

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ КРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**Напівпровідникові матеріали, придатні для застосування у гнучкій
електроніці**

Студент гр. ЕІ-81к

М.О. Данильченко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2022

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження даної кваліфікаційної роботи є фізичні процеси, що протікають у напівпровідникових матеріалах, реалізованих у структурах гнучкої електроніки.

Мета роботи полягає у проведенні аналізу джерел стосовно основних властивостей напівпровідникових матеріалів, придатних для реалізації у промислових масштабах.

Робота складається із вступу, трьох розділів та висновків. У першому розділі наведено огляд характеристик напівпровідникових структур та базових моделей зарядопереносу. У другому розділі розглядається методика одержання Гнучких напівпровідникових сполук. У третьому розділі приведений аналіз результатів, одержаних іншими авторами, які стосуються морфології поверхні та оптичних характеристик.

Робота викладена на 29 сторінках, у тому числі включає 15 рисунків, 2 таблиці, список цитованої літератури із 26 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАПІВПРОВІДНИК, ЕЛЕКТРОНІКА, ГНУЧКИЙ, РІСТ, ОБРОБКА

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК, ПРИДАТНИХ ДЛЯ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ.....	5
1.1. Основні фізичні властивості сполук CZTS	5
1.2. Основні фізичні властивості та застосування сполуки Sn_xS_y	10
1.3. Сонячні елементи на основі плівок CZTS	14
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР.....	17
2.1. Методика отримання плівок чотирикомпонентних сполук	17
2.2. Формування та нанесення плівок CZTS методом спреї-піролізу	19
РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ.....	20
3.1. Морфологія поверхні конденсатів	20
3.2. Оптичні властивості плівок CZTS.....	22
ВИСНОВКИ.....	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	27

ВСТУП

Швидкий прогрес у технології сприяє всезростаючому попиту на електронні пристрої з покращеною продуктивністю та новою функціональністю. На теперішній час значний інтерес проявляється до гнучкої електроніки завдяки її потенційному застосуванню у гнучких дисплеях, сенсорах, датчиках, сонячних батареях, генераторах тощо. Важливим є також розробка гнучких медичних пристроїв для постійного моніторингу стану здоров'я людини. Тому, останнім часом розвиток такої електроніки став однією з найбільш актуальних тем у світовій науці. У подальшому це забезпечить розробку недорогих, ефективних та гнучких електронних приладів та пристроїв різного застосування.

Однією із найбільш важливих проблем сучасної електроніки є розвиток сонячної енергетики. Однак, широке використання фотовольтаїчних технологій вимагає розробки ефективних та дешевих сонячних елементів (СЕ) з використанням гнучких підкладок, що дозволить знизити витрати на виробництво. Для забезпечення низьких витрат на виготовлення СЕ потрібне також застосування дешевих функціональних матеріалів та низькоенергетичних технологій.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК, ПРИДАТНИХ ДЛЯ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

1.1. Основні фізичні властивості сполук CZTS

Багатокомпонентні сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ сьогодні вважаються одними з найбільш перспективних напівпровідникових матеріалів для використання як поглинальні шари тонкоплівкових СЕ. Це обумовлено оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною їх забороненої зони $E_g = 1,0$ еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) та 1,5 еВ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^4$ - 10^5 cm^{-1}), *p*-типом провідності, великим часом життя носіїв заряду та їх високою рухливістю [1,2]. На відміну від інших напівпровідників, які у наш час використовуються як поглинальні шари сучасних тонкоплівкових СЕ (GaAs, InP, CdTe, CIGS) [3], ці сполуки не містять рідкісних та небезпечних для екології компонентів, а елементи, що входять у їх склад, широко поширені у земній корі та є недорогими у видобутку (рис. 1.1). Окрім цього змінюючи концентрацію сірки та селену у п'ятикомпонентній сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ можна змінювати ширину забороненої зони E_g цього матеріалу точно підлаштовуючи його до можливого максимуму ККД СЕ (рис. 1.2). Залежність ширини забороненої зони твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ від складу x була визначена авторами робіт [4]. Її традиційно подають у вигляді:

$$E_g(x) = xE_g^{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} + (1-x)E_g^{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} + cx \cdot (1-x), \quad (1.1)$$

де c параметр вигину прямої.

Параметри рівняння (1), згідно з [5], складають $E_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = 1,5 \text{ eV}$, $E_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = 0,96 \text{ eV}$, $c = 0,08 \text{ eV}$ (вигин вгору).

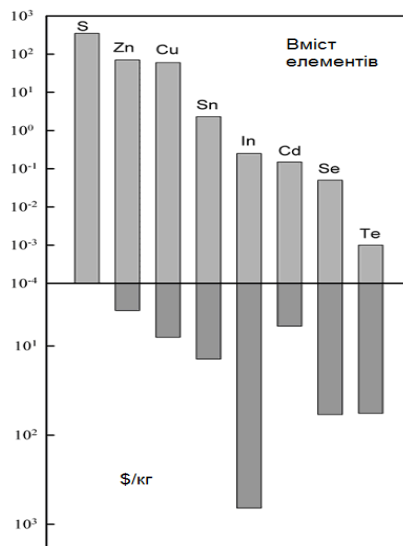


Рисунок 1.1 Вміст деяких елементів у Земній корі та вартість їх видобутку

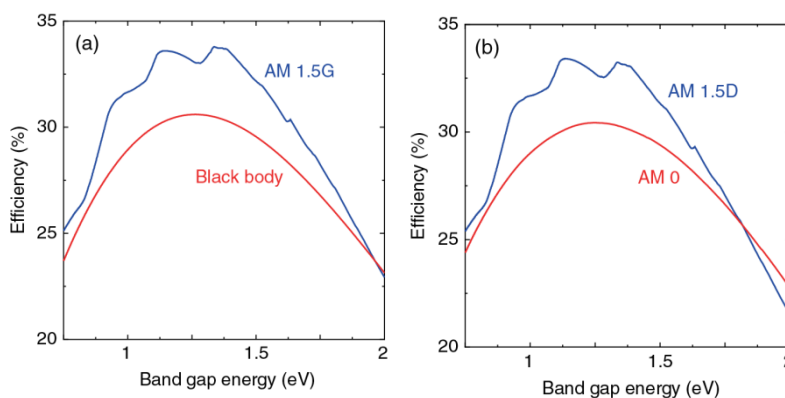


Рисунок 1.2 – Залежність максимального ККД СЕ від ширини забороненої зони матеріала поглинального шару в умовах освітлення AM1,5G, абсолютно чорного тіла (а), AM1,5G, AM0 (б)

Експериментальні дані, одержані у [6] також свідчать про квадратичну залежність E_g від x . При цьому параметри рівняння, що описують цю

залежність дорівнюють: $E_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4) = 1,46 \text{ eV}$, $E_g(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = 0,94 \text{ eV}$, $c = -0,19 \text{ eV}$ (вигин вниз). Результати робіт [5-7] наведені на рис.1.3.

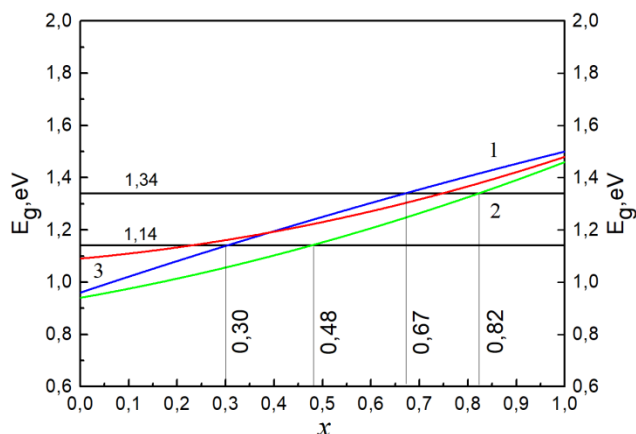


Рисунок 1.3 Залежність ширини забороненої зони твердого розчину $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ від його складу згідно з роботами [5] - 1, [6] - 2, [7] - 3

Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) у нанорозмірній формі є перспективними матеріалами для створення робочих елементів термоелектричних перетворювачів енергії, оскільки характеризується низькими значеннями термічної та високими значеннями електричної провідності [8, 9].

Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ звичайно кристалізуються у кристалічні ґратки станіту та кестериту, які відносяться до тетрагональної сингонії. Ці структури відповідають просторовим групам $I42m$ та $I4$ відповідно. Розташування атомів різних елементів у ґратках вказаних сполук наведено на рис. 1.4. Основною різницею між двома поліморфними модифікаціями є розподіл атомів цинку та міді в елементарній комірці напівпровідника. Кожен аніон сірки

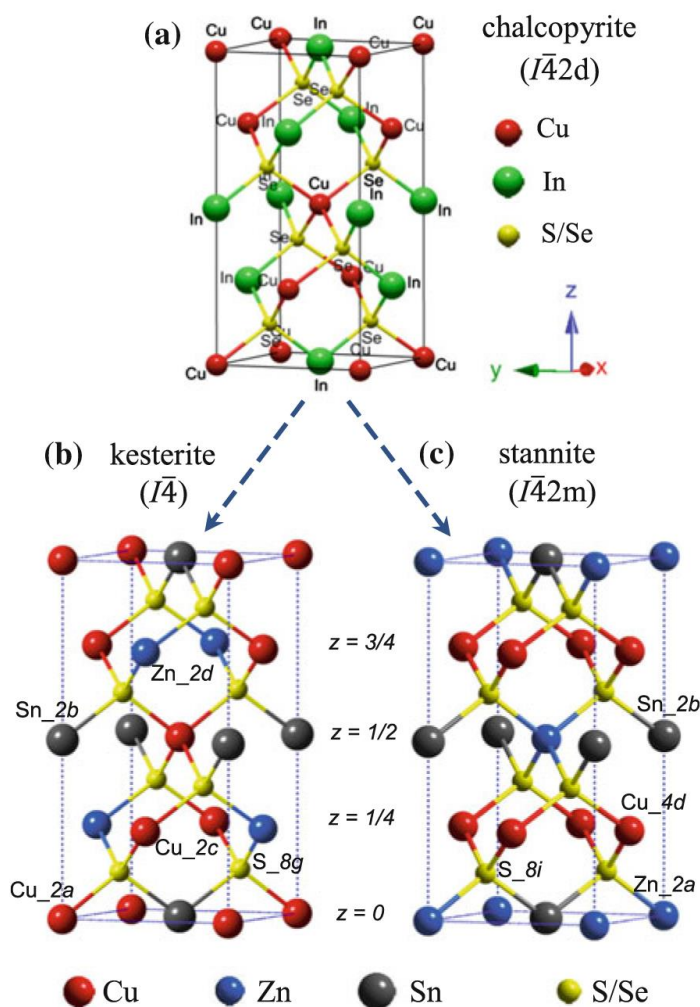


Рисунок 1.4 Кристалічні ґратки сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) та їх порівняння з халькоперітами

або селену у ґратці оточений двома катіонами міді, одним катіоном олова та цинку, в той час як кожен катіон матеріалу оточений чотирма аніонами халькогенів [10].

ґратки станіту та кестериту мають малу різницю енергії перетворення (3-4 меВ/атом), що призводить до складнощів під час вирощування кристалів та плівок цих сполук необхідного фазового складу. Авторами роботи [11] також було одержано поки що мало вивчену кристалічну структуру

чотирикомпонентної сполуки типу вюртциту. У таблиці 1.1. наведено сталі кристалічної ґратки, об'єми елементарної комірки та ширина забороненої зони кестеритових сполук. На цей час існує великий розбіг у значеннях цих величин, одержаних різними авторами. Встановлено, що параметри кристалічної ґратки сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ приймають наступні значення: $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,542-0,548)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (1,082-1,095)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,998-1,001)$, $V_{\text{комCu}_2\text{ZnSnS}_4} = (0,317-0,329)$ нм³, $a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,565-0,569)$ нм, $c_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (1,129-1,133)$ нм, $c/2a_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,996-0,999)$, $V_{\text{комCu}_2\text{ZnSnSe}_4} = (0,345-0,352)$ нм³ [12].

Таблиця 1.1 Параметри кристалічної ґратки та ширина забороненої зони сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Сполука	a , нм	c , нм	V_{unit} , нм ³	E_g , еВ	Посилання
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0,5427	1,0848	0,3195	1,45	[12]
	0,5432	1,0840	0,3199	1,45	
	0,5435	1,0822	0,3197	1,51	
	0,5426	1,0810	0,3183		
$\text{CZT}(\text{Se}_{2,4}\text{S}_{1,6})$	0,5567	1,1168	0,3451	1,21	
$\text{CZT}(\text{Se}_{3,9}\text{S}_{0,1})$	0,5668	1,1349	0,3646	1,03	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	0,5681	1,134	0,366	0,94	
	0,5684	1,1353	0,3668		
	0,5688	1,1338	0,3668		

1.2. Основні фізичні властивості та застосування сполуки Sn_xS_y

Халькогеніди металів привертають підвищену увагу дослідників, оскільки можуть використовуватися для створення різноманітних оптоелектронних приладів, таких як фотоприймачі, СЕ, детектори, тонкоплівкові транзистори тощо [16-17]. Бінарна сполука Sn_xS_y відноситься до напівпровідникових матеріалів групи A_4B_6 . На основі олова та сірки можливе утворення трьох основних стабільних сполук: моносουλфіду олова (SnS), дисулфіду олова (SnS_2) та секвісульфиду олова (Sn_2S_3). Поряд з цим, також можливе існування двох метастабільних сполук - Sn_3S_4 (з тетрагональною структурою) та Sn_4S_5 зі змінною валентністю. Фазова діаграма стану системи Sn-S представлена на рис. 1.5 [15]. З діаграми видно, що низькотемпературна орторомбічна форма α -SnS може переходити в високотемпературну кубічну форму β -SnS при температурі (875 ± 10) К. Такий фазовий перехід є переходом другого роду при якому відбувається зміщення атомів S уздовж напрямку [100].

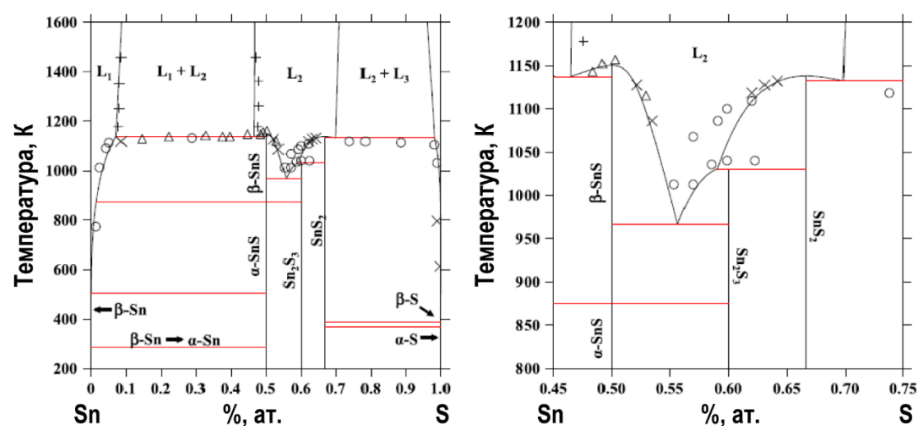


Рисунок 1.5 Фазова діаграма стану системи сірка-олово [15]

Сполуки β - SnS та SnS_2 плавляться когруентно за температури $T_m = (1154 \pm 2)$ К та $T_m = (1143 \pm 150)$ К, відповідно, в той час як Sn_2S_3 плавиться під час перітектичної реакції за температури $T_m = 1033$ К [16].

Бінарна сполука SnS_2 має структуру типу CdI_2 та складається з щільно упакованих атомних шарів олова розміщених між двома шарами сірки [17, 18]. На цей час відомо більше ніж 200 політипів SnS_2 з яких досліджено лише 21 [19]. Експериментально звичайно спостерігаються лише 3 основні політипи $2H$, $4H$ та $18R$ [20]. Шарувата структура сполуки SnS_2 утворюється за рахунок поєднання ковалентного і ван-дер-Ваальсових зв'язків. Ця сполука має гексагональну структуру з просторовою групою симетрії P_{3m1} . В той час як моносульфід олова має шарувату структуру типу NaCl з орторомбічною кристалічною ґраткою ($a = 0,432$, $b = 1,11$ та $c = 0,398$ нм), що відноситься до просторової групи симетрії P_{nma} (рис. 1.6) [21].

Значну увагу дослідників привертають плівки сполук SnS та SnS_2 у зв'язку з можливістю їх використання в оптоелектроніці, сенсоріці та геліоенергетиці. Це пов'язано з унікальними фізичними властивостями цих матеріалів, які наведені у табл. 1.2.

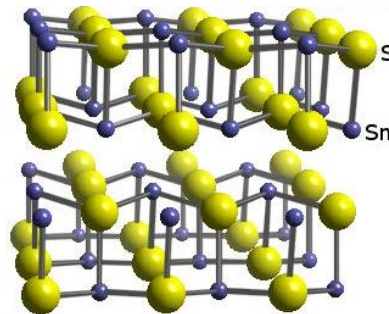


Рисунок 1.6 Кристалічна структура сполуки SnS

Сполука SnS_2 має n -тип провідності, великий коефіцієнт поглинання світла $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [22] та достатньо високу рухливість носіїв заряду $\mu = (18-230) \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [23]. Оптична ширина забороненої зони цієї сполуки змінюється в інтервалі $E_g = (2,12-2,44) \text{ eV}$ в залежності від структурних особливостей та методу отримання матеріалу [24]. Такі характеристики роблять SnS_2 перспективним для створення тонкопліткових СЕ, де сполука розглядається як

альтернативний матеріал для заміни традиційного буферного шару CdS [25], та для використання у сенсорній техніці. Також плівки SnS₂ у наш час були успішно використані як матеріал газових детекторів [26], високошвидкісних фотодетекторів [21], літій-іонних [18] та натрій-іонних акумуляторів [22] тощо. Крім того різний тип провідності матеріалів SnS та SnS₂ відкриває можливості для формування гетероструктур *p*-SnS/*n*-SnS₂, на основі яких можуть бути створені різні прилади електроніки [23].

Одночасно напівпровідникова сполука SnS, що має провідність *p*-типу, є перспективним матеріалом для створення поглинальних шарів тонкоплівкових фотоперетворювачів, замість традиційних шарів CdTe, CuInSe₂ та Cu(In,Ga)(S,Se)₂ [24]. Це пов'язано з тим, що цей матеріал має оптимальну для перетворення сонячної енергії в електричну ширину забороненої зони ($E_g = 1,3$ eV) [23], яка відповідає максимуму Шоклі-Квайзера [25], а коефіцієнт поглинання видимого світла сполуки складає $\alpha > 10^4$ см⁻¹ [23]. Саме тому теоретична ефективність СЕ на основі поглинальних шарів SnS може досягати 33% [25].

До переваг системи Sn_xS_y відноситься також те, що бінарна сполука є не токсичною, а її складові елементи (S та Sn) дешеві та широко поширені у природі.

В той же час, максимальна ефективність СЕ на основі сполуки SnS сьогодні становить тільки 4,4% [26]. Такий низький ККД пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу, присутністю великої кількості дефектів різного типу та включень вторинних фаз, границя розділу з якими є ефективним рекомбінаційним центром для нерівноважних носіїв заряду, що генеруються світлом. До того ж, сполука Sn_xS_y має сильну анізотропію оптичних властивостей, що також ускладнює її застосування в різноманітних електронних приладах [26].

Таблиця 1.2 - Основні фізичні характеристики сполук SnS та SnS₂ [25, 26]

Параметри	α -SnS	2H-SnS ₂
Кристалічна ґратка		
Кристалічна структура	Орторомбічна	Гексагональна
Стала ґратки, нм	$a = 0,43291$ нм; $b = 1,11923$ нм; $c = 0,39838$ нм.	$a = 0,3648$ нм; $c = 0,5899$ нм.
Симетрія	P_{nma}	P_{3m1}
Густина ρ_0 , кг/см ⁻³	$5,08 \cdot 10^3$	$4,47 \cdot 10^3$
Теплоємність при 300 К C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	45	70,06
Електрофізичні властивості		
Ширина забороненої зони, $E_{g ind}$, еВ	1,075	2,18
Тип провідності	p	n
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	-	51,5
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	90	-
Питомий опір ρ , Ом·см	0,06	1,11
Ефективна маса дірок m_p^*	0,2 m_0	-
Ефективна маса електронів m_e^*		1,8 m_0 [23]
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	32/14	17,7/7,57

1.3. Сонячні елементи на основі плівок CZTS

Перші сонячні елементи на основі сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ були отримані лише у 1998 р. і мали ККД близько півтора відсотка (1,6%), при цьому напруга холостого ходу складала 500 мВ, а густина струму короткого замикання - 7,9 мА/см [2-3]. Сьогодні ефективність таких фотоперетворювачів досягає 11,1%. Потрібно відзначити, що поглинаючі шари цих фотоперетворювачів отримані не вакуумним методом (нанесення з розчину гідразину) [3]. Другий результат 9,15% був отриманий на шарах нанесених співвипаровуванням прекурсорів у вакуумі [3, 14]. Еволюція рекордної ефективності СЕ на основі поглинаючих шарів CZTS виготовлених з використанням різних технологічних процесів за роками наведена на рис.1.7.

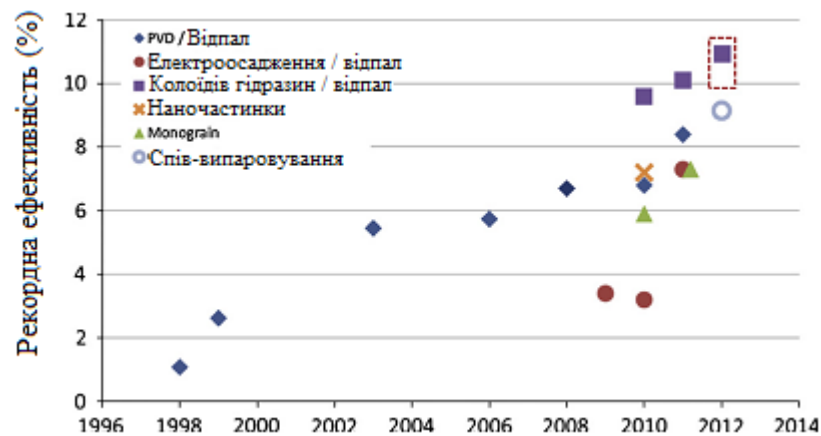


Рисунок 1.7 - Еволюція рекордної ефективності сонячних елементів на основі поглинаючих шарів CZTS виготовлених з використанням різних технологічних процесів

Як вказувалося, максимальний ККД СЕ був отриманий з використанням поглинаючих шарів які мали нестіхіометричний склад. Відповідні плівки повинні бути збагачені цинком ($Zn/Sn \sim 1,1-1,2$) та збіднені міддю ($Cu/(Zn+Sn) = 0,80-0,85$) [3]. ККД фотоперетворювачів на основі плівок чотирикомпонентних сполук різного складу вказані на рис. 1.8.

Найкращі СЕ з поглинаючим шаром CZTS в наш час отримані на основі багат шарової структури скло/Mo/p-CZTS(Se)/n-CdS/n-ZnO/ITO, де шар CdS отриманий хімічним методом (CBD) [2]. Світлові та темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) таких елементів та переріз плівки CZTS(Se) наведені на рис. 1.8. Нажаль, такі фотоперетворювачі містять важкий метал кадмій. Як наслідок, альтернативні буферні шари були запропоновані у ряді робіт [11].

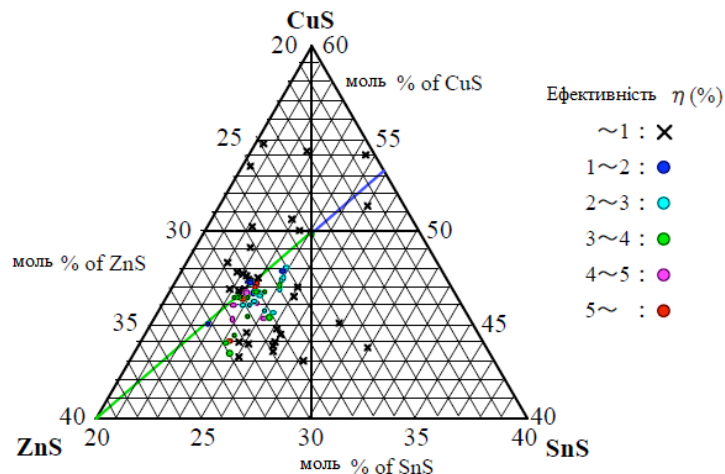


Рисунок 1.8 – Діаграма ККД фотелектричних перетворювачів

У наш час найкращим альтернативним CdS матеріалом буфера є ZnS і InS, а також оксиди і гідроксиди індію нанесені хімічним методом або методом пошарового атомного осадження [3].

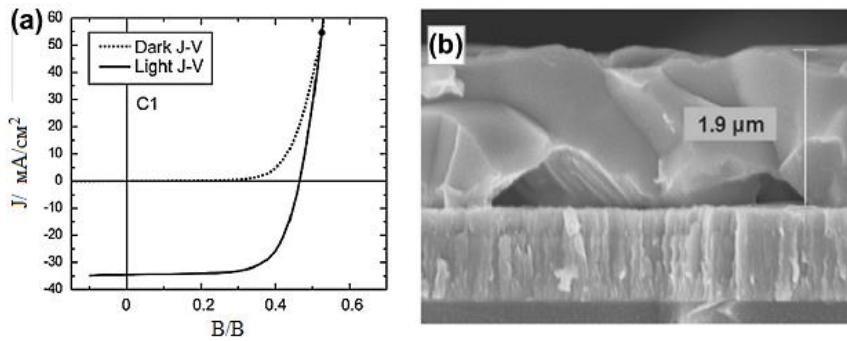


Рисунок 1.9 – Світлові та темнові ВАХ СЕ з ефективністю 11,1% на основі багат шарової структури натрієве скло/Mo/CZTSSe/CdS/ZnO/ITO (a) та SEM зображення перерізу CZTS(Se) плівки на склі з провідним підшаром Mo [2]

Розрив зони провідності CZTS з CdS становить приблизно 0,4 до 0,5 eV, що трохи більше оптимального діапазону (0-0,4) eV. Це приводить до зниження ефективності СЕ [12]. Краща відповідність ґраток поглинального і буферного шарів спостерігається у випадку використання сполук In_2S_3 та ZnS (O/OH) що дозволяє підвищити ефективність фотоперетворювачів [2]. Однак у наш час рекордні значення ефективності СЕ з альтернативними буферними шарами є нижчими ніж отримані у випадку використання плівок CdS, отриманих методом CBD

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР

2.1. Методика отримання плівок чотирикомпонентних сполук

Як вказувалося раніше область існування сполук CZTS(Se) досить вузька (рис.1.3), що робить проблематичним їх отримання, особливо у плівковому вигляді. Для нанесення тонких шарів чотирикомпонентних сполук, на даний час, використовуються різноманітні методи [13-14]. При цьому необхідно зазначити, що отриманні зразки в залежності від методу нанесення мають суттєві відмінності в своїх властивостях: оптичних, структурних та електрофізичних.

Методи, що використовують в наш час для отримання чотирикомпонентних сполук можна поділити на безвакуумні та вакуумні. До перших належать метод осадження з водних розчинів, електроосадження, нанесення з рідкої фази, метод піролізу та ін. [13-14]. При нанесенні сполук у вакуумі використовують розпилення (магнетронне та пучками іонів) та нанесення з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-променеве, термічне та ін.). Безвакуумні і вакуумні методи суттєво відрізняються затратами на нанесення плівок.

Однак, найчастіше чотирикомпонентні сполуки отримують з використанням двохстадійного процесу першим етапом якого є послідовне нанесення плівок металів з наступною сульфідізацією (селенізацією) та відпалом багатшарової структури [1-3]. Звичайно для синтезу чотирикомпонентної сполуки потрібна температура відпалу 500-600 °C [3]. При нижчих температурах відпалу при охолодженні до кімнатної крім основної сполуки в системі утворюються вторинні фази CuZn, Cu₃Sn, Cu₅Zn₈ [2-3]. Різні послідовності процесу сульфурізації/селенізації прекурсорів для отримання плівок CIGS та CZTS(Se) наведені на рис. 2.1.

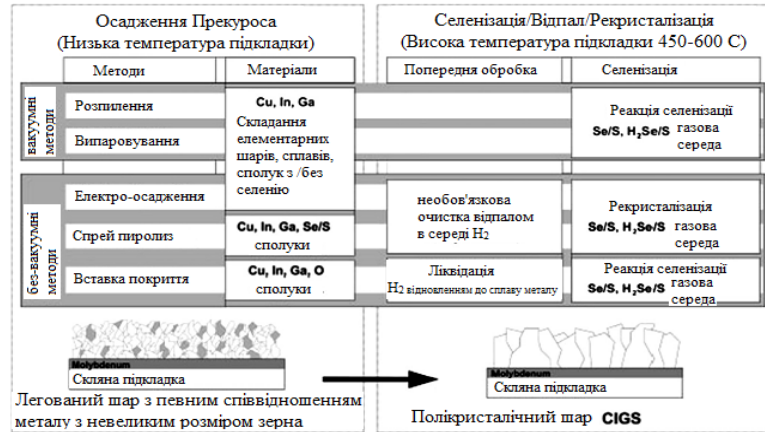


Рисунок 2.1 - Різні послідовності процесу нанесення та сульфурізації / селенізації прекурсорів для поглинаючих шарів сонячних елементів на основі CIGS.

Ці ж процеси можуть бути використані для отримання сполуки CZTS

Більш докладно розглянемо вакуумні методи, які дозволяють отримати плівки високої чистоти та якості.

При виготовленні тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ у [16-18] був використаний метод спільного випаровування елементів. Використовувалися чотири джерела для випаровування Cu, Zn, Sn і Se. Нанесення плівок проводилося на скляні підкладки. Швидкість випаровування селену була трохи вищою стехіометричних вимог для складу плівки для того, що б компенсувати його втрати внаслідок повторного ревіпаровування з підкладки. Під час випаровування, підкладкотримач обертався за допомогою поворотного механізму для того, що б забезпечити однорідність складу плівки.

Для дослідження впливу температури підкладки на ріст плівок CZTSe, були отримані зразки при різних температурах $T_s = 523, 573, 623$ і 673 К. Зразу після нанесення, плівки відпалювали в атмосфері селену при повільному збільшенні температури підкладки із швидкістю 10 K хв^{-1} до

температури 723 К. При цій температурі плівки зберігалися протягом 1 години і потім повільно охолоджувалися до кімнатної температури [13]. Це дозволило отримати шари високої якості. Останнім часом завдяки можливості зниження вартості шарів все більшу увагу привертають безвакуумні методи нанесення чотирикомпонентних сполук. Більш того максимальні ККД СЕ (11,1%) отримані саме з використанням таких плівок [3].

2.2. Формування та нанесення плівок CZTS методом спреї-піролізу

ТП CZTS осаджуються за допомогою методу спреї-піролізу на скляних підкладках з температурою від 723-823 К ($\Delta = 25$ К, позначення зразків 1-5, відповідно). Початковий прекурсор синтезується на основі ДМСО, і включав у себе $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%), ZnCl_2 (Acros Organics, 99%), SnCl_2 (Acros Organics, 99%) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Acros Organics, 99%) у молярному співвідношенні 2:1:1:8, відповідно. Розчин був перенасичений тіомочевиною для мінімізації дефіциту сірки та окислення в щойно розпиленій тонкій плівці. Усі реагенти та розчинник використовували в початковому вигляді без попередньої очистки. Відстань від розпилювача до сопла складала 20 см. Азот під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Час напылення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсор.

Був також синтезований прекурсор для сполуки CZTGeS з різною концентрацією елементів Sn і Ge, а саме $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$. Початковий прекурсор включав наступні хімреактиви: $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99%, 25 ммоль), ZnCl_2 (Acros Organics, 99%, 12,5 ммоль), SnCl_2 (Acros Organics, 99%, 0-12,5 ммоль), $\text{GeCl}_2+\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Strem Chemicals, 99%, 12,5-0 ммоль) та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (80 ммоль).

РОЗДІЛ 3

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

3.1. Морфологія поверхні конденсатів

Для дослідження впливу лазерного відпалу на мікроструктуру плівок CZTS був використаний АСМ. Зображення АСМ від зразків представлені на рис. 3.1.

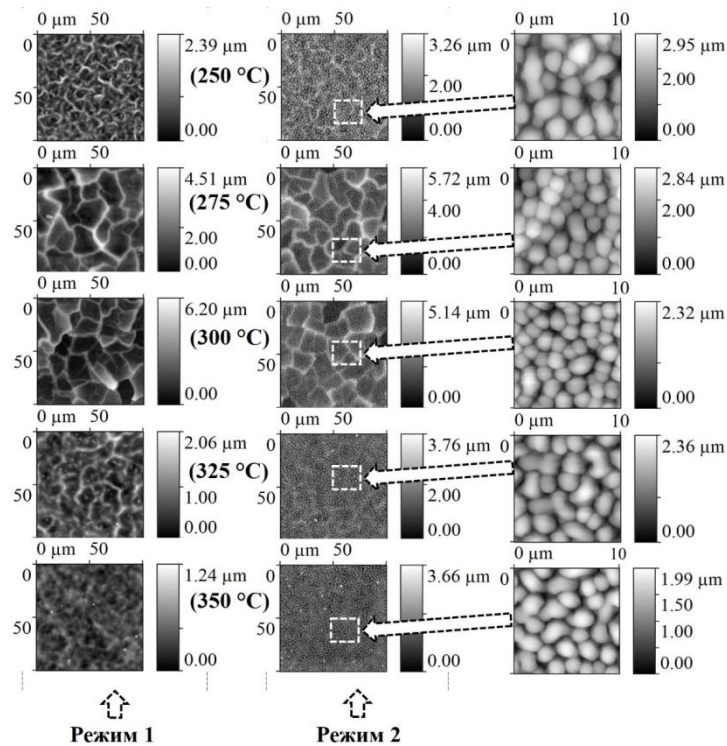


Рисунок 3.1 – Двовимірні (2D) зображення АСМ з плівки CZTS до (Режим 1) та (Режим 2) після лазерної обробки

З (Режим 1) видно, що при нижчих температурах осадження поверхня плівки має структуру, яка включає в себе невеликі кластери з тріщинами. При поступовому підвищенні температури поверхня стає більш однорідною без видимих великомасштабних дефектів і точкових включень. Після лазерної обробки (рис. 3.1 (Режим 2)) на поверхні всіх плівок спостерігалась агломерація та коалесценція з подальшим утворенням зерен округлої форми, які мали середній діаметр ~ 2 мкм. Також слід зазначити, що перепад висоти вимірювання на відпалених лазером плівках збільшується, що свідчить про витягування зерен в паралельному напрямі по відношенню до лазерного променя. Витягування зерен під дією лазерного відпалу може бути пов'язано з процесом надшвидкого випаровування надлишків сірки у плівках. Зміна температури осадження впливає на параметри середньоквадратичної шорсткості (R_q) та середньої шорсткості (R_a) поверхні, де мінімальні значення демонструють плівки, отримані при $T = 325$ °C та $T = 350$ °C. З отриманих результатів добре видно, що параметри R_q та R_a в Режим 2 суттєво зростають. Це демонструє значну модифікацію поверхні після лазерної обробки. Шорсткість зростає через витягування зерен на поверхні плівок. Як відомо, для Гаусівського розподілу висоти статистична теорія показує, що відношення $R_a/R_q = (2/\pi)^{1/2} \approx 0,8$ [15].

Для підтвердження результатів АСМ були зроблені мікро-знімки поверхонь за допомогою РЕМ для зразків з найбільш характерною різницею поверхонь, а саме для $T = 275$ °C та $T = 350$ °C (зразки 2 та 5). Результати представлені на рис. 3.2.

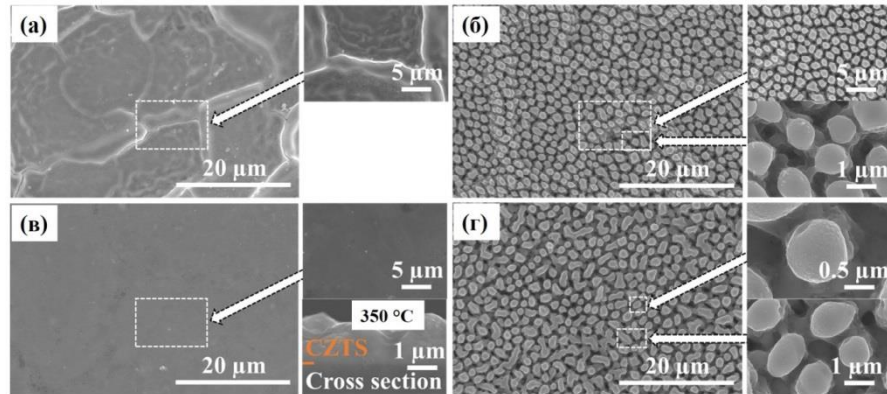


Рисунок 3.2 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTS, отриманих при $T = 275$ °C (а, б) та $T = 350$ °C (в, г) та відпалених лазером

Отримані мікрознімки добре корелюють з зображеннями АСМ для відповідних плівок. У той же час на рис. 3.2 добре видно, що оброблені лазером плівки мають пористу структуру. Оскільки лазерна обробка проводилась у атмосфері повітря, то причиною виникнення пор можуть бути пари газу діоксиду сірки SO_2 , які виникають в процесі спалення надлишків сірки у плівці. Швидке вивільнення газів SO_2 з плівки робить її структуру пористою і сприяє збільшенню висоти новоутворених зерен. Подібна структура має високий потенціал для використання сполуки CZTS для фото каталітичних процесів [20], в газових сенсорах [21], та в якості абсорбуючого шару у двох-перехідних СЕ [22].

3.2 Оптичні властивості плівок CZTS

Для надійного визначення оптичної ширини забороненої зони за спектрами пропускання і відбивання розраховувалися спектри поглинання матеріалу і будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рисунок 3.3).

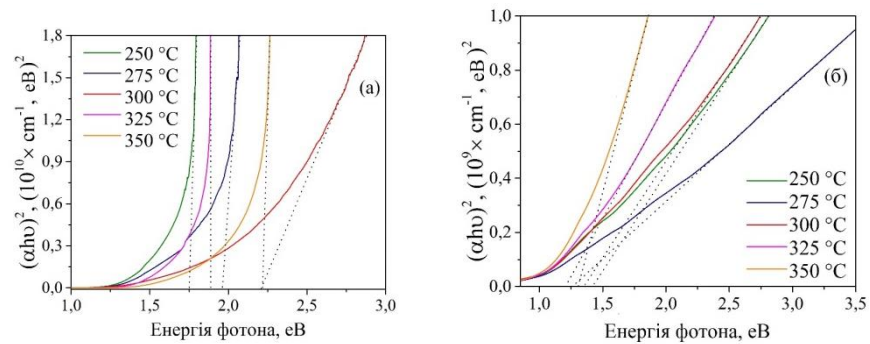


Рисунок 3.3 – Оптична ширина забороненої зони зразків CZTS до (а) і після (б) лазерної обробки

Значення ширини забороненої зони опромінених зразків добре корелюють з літературними даними [15-18] для плівок, отриманих хімічними методами осадження. Проте ці величини значно вищі довідникових даних для неопромінених зразків ($T = 275\text{ °C}$, 300 °C , 350 °C), що пов'язано з малим розміром зерен зразка, близьким до радіусу Бора [15].

Оптичні властивості плівок CZTS вимірювали за допомогою фотоспектрометра UV-Vis-NIR. На рис. 3.4 представлені спектри пропускання від плівок CZTS, осаджених при надвисоких температурах (723-823 K).

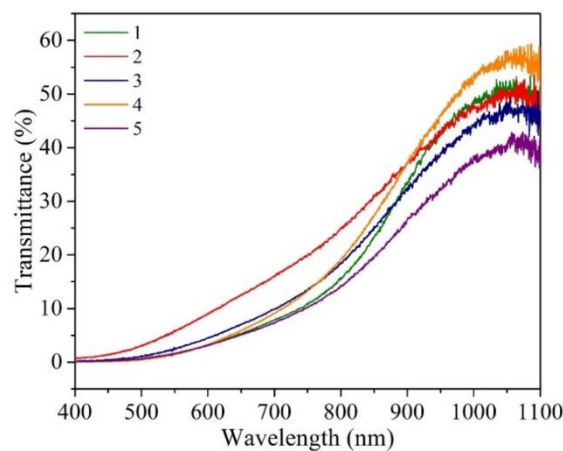


Рисунок 3.4 – Спектри пропускання ТП CZTS (зразки 1-5)

Як видно з рис. 3.4, спектри пропускання від усіх зразків не перевищують 60%, що показує на гарний потенціал цих зразків для використання в якості поглинаючого шару в СЕ. Зразок 5, осаджений при максимальній $T = 823$ К, показує найнижчі значення коефіцієнту пропускання, який не перевищує 42 %.

Для зразків CZTS 1-5 були проведені додаткові дослідження спектрів абсорбції. Отримані результати показані на рис. 3.5. Тенденція до зменшення абсорбції з збільшенням температури осадження плівок, показана на рис. 3.5.

Зовнішній вигляд спектрів схожий з тенденцією на рис. 3.11 для аналогічних плівок. Однак в даному випадку найнижчі значення абсорбції має зразок 2, отриманий при $T = 748$ К. Його максимальні значення не перевищують 2,5 умовних одиниць, в той час як для всіх інших зразків у цьому досліді максимальні значення абсорбції знаходяться в діапазоні від 2,75 до 3,25 умовних одиниць.

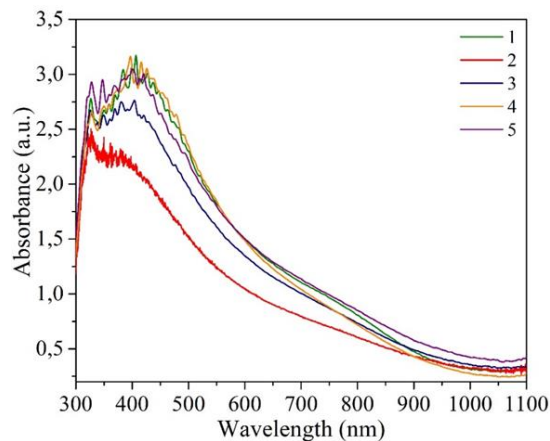


Рисунок 3.5 – Спектри поглинання ТП CZTS (зразки 1-5)

Розраховані значення ширини забороненої зони для зразків 1-5 CZTS знаходяться в межах 1,56 – 1,64 eV, що відповідає повідомленим теоретичним та експериментальним значенням [157-158].

ВИСНОВКИ

Широке використання фотовольтаїчних технологій вимагає розробки ефективних та дешевих сонячних елементів (СЕ) з використанням гнучких підкладок, що дозволить знизити витрати на виробництво. Для забезпечення низьких витрат на виготовлення СЕ потрібне також застосування дешевих функціональних матеріалів та низькоенергетичних технологій. Кестеритові матеріали *p*-типу провідності, як поглинальні шари СЕ (наприклад, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$), є більш перспективними для реалізації низької вартості приладів, ніж прилади на основі плівок CdTe та $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), оскільки вони виготовляються із використанням широко поширених у земній корі та недорогих при видобутку хімічних речовин. Важливим також є те, що всі складові елементи сполуки нетоксичні. Завдяки таким особливостям фотоперетворювачі цього типу відносяться до СЕ третьої генерації. Дослідження таких матеріалів проводиться багатьма групами науковців в різних країнах світу. Основна увага цих робіт зосереджена на розробці технологічних умов росту плівок з використанням різних методів осадження та вивченню їх структурних та морфологічних властивостей. Однак, при цьому недостатньо уваги приділяється детальному вивченню природи різного типу дефектів в плівках $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ та їх впливу на фізичні властивості матеріалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – V.95. – P.1421–1436.
2. Abermann S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells / S.Abermann // *Solar Energy*. – 2013. –V.94. – P. 37–70. 112 41.
3. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd, IMEC, 2006. – 471 p.
4. Ito K. (ed.). Copper zinc tin sulfide-based thin-film solar cells. – John Wiley & Sons, 2014.
5. He J. et al. Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solid solutions: an experimental study // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 511, №. 1. – P. 129-132.
6. Sheleg A. U. et al. Crystallographic and Optical Characteristics of Thin Films of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solid Solutions // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – V. 81, №. 5. – P. 776-781.
7. I.V. Bondar, The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions // *Sem. Phys. and Tech.* – 2015. – V. 49, №. 9. – P. 1180-1183.
8. Ashfaq A. et al. Tailoring the thermoelectric properties of sol-gel grown CZTS/ITO thin films by controlling the secondary phases // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – V. 558. – P.86-90.
9. Wei K. et al. Enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ with Ga-doping // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 650. – P.844-847.

10. Chen S. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights / S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, № 4. – P. 041903(3pp).
11. Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals for high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors / J.J. Wang, J.S. Hu, Y.-G. Guo [et al.] // *NPG Asia Mater.* – 2012. – V. 4. – P. e2(6pp).
12. Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by spray pyrolysis / Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* – 2010. – V. 207, № 1. – P. 149-156.
13. Rau U., Werner J. H. Radiative efficiency limits of solar cells with lateral band-gap fluctuations // *Applied Physics Letters.* – 2004. – V. 84, №. 19. – P.3735-3737.
14. Timo Wätjen J. et al. Direct evidence of current blocking by ZnSe in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells // *Applied Physics Letters.* – 2012. – V. 100, №. 17. – P.173510.
15. Redinger A. et al. Influence of S/Se ratio on series resistance and on dominant recombination pathway in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ thin film solar cells // *Thin solid films.* – 2013. – V. 535. – P. 291-295.
16. Siebentritt S., Schorr S. Kesterites—a challenging material for solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* – 2012. – V. 20, №.5. – P. 512-519.
17. Peter Y. U., Cardona M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties.* – Springer Science & Business Media, 2010.
18. Lin Y. T. et al. Synthesis and characterization of tin disulfide (SnS_2) nanowires // *Nanoscale research letters.* – 2009. – V. 4, №.7. – P. 694-698.
19. Berg D. M. et al. Thin film solar cells based on the ternary compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ // *Thin solid films.* – 2012. – V. 520, №.19. – P. 6291-6294.

20. Liu G. et al. Interface properties and band alignment of $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ thin film solar cells // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 431. – P. 477-482.
21. Vidal J. et al. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100, №.3. – P. 032104.
22. Sinsersuksakul P. et al. Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – V. 1, №. 6. – P. 1116-1125.
23. Sava F. et al. Amorphous SnSe_2 films // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2006. – V. 8, №. 4. – P. 1367.
24. Marcano G. et al. Crystal growth and structure, electrical, and optical characterization of the semiconductor Cu_2SnSe_3 // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 90. – №. 4. – P. 1847-1853.
25. Kashida S. et al. Valence band photoemission study of the copper chalcogenide compounds, Cu_2S , Cu_2Se and Cu_2Te // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – V. 64, №. 12. – P. 2357-2363.
26. Franzman M. A. et al. Solution-phase synthesis of SnSe nanocrystals for use in solar cells // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, №. 12. – P. 4060-4061.