

Структура и свойства электроосажденных пленок и пленочных композиций для прекурсоров халькопиритных и кестеритных солнечных элементов

© Н.П. Ключко[¶], Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова*, В.Р. Копач, А.В. Момотенко, В.Н. Любов

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

* Национальный аэрокосмический университет „Харьковский авиационный институт“,
61070 Харьков, Украина

(Получена 14 февраля 2013 г. Принята к печати 11 марта 2013 г.)

Представлены результаты сравнительного анализа структуры и морфологии поверхности пленок меди, индия, олова, цинка и их слоевых композиций, изготовленных путем электрохимического осаждения в гальваностатическом стационарном режиме, в гальваностатическом режиме с ультразвуковым перемешиванием электролитов, в прямом импульсном и реверсивном импульсном режимах с прямоугольной формой импульсов потенциала. Изучено влияние режимов электроосаждения на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности аморфных и кристаллических пленок селена. Путем последовательного электрохимического осаждения изготовлены пленочные композиции Cu/In/Se и Cu/Sn/Zn/Se, являющиеся моделями прекурсоров халькопирита CuInSe₂ и кестерита соответственно. Такие прекурсоры после их преобразования путем последующих отжигов в полупроводниковые материалы CuInSe₂ и Cu₂ZnSnSe₄ будут использованы в качестве базовых слоев дешевых и эффективных тонкопленочных солнечных элементов нового поколения.

1. Введение

Ежегодный рост потребления энергии требует расширения рынка солнечных элементов. Вместе с тем высокие производственные затраты при создании кремниевых солнечных батарей обуславливают развитие нового поколения фотоэлектрических преобразователей на основе тонких полупроводниковых пленок. Среди поглощателей в таких тонкопленочных солнечных элементах до последнего времени наибольший интерес вызывали халькопиритные пленки, в частности диселенид меди и индия CuInSe₂ (CIS) и твердые растворы на его основе Cu(Ga,In)(S,Se)₂ (CIGS) благодаря высокому коэффициенту поглощения, а также химической и физической стойкости этих материалов [1–13]. Согласно данным [1], использование халькопиритных полупроводниковых поглощателей *p*-типа проводимости в сочетании с буферными слоями и прозрачными электропроводящими контактами CdS и ZnO *n*-типа обеспечивает получение коэффициента полезного действия (эффективности) солнечных элементов 20.3%. Тем не менее дефицит индия и высокая стоимость индия и галлия, а также токсичность галлия побудили исследователей к поиску альтернативных фотоэлектрических материалов. Решение этих проблем заключается в использовании полупроводниковых соединений семейства кестеритов Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnS₄ и Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (общее обозначение CZTS), которые родственны халькопиритам и могут быть получены из структуры CIS или CIGS путем изоэлектронных замен двух атомов In (или In и Ga соответственно) одним атомом Zn и одним атомом Sn. Установлено [2], что распространение цинка и олова в земной коре больше, чем индия, в 1500 и 45 раз соответственно, а цена

In почти на 2 порядка выше стоимости Zn и Sn. Как сообщается в [3], по состоянию на август 2012 г. сотрудничество команд IBM's Materials Science, Solar Frontier, Tokyo Ohka Kogyo и DelSolar обеспечило изготовление солнечных батарей на основе CZTS с рекордным значением эффективности 11.1%. Главная тенденция развития солнечных элементов на основе CIS и CZTS, которая будет обеспечивать их успешную коммерциализацию, состоит в поиске дешевой и высокопроизводительной технологии изготовления материалов поглощателей [5]. Сообщается [1–13] о нескольких методах изготовления поглощающих слоев, таких как одновременное вакуумное испарение, послойное распыление металлических прекурсоров с последующей их селенизацией или сульфурризацией, непосредственное электроосаждение слоев CIS и CZTS, получение слоев прекурсоров с помощью золь-гель метода и др. Из-за сложности одноэтапного осаждения слоев трех- или четырехкомпонентных полупроводниковых соединений большинство исследователей настаивает на целесообразности использования двух этапов: на первом этапе выполняется изготовление прекурсоров — пленок, которые содержат только металлы или металлы с примесью определенного количества халькогена (серы или селена), а на втором этапе прекурсоры обогащаются халькогенами в атмосфере селена, серы или, например, H₂S, H₂Se и превращаются в халькопирит или кестерит. По мнению многих ученых [4,6–16], среди всех методов технология электроосаждения наилучшим образом соответствует получению качественных, дешевых и больших по площади пленок прекурсоров. Электроосаждение имеет разнообразные преимущества, в частности невысокую стоимость процесса, большую производительность, высокую скорость осаждения, отсутствие необходимости использования

[¶] E-mail: klochko_np@mail.ru

Таблица 1. Электролиты, режимы и параметры электроосаждения и толщины d пленок меди, индия, селена, олова и цинка

Состав электролита	Режим	Параметры электролиза						d , мкм
		I , мА/см ²	U_1 , В	τ_1 , мс	U_2 , В	τ_2 , мс	t , мин	
93 г/л CuSO ₄ · 5H ₂ O 120 г/л H ₂ SO ₄	СТ	25	–	–	–	–	10	5.5
	ИМП	–	–1.9	60	0.0	10	10	4.8
	РИМП	–	–1.9	60	+1.9	10	10	2.2
	УЗ	24	–	–	–	–	10	5.3
230 г/л InCl ₃ 100 г/л NH ₄ Cl	СТ	24	–	–	–	–	10	7.8
	ИМП	–	–1.9	60	0.0	10	10	6.8
	РИМП	–	–1.9	60	+1.9	10	10	2.3
	УЗ	16	–	–	–	–	10	5.2
0.5 М SeO ₂	СТ	1	–	–	–	–	10	0.3
	СТ*	5	–	–	–	–	15	1.9
	УЗ	2	–	–	–	–	3	0.2
80 г/л SnCl ₂ 180 г/л Na ₄ P ₂ O ₇ 50 г/л NH ₄ Cl	СТ	12	–	–	–	–	4	2.2
	ИМП	–	–1.9	60	0.0	10	3	1.6
	РИМП	–	–1.9	60	+1.9	10	2.5	1.2
	УЗ	12	–	–	–	–	4	1.8
250 г/л ZnSO ₄ · 7H ₂ O 100 г/л Na ₂ SO ₄ 30 г/л H ₃ BO ₃ 1 г/л желатин	СТ	12	–	–	–	–	7	2.0
	ИМП	–	–1.9	60	0.0	10	4	1.8
	РИМП	–	–1.9	60	+1.9	10	10	0.7
	УЗ	12	–	–	–	–	7	2.0

Примечание. I — плотность тока; U_1 , U_2 — потенциалы в импульсе и в паузе; τ_1 , τ_2 — длительности импульса и паузы; t — время процесса.

вакуумных систем и токсичных газов. Современное развитие технологий электроосаждения позволяет применять не только стационарные, но и разнообразные прямые и реверсивные импульсные режимы, а также ультразвуковое перемешивание электролитов, которые способны модифицировать структуру и свойства электроосажденных слоев. Однако в научной практике такие методы изготовления прекурсоров халькопиритных и кестеритных структур, как нестационарный электролиз и электроосаждение в ультразвуковом режиме, хотя и очень популярны [11–16], до сих пор достаточно не изучены. Поэтому целью данной работы стал сравнительный анализ структуры и морфологии поверхности пленок отдельных металлических компонентов и их слоевых композиций для прекурсоров CIS и CZTS, изготовленных путем электрохимического осаждения в гальваностатическом стационарном режиме (СТ), в гальваностатическом режиме с ультразвуковым перемешиванием электролита (УЗ), в прямом импульсном (ИМП) и реверсивном импульсном (РИМП) режимах с прямоугольной формой импульсов потенциала. Кроме того, изучено влияние режимов электролиза на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности

халькогенидных компонентов прекурсоров — аморфных и кристаллических пленок селена.

2. Методика эксперимента

Электрохимическое осаждение пленок меди, индия, селена, олова и цинка, а также изготовление прекурсоров халькопирита и кестерита — послойных композиций Cu/In/Se и Cu/Sn/Zn/Se соответственно — выполнялось при комнатной температуре, за исключением электроосаждения некоторых слоев селена, которое с целью получения кристаллических пленок происходило при температуре 90°C (отмечено как СТ*) в водных электролитах в режимах, приведенных в табл. 1. Для осуществления режимов электроосаждения СТ и УЗ использовали источник питания ТЭС 5060-1 и стандартную двухэлектродную электрохимическую ячейку с анодами из платины или из соответствующего металла (например, из Cu для процесса меднения и т.п.). Для осуществления режима УЗ электрохимическую ячейку устанавливали в ультразвуковую ванну Codyson PS-20, которая являлась источником ультразвуковых колебаний

частотой 40 кГц. Режимы ИМП и РИМП реализовывали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения, относительно которого приведены потенциалы рабочего электрода, был взят насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl (х.с.э.). Рабочими электродами были подложки, на которых выращивались пленки, а именно покрытые прозрачными электропроводящими оксидами SnO₂:F или In₂O₃:Sn стеклянные пластины (соответственно подложки FTO или ITO фирмы Pilkington, USA), молибденовая (Mo) или медная (Cu) жезь или вышеуказанные подложки с электроосажденными слоями (при послойном изготовлении прекурсоров). Толщины электроосажденных пленок определяли с помощью гравиметрического метода по изменению массы рабочего электрода после электролиза с использованием приведенных в справочной литературе [17] данных о плотностях веществ.

Рентген-дифрактометрические исследования структуры электроосажденных пленок выполнялись на основании анализа дифрактограмм для соответствующих образцов, полученных с помощью дифрактометра ДРОН-4М. Съемка дифракционного спектра пленок проводилась при непрерывном 2θ -сканировании с фокусировкой по Брэггу–Брентано в излучении кобальтового анода (длина волны излучения $\text{CoK}\alpha$ $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$). При таких условиях дифракционную картину формируют зерна с отражающими плоскостями (hkl), параллельными поверхности образца. С помощью программ Microsoft Excel 2003 и New_Profile v.3.4 (375) были построены экспериментальные дифрактограммы для исследуемых образцов. Идентификация фаз выполнялась методом сравнения углов 2θ , четко выявленных при регистрации пиков, со справочными данными JCPDS, полученными с помощью PCPDFWIN v.1.30. Параметры кристаллических решеток рассчитывали для проиндексированных линий дифрактограмм согласно [18,19]. Прецизионное определение периодов решеток электроосажденных слоев осуществлялось по способу Нельсона–Рилли и методом наименьших квадратов (МНК) [19,20]. Учитывая, что систематическая погрешность была вызвана преимущественным поглощением в образце, использовали прямолинейную экстраполяцию вычисленных значений периода решетки как функцию от $\cos^2\theta(1/\sin^2\theta + 1/\theta)$. Исследования преимущественной ориентации пленок (текстуры) осуществлялись согласно методу Харриса [20] путем аналитической обработки дифракционных максимумов и расчета текстурного коэффициента P_i (полюсной плотности, т.е. вероятности, с которой нормаль к поверхности образца совпадает с нормалью к определенной плоскости, или, другими словами, доли зерен, в которых данная плоскость параллельна поверхности образца):

$$P_i = [(I_i/I_{0i})N] / \sum_1^N I_i/I_{0i}, \quad (1)$$

где I_i — интенсивность экспериментально полученного i -го пика; I_{0i} — интенсивность i -го пика согласно

таблице JCPDS; N — количество выявленных экспериментально дифракционных максимумов. При отсутствии текстуры $P_i = 1$; следовательно, текстурный коэффициент исчисляется в относительных единицах по отношению к вероятности указанной ориентации для нетекстурованного образца. Для расчета размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), которые определяют размеры кристаллитов, или зерен, и для вычисления микронапряжений в пленках использовали методику анализа уширений дифракционных линий Вильямсона–Холла [21].

Морфологию поверхности получаемых слоев исследовали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100У в режиме регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Анализ оптических свойств электроосажденных пленок селена на подложках FTO и ITO основывался на измерениях коэффициента пропускания $T_0 = f(\lambda)$ в диапазоне длин волн света $\lambda = 350\text{--}900 \text{ нм}$ с помощью спектрофотометра СФ-46, в основу работы которого положен принцип измерения соотношения двух световых потоков, прошедших сквозь исследуемый образец и сквозь контрольный образец соответственно. В качестве контрольного образца была использована пластина FTO или ITO. Оптическую ширину запрещенной зоны (щель подвижности для аморфных пленок) слоев селена E_g определяли путем экстраполяции на ось энергий линейных участков зависимостей $-\ln T_0 \cdot hv$ от энергии фотона hv для аморфных слоев и $[-\ln T_0 \cdot hv]^2$ от hv для кристаллических пленок соответственно, аналогично тому, как это выполняли в [22,23]. Разупорядоченность структуры электроосажденных слоев оценивали по величине энергии Урбаха E_0 , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln T_0]$ от hv в соответствии с [22].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Электроосаждение меди

Согласно литературным данным [8,9] и согласно нашему опыту [10], при изготовлении прекурсоров халькопирита и кестерита первым слоем должна быть медь, которая имеет высокую пластичность и хорошую адгезию ко многим подложкам. Поэтому с целью выбора оптимальных режимов изготовления слоев, из которых состоят прекурсоры халькопирита и кестерита, мы сначала исследовали электроосажденные пленки меди. Подложки из слоев молибдена на стеклянных пластинах, которые обычно используют при создании тонкопленочных солнечных элементов фронтальной конфигурации (substrate), оказались пригодными для электроосаждения медных пленок в гальваностатических режимах СТ и УЗ. Однако попытки использования слоев молибдена в качестве подложек для импульсного электроосаждения меди были неудачными: при электролизе в режиме ИМП пленка меди не имела адгезии к подложке, а в режиме

Таблица 2. Структурные параметры электроосажденных пленок меди

Режим	Параметр решетки a , Å	ОКР, нм	Микронапряжения $\Delta d/d$, 10^{-4}	Преимущественная ориентация	
				Направление	P_{hkl}
СТ	3.615	100–130	5–14	$\langle 110 \rangle$	2.75
ИМП	3.616	35–120	10–17		1.97
РИМП	3.617	45–100	3–6		1.94
УЗ	3.616	50–200	1–13		1.42

РИМП получали только не сцепленный с подложкой медный порошок. По нашему мнению, вероятной причиной отсутствия адгезии было окисление молибденовой подложки во время паузы или реверсивного потенциала в случае электроосаждения в режимах ИМП и РИМП соответственно, поскольку стандартный потенциал молибдена равен -0.42 В относительно х.с.э. При использовании химически инертных подложек ФТО, которые обычно применяют для создания тонкопленочных солнечных элементов тыльной конфигурации (superstrate), нам удалось изготовить хорошо сцепленные с подложкой поликристаллические слои меди во всех режимах

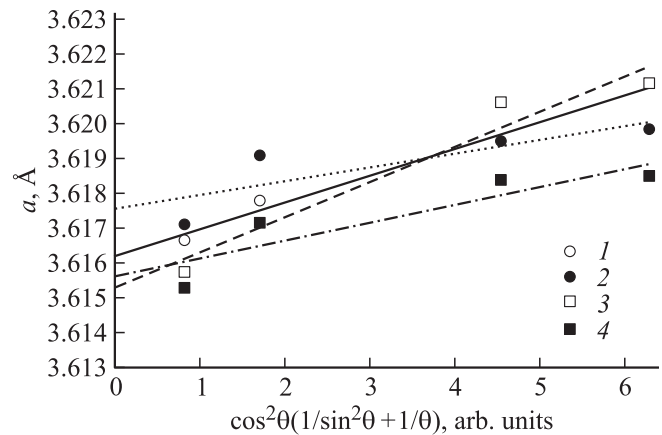


Рис. 2. Прецизионное определение периода решеток электроосажденных слоев меди по Нельсону–Рилли. Режимы осаждения: 1 — ИМП, 2 — РИМП, 3 — СТ, 4 — УЗ.

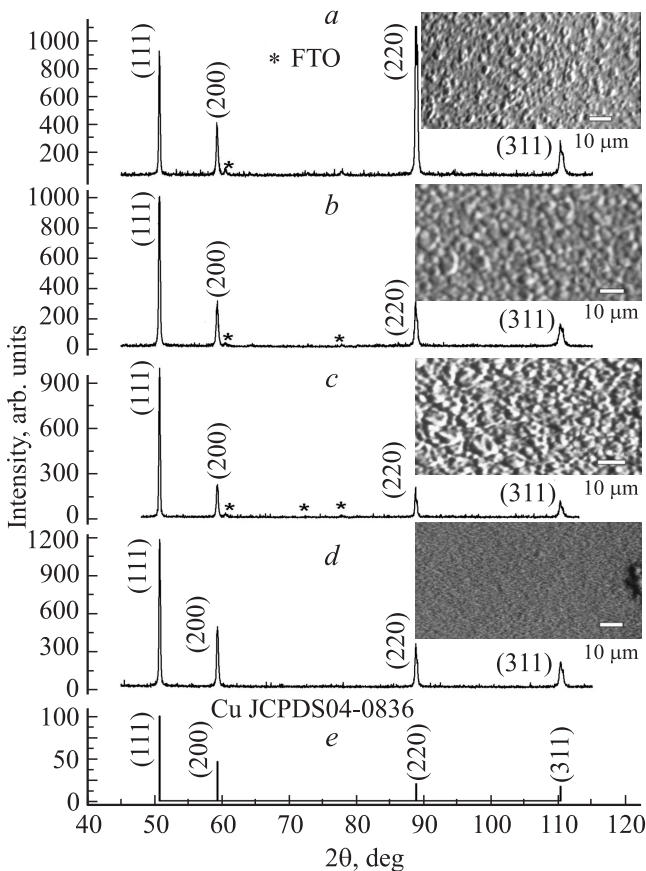


Рис. 1. Рентген-дифрактограммы и полученные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности электроосажденных образцов меди. Режимы осаждения: а — СТ, б — ИМП, в — РИМП. д — УЗ. е — данные JCPDS 04-0836.

электроосаждения. Сравнительный анализ морфологии поверхности и структурных параметров слоев меди обнаружил (рис. 1), что электроосажденные пленки меди были сплошными и беспористыми, рефлексы на рентгенодифрактограммах почти исключительно принадлежали фазе меди. Из рис. 1 видно также, что поверхность образца, изготовленного в условиях ультразвукового перемешивания электролита, была наиболее гладкой. Определение параметров решетки по методу Нельсона–Рилли выявило (рис. 2), что для пленок меди, выращенных в стационарном и ультразвуковом режимах, значения параметра решетки a наиболее близки к данным картотеки JCPDS (согласно JCPDS 04-0836, $a = 3.615$ Å). Расчеты по Вильямсону–Холлу обнаружили, что все медные пленки состояли из мелких (до 200 нм) зерен и имели небольшие микронапряжения (табл. 2). Кристаллическая структура электроосажденных слоев меди характеризовалась наличием преимущественной ориентации в направлении $\langle 110 \rangle$, наиболее текстурированным был образец, полученный в стационарном режиме, почти нетекстурированным — слой, выращенный в режиме ультразвукового перемешивания электролита. Текстуры медных пленок, осажденных в условиях нестационарного электролиза, имеют промежуточные значения P_{110} . Поскольку наличие преимущественной ориентации усиливает анизотропию свойств слоя меди и, таким образом,

может влиять на эксплуатационные свойства, уменьшение текстурированности можно считать благоприятным фактором. Следовательно, использование УЗ режима позволило модифицировать структурные параметры медных пленок, в частности уменьшить текстурированность и снизить микронапряжения, т.е. ультразвуковое перемешивание электролита способствовало образованию наиболее совершенной структуры слоев меди.

3.2. Изготовление пленочной композиции для прекурсора CIS

Для изготовления прекурсора CIS поверхности электроосажденных пленок меди покрывались электрохимически осажденным индием. На рис. 3 изображены типичные рентген-дифрактограммы композиций Cu/In, изготовленных путем последовательного нанесения в различных режимах электролиза слоев меди и индия на подложки FTO или Mo. Рис. 3 показывает, что электроосаждение индия на слой меди в режимах СТ и УЗ вызывает появление на рентгеновской дифрактограмме рефлексов

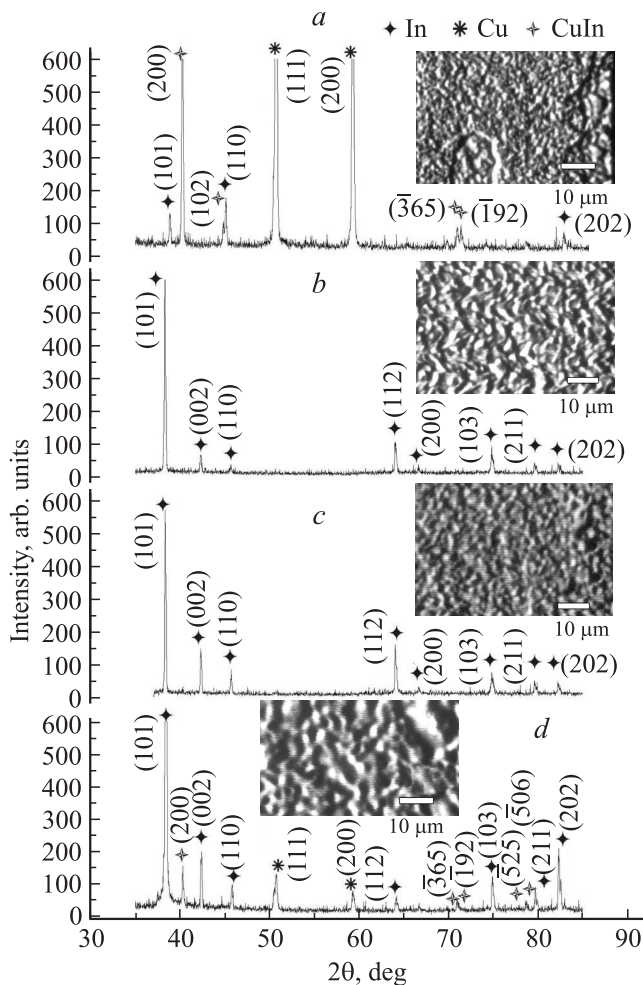


Рис. 3. Рентген-дифрактограммы и полученные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности слоев индия, электроосажденных на пленки меди. Режимы осаждения: *a* — СТ, *b* — ИМП, *c* — РИМП, *d* — УЗ.

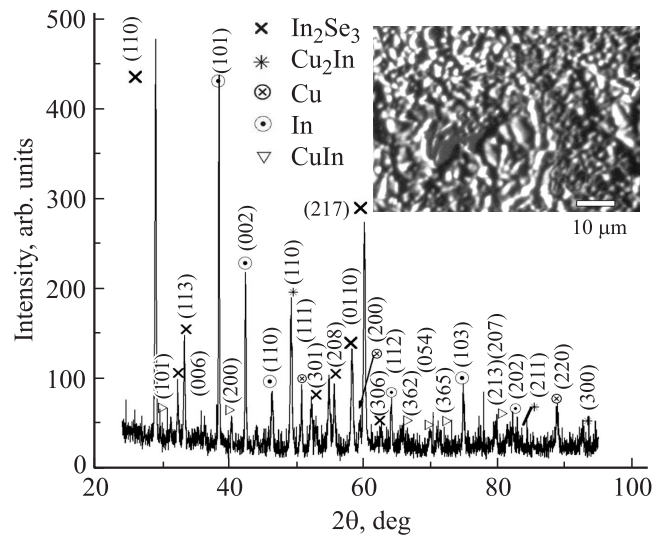


Рис. 4. Рентген-дифрактограмма и полученный методом растровой электронной микроскопии снимок поверхности электроосажденной в условиях стационарного электролиза композиции Cu/In/Se.

интерметаллических соединений CuIn (JCPDS 35-1150) наряду с фазами меди и индия. В образцах, изготовленных в импульсных режимах ИМП и РИМП, регистрируется только фаза индия. Таким образом, рентген-дифрактометрические исследования выявили, что применение импульсных режимов электролиза способствует осаждению сплошных беспористых пленок In без образования интерметаллических соединений между медью и индием; последнее обстоятельство особенно удобно для точного определения толщин индиевых пленок. Представленные на рис. 3 электронно-микроскопические снимки показывают, что с точки зрения равномерности поверхности электроосажденных индиевых пленок наиболее приемлемым является реверсивно-импульсный режим. Определение параметров решетки для фазы индия дало значения, очень близкие к данным картотеки JCPDS 05-0642 ($a = 3.252 \text{ \AA}$, $c = 4.946 \text{ \AA}$), наиболее текстурированными оказались слои индия, изготовленные в режиме УЗ (табл. 3), а расчеты по Вильямсону–Холлу обнаружили существенно меньшие величины микронапряжений и ОКР (десятки нанометров) для индиевых слоев, полученных в импульсных режимах, особенно в режиме РИМП. Все указанное выше подтверждает преимущества реверсивного импульсного режима для электроосаждения индиевых слоев при создании прекурсоров CIS.

Далее для создания прекурсора CIS проводилось электрохимическое осаждение слоев селена на пленку электроосажденного индия, которое не вызвало каких-либо трудностей: на поверхности индия наращивались ровные, хорошо сцепленные пленки селена. Тем не менее рентген-дифрактометрический анализ электроосажденных композиций Cu/In/Se не обнаружил кристаллической фазы селена, было зафиксировано (рис. 4) образова-

ние селенида индия In_2Se_3 гексагональной модификации (JCPDS 23-0294).

С целью убедиться, что имеет место электроосаждение селена, мы исследовали оптические свойства слоев, которые изготавливали из электролита селенизации, приведенного в табл. 1, путем анализа спектров оптического пропускания, используя с этой целью прозрачные подложки FTO и ITO. Поскольку известно [23,24], что аморфный селен является метастабильным материалом, изменяющим при хранении на воздухе свои физико-химические характеристики и способным превращаться в стабильный кристаллический Se при нагреве до 80–90°C, нашей целью стало электроосаждение кристаллических слоев селена. Так как приведенные выше результаты исследований импульсного электроосаждения пленок меди и индия показали, что применение режимов ИМП и РИМП не способствует увеличению зерен, для выращивания не аморфных, а кристаллических слоев селена мы использовали гальваностатический режим электроосаждения в условиях повышенной температуры электролита (90°C) СТ*, а для сравнения исследовали также пленки, осажденные в режиме СТ, полученные при комнатной температуре электролита, и слои селена, электроосажденные в режиме УЗ (табл. 1). Как можно видеть из рис. 5, спектры оптического пропускания электроосажденных слоев селена не имели четкого края полосы оптического пропускания, что характерно для аморфных или нанокристаллических пленок. Анализ зависимостей $-\ln T_0 \cdot h\nu$ и $[-\ln T_0 \cdot h\nu]^2$ от энергии квантов $h\nu$ дал примерные значения оптической ширины запрещенной зоны для образца СТ $E_g = 1.5$ эВ, для образца УЗ 1.8 эВ, для образца СТ* 1.7 эВ, в то время как по литературным данным [23–25] $E_g = 1.7$ и 2.1 эВ для кристаллического и аморфного селена соответственно. Таким образом, повышение температуры электролита способствовало тому, что оптическая ши-

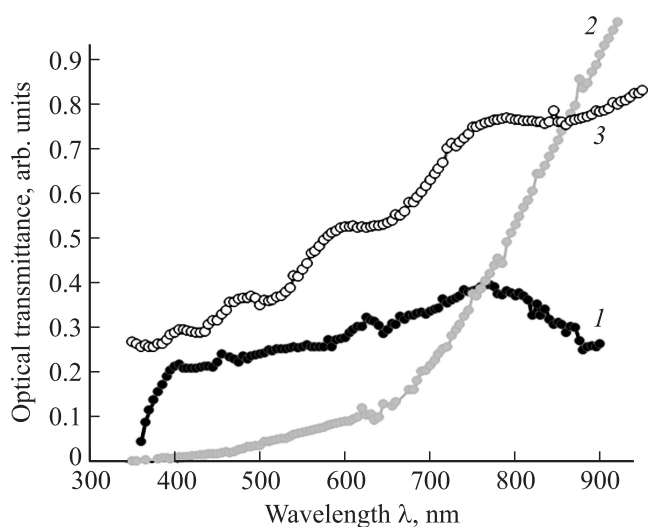


Рис. 5. Спектры оптического пропускания электроосажденных пленок селена. Режимы осаждения: 1 — СТ*, 2 — СТ, 3 — УЗ.

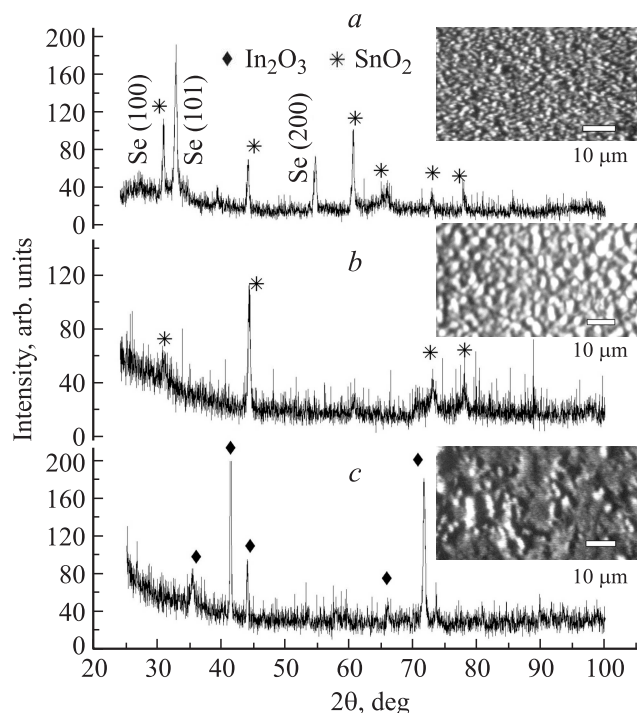


Рис. 6. Рентген-дифрактограммы и полученные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности пленок селена, электроосажденных на подложки FTO и ITO. Режимы осаждения: 1 — СТ*, 2 — СТ, 3 — УЗ.

рина запрещенной зоны электроосажденного селена приблизилась к эталонному значению для кристаллического материала. Полученные из зависимостей $\ln(-\ln T_0)$ от энергии квантов значения энергии Урбаха, связанные со статистической неупорядоченностью атомов, были очень большими для образцов СТ и УЗ, $E_0 = 0.7$ эВ, и немного меньшими для СТ*, $E_0 = 0.4$ эВ. Такие значения энергии Урбаха говорят о неупорядоченности структуры пленок Se и о том, что флуктуации в ближнем порядке атомов уменьшаются при электроосаждении из горячего электролита. Рентгеновские дифрактограммы для пленок селена, изготовленных на подложках FTO и ITO в режимах СТ и УЗ, содержат рефлексы, относящиеся к фазам соответствующих подложек, и широкие линии (гало) с угловой шириной $2\theta = 10\text{--}20^\circ$ (рис. 6), свидетельствующие об аморфности электроосажденных пленок селена. Интенсивность гало на дифрактограмме пленки, электроосажденной в режиме СТ*, уменьшена, зато появляются несколько новых рефлексов, которые идентифицированы по картотеке JCPDS 06-0362 как фаза селена гексагональной модификации. Незначительные смещения пиков свидетельствуют об отклонениях в межплоскостных расстояниях, что связано со структурной дефектностью выращенной пленки кристаллического селена. Как видно из электронно-микроскопических снимков (рис. 6), гальваностатическое электроосаждение в условиях повышенной температуры электролита обеспечивает наиболее гладкую поверхность. Таким об-

Таблица 3. Структурные параметры пленок индия, полученных в разных режимах электроосаждения на поверхности медных слоев

Режим	Обнаруженные фазы	Параметры решетки, Å	ОКР, нм	Микронапряжения $\Delta d/d, 10^{-4}$	Преимущественная ориентация	
					Направление	P_{hkl}
СТ	Cu	$a = 3.617$	100–130	~ 10	$\langle 311 \rangle$	1.60
	CuIn	$a = 7.192$ $b = 14.520$ $c = 10.278$ ($\beta = 133.8^\circ$)	100–200	~ 6	$\langle 100 \rangle$	1.27
					$\langle \bar{1}92 \rangle$	1.32
In	$a = 3.298$ $b = 4.716$	> 80	~ 10	$\langle 101 \rangle$	1.60	
УЗ	Cu	$a = 3.616$	50–200	1–13	$\langle 110 \rangle$	1.42
	CuIn	$a = 7.0154$ $b = 14.417$ $c = 10.078$ ($\beta = 133.2^\circ$)	> 150	–	$\langle \bar{3}65 \rangle$	2.17
					In	$a = 3.252$ $c = 4.953$
ИМП	In	$a = 3.257$ $c = 4.949$	> 60	4–16	$\langle 103 \rangle$	1.75
					$\langle 101 \rangle$	1.64
					$\langle 112 \rangle$	1.36
РИМП	In	$a = 3.258$ $c = 4.941$	> 40	1–3	$\langle 112 \rangle$	1.50
					$\langle 103 \rangle$	1.44
					$\langle 002 \rangle$	1.22

Таблица 4. Структурные параметры электроосажденных пленок олова

Режим	Параметры решетки, Å		ОКР, нм	Микронапряжения $\Delta d/d, 10^{-4}$	Преимущественная ориентация	
	По Нельсону–Рилли	По МНК			Направление	P_{hkl}
СТ	$a = 5.839$ $c = 3.191$	$a = 5.837$ $c = 3.188$	80–120	–	$\langle 321 \rangle$	1.66
ИМП	$a = 5.826$ $c = 3.176$	$a = 5.817$ $c = 3.171$	100–200	3–15	$\langle 101 \rangle$	2.10
РИМП	$a = 5.834$ $c = 3.184$	$a = 5.831$ $c = 3.181$	40–95	~ 1.5	$\langle 211 \rangle$	1.97
УЗ	$a = 5.833$ $c = 3.184$	$a = 5.833$ $c = 3.183$	78–150	1–45	$\langle 220 \rangle$	3.89

Таблица 5. Структурные параметры электроосажденных пленок цинка

Режим	Параметры решетки, Å		ОКР, нм	Микронапряжения $\Delta d/d, 10^{-4}$	Преимущественная ориентация	
	По Нельсону–Рилли	По МНК			Направление	P_{hkl}
СТ	$a = 2.668$ $c = 4.966$	$a = 2.670$ $c = 4.962$	70–170	7–15	$\langle 101 \rangle$	1.55
ИМП	$a = 2.665$ $c = 4.935$	$a = 2.663$ $c = 4.949$	65–175	3–9	$\langle 100 \rangle$	1.8
РИМП	$a = 2.663$ $c = 5.105$	–	> 40	~ 3	$\langle 101 \rangle$	1.12
УЗ	$a = 2.668$ $c = 4.949$	$a = 2.668$ $c = 4.960$	60–170	6–15	$\langle 101 \rangle$	2.08

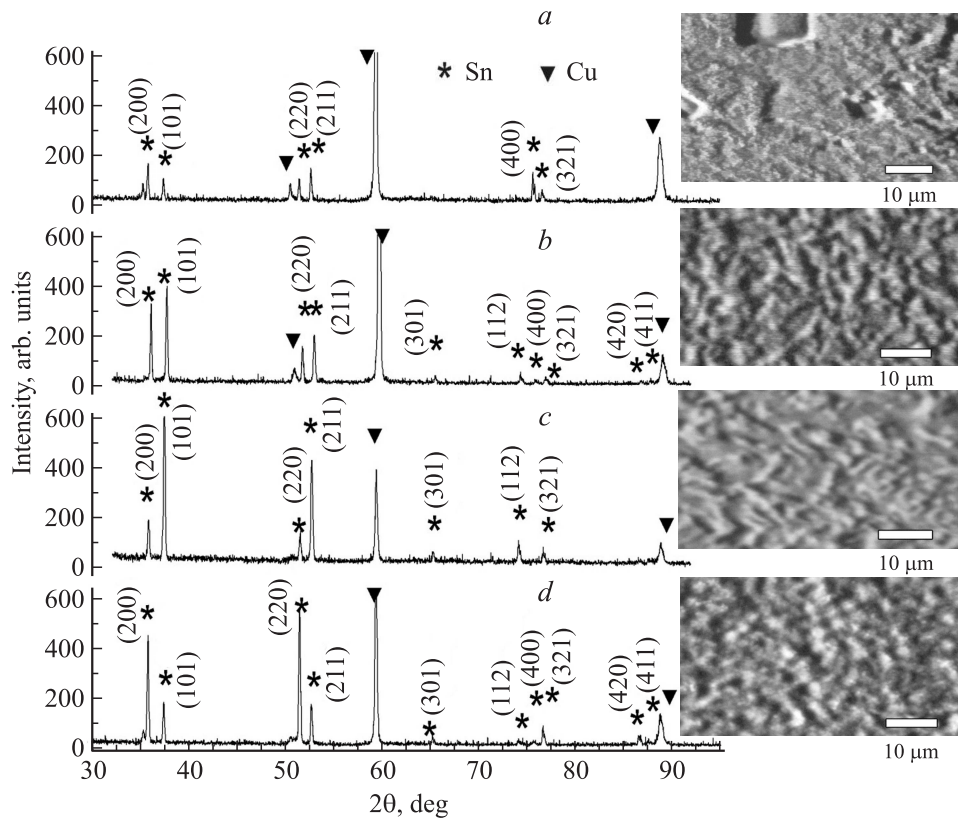


Рис. 7. Рентген-диффрактограммы и полученные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности электроосажденных слоев олова. Режимы осаждения: *a* — СТ, *b* — ИМП, *c* — РИМП, *d* — УЗ.

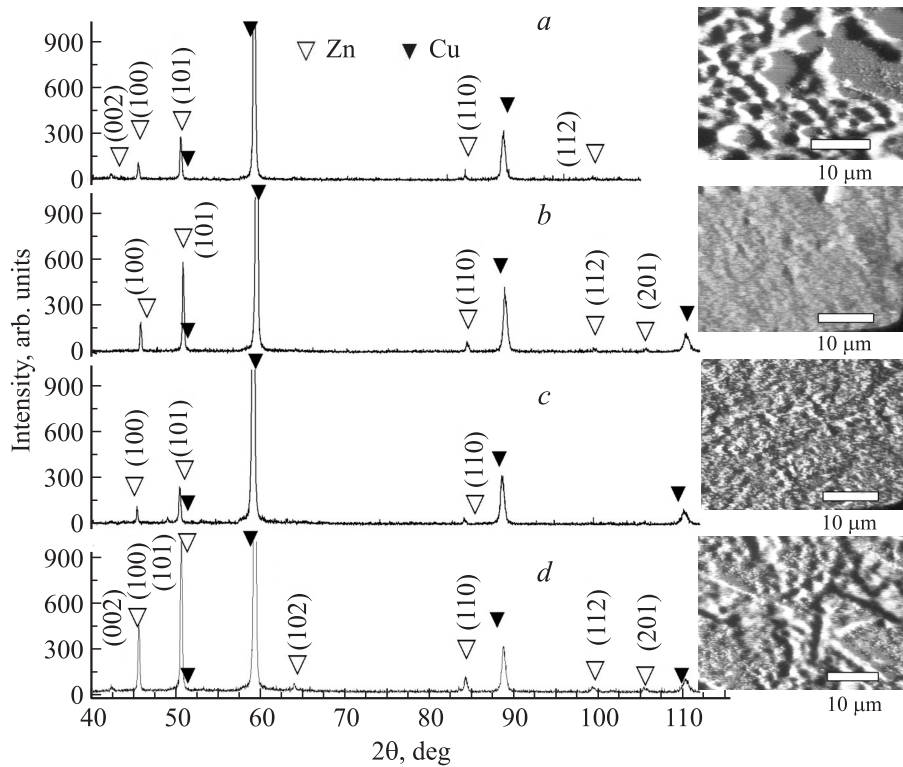


Рис. 8. Рентген-диффрактограммы и полученные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности электроосажденных слоев цинка. Режимы осаждения: *a* — СТ, *b* — ИМП, *c* — РИМП, *d* — УЗ.

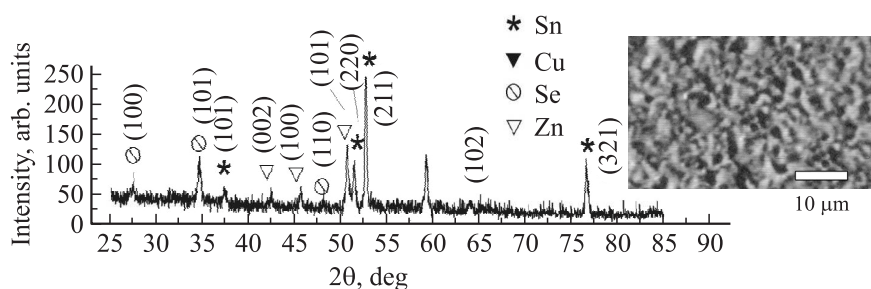


Рис. 9. Рентген-дифрактограмма и полученный методом растровой электронной микроскопии снимок поверхности электроосажденной композиции Cu/Sn/Zn/Se для прекурсора кестерита.

разом, электроосаждение пленок селена при повышенной температуре способствует не только образованию кристаллической фазы селена, но также уменьшению шероховатости поверхности.

3.3. Изготовление пленочной композиции для прекурсора CZTS

Для изготовления прекурсоров кестеритов проводилось электрохимическое осаждение слоев цинка и олова на подложки из медной жести. Все электроосажденные пленки олова были светлыми, сплошными и имели хорошую адгезию к поверхности. Рентген-дифрактометрический анализ электроосажденных в различных режимах слоев олова показал (рис. 7), что пленки состояли из фазы Sn тетрагональной модификации (JCPDS 04-0673). По данным растровой электронной микроскопии (рис. 7), лучшие морфологические характеристики поверхности имели слои олова, изготовленные в нестационарных режимах. Анализ структурных параметров как по методу Нельсона–Рилли, так и по методу наименьших квадратов показал (табл. 4), что наиболее близкими к эталону по параметрам решетки и наименее напряженными были пленки олова, изготовленные в режимах РИМП и УЗ. Однако в режиме РИМП раствор для осаждения олова быстро загрязнялся ионами меди из подложки, окисляющейся при реверсном потенциале, что приводило к разложению электролита и выпадению осадков. Поэтому для изготовления прекурсора кестерита пришлось применять режим ультразвукового перемешивания раствора, несмотря на то что пленки олова, изготовленные в режиме УЗ, были текстурированными (табл. 4).

Электроосаждение цинка на поверхность медной жести обеспечивало образование светлых, сплошных, хорошо сцепленных с подложкой слоев. Рентген-дифрактометрический анализ выявил (рис. 8), что пленки состояли исключительно из фазы Zn гексагональной модификации (JCPDS 04-0831). Изготовленные методом растровой электронной микроскопии снимки поверхности этих слоев свидетельствуют о том, что наиболее ровными и однородными были пленки цинка, осажденные в импульсных режимах ИМП и РИМП.

Анализ структурных параметров показал (табл. 5), что по параметрам решетки наиболее близкими к эталону оказались слои цинка, осажденные в режимах импульсном и УЗ. Поскольку режим ультразвукового перемешивания электролита неблагоприятен для морфологии поверхности цинковых слоев, осажденных на медные подложки (рис. 8), при первой попытке электрохимического изготовления прекурсора кестерита мы, учитывая результаты приведенных выше исследований отдельных электроосажденных слоев, осаждали цинк на поверхность олова, используя следующие режимы (согласно табл. 1): последовательное осаждение слоев меди, олова и цинка в режиме УЗ и электроосаждение селена в режиме СТ*. На рис. 9 показаны рентген-дифрактограмма и растровый электронно-микроскопический снимок поверхности электроосажденной композиции Cu/Sn/Zn/Se. Структурный анализ выявил, что композиция прекурсора кестерита состояла из фаз отдельных металлических компонентов и из гексагональной фазы селена и имела гладкую однородную поверхность.

4. Обсуждение

При создании прекурсоров халькопиритов и кестеритов, учитывая важность точного контроля толщин пленок компонентов, из которых они состоят, необходимо, чтобы каждый слой пленочной композиции был надежно сцепленным с основой, хорошо структурированным, ненапряженным, термодинамически стабильным, гладким и, желательно, однофазным. Исследование структурных параметров и морфологии поверхности индивидуальных пленок и пленочных композиций металлов, которые входят в состав прекурсоров CIS и CZTS, выявило оптимальные режимы их электрохимического осаждения, которые преимущественно были нестационарными. Анализ структуры, морфологии поверхности и оптических свойств слоев селена показал, что метод электроосаждения позволяет выращивать как аморфные, так и кристаллические пленки Se. В оптимизированных режимах создание слоев композиций с определенными соотношениями толщин пленок индивидуальных компонентов не является проблемой, поскольку регули-

руются длительностью отдельных процессов электроосаждения.

5. Заключение

Применение современных электрохимических методов с использованием ультразвука, стационарных и импульсных источников электрического питания, а также рентген-дифрактометрического анализа, растровой электронной микроскопии и оптической спектрофотометрии обеспечило выявление режимов управляемого выращивания слоев меди, индия, селена, олова и цинка с определенными фазовым составом, параметрами кристаллических решеток, размером зерен, текстурой и морфологией поверхности. Путем последовательного электрохимического осаждения слоев в стационарном, прямом импульсном, реверсивном импульсном режимах и в режиме ультразвукового перемешивания электролита удалось изготовить индивидуальные пленки и пленочные композиции Cu/In/Se и Cu/Sn/Zn/Se, являющиеся моделями прекурсоров халькопирита и кестерита соответственно, которые после преобразования путем последующих отжига в полупроводниковые материалы CuInSe₂ и Cu₂ZnSnSe₄ будут использоваться в качестве базовых слоев дешевых и одновременно эффективных тонкопленочных солнечных элементов нового поколения.

Список литературы

- [1] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **82**, 553 (2004).
- [2] H. Wang. *Int. J. Photoenergy*, **2011**, ID 801 292 (2011).
- [3] <http://www.compoundsemiconductor.net>
- [4] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D.L. Batzner, F.-J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A.N. Tiwari. *J. Progr. Photovolt.*, **12**, 93 (2004).
- [5] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escribano. *Thin Sol. Films*, **517**, 2541 (2009).
- [6] F. Liu, Z. Zhang, J. Li, Y. Liu. *J. Mater. Sci. Technol.*, **25**, 243 (2009).
- [7] B.S. Pawar, S.M. Pawar, K.V. Gurav, S.W. Shin, J.Y. Lee, S.S. Kolekar, J.H. Kim. *ISRN Renewable Energy*, **2011**, ID 934 575 (2011).
- [8] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter. *Electrochem. Commun.*, **10**, 639 (2008).
- [9] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **93**, 996 (2009).
- [10] N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, N.D. Volkova, V.R. Kopach, V.M. Lyubov, O.V. Momotenko, A.V. Kopach. *Functional Mater.*, **18**, 328 (2011).
- [11] F. Lü, Y. Lu, Z. Zhang, Y. Lai, J. Li, Y. Liu. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**, 884 (2008).
- [12] Y. Wang, H. Nie, S. Guo. *Rare Metals*, **29**, 519 (2010).
- [13] X.-L. Wang, G.-J. Wang, B.-L. Tian, S.-M. Wan, Z.-L. Du. *Chinese Sci. Bulletin*, **55**, 1854 (2010).
- [14] L. Jun, L. Changqing, P. Conway. *Electronic Components and Technology Conf.* (Reno, NV, 2007) p. 892.
- [15] T. Yingtao, L. Changqing, D. Hutt. *Electronic Components and Technology Conf.* (Lake Buenna Vista, FL, 2008) p. 2096.
- [16] A. Mallik, B. Ray. *Thin Sol. Films*, **517**, 6612 (2009).
- [17] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Л., Химия, 1978).
- [18] М.П. Шаскольская. *Кристаллография* (М., Высш. шк., 1984).
- [19] Т.В. Панова, В.И. Блинов. *Определение индексов отражающих плоскостей: Описание лабораторной работы по курсу „Рентгеноструктурный анализ“* (Омск, Омск. гос. ун-т, 2004).
- [20] Л.С. Палатник. *Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум: Учеб. пособие* (Киев, Вища шк., 1983).
- [21] А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов. *Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: Учебное электронное текстовое издание* (Екатеринбург, ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2005).
- [22] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н.Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **46**, 845 (2012), [*Semiconductors*, **46**, 825 (2012)].
- [23] W.C. Tan. *Optical properties of amorphous selenium films* (University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, S7N 5A9, 2006).
- [24] B. Pejova, I. Grozdanov. *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 152 (2001).
- [25] M.J. Weber. *Handbook of optical materials* (CRC PRESS, 2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Structure and properties of electrodeposited films and film stacks for precursors of kesterite and chalcopyrite solar cells

N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, N.D. Volkova*, V.R. Kopach, A.V. Momotenko, V.N. Lyubov

National Technical University „Kharkiv Polytechnic Institute“, 61002 Kharkiv, Ukraine

* N. Zhukovsky National Aerospace University „Kharkiv Aviation Institute“, 61070 Kharkiv, Ukraine

Abstract A comparative analysis of structure and surface morphology of copper, indium, tin, zinc films and film stacks made by electrochemical deposition in galvanostatic steady-state conditions, in galvanostatic mode with ultrasonic agitation of electrolytes, in the forward pulse and reverse pulse modes with rectangular pulses has been performed. The influence of the modes of electrodeposition on the structure, optical properties and surface morphology of the amorphous and crystalline selenium films is presented. By sequential electrochemical deposition the film stacks Cu/In/Se and Cu/Sn/Zn/Se were obtained, which are models of chalcopyrite CuInSe₂ and kesterite Cu₂ZnSnSe₄ precursors, respectively. These precursors after their conversion into CuInSe₂ and Cu₂ZnSnSe₄ semiconductors, respectively, by subsequent annealing will be used as base layers of cheap and efficient thin film solar cells of the new generation.