

Cu₂ZnSnSe₄ FILMS FOR SOLAR CELLS ABSORBING LAYERS

Opanasyuk A.S.¹, Koval P.V.¹, Kurbatov D.I.¹, Ponomarev A.G.², Cheong H.³

¹ Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., Sumy, 40007, Ukraine

² Institute of Applied Physics of the NAS of Ukraine, 58, Petropavlovskaya Str., Sumy, 40030, Ukraine

³ Sogang University, 1, Shinsu-dong, Mapo-gu, 121-742, Seoul, Korea

тел.: (+38 050) 8573063, e-mail: koval_p_sumdu@ukr.net, opanasyuk_sumdu@ukr.net

Abstract — CZTSe films obtained by co-evaporating of compounds components (Cu, Zn, Sn, и Se) with using Knudsen cell were investigated by electron microscopy and X-ray diffractometry methods in order to optimize the structural parameters. The analysis of X-ray diffraction showed that CZTSe films have practically monophasic tetragonal crystal structure and growth texture of [211]. The lattice period of the material varies in the range of $a = (0.56640-0.56867)$ nm, $c = (1.13466-1.13776)$ nm. Obtained films can be used as highly absorbent layers of thin film solar cells.

ПЛЕНКИ Cu₂ZnSnSe₄ ДЛЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ СЛОЕВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Опанасюк А. С.¹, Коваль П. В.¹, Курбатов Д. И.¹, Пономарев А. Г.², Чеонг Х.³

¹ Сумский Государственный университет

ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40007, Украина

² Институт прикладной физики НАН Украины

ул. Петропавловская, 58, Сумы, 40030, Украина

³ Университет Соган

1, Шинсу-Донг, Мапо-гу, 121-742, Сеул, Корея

тел.: (+38 050) 8573063, e-mail: koval_p_sumdu@ukr.net, opanasyuk_sumdu@ukr.net

Аннотация — С целью оптимизации структурных параметров в работе методами электронной микроскопии и рентген-дифрактометрии исследованы пленки CZTSe, полученные соиспарением компонентов соединения (Cu, Zn, Sn, и Se) с использованием ячеек Кнудсена. В результате анализа рентгеновских дифракционных картин было показано, что пленки имеют однофазную тетрагональную кристаллическую структуру с текстурой роста [211]. Период решетки материала изменяется в интервале $a = (0.56640-0.56867)$ нм, $c = (1.13466-1.13776)$ нм. Полученные пленки могут быть использованы в качестве поглощающих слоев высокоэффективных тонкопленочных солнечных преобразователей.

I. Введение

В последнее время пленки четырехкомпонентного соединения Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) привлекают к себе повышенное внимание исследователей как альтернатива поглощающим слоям CuInSe₂ (CIS), CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) и CdTe при изготовлении дешевых тонкопленочных солнечных элементов. Этот материал имеет близкую к оптимальной для преобразования солнечной энергии ширину запрещенной зоны ($E_g = (1,0...1,5)$ эВ), р-тип проводимости и большой коэффициент поглощения ($\sim 10^5$ см⁻¹), поскольку является прямозонным, помимо этого характеризуется большим временем жизни носителей заряда, а также достаточно высокой их подвижностью [1, 2]. Важным с точки зрения широкомасштабного использования данного соединения является то, что в своем составе оно содержит элементы, широко распространенные в земной коре и имеющие невысокую стоимость добычи [3]. Вместе с тем, получение пленок CZTSe сопряжено с определенными сложностями поскольку его компоненты имеют существенно различающиеся давление паров, а область гомогенности соединения достаточно узка. В результате полученные пленки часто содержат несколько фаз с различной шириной запрещенной зоны [4-5]. В данной работе пленки CZTSe были исследованы методами электронной микроскопии и рентгендифрактометрии, с целью оптимизации их структурных параметров.

II. Основная часть

Пленки CZTSe были получены методом соиспарения компонентов соединения (Cu, Zn, Sn, и Se) с использованием ячеек Кнудсена. Конденсация

проводилась на очищенные стеклянные подложки с проводящим подслоем молибдена толщиной 1 мкм. Подложки в процессе нанесения поддерживались при температуре 400 °С. Время конденсации составляло 2 часа. Химический состав образцов регулировался температурой ячеек Кнудсена. Основные физико-технологические режимы получения пленок и их расчетный химический состав приведены в таблице 1. Более подробно методика получения конденсатов описана в [6].

Табл. 1. Физико-технологические режимы получения образцов

Table 1. Physical and technical regimes of samples obtaining

№ обр.	Толщ. мкм	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Примечание
1161	1,25	0,80	1,20	Стехиометрия
1156	1,90	0,47	1,69	Обедненная Cu, обогащенная Zn
1152	1,75	0,84	0,51	Обедненная Cu, обедненная Zn
1157	2,25	1,22	1,23	Обогащенная Cu, обогащенная Zn

Морфология поверхности пленок исследовалась с использованием растровой микроскопии.

Структурные исследования конденсатов были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 в Ni-фильтрации K α излучении медного анода. Съемки проводились в диапазоне углов 2 θ : (10°...90°), где 2 θ — брэгговский угол. При исследовании использовалась фокусировка рентгеновского излучения по Брэггу-Брентано. Дифрактограммы

нормировались на интенсивность пика (112). Фазовый анализ проводился путем сопоставления межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских пиков от исследованных образцов и эталона по данным JCPDS (CZTSe 01-070-8930) [7]. Качество текстуры пленок оценивалось по методу Харриса. Рентгенографический метод был также применен для определения среднего размера L областей когерентного рассеивания (ОКР) пленок с использованием уравнения Дебая-Шеррера [8].

Электронно-микроскопические изображения поверхности пленок CZTSe, полученных при различных давлениях компонентов, приведены на рис. 1. Пленки имели поликристаллическую структуру с размером зерна (0,1...1) мкм. При этом наибольший размер кристаллитов имели конденсаты обогащенные медью и цинком (1157).

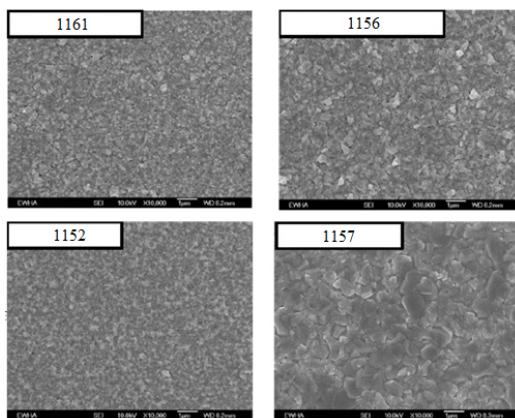


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности пленок CZTSe.

Fig. 1. Electron micrographs of the surface CZTSe thin films

Дифрактограммы от изученных пленок приведены на рис. 2. На дифрактограммах убраны пики от Mo подложки, так как они не давали возможности провести нормирование спектра на интенсивность пика (112). Анализ рентгеновских дифракционных картин показал, что пленки, имеют тетрагональную кристаллическую структуру. Методами рентгендифрактометрии и рамановской спектроскопии показано, что пленки практически однофазны и содержат в основном соединение CZTSe. Содержание других фаз не превышает нескольких процентов. Было установлено, что параметры решетки CZTSe изменяются в диапазоне $a=(0,56640...0,56867)$ нм, $c=(1,13466...1,13776)$ нм, $c/2a=(0,9983...1,0017)$, что хорошо коррелирует со справочными данными [7]. В пленках выявлена текстура роста [211].

Результаты определения размера ОКР по отражениям от разных кристаллографических плоскостей представлены на рис. 3. Размер ОКР в пленках определяется режимами их получения и в направлении перпендикулярном кристаллографической плоскости (112) изменяется в интервале $L_{(112)}=(41...48)$ нм.

III. Заключение

1. Методом рентгеноструктурного анализа произведено исследование тонкопленочных образцов $Cu_2ZnSnSe_4$ полученных соиспарением компонентов из ячеек Кнудсена.

2. Анализ дифрактограмм показал, что пленки являются однофазными и содержат только фазу CZTSe, имеющую тетрагональную кристаллическую структуру. В образцах выявлена текстура роста [211].

3. Параметры решетки материала изменяются при $a=(0,56640...0,56867)$ нм, $c=(1,13466...1,13776)$ нм, $c/2a=(0,9983...1,0017)$, что хорошо коррелирует со справочными данными по соединению CZTSe. Размер ОКР в пленках определяется режимами их получения и лежит в интервале $L_{(112)}=(41...48)$ нм.

4. Полученные пленки могут быть использованы в качестве поглощающих слоев высокоэффективных тонкопленочных солнечных преобразователей.

IV. References

- [1] Mitzi D.B., Gunawan O., Todorov T.K. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, vol. 95, pp. 1421–1436.
- [2] Babu G.S., Kumar Y.B.K., Bhashkar P.U. Growth and characterization of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for photovoltaic applications. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, pp. 205305-205312.
- [3] Opanasyuk A.S., Kurbatov D.I., et al. Properties of the Window Layers for the CZTSe and CZTS Based Solar Cells. *J. of Nano and Electr. Phys.*, 2012, vol. 4, No 1, pp. 1-3 (01024).
- [4] Ganchev M., Iljina J., Kaupmees L., Raadik T., Volobujeva O., Mere A., Altosaar M., Raudoja J., Mellikov E. Phase composition of selenized $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, No 21, pp. 7394-7398.
- [5] Redinger A., Hónes K., Fontane X. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, pp. 101907-101909.
- [6] Park D., Nam D., Jung S., An S., Gwak J., Yoon K., Yun J., Cheong H. Optical characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ grown by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, No 21, pp. 7386-7389.
- [7] *Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards)*. Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. 432 p.
- [8] Kosyak V.V., Kurbatov D.I., Opanasyuk A.S. et al. Structural and electrical properties of ZnS/CdTe and ZnTe/CdTe heterostructures. *J. of Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 138, pp. 731-736.

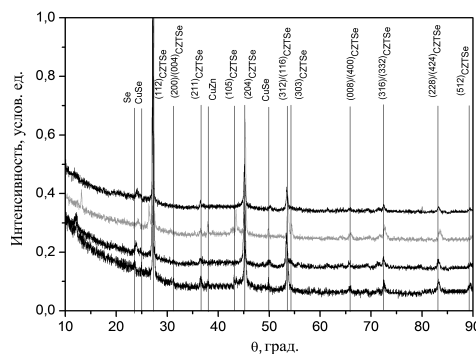


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок CZTSe.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CZTSe thin films

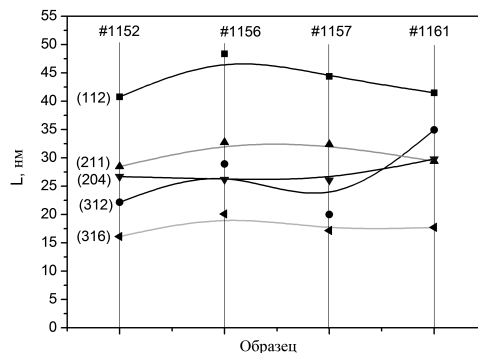


Рис. 3. Размеры ОКР пленок CZTSe.

Fig. 3. Sizes of CSD for CZTSe films