной спектроскопии.

На поверхности прекурсора Cu-Zn-Sn, осажденного на подложку Мо/стекло (рисунок 1), наблюдается локальная зернистая структура, также присутствуют эрозийные участки, которые в процессе осаждения образуют кластеры размером 1,2×1,5 мкм. Зерна имеют приблизительно одинаковую форму: продолговатые, ориентированные в одном направлении вдоль нормали к подложке. Размер зерен составляет 600×600 нм, высотой до 500 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными сканирующей электронной микроскопией.

Параметры средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатости прекурсоров Cu-Zn-Sn и их сравнение с исходным стеклом приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры топографии исследуемых образцов

| | Подложка | | Cu-Zn-Sn | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Мо/стекло | Мо-фольга | Мо/стекло | Мо-фольга |
| R_a , нм | 8,15 | 144,21 | 68,34 | 116,59 |
| R_q , нм | 9,95 | 178,36 | 96,59 | 148,87 |

На изображениях СЕМ так же хорошо видно, что на поверхности покрытия формируется мелкозернистая структура (рисунок 2).

На АСМ изображениях поверхности прекурсора Cu-Zn-Sn, нанесенного на Мо-фольгу, наблюдаются наноразмерные поры (рисунок 3), появление которых может быть обусловлено выделением водорода в процессе восстановления металла из электролита.

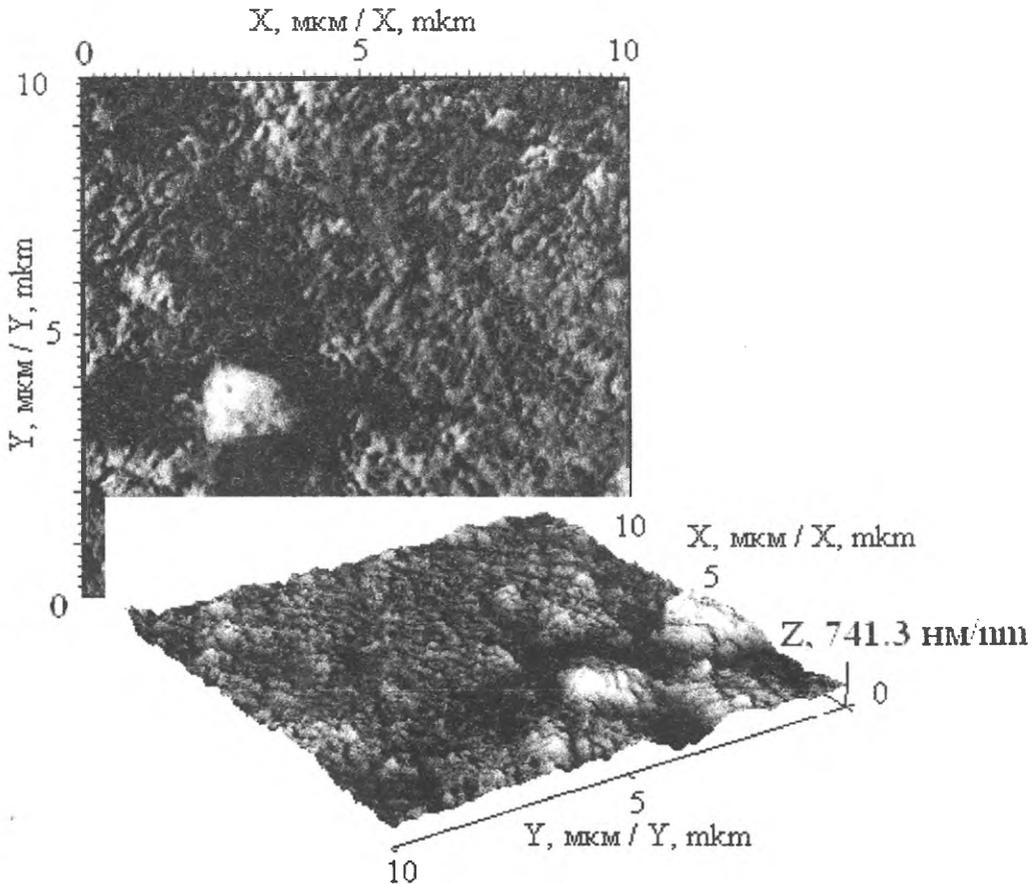


Рисунок 1 – АСМ изображения поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Мо/стекло

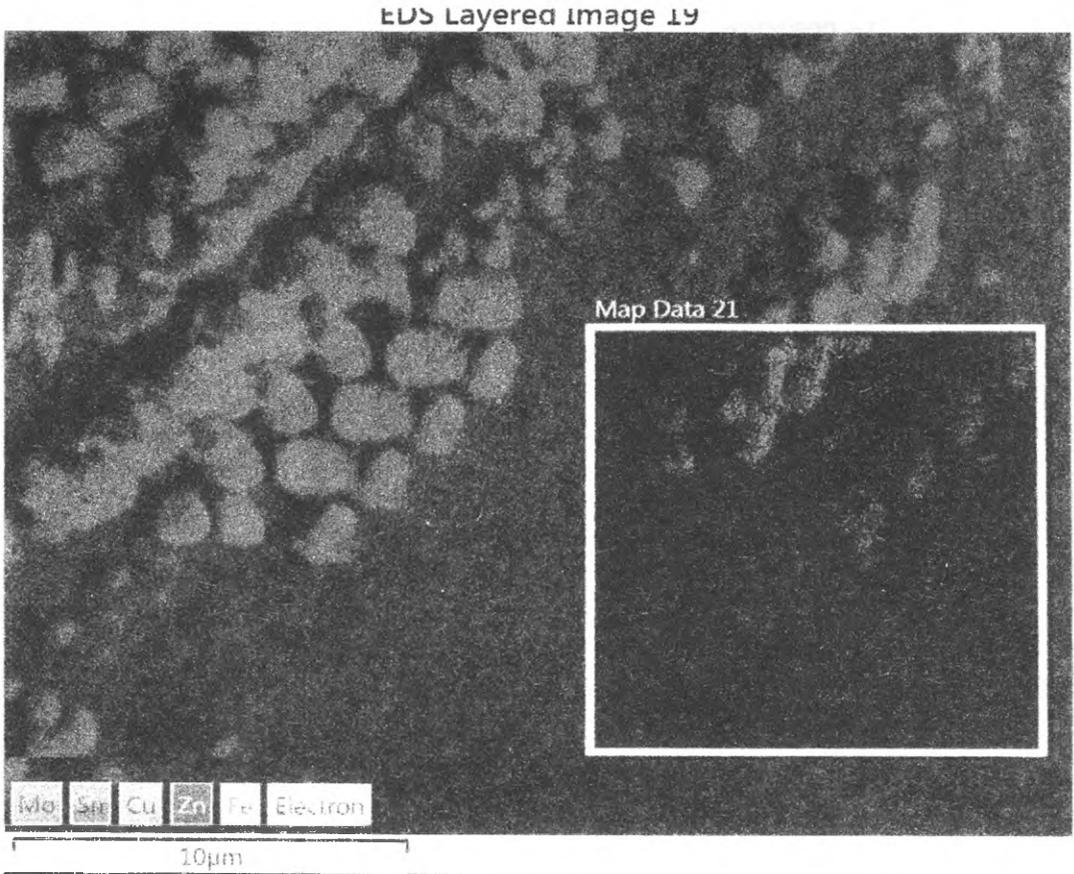


Рисунок 2 – SEM изображения поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Mo/стекло

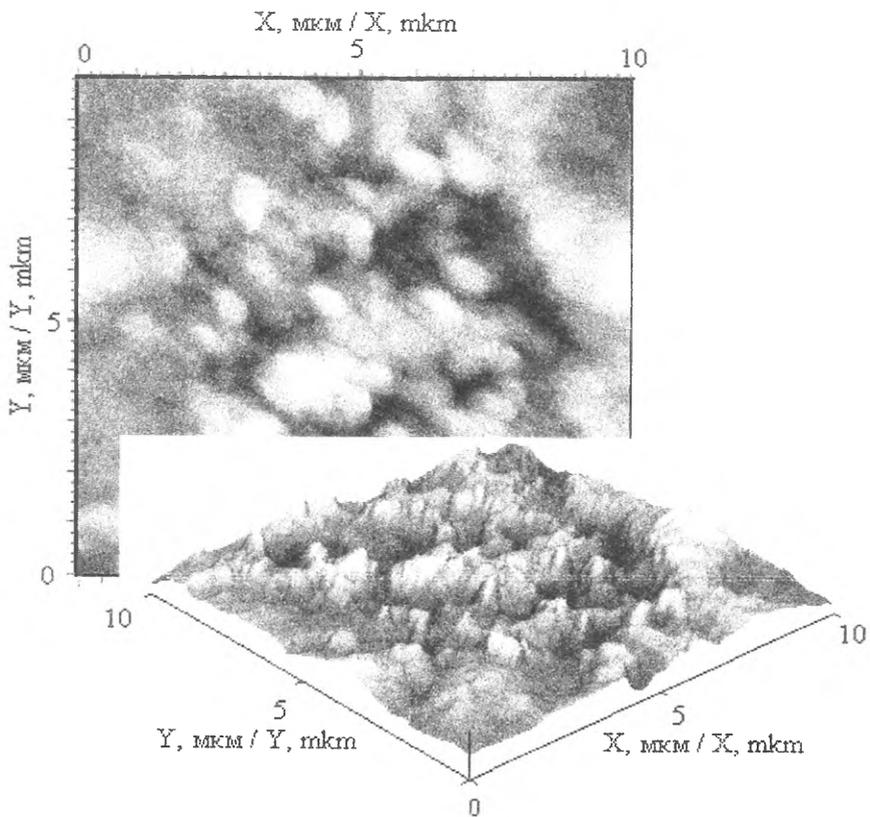


Рисунок 3 – АСМ изображения поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Mo-фольга

EDS Layered Image 6

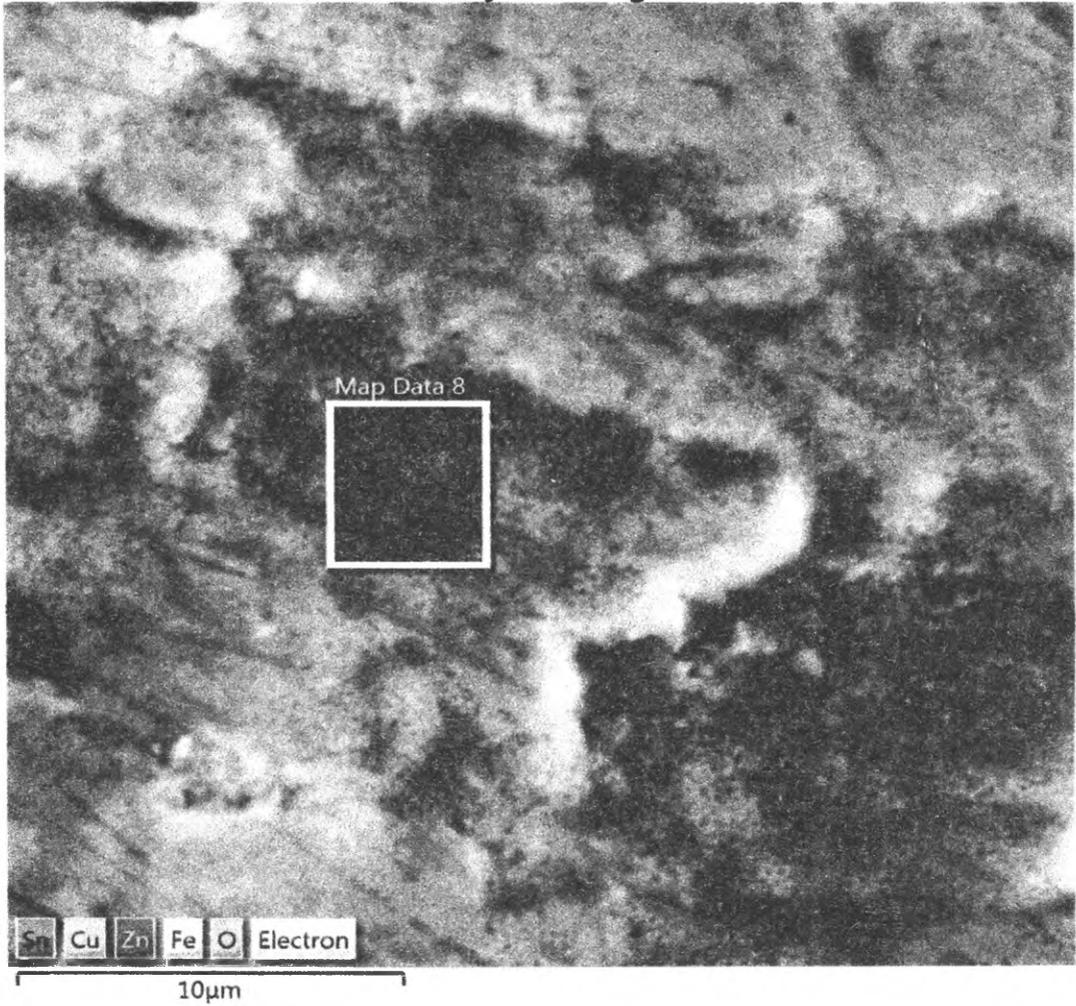


Рисунок 4 – СЕМ изображения поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Мо/стекло

Таблица 2 – Элементный состав (ат %) поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn

| Элемент | | C | Cu | Zn | Sn | Si | Mo | O |
|----------|-----------|------|------|------|------|----|------|------|
| Подложка | Мо/стекло | 18,2 | 21,2 | 10,5 | 15,2 | 3 | 16,6 | 14,8 |
| | Мо-фольга | 12,3 | 35,6 | 16,5 | 19,1 | | 8,3 | 7,5 |

Шероховатость поверхности прекурсоров на подложке Мо/стекло (таблица 1) в 8–9 раз выше, чем шероховатость подложки. В то же время для прекурсоров на подложке из Мо-фольги характерно уменьшение шероховатости поверхности прекурсоров по сравнению с шероховатостью подложки на 16–20%. Значения шероховатости прекурсоров Cu-Zn-Sn на Мо-фольге больше, чем на подложке Мо/стекло, что подтверждает влияние поверхности подложки из Мо-фольги на формирование топологии прекурсоров.

Анализ результатов энергодисперсионной спектроскопии показывает, что в приповерхностной области элементы распределены равномерно, основные из них имеют концентрации, указанные в таблице 2.

Анализ приведенных данных показывает наличие зависимости элементного состава покрытия от состава подложки и наличие встречной диффузии элементов стеклянной подложки в покрытие, что согласуется с проведенными ранее исследованиями [9; 10].

Шероховатости поверхностей пленок прекурсоров, осажденных на подложки Мо/стек-

ло и Мо-фольги (таблица 1), имеют небольшое различие при значительном различии в шероховатости подложек. Более того, нанесение покрытия способствовало устранению дефектов на подложке фольги в виде царапин по сравнению с подложкой из стекла с подслоем молибдена. Очевидно, что

шероховатость металлических подложек оказывает незначительное влияние на параметры шероховатости получаемых покрытий, то есть подложки такого качества могут быть использованы для тонкопленочных фотопреобразователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Paranthaman M. P., W. Wong-Ng, R. N. Bhattacharya* // Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – V. 218. – P. 25.
2. *Fthenakis V. M., Moskowitz P. D.* // Prog. Photovoltaics Res. Appl., 1995, vol. 3, pp. 295–306. doi: 10.1016/j.enpol.2016.04.036.
3. *K. Seifart, W. Göhler, T. Schmidt, R. John, S. Langlois.* // Proceedings of the 7th ESPC. Italy, 2005, pp. 200–210.
4. *Otte K., Makhova L., Braun A., Kononov I.* // Thin Solid Films, 2006, vol. 511–512, pp. 613–622. doi: 10.1016/j.tsf. 2005.11.068.
5. *J. Huang [et al.]* // American Control Conference, San Francisco, CA, USA June 29 – July 01, 2011./ Agilent Technologies; Edited by Martha Grover [et al.]. USA, 2011. – P. 2957–2962.
6. *A. Poruba, A. Fejfar* // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 88. – P. 148–160.
7. *S. F. Rowlands, J. Livingstone, C. P. Lund* // Solar Energy. – 2004. – Vol. 76. – P. 301–307.
8. *Tashlykov I., Baraishuk S., Mikkalkovich O., Antonovich I.* // Przegląd Elektrotechniczny. 2008. T. 84. № 3. С. 111–113.
9. Физика и химия обработки материалов / И. С. Ташлыков [и др.]. – 2011. – № 1. – С. 66–70.
10. *Stanchik A. V., Bashkirov S.A., Yakovenko Y. S., Gremenok V. F., Tashlykov I.S.* // Physics in Higher Education, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 106C–107C.

REFERENCES

1. *M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya* // Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – V. 218. – P. 25.
2. *Fthenakis V. M., Moskowitz P. D.* // Prog. Photovoltaics Res. Appl., 1995, vol. 3, pp. 295–306. doi: 10.1016/j.enpol.2016.04.036.
3. *K. Seifart, W. Göhler, T. Schmidt, R. John, S. Langlois.* // Proceedings of the 7th ESPC. Italy, 2005, pp. 200–210.
4. *Otte K., Makhova L., Braun A., Kononov I.* // Thin Solid Films, 2006, vol. 511–512, pp. 613–622. doi: 10.1016/j.tsf. 2005.11.068.
5. *J. Huang [et al.]* // American Control Conference, San Francisco, CA, USA June 29 – July 01, 2011./ Agilent Technologies; Edited by Martha Grover [et al.]. USA, 2011. – P. 2957–2962.
6. *A. Poruba, A. Fejfar* // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 88. – P. 148–160.
7. *S. F. Rowlands, J. Livingstone, C. P. Lund* // Solar Energy. – 2004. – Vol. 76. – P. 301–307.
8. *Tashlykov I., Baraishuk S., Mikkalkovich O., Antonovich I.* // Przegląd Elektrotechniczny. 2008. T. 84. № 3. С. 111–113.
9. Fizika i khimiya obrabotki materialov / I. S. Tashlykov [i dr.]. – 2011. – № 1. – S. 66–70.
10. *Stanchik A. V., Bashkirov S. A., Yakovenko Y. S., Gremenok V. F., Tashlykov I. S.* // Physics in Higher Education, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 106C–107C.