

Аналіз елементного складу плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ методами PIXE та μ -PIXE

А.С. Опанасюк¹, П.В. Коваль¹, Д.В. Магілін², А.А. Пономарев², Х. Чеонг³

¹ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

² Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська 58, 40000 Суми, Україна

³ Соганський університет, Шінсу-Донг 1, Ману-Гу 121-742 Сеул, Корея

(Одержано 23.03.2014; опубліковано online 20.06.2014)

Методом рентгенівського характеристичного випромінювання індукованого сфокусованим протонним пучком проведено дослідження розподілу компонентів сполуки за площею плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (μ -PIXE), а також визначено їх елементний склад (PIXE). Для реалізації методу використаний ядерний скануючий мікрозонд з енергією пучка протонів 1,5 МеВ і поперечним розміром зонда 4×4 мкм². Плівки чотирьохкомпонентної сполуки отримані при різних фізико-технологічних режимах осадження співвипаровуванням компонентів з використанням електронно-променевої гармати. Як підкладки використано скло з підшаром молібдену нагріте до температури 400 °С. У результаті досліджень встановлено, що розподіл елементів по площі конденсатів є однорідним, а їх склад визначається фізико-технологічними умовами отримання.

Ключові слова: Елементний склад, Плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Методи PIXE, μ -PIXE.

PACS number: 68.55.Nq

1. ВСТУП

На даний час чотирьохкомпонентна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) розглядається як альтернатива традиційним поглинаючим шарам високоєфективних тонкоплівкових сонячних елементів – CuInSe_2 (CIS), $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) і CdTe . Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони сполуки $E_g = 1,0$ еВ, високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^5$ см⁻¹), p -типом електропровідності матеріалу, великим часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю [1-2]. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються сьогодні як поглинаючі шари плівкових фотоперетворювачів, ця сполука не містить рідкісних і екологічно небезпечних металів, елементи що входять до її складу широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку невисока [3-4]. Разом з тим, отримання плівок чотирикомпонентної сполуки CZTSe пов'язане з певними складнощами оскільки її компоненти мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності досить вузька [1]. В результаті отримані шари часто містять кілька фаз з різною шириною забороненої зони [5-7].

На сьогоднішній момент сполуку CZTSe в плівковому вигляді, отримують декількома методами, такими як магнетронне розпилення шихти, електроосадження прекурсорів Cu, Zn, Sn з подальшим їх відпалом в атмосфері Se, спреї піроліз, термічне співвипаровування компонентів і т. ін. [1-2], [5-9]. При цьому одним з найбільш прийнятних є метод термічного співвипаровування компонентів сполуки, оскільки він дозволяє керувати складом отриманих плівок в широкому інтервалі значень. Разом з тим, вплив фізико-технологічних умов отримання на склад плівок при їх нанесенні цим методом на даний час вивчено недостатньо.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Плівки CZTSe були отримані методом співвипаровування компонентів сполуки (Cu, Zn, Sn і Se) з

використанням електронно-променевої гармати, при цьому Se випаровувався термічно, для отримання великої швидкості осадження. Хімічний склад зразків регулювався швидкістю і часом нанесення, які контролювалися за допомогою пристрою SQC310C (Inficon Inc, USA) в якому використовувалася кварцовий кристал з золотим покриттям. Розрахунковий склад отриманих плівок наведено в таблиці 1. Конденсація проводилася на очищені підкладки зі скла, що містить натрій, з провідним підшаром Мо товщиною 1 мкм. Підкладка в процесі нанесення підтримувалася при температурі 400 °С. Час конденсації становив 2 години. Більш докладно методика отримання конденсатів описана в [10-11].

Таблиця 1 – Фізико технологічні режими отримання плівок

Номер зразка	Товщина, мкм	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Примітки
1161	1,25	0,8	1,2	Стехеометричний
1156	1,9	0,47	1,69	Збіднений Cu, збагачений Zn
1152	1,75	0,84	0,51	Збіднений Cu, Zn
1157	2,25	1,22	1,23	Збагачений Cu, Zn

Морфологія поверхні плівок досліджувалася за допомогою растрової мікроскопії.

Для визначення елементного складу зразків використовувалася мікроаналітичний прискорювальний комплекс на основі компактного електростатичного прискорювача «Сокил» з енергією пучка протонів до 2 МеВ (ІПФ НАН України, м. Суми). Комплекс оснащений аналітичними каналами аналізу ядерних реакцій, іонної люмінесценції, Резерфордського зворотного розсіювання (RBS) з магнітним спектрометром і ядерним скануючим мікрозондом з детекторами вторинної електронної емісії, напівпровідниковим детектором характеристичного рентгенівського випромінювання і детектором заряджених частинок [12].

Для аналізу складу плівок використовувалося рентгенівське характеристичне випромінювання, індуковане протонним пучком [13-14]. При цьому знімалися сумарні спектри від декількох областей поверхні зразків (PIXE), поточкове сканування яких потім проводилося мікропучком (μ -PIXE). Зазвичай сканувалася ділянка плівки розміром 200×200 мкм, поперечний розмір зонда при цьому становив 4×4 мкм², заряд $Q = 4 \times 10^{-10}$ Кл/піксель, растр 50×50 пікселів, крок сканування 4 мкм, енергія протонів становила $E_p = 1,5$ МеВ. Тут під пікселем розуміється стаціонарне положення зонда під час дискретного сканування. Особливості системи фокусування і сканування мікроаналітичного прискорювального комплексу описані в [11].

В результаті досліджень були отримані карти розподілу елементів, що входять до складу сполуки за площею зразків, та визначено елементний склад конденсатів в декількох областях плівок. Обробка спектрів PIXE, проводилася з використанням програми GUPIX. Для переходу від масової концентрації до атомної (C_i) використовувалося стандартний вираз який наведений в [15].

Для визначення елементного складу плівок був так само застосований метод RBS [13-14]. Первинний пучок протонів при цьому падав на мішень по нормалі, кут між напрямом первинного пучка і напрямом розсіяння становив 135° . Як детектуюча система використовувався магнітний спектрометр з кремнієвим детектором заряджених частинок. Обробка спектрів RBS здійснювалася з використанням програм SIMNRA і DVBS.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Електронно-мікроскопічні зображення поверхні плівок CZTSe, отриманих при різних тисках компонентів, наведені на рисунку 1.

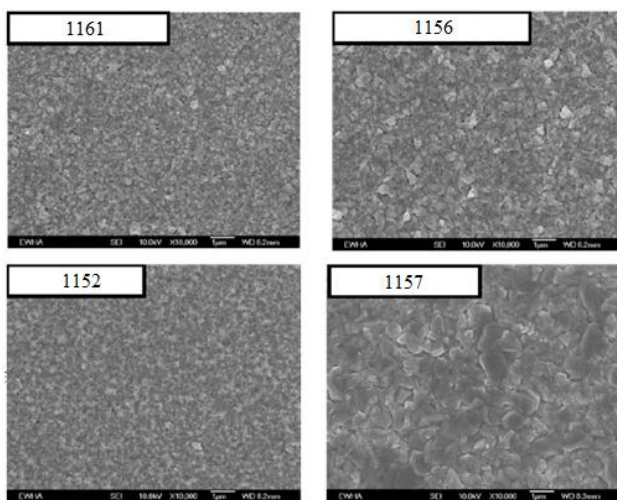


Рис. 1 – Електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівок CZTSe

Плівки мали полікристалічну структуру з розміром зерна (0,1-1) мкм. Раніше методами рентгендіфрактометрії та раманівської спектроскопії було показано, що конденсати були практично однофазними і в основному містили тільки сполуку CZTSe [11].

Типові сумарні спектри PIXE (у логарифмічному масштабі), отримані від двох довільних областей поверхні плівки CZTSe (зразок 1152) після опромінення протонним пучком, представлені на рисунку 2. Як видно з рисунку в спектрах фіксуються тільки лінії від компонентів сполуки (Cu, Zn, Sn, Se), а також від провідного підшару Mo.

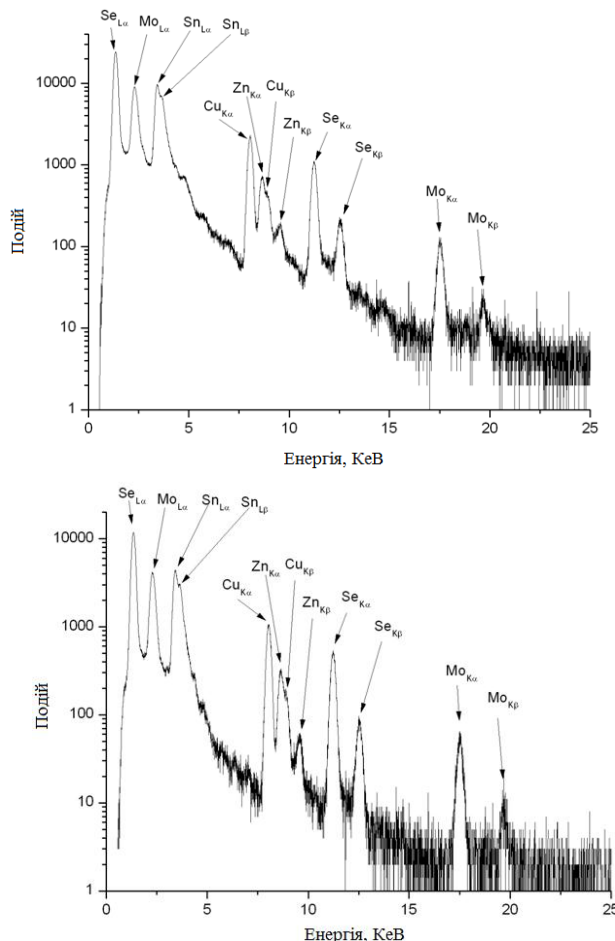


Рис. 2 – Сумарні спектри PIXE, отримані від плівки CZTSe (зразок 1152) індуковані протонним пучком. Область 1 (а), область 2 (б)

Обробка експериментальних спектрів PIXE дозволила знайти масові концентрації складових елементів плівок CZTSe. Відповідні результати для серії зразків, отриманих при різних фізико-технологічних умовах конденсації, наведені в таблиці 2. За цими результатами надалі знаходилася атомна концентрація компонентів в зразках та їх відношення, що встановлює стехіометрію сполуки. Усереднені дані розрахунків також наведені в таблиці 2. Як вже вказувалося, вимірювання проводилися в декількох точках поверхні зразків, при цьому слід зазначити, що з точністю методу зміни складу твердого розчину по площині плівки не виявлено.

З порівняння даних наведених у таблицях 1 та 2 видно, що склад плівок визначався фізико-технологічними умовами осадження та дещо відрізнявся від розрахункового.

Таблиця 2 – Результати аналізу елементного складу зразків методом PIXE

№ зразка	Cu (ат. %)	Zn (ат. %)	Sn (ат. %)	Se (ат. %)	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
1161	19,45	12,41	54,24	13,91	0,74	0,89
1156	16,81	17,57	52,52	13,11	0,55	1,34
1152	22,11	7,44	51,66	18,79	0,84	0,40
1157	18,03	17,70	47,91	16,36	0,53	1,08

Типові карти розподілу елементів по поверхні дослідженого зразка для області плівки CZTSe, в якій знімався спектр PIXE, представлена на рисунку 3. Тут на шкалі біля карт вказано вихід в кожному пікселі кількості квантів характеристичного рентгенівського випромінювання індукованого сфокусованим протонним пучком в діапазоні енергії що відповідає K_{α} -піку відповідного елементу у спектрі (див. Рис. 3). Встановлено, що різниця виходу характеристичного рентгенівського випромінювання в кожному пікселі знаходиться на рівні статистичного розкиду, тому можна констатувати, що розподіл компонентів сполуки по площі плівок достатньо однорідний.

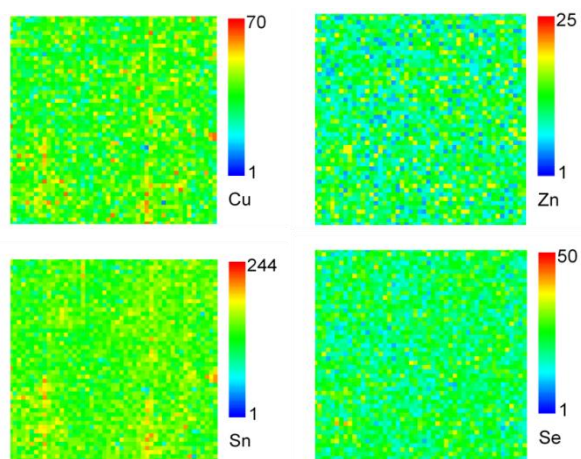


Рис. 3 – Карти розподілу Cu, Zn, Sn, Se по поверхні ділянки плівки CZTSe розміром 200×200 мкм, крок сканування 4 мкм (зразок 1152)

Для підвищення достовірності отриманих результатів при вивченні елементного складу плівок CZTSe нами була зроблена спроба застосування методу RBS протонів. Типові спектри розсіяння від конденсатів наведено на рисунку 4.

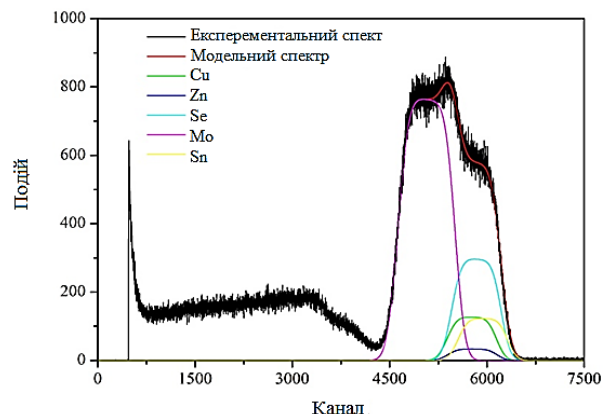


Рис. 4 – Енергетичні спектри RBS протонів від зразку 1152 (а). Пунктирна лінія (а) - симуляція спектру

Як видно з рисунка піки від міді, олова, цинку і селену у спектрах RBS як і в праці [2] накладаються один на одного. Це не дозволило визначити елементний склад конденсатів с необхідною точністю даним методом і побудувати розподіл елементів по товщині шару, як це було зроблено нами раніше для плівок ZnS [16]. Однак аналіз спектрів RBS дозволив визначити товщину плівок. Відповідні результати наведені в таблиці 1.

4. ВИСНОВКИ

1. Методами PIXE та μ -PIXE проведено дослідження плівкових зразків CZTSe, отриманих методом співвипаровування компонентів.
2. Побудовано карти розподілу елементів що входять до складу сполуки по площині поверхні, а також визначено елементний склад плівок залежно від режимів їх нанесення.
3. Показано, що розподіл елементів по площі плівок є однорідним, а їх склад визначається фізико-технологічними умовами осадження та дещо відрізняється від розрахункового.
4. Через перекриття піків елементів, що входять до складу сполуки, визначити елементний склад плівок CZTSe методом RBS не вдалося.

ПОДЯКА

Ця робота виконана за підтримки Державного агентства України з питань науки, інновацій та інформатизації та Міністерства освіти і науки України (грант М/56, тема № 0113U000131).

Анализ элементного состава пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ методами PIXE и μ -PIXEА.С. Опанасюк¹, П.В. Коваль¹, Д.В. Магилин², А.А. Пономарев², Х. Чеонг³¹ Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина² Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская 58, 40000 Сумы, Украина³ Соганский университет, Шинсу-Донг 1, Мапу-Гу 121-742 Сеул, Корея

Методом рентгеновского характеристического излучения индуцированного сфокусированным протонным пучком проведено исследование распределения компонентов соединения по площади пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (μ -PIXE), а также определен их элементный состав (PIXE). Для реализации метода использован ядерный сканирующий микрозонд с энергией пучка протонов 1,5 МэВ и поперечным размером зонда 4×4 мкм². Пленки четырехкомпонентного соединения получены при разных физико-технологических режимах осаждения соиспарением компонентов с использованием электронно-лучевой пушки. В качестве подложки использовано стекло с подслоем молибдена нагретое до температуры 400 °С. В результате исследований установлено, что распределение элементов по площади конденсатов является однородным, а их состав определяется физико-технологическими условиями получения.

Ключевые слова: Элементный состав, Пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Методы PIXE, μ -PIXE.**Analysis of the Elemental Composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Films by the PIXE and μ -PIXE Methods**A.S. Opanasyuk¹, P.V. Koval¹, D.V. Magilin², A.A. Ponomarev², H. Cheong³¹ Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine² Institute of Applied Physics of NAS of Ukraine, 58, Petropavlovskaya Str., 40000 Sumy, Ukraine³ Sogang University, 1, Shinsu-dong, Mapo-gu, 121-742 Seoul, Korea

By X-ray characteristic radiation induced by focused proton beam, the distribution of compound components over the area of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (μ -PIXE) films is investigated and their elemental composition (PIXE) is determined. Nuclear scanning microprobe with the proton beam energy of 1,5 MeV and the transverse dimension of the probe of 4×4 μm^2 was used for the method realization. Films of four-component compound were obtained under different physical and technological deposition modes by the thermal co-evaporation of the components using electron-beam gun. Sodium glass with molybdenum sublayer heated to 400 °C was used as the substrate. As a result of investigations it was established that the distribution of elements over the film area is homogeneous and their composition is determined by physical and technological conditions of preparation.

Keywords: Elemental composition, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ film, PIXE, μ -PIXE techniques.**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **95**, 1421 (2011).
2. G.S Babu, Y.B.K. Kumar, P.U. Bhashkar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 205305 (2008).
3. J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, *phys. status solidi b* **245**, 1772 (2008).
4. A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, H. Cheong, *J. Nano-Electron. Phys.* **4**, 01024 (2012).
5. M. Ganchev, J. Ijina, L. Kaupmees, *Thin Solid Films* **519**, 7394 (2011).
6. A. Redinger, K. Hónes, X. Fontane, *J. Appl. Phys. Lett.* **98**, 101907 (2011).
7. J. Li, T. Ma, M. Wei, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 6261 (2012).
8. R. Wibowo, W. Kim, E. Lee, *J. Phys. Chem. Solid* **68**, 1908 (2007).
9. I. Repins, C. Beall, N. Vor, *J. Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **101**, 154 (2012).
10. D. Park, D. Nam, S. Jung, *Thin Solid Films* **519**, 7386 (2011).
11. S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 021905 (2010).
12. V.E. Storizhko, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov, *J. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **260**, 49 (2007).
13. А.А. Ключников, Н.Н. Пучеров, Т.Д. Чеснокова, *Методы анализа на пучках заряженных частиц* (Киев: Наук. думка: 1978).
14. M.V.H. Breese, D.N. Jamieson, P.J.C. King, *Materials analysis using a nuclear microprobe* (New York: John Wiley & Sons. Ins.: 1996).
15. Ф. Вейнберг, *Приборы и методы физического металловедения* (Москва: Мир: 1973).
16. A.B. Kramchenkov, O.O. Drozdenko, M.I. Zakharets, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **30**, 453 (2008).