

УДК 538.958

Микроструктура многослойных пленок Cu-Zn-Sn на гибких подложках

С.А. БАШКИРОВ, В.Ф. ГРЕМЕНОК, А.В. СТАНЧИК, В.Г. ГУРТОВОЙ

Металлические прекурсоры Cu-Zn-Sn для создания пленок твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ получены на гибких подложках методом электрохимического осаждения. Показано, что в составе прекурсоров с порядком слоев Cu/Sn/Cu/Zn, наряду с фазами меди, олова и цинка, присутствуют также интерметаллические фазы CuSn и Cu_5Zn_8 , в то время как в составе прекурсоров с порядком слоев Cu/Sn/Zn присутствуют только фазы Cu, Sn, Zn и Cu_5Zn_8 . Параметры элементарной ячейки фаз в составе полученных материалов близки к значениям для объемных поликристаллов. Отклонение фактического элементного состава материалов от технологически заложенного в среднем не превышает 3 ат. %. Средняя шероховатость поверхности пленок составляет порядка 24 нм.

Ключевые слова: микроструктура, электрохимическое осаждение, интерметаллические фазы.

The Cu-Zn-Sn metallic precursors of the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions were obtained on flexible substrates by electrochemical deposition. It was shown that intermetallic phases CuSn, Cu_5Zn_8 , as well as copper, tin and zinc phases are also present in the composition of precursors with Cu/Sn/Cu/Zn layers, whereas in the composition with Cu/Sn/Zn layers are only the phases Cu, Sn, Zn and Cu_5Zn_8 are present. Lattice parameters of the materials are close to the values for bulk polycrystals. The deviation of the actual elemental composition of the materials from the technologically-based is not higher than 3 at. %. The average surface roughness of the films is about 24 nm.

Keywords: microstructure, electrochemical deposition, intermetallic phases.

Введение. Полупроводниковые твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZT(S,Se)) являются перспективными материалами для использования в тонкопленочных солнечных элементах. Они обладают оптической шириной запрещенной зоны в интервале 1,0–1,5 эВ (при изменении x от 0,0 до 1,0) для прямых переходов, высоким коэффициентом оптического поглощения ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$) и проводимостью p -типа [1]. На сегодняшний день достигнутая эффективность лабораторных тонкопленочных солнечных элементов на основе CZTS, CZTSe и CZTSSe составляет 9,2 %, 11,6 % и 12,6 % соответственно [2]–[4]. Кроме того, CZT(S,Se) состоит из широко распространенных в природе и малотоксичных компонентов (медь, цинк, олово, сера/селен), что делает его дешевым и экологически чистым материалом для солнечных элементов [1].

Для получения тонких пленок CZT(S,Se) широко используются не-вакуумные методы: спрей-пиролиз, жидкофазное химическое осаждение (CBD), золь-гель и др. [1], [5], [6]. Особое внимание привлекает двухстадийная технология, на первом этапе которой получают прекурсоры Cu-Zn-Sn электрохимическим осаждением, на втором этапе производится селенизация/сульфиризация.

В большинстве работ по получению пленок CZT(S,Se) в качестве подложки использовано стекло с подслоем Mo [6]–[8]. Альтернативой стеклянным подложкам являются гибкие подложки на основе полимеров и металлических фольг [9]. Гибкость подложек позволяет существенно расширить область применения приборов на основе CZT(S,Se) и снизить их стоимость [9]. Цель настоящей работы состоит в комплексном исследовании микроструктуры многослойных металлических пленок на подложке из молибденовой фольги, предназначенных для использования в качестве прекурсоров пленок CZT(S,Se).

Методика эксперимента. Металлические слои прекурсоров Cu/Zn/Sn получены на подложках из молибденовой фольги послойным электрохимическим осаждением. Дополнительно слои олова и цинка осаждались на медной фольге для отработки режимов формирования слоев олова и цинка на меди.

В качестве анодов использовались пластины из промышленной анодной меди, высокочистого олова (99,999 %) и цинка. Осаждение металлов проводилось из водных электролитов. Осаждение меди проводилось при комнатной температуре из раствора 0,02 М CuSO_4 и 0,25 М цитрата натрия ($\text{pH} = 6,3$) при катодной плотности тока $1,0 \text{ mA/cm}^2$ [10]–[16]. Для осаждения олова применялся электролит, содержащий 0,02 М SnSO_4 и 0,25 М цитрата натрия ($\text{pH} = 6,3$) [10]. Процесс проводился при температуре электролита 60°C и катодной плотности тока 6 mA/cm^2 . Осаждение цинка проводилось из раствора 1 М $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 М H_3BO_3 ($\text{pH} = 3,0$) при температуре электролита 60°C и катодной плотности тока 15 mA/cm^2 [11], [12].

Начальное время осаждения каждого из слоев рассчитывалось по закону Фарадея [17], исходя из требования стехиометрии. Далее время осаждения корректировалось, исходя из фактического элементного состава материала. Суммарное время осаждения слоев варьировалось в интервале 360–3600 с для получения прекурсоров с общей толщиной 500–5000 нм.

Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовались методом рентгеновской дифракции с использованием ДРОН-3М и Rigaku Ultima IV на излучении CuK_α с измерением 2θ в диапазоне от 20 до 100° и шагом $0,01^\circ$. Элементный состав определен методом рентгеновского спектрального микроанализа (PCM) с помощью Oxford Instruments X-MaxN. Морфология поверхности исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO1455VP с увеличением 5000–20 000 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Трехмерные изображения пленок получены методом атомно-силовой микроскопии с использованием NT-206 (Microtestmachines Co., Belarus).

Результаты и их обсуждение. *Формирование пленок олова и цинка на медных подложках.* Типичные рентгенограммы пленок олова и цинка на подложке из медной фольги представлены на рисунке 1. В составе пленок Sn на медной подложке, наряду с фазами Cu (куб., пр. гр. *Fm-3m* [18]) и Sn (тетр., пр. гр. *I41/amd* [18]), присутствует фаза состава CuSn со структурным типом соросита (гекс., пр. гр. *P63mc* [18]). В составе пленок Zn на медной подложке, помимо фазы меди, присутствует только фаза Cu_5Zn_8 (куб., пр. гр. *I-43m*, [19]). Индивидуальная фаза цинка при его электрохимическом осаждении на медь, согласно полученным данным, не формируется. Анализ рентгенограмм затруднен перекрытием рефлексов Cu и Cu_5Zn_8 на всех углах, где наблюдаются дифракционные пики (рисунок 1,б). Однако увеличение относительной интенсивности соответствующих пиков по сравнению с их интенсивностью на рентгенограмме подложки однозначно указывает на присутствие фазы Cu_5Zn_8 в составе пленок.

Типичные рентгенограммы двухслойных пленок Sn/Zn и Zn/Sn на медной подложке представлены на рис. 2. Пленки Sn/Zn и Zn/Sn на меди содержат только фазы Cu, Zn и Sn при отсутствии интерметаллических фаз. Для рентгенограмм пленок Sn/Zn на меди (рисунок 2,а) характерно наличие рефлекса 002 Zn на $36,39^\circ$, который отсутствует на рентгенограммах пленок Zn (рисунок 1,б) и Zn/Sn (рисунок 2,б).

Формирование слоя олова на подслое цинка в пленках Zn/Sn сопровождается практически полным растворением цинксодержащего подслоя, представленного в основном фазой Cu_5Zn_8 . На это указывает значительное уменьшение интенсивности пика на $43,4^\circ$ (ср. рисунок 1,б и рисунок 2,б). В то же время, при осаждении Zn на Sn растворения олова не происходит, поскольку в гальванической паре Zn-Sn олово является катодом. Ввиду данного факта, во избежание растворения цинка при получении многослойных пленок с требуемым точным соотношением слоев представляется целесообразным использовать порядок слоев Cu/Sn/Zn, но не Cu/Zn/Sn.

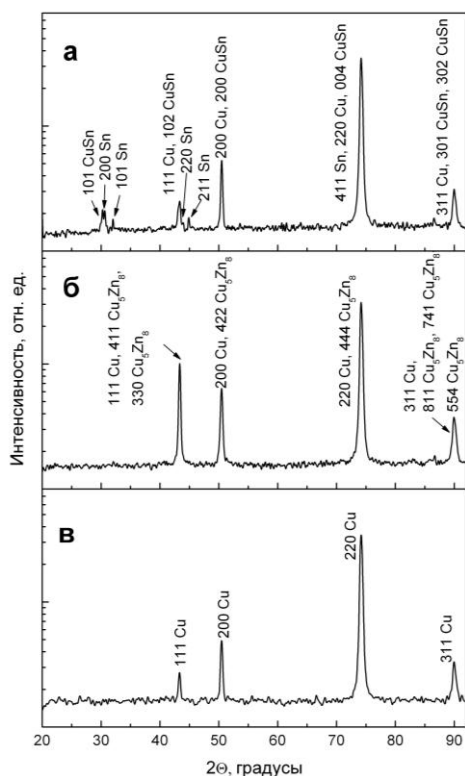


Рисунок 1 – Типичные рентгенограммы пленок Sn (а) и Zn (б) на медной подложке, а также рентгенограмма подложки (в)

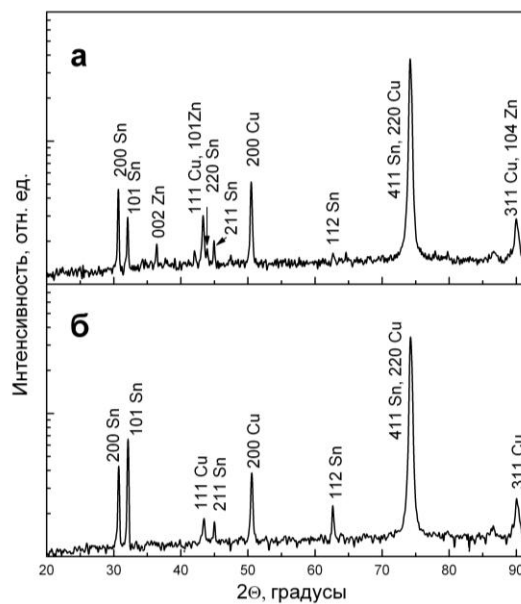


Рисунок 2 – Типичные рентгенограммы пленок Sn/Zn (а) и Zn/Sn (б) на медной подложке

Параметры элементарной ячейки металлических фаз в полученных пленках представлены в таблице 1. Параметр a кубической элементарной ячейки медной фольги, использованной в качестве подложки, составляет $3,615 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и в пределах погрешности равен справочному значению для поликристаллов [18]. Параметры элементарной ячейки полученных металлических пленок близки к соответствующим литературным значениям для монокристаллов. Максимальные отклонения в сторону увеличения параметров наблюдаются для фазы олова в пленках Sn на меди и составляют 0,21 %, 0,25 % и 0,67 % для параметров a , c и объема элементарной ячейки V соответственно. Максимальные отклонения в сторону уменьшения параметров наблюдаются для фазы Cu_5Zn_8 в составе пленок Zn на меди и составляют 0,34 % и 2,4 % для параметра a и объема элементарной ячейки V соответственно. Установленные отклонения параметров и объема элементарной ячейки указывают на наличие макронапряжений на границе раздела «подложка-пленка».

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки различных фаз в составе пленок Sn, Zn, Sn/Zn и Zn/Sn на медной подложке (погрешность $\pm 0,001 \text{ \AA}$)

Тип пленки	Фазы										
	Sn			Zn			CuSn			Cu ₅ Zn ₈	
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$a, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
Sn	5,832	3,183	108,26	-	-	-	4,201	5,058	89,26	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,848	682,7
Sn/Zn	5,831	3,180	108,12	2,667	4,942	35,15	-	-	-	-	-
Zn/Sn	5,823	3,180	107,83	-	-	-	-	-	-	-	-
[18], [19]	5,820	3,175	107,54	2,665	4,947	35,13	4,190	5,086	89,29	8,878	699,8

Формирование прекурсоров Cu-Zn-Sn на молибденовой подложке. Тонкие пленки металлических прекурсоров Cu-Zn-Sn могут наноситься на подложку в различном порядке слоев: Zn/Sn/Cu, Sn/Zn/Cu, Zn/Cu/Sn, Sn/Cu/Zn, Cu/Zn/Sn, Cu/Sn/Zn. Однако первые четыре варианта на практике не реализуются ввиду трудности получения пленок олова и цинка на молибдене с требуемой адгезией, а также растворении этих металлов при дальнейшем осаждении на них слоя

меди ввиду того, что в гальванических парах Cu-Sn и Cu-Zn медь является катодом. Как было показано ранее, для пленок Sn/Zn и Zn/Sn на медной фольге порядок слоев Cu/Zn/Sn также не может использоваться ввиду растворения Zn при осаждении на него Sn. Таким образом, наиболее приемлемым для практического использования является порядок слоев Cu/Sn/Zn, который применяется в большинстве работ по данному материалу [12]–[14], [20], [21], в том числе и в данной работе. Для улучшения адгезии слоев и ускорения процесса формирования интерметаллических фаз при предварительном отжиге прекурсоров целесообразно между слоями олова и цинка нанести дополнительный слой меди, в результате чего получается последовательность слоев Cu/Sn/Cu/Zn. Данная последовательность слоев также была исследована в настоящей работе.

По данным PCM, в элементный состав пленок Cu/Sn/Zn, Cu/Sn/Cu/Zn входит 46–57 ат. % Cu, 27–33 ат. % Sn и 21–25 ат. % Zn, что близко к стехиометрическому составу (50 ат. % Cu, 25 ат. % Sn, 25 ат. % Zn). Отклонение фактического элементного состава материалов от технологически заложенного в среднем не превышает 3 ат. %.

Типичные рентгенограммы образцов прекурсоров Cu/Sn/Zn и Cu/Sn/Cu/Zn представлены на рисунке 3. Параметры элементарной ячейки металлических фаз в составе прекурсоров представлены в таблице 2.

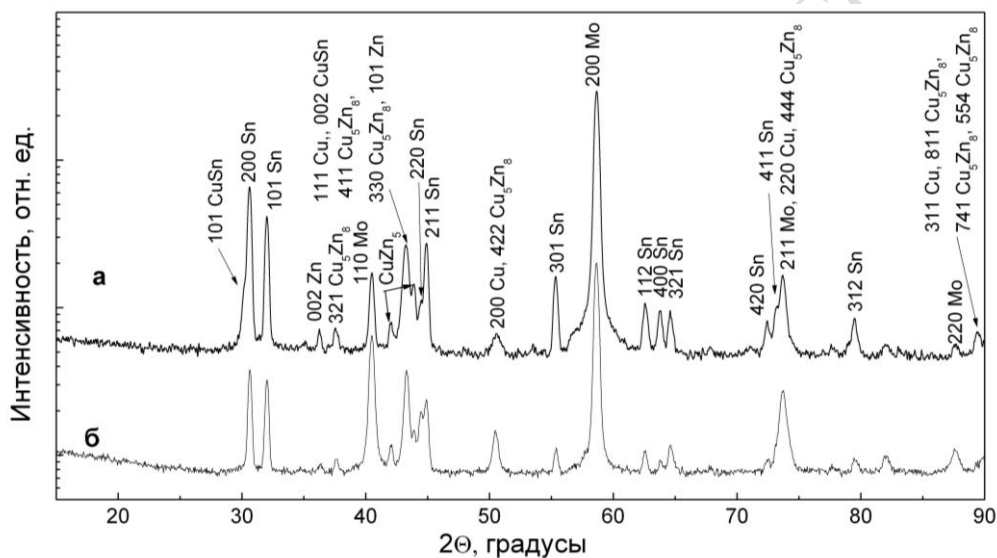


Рисунок 3 – Типичные рентгенограммы пленок Cu/Sn/Cu/Zn (а) и Cu/Sn/Zn (б) на молибденовой подложке

Таблица 2 – Параметры элементарной ячейки фаз в составе пленок Cu/Sn/Zn и Cu/Sn/Cu/Zn на молибденовой подложке (погрешность $\pm 0,001 \text{ \AA}$)

Тип пленки	Фазы													
	Cu		Sn			Zn			CuSn			Cu ₅ Zn ₈		
	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	
CuSnCu/Zn	3,627	47,71	5,835	3,184	108,41	2,665	4,947	35,13	4,190	5,085	89,29	8,879	700,0	
Cu/Sn/Zn	3,619	47,40	5,833	3,184	108,33	2,665	4,947	35,13	-			8,879	700,0	
[18], [19]	3,615	47,24	5,820	3,175	107,54	2,665	4,947	35,13	4,190	5,086	89,29	8,878	699,8	

На рентгенограммах пленок Cu/Sn/Cu/Zn присутствуют фазы Cu, Sn, Zn, CuSn, Cu₅Zn₈, на рентгенограммах пленок Cu/Sn/Zn присутствуют фазы отдельных металлов Cu, Sn, Zn, а также фаза Cu₅Zn₈. Образование фазы Cu₅Zn₈ в пленках Cu/Sn/Zn при отсутствии контакта слоев цинка и меди может свидетельствовать о наличии в слое олова пор, по которым цинк из электролита проникает к медному подслою и взаимодействует с ним. Фаза CuSn, образующаяся при осаждении олова на медь, по-видимому, разрушается при дальнейшем осаждении цинка на олово, как было показано для пленок Sn/Zn на медной фольге. Не вполне ясно происхождение пиков на углах 42,1° и 43,9°. Наиболее вероятно, эти пики относятся к фазе CuZn₅, дающей рефлексы на углах 42,2° и 43,4° [22].

В составе прекурсоров с порядком слоев Cu/Sn/Zn, наряду с фазами Cu_5Zn_8 и Sn, в литературе отмечают фазы CuZn [10], CuZn_5 [16], [22], Cu_3Sn [10], [22], Cu_6Sn_5 [10], Zn [10], [14], [15]. Энергия активация формирования Cu_5Zn_8 ($34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) значительно ниже, чем у Cu_6Sn_5 ($72 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [10], что может объяснять присутствие фазы Cu_5Zn_8 при отсутствии Cu_6Sn_5 в составе материала.

Параметры элементарной ячейки фаз Zn, Cu_5Zn_8 и CuSn, согласно полученным результатам, близки к соответствующим литературным данным для объемных поликристаллов. Для фазы Sn характерно увеличение параметров и объема элементарной ячейки на 0,22–0,28 % и 0,73–0,81 % соответственно. Аналогичное увеличение параметров и объема элементарной ячейки наблюдалось для пленок олова на медной подложке (см. таблицу 1), однако для пленок олова на подслое электрохимически осажденной меди этот эффект выражен сильнее.

Типичные электронные микрофотографии и трехмерные АСМ-изображения поверхности пленок металлических прекурсоров представлены на рисунке 4. По данным СЭМ и АСМ, пленки плотно без трещин покрывают подложку и характеризуются развитой поверхностью при наличии царапин, оставшихся после очистки пленки от гидроксидного слоя. Средняя шероховатость поверхности пленок по данным АСМ составляет порядка 24 нм.

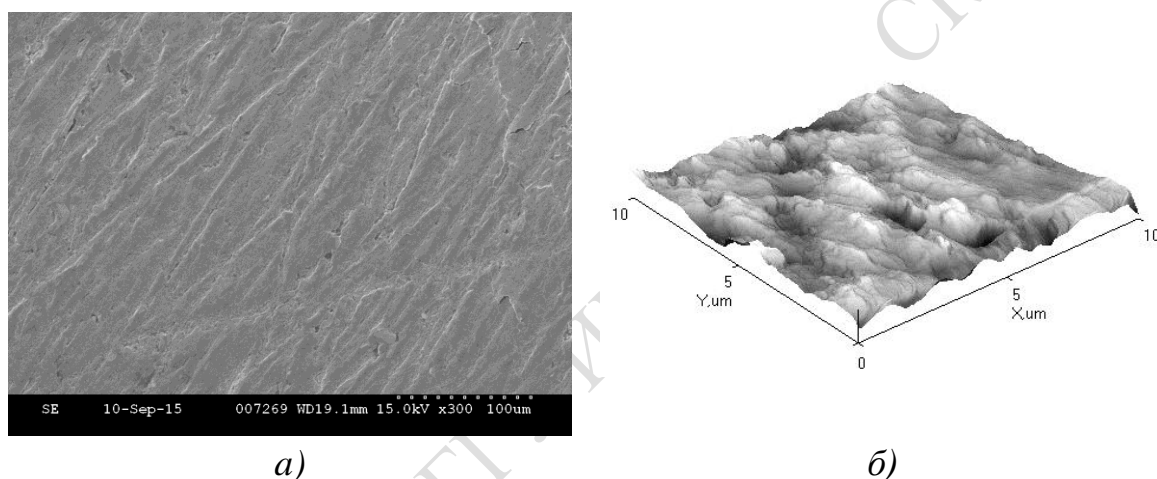


Рисунок 4 – Типичные СЭМ- (а) и АСМ-изображения (б) пленок металлических прекурсоров

Заключение. В настоящей работе методом электрохимического осаждения на гибкой подложке из молибденовой фольги получены тонкие пленки металлических прекурсоров (медь, олово, цинк) для формирования пленок твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$. Проведено комплексное исследование микроструктуры прекурсоров Cu-Zn-Sn, включая их морфологию, элементный и фазовый составы. Показано, что в составе металлических прекурсоров с порядком слоев Cu/Sn/Cu/Zn, наряду с фазами меди, олова и цинка, присутствуют также интерметаллические фазы CuSn и Cu_5Zn_8 , в то время как в составе прекурсоров с порядком слоев Cu/Sn/Zn присутствуют только фазы Cu, Sn, Zn и Cu_5Zn_8 . Параметры элементарной ячейки фаз в составе полученных материалов близки к соответствующим значениям для объемных поликристаллов. Установлено, что в элементный состав пленок Cu/Sn/Zn, Cu/Sn/Cu/Zn входит 46–57 ат. % Cu, 27–33 ат. % Sn и 21–25 ат. % Zn, что близко к стехиометрическому составу (50 ат. % Cu, 25 ат. % Sn, 25 ат. % Zn). Отклонение фактического элементного состава материалов от технологически заложенного в среднем не превышает 3 ат. %. Средняя шероховатость поверхности пленок по данным АСМ составляет порядка 24 нм. Полученные данные будут использованы для дальнейшего развития технологии получения тонких пленок CZT(S,Se).

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и МИЦНТ (проект № 080-310).

Литература

1. Paranthaman, M.P. Semiconductor materials for solar photovoltaic Cells / M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. – Switzerland : Springer International Publishing, 2016. – V. 218. – 25 p.
2. Kato, T. Characterization of front and back interfaces on CZTS thin-film solar cells / T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai [at al.] // In 27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Frankfurt, 25–28 September 2012 / Edited by : S. Nowak [at al.]. – Frankfurt, 2012. – P. 2236–2239.
3. Lee, Y.S. Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells by thermal Co-evaporation with 11.6 % efficiency and improved minority carrier diffusion length / Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov [at al.] // Advanced energy materials. – 2015. – V. 5, № 7. – P. 1401372.
4. Wang, W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [at al.] // Advanced energy materials. – 2013. – V. 4, № 7. – P. 1301465.
5. Shockley, W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H.J. Queisser // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – P. 510–519.
6. Kim, J. High efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells by applying a double In₂S₃/CdS emitter / J. Kim, H. Hiroi, T.K. Todorov, O. Gunawan [at al.] // Adv. Mater. – 2014. – V. 26, № 44. – P. 7427–7431.
7. Zoppi, G. Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors / G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles [at al.] // Prog. Photovoltaics Res. Appl. – 2009. – V. 17, № 5. – P. 315–319.
8. Seol, J.S. Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by RF-magnetron sputtering process / J.S. Seol, S.Y. Lee, J.C. Lee [at al.] // Sol. Ener. Mater. – 2003. – V. 75, № 1. – P. 155–162.
9. Xu, J. Characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films on flexible metal foil substrates / J. Xu, Zh. Cao, Y. Yang, Zh. Xie // J. Mater. Sci. : Mater Electron. – 2015. – V. 26. – P. 726–733.
10. Juskenas, R. XRD studies of an electrochemically co-deposited Cu-Zn-Sn precursor and formation of a Cu₂ZnSnSe₄ absorber for thin-film solar cells / G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, R. Giraitis [at al.] // Journal of alloys and compounds. – 2016. – V. 655. – P. 281–289.
11. Juskenas, R. A two-step approach for electrochemical deposition of Cu-Zn-Sn and Se precursors for CZTSe solar cells / R. Juskenas, S. Kanapeckaitė, V. Karpaviciene [at al.] // Solar energy materials and solar cells. – 2012. – V. 101. – P. 277–282.
12. Клочко, Н.П. Кестеритные слои, полученные сульфурризацией электроосажденных металлических прекурсоров / Н.П. Клочко, А.В. Момотенко, В.Н. Любов, Н.Д. Волкова [и др.] // ФИП PSE. – 2014. – Т. 12, № 4. – С. 487–504.
13. Ananthoju, B. Improved structural and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films via optimized potential in single bath electrodeposition / B. Ananthoju, F.J. Sonia, A. Kushwaha [at al.] // J. of the Intern. Society of electrochemistry. Electrochimica acta. – 2014. – V. 137. – P. 154–163.
14. Kondrotas, R. Characterization of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells prepared from electrochemically co-deposited Cu-Zn-Sn alloy / R. Kondrotas, R. Juskenas, A. Naujokaitis, E. Saucedo // Solar energy materials and solar cells. – 2015. – V. 132. – P. 21–28.
15. Клочко, Н.П. Структура и свойства электроосажденных пленок и пленочных композиций для прекурсоров халькопиритных и кестеритных солнечных элементов / Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 4. – С. 539–548.
16. Yao, L. CZTSe solar cells prepared by electrodeposition of Cu/Sn/Zn stack layer followed by selenization at low Se pressure / L. Yao, J. Ao, M.J. Jeng, J. Bi [at al.] // Nanoscale research lat. – 2014. – V. 9. – P. 678.
17. Lehner, J. Formation of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ by chalcogenisation of electrochemically deposited precursor layers : diss. PhD : B169 / J. Lehner. – Tallinn, 2014. – 149 p.
18. Wyckoff, R.W.G. Crystal structures / R.W.G. Wyckoff. – New York : Interscience Publishers, 1963.
19. Brandon, J.K. New refinements of the γ brass type structures Cu₅Zn₈, Cu₅Cd₈ and Fe₃Zn₁₀ / J.K. Brandon, R.Y. Brizard, P.C. Chieh [at al.] // Acta crystallographica section B : Struc. crystallography and crystal chem. – 1974. – V. 30, № 6. – P. 1412–1417.
20. Raghu, N.B. Cu-Zn-Sn-S thin films from electrodeposited metallic precursor layers / N. B. Raghu, J.Y. Kim // The open surface science j. – 2012. – V. 4. – P. 19–24.
21. Huang, L. Cu content dependence of morphological, structural and optical properties for Cu₂ZnGeS₄ thin films synthesized by sulfurization of sputtered precursors / L. Huang, H. Deng, J. He, X. Meng [at al.] // Materials letters. – 2015. – V. 159. – P. 1–4.
22. Xiancong, He. Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ films from co-electrodeposited Cu-Zn-Sn precursors and their microstructural and optical properties / He Xiancong, Shen Honglie, Wei Wang, Jinhong Pi [at al.] // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 282. – P. 765–769.