



УДК 539.2, 539.19

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА ПОДЛОЖЕК НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

INFLUENCE OF THE HEATING OF SUBSTRATES ON THE PROPERTIES OF THIN FILMS $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

В.С. Захвалинский ¹, Нгуен Тхи Тхам Хонг ², Пхам Тхи Тхао ¹, Е.А. Пилук ¹,
Е.А. Кудрявцев ¹, А.В. Захвалинский ²

V.S. Zakhvalinskii ¹, Nguyen Thi Tham Hong ¹, Pham Thi Thao ¹, E.A. Pilyuk ¹,
E.A. Kudryavtsev ¹, A.V. Zakhvalinskii ²

¹ Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

² Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, г. Белгород,
ул. Костюкова, 46

Belgorod State Technological University after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova St, Belgorod, 308012, Russia

E-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Аннотация. Синтез $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) был осуществлён методом пиролитического разложения прекурсоров в вакууме. Порошок прекурсоров был получен высушиванием раствора смеси хлоридов Cu, Zn, Sn и тиомочевины в этиловом спирте. Твёрдотельная мишень для вч-магнетронного напыления была получена прессованием порошка CZTS. Состав материала мишени контролировался методом рентгеновского энергодисперсионного анализа, порошкового рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии. Синтезированный материал имел тетрагональную структуру с пространственной группой $I\bar{4}2m$. Плёнки CZTS, полученные методом вч-магнетронного напыления, были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что плёнки CZTS, нанесённые на холодную подложку, имели аморфный характер, в то время как плёнки, нанесённые на подложку при температуре $T_s = 450^\circ\text{C}$, были нанокрystalлическими.

Resume. The synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) was carried out by the pyrolytic decomposition of precursors in a vacuum. Precursor powder was obtained by drying a mixture of Cu, Zn, Sn chlorides and thiourea solution, in ethanol. Solid state target for RF-magnetron sputtering was prepared by compression CZTS powder. The composition of the target material was monitored by X-ray energy dispersive analysis, powder X-ray diffraction and Raman spectroscopy. A synthesized material has a tetragonal structure with space group $I\bar{4}2m$. Films CZTS obtained by rf-magnetron sputtering were studied by scanning and transmission electron microscopy. Established that CZTS film sputtering on a cold substrate had an amorphous nature while the film deposited on the substrate at a temperature $T_s = 450^\circ\text{C}$ were nanocrystalline.

Ключевые слова: солнечные элементы, кестериты, магнетронное напыление, тонкие плёнки, дифракция электронов.

Keywords: solar cells, kesterite, magnetron sputtering, thin films, electron diffraction.

Введение

В настоящее время исследователи заняты активным поиском альтернативных материалов для создания солнечных элементов (СЭ). Основным требованием к таким материалам является низкая токсичность, распространённость в природе и низкая цена. Четверной полупроводник р-типа CZTS является одним из таких материалов [1, 2]. CZTS может кристаллизоваться в структуре кестерита (пространственная группа $I\bar{4}$) и в структуре станнита (пространственная группа $I\bar{4}2m$). Различие этих двух структур обусловлено отличием в положении атомов Cu и Zn и очень сложно установить отличие методами рентгенофазового анализа [3]. CZTS имеет подходящую для СЭ ширину запрещённой зоны $E_g = 1.4 - 1.5$ эВ и высокий коэффициент оптического поглощения 10^4см^{-1} . Ширина запрещённой зоны CZTS близка к идеальной $E_g = 1.35$ эВ для СЭ работающего в атмосфере земли.

Сообщается о достижении эффективности преобразования солнечного света СЭ содержащего слой CZTS, равной 12% [5].

В 1967 году были синтезированы и исследованы монокристаллы CZTS [6]. В дальнейшем для получения применялись различные технологии, такие как прямое сплавление элементов в вакууме [7], сольвотермальный способ [8], выращивание в жидких растворах методом высокотемпературного металлоорганического синтеза (горячей инъекции) [9], методом твёрдотельной реакции [10]. Интенсивное исследование тонких плёнок CZTS в качестве слоёв поглотителей солнечной энергии базировалось на применении ряда вакуумных и не вакуумных технологий. К этим технологиям относятся метод одновременного испарения компонентов CZTS [11], испарение электронным лучом [12], импульсное лазерное напыление [13], вакуумное напыление [14], спрей пиролитическое нанесение плёнок [15], электрохимическое осаждение [16].

В настоящей работе мы исследовали влияние температуры подложки на морфологию поверхности и фазовый состав тонких плёнок CZTS, полученных методом высокочастотного неактивного магнетронного напыления из твёрдой мишени.

Эксперимент

Синтез CZTS был проведен методом пиролитического разложения прекурсоров в вакууме. Порошок прекурсора был получен при высушивании смеси солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, растворённых в смеси воды и спирта. Сушка проходила в течении 48 часов при температуре 70–80°C. После пиролитического разложения порошка прекурсора при температуре 450°C в течение получаса в вакууме с откачкой и удалением продуктов реакции была проведена прессовка материала твердофазной мишени. Фазовой состав и кристаллическую структуру материала мишени и образцов CZTS исследовали методом рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra, съёмка $\theta - 2\theta$ в диапазоне 10–100 °, с шагом 0.04°, скоростью 2 град/мин, K_β фильтр – Ni, $\lambda \text{CuK}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$, без монохроматора, с геометрией Брен–Брентано, с полупроводниковым однокоординатным детектором. Были определены параметры тетрагональной ячейки $a = b = 5.430977 \text{ (\AA)}$, $c = 10.928577 \text{ (\AA)}$, $c/2a = 1.006$, что хорошо коррелирует с литературными данными [17]. На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа материала мишени $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Полученные методом вч-магнетронного напыления пленки практически однофазны, сравнение с литературными данными [17] и дифрактограммами, полученными на материале мишени, указывает на состав образцов близкий к стехиометрии CZTS. Содержание примесных фаз не превышает нескольких процентов. Основной плоскостью поликристаллических плёночных образцов CZTS является плоскость (112), вч-магнетронное напыление плёнок CZTS было проведено на установке ВН-2000 фирмы УкрРосприбор.

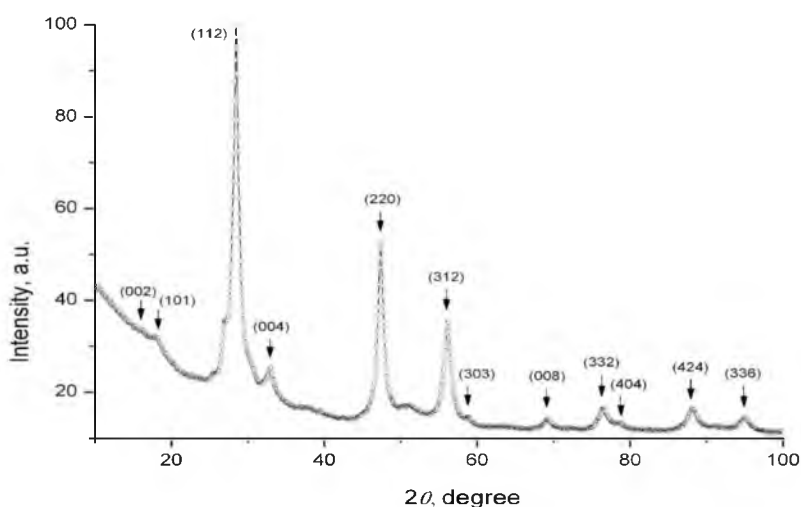


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа материала мишени $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.
 Fig. 1. The results of X-ray diffraction $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ target material.

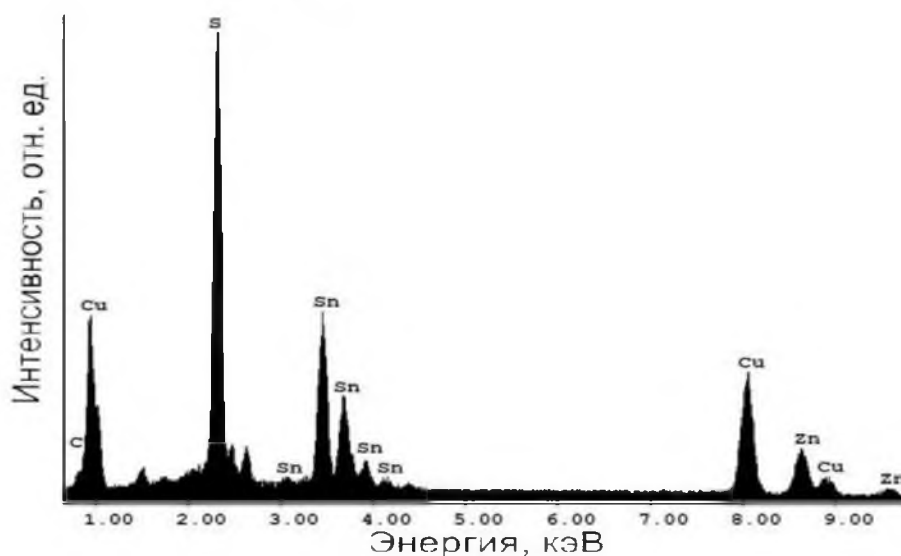


Рис 2. Спектр EDX порошка $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
 Fig. 2. Spectrum EDX $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powder

Химический состав и стехиометрия материала мишени контролировались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) в сканирующем электронном микроскопе QUANTA 600. Рентгеновский спектр (рис. 2) порошка соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ показывает соответствующие пики меди (Cu), цинка (Zn), олова (Sn) и серы (S) в соотношении $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1$, $\text{Cu}/\text{Sn} = 2$, $\text{S}/\text{металл} = 4$ близком к стехиометрии с небольшим дефицитом серы. Размеры кристаллитов материала мишени $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ были оценены на растровом электронном микроскопе и составили в среднем 35.542 нм (рис. 3).

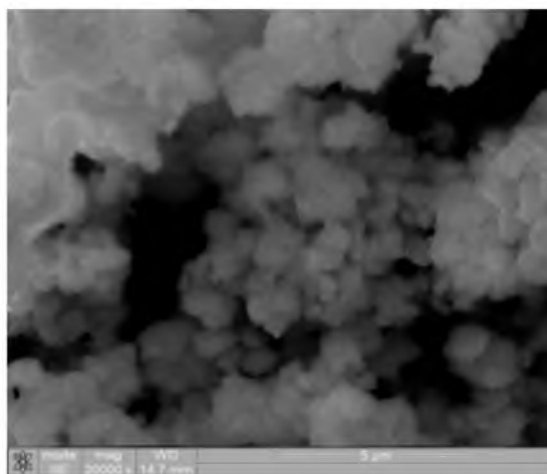


Рис. 3. Изображение зернистой наноструктуры материала мишени $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
 Fig. 3. The image is grainy nanostructure material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ target

Плѐнки CZTS, полученные при температурах подложки $T_s = 40^\circ\text{C}$ и $T_s = 450^\circ\text{C}$, были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (2 Å) JEOL JEM-2100. Для исследования в просвечивающем микроскопе плѐнки CZTS наносились на свежий скол монокристалла NaCl с последующим растворением хлорида натрия и помещением плѐнки на специальный держатель образцов.

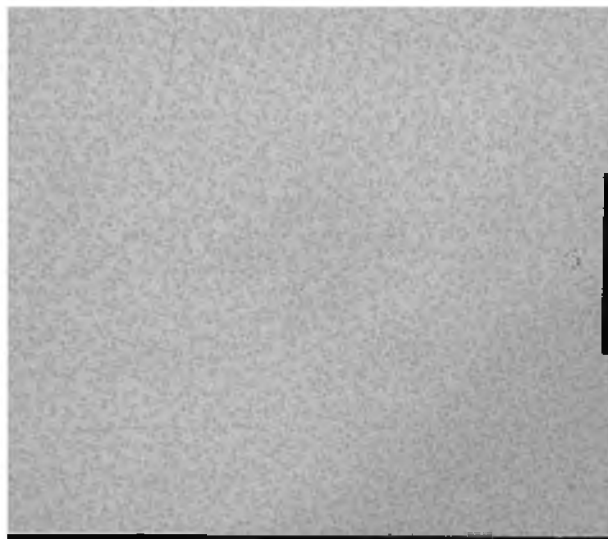


Рис 4. Изображение поверхности тонкой плёнки CZTS напылённой на холодную подложку $T_s = 40^\circ\text{C}$ и полученное на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (2 Å) JEOL JEM-2100.
 Figure 4. Image of the surface of a thin film deposition CZTS on a cold substrate $T_s = 40^\circ\text{C}$ and received a transmission electron microscope, high-resolution (2 Å) JEOL JEM-2100.

Результаты и их обсуждение

Как видно из изображения на рисунке 4 полученного на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (2 Å) JEOL JEM-2100, тонкая плёнка CZTS, напылённая на холодную подложку $T_s = 40^\circ\text{C}$, имеет аморфный характер. Аморфный характер плёнки подтверждается наличием размытых колец и галло на рисунке 5 полученных при диффракции

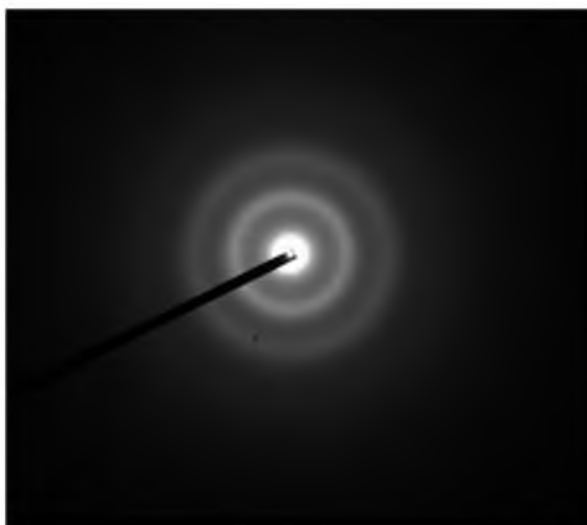


Рис. 5. Дифракция электронов в тонкой плёнке CZTS, напыленной на холодную подложку $T_s = 40^\circ\text{C}$, изображение получено на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (2 Å) JEOL JEM-2100.
 Fig. 5. Electron diffraction in thin film CZTS, spraying on a cold substrate $T_s = 40^\circ\text{C}$, the image obtained by a transmission electron microscope High resolution (2 Å) JEOL JEM-2100.

электронов через фольгу CZTS. Такой вид дифракционных колец характерен для аморфных материалов. При повышении температуры подложки удаётся получить поликристаллические плёнки. Нанокристаллический характер плёнки CZTS хорошо виден на рисунке 6. На рисунке 7 хорошо



видны рефлексы возникающие при дифракции электронов через кристаллы плёнки. По дифракционной картине на рисунке 7 были определены межплоскостные расстояния решётки CZTS, подтверждённые данными рентгеновской дифракции, что отражено в таблице 1.

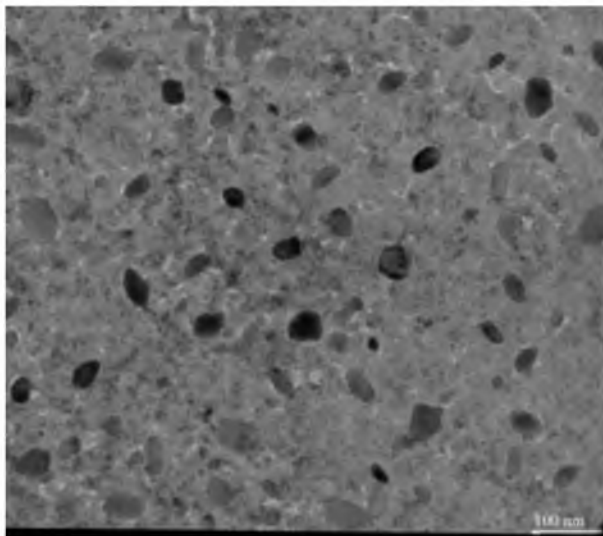


Рис. 6. Нанокристаллический характер плёнки CZTS температура подложки при вч-магнетронном напылении $T_s = 450^\circ\text{C}$, изображение получено на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (2 \AA) JEOL JEM-2100.

Fig. 6. The nature of nanocrystalline films CZTS substrate temperature when high-frequency magnetron sputtering $T_s = 450^\circ\text{C}$, an image obtained by a transmission electron microscope, high-resolution (2 \AA) JEOL JEM-2100.

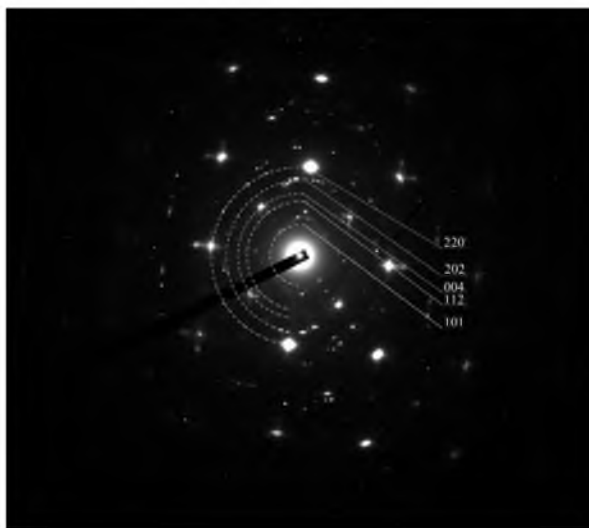


Рис 7. Диффракция электронов в тонкой плёнке CZTS, напылённой на горячую подложку $T_s = 450^\circ\text{C}$, изображение получено на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (2 \AA) JEOL JEM-2100.

Figure 7. Electron diffraction in thin film CZTS, spraying on a hot substrate $T_s = 450^\circ\text{C}$, an image obtained by a transmission electron microscope, high-resolution (2 \AA) JEOL JEM-2100.



Таблица 1
Tabl. 1

Данные рентгенофазового анализа CZTS и результаты определения межплоскостных расстояний.

No.	hkl	2-theta(deg)	d(ang.)
1	101	18.15	4.883
2	112	28.428	3.1370
3	004	32.84	2.725
4	202	37.49	2.397
5	220	47.328	1.9191

Результаты Рамановской спектроскопии проведенной на нанокристаллической плёнке CZTS, полученной на горячей подложке ($T_s = 450^\circ\text{C}$), свидетельствовали о наличии в спектре пиков соответствовавших тетрагональной структуре типа станнита, пространственная группа $I\bar{4}2m$ [19].

Заключение

Методом пиролитического разложения смеси солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в вакууме с непрерывной откачкой продуктов разложения был синтезирован порошок CZTS, послуживший материалом для изготовления твердотельной мишени. Методом вч-магнетронного неактивного напыления были получены тонкие плёнки CZTS, нанесённые на холодную ($T_s = 40^\circ\text{C}$) и горячую подложку ($T_s = 450^\circ\text{C}$). Состав материала мишени контролировался методом рентгеновского энергодисперсионного анализа, порошкового рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии. Синтезированный материал имел тетрагональную структуру с пространственной группой $I\bar{4}2m$. Плёнки CZTS, полученные методом вч-магнетронного напыления, были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии. Установлено, что плёнки CZTS, нанесённые на холодную подложку, имели аморфный характер, в то время как плёнки, нанесённые на подложку при температуре $T_s = 450^\circ\text{C}$, были нанокристаллическими и имели тетрагональную структуру с пространственной группой $I\bar{4}2m$. Полученные плёнки имели небольшой дефицит серы, что может быть при необходимости устранено низкотемпературным отжигом в квазизамкнутом объёме в присутствии паров серы.

Таким образом показано, что вч-магнетронное неактивное напыление из твёрдой мишени CZTS является простым и эффективным способом нанесения как аморфных, так и кристаллических плёнок. Полученные таким образом плёнки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ могут использоваться в качестве поглощающего слоя в солнечных элементах, созданных на основе экологически чистых материалов.

Работа поддержана грантом РФФИ проект № 15-42-03192.

Список литературы

1. Katagiri H. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films/ H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima// Sol. Energ. Mat. Sol. C. – 2001. – V. 65. – P. 141.
2. Mitzi D.B. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell/ D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K.Todorov, K. Wang, S.Guha // Sol. Energ. Mat. Sol. C. – 2011. – V. 95. P. 1421-1436.
3. Xiangbo Song. A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells / Xiangbo Song, Xu Ji, Ming Li, Weidong Lin, Xi Luo and Hua Zhang// International Journal of Photoenergy. – 2014. – V 2014. – Article ID 613173. – P. 11.
4. Barkhouse D.A.R. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cell/ D.A.R. Barkhouse, O.Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi// Prog. Photovolt.: Res. Appl. - 2001. – V. 20. – P. 6.



5. Winkler M. T. "Optical designs that improve the efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells"/ M. T. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, D. B. Mitzi // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 7 (3). – P. 1029–1036.
6. Nische R. Crystal growth of quaternary 1_2246_4 chalcogenides by iodine vapor transport / R. Nische, D. F. Sargent & P. J. Wild // *J. Cryst Growth*. – 1967. – V. 1. – P. 52–53.
7. Patel K.K. Effects of Annealing on Structural Properties of Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) Material/ K.K. Patel, D.V. Shah, Vipul Kheraj // *Journal of Nano and Electronic Physics*. – 2013. – V. 5. – No 2. – 02031(3pp).
8. Zhou Y. Sphere-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method/ Y. Zhou, W. Zhou, Y.F. Du, S. Wu // *Mater. Let.* – 2011. – V. 56. – P. 1535–1537.
9. Wei M. Synthesis of spindle-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles using thiorea as sulfur source/ M. Wei, Q. Du, D. Wang, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu // *Mater. Let.* – 2012. – V. 79. – P. 177–179.
10. Kheraj V. Synthesis and characterisation of Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) compound for absorber material in solar-cells/ V.Kheraj, K.K.Patel, S.J. Patel, D.V. Shah // *J. Cryst. Growth*. – 2013. V. – 362. – P. 174.
11. Wang K. Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells/ K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha // *Appl. Phys. Let.* – 2010. – V. 97. – P. 143508(3).
12. Katagiri H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells/ H. Katagiri // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 480. – P. 426–432.
13. Sekiguchi K. Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition/ K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki // *Phys. Status Solidi C*. – 2006 – V. 3. – P. 2618–2621.
14. Tanaka T. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering/ T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2005. – V. 66. – P. 1978–1981.
15. Rajeshmon V.G. Role of precursor solution in controlling the optoelectronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films/ V.G. Rajeshmon, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, Y. Kashiwaba // *Sol. Energy*. – 2011. – V. 85. – P. 249–255.
16. Schurr R. The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors/ R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.-W. Schock // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 2465–68.
17. Shibuya T. From Kesterite to Stannite Photovoltaics: Stability and Band Gaps of the $\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Zn})\text{SnS}_4$ / T. Shibuya, Y. Goto, Y. Kamihara, M. Matoba, K. Yasuoka, L. A. Burton, A. Walsh // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 104. – P. 0219121–0219124.
18. Ki W. Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent/ W. Ki, H. W. Hillhouse // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V. 1. P. 732–735.
19. Himmrich M. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds / M. Himmrich, H. Haeuseler // *Spectrochimica Acta*. – 1991. – V. 47A. – P. 933–942.