

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

ТЕМА

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ

Студент гр. ЕП-61к

М.Д. Постнов

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

М.М. Іващенко

Нормоконтроль,
к.т.н., ст. викладач

О.Д. Динник

Конотоп 2020

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
1 ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ КЕСТЕРИТІВ ТА ВУГЛЕЦЮ, А ТАКОЖ МЕТОДИКИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЕП ТА ФЕМ.....	6
1.1 Структура та властивості тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS.....	6
1.1.1 Кристалічна структура кестериту та переваги тонкоплівкових ФЕП на його основі.....	6
1.1.2 Будова типових тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS.....	11
1.1.3 Фізика та хімія дефектів в матеріалах на основі CZTS.....	13
1.1.4 Вплив порядку осадження металевих шарів на ефективність тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS.....	16
2 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ.....	18
2.1 Фізичні властивості та застосування плівок кестеритів	18
2.2 Метод спреї-піролізу.....	19
3 МОДЕРНІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ.....	21
3.1 Автоматизована установка для нанесення плівок безвакуумним методом спреї-піролізу	21
3.2 Прекурсори для отримання плівок сполуки CZTGeS ₂ Se	23
4 ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК CZTS.....	25
4.1 Виготовлення та дослідження прототипу тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS.....	25
4.1.1 Технологія виготовлення тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS.....	25
4.1.2 Дослідження ВАХ тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS.....	27
4.2 Дослідження впливу тиску в робочій камері під час сульфуризацій багат шарової структури металевих прекурсорів для синтезу поглинаючого шару CZTS.....	29

5 РЕЗУЛЬТАТИ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	34
5.1 Методика експерименту.....	34
5.2 Дослідження морфології поверхні	35
ВИСНОВКИ.....	36
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	37

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CZTSe – $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

CZTSSe – $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$

СЕ – сонячний елемент

ККД – коефіцієнт корисної дії

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ВСТУП

В останнє десятиліття тонкі плівки на основі напівпровідникових чотирикомпонентних сполук I²-II-IV-VI₄ привертають значну увагу дослідників внаслідок їх перспективності застосування як поглинаючих шарів сонячних елементів (СЕ) [1,2]. Вони є альтернативою для вже добре відомих матеріалів, таких як CuIn_xGa_{1-x}(S,Se)₂ та CdTe. І, хоча останні вже досягли ефективності перетворення сонячної енергії у 22,3% та 22,1% [3,4], відповідно, все ж вони страждають від токсичності Cd та високої вартості і малої кількості в земній корі In, Ga і Te.

Актуальність теми. Питання енергозабезпечення з кожним роком набуває все більшої ваги як з точки зору зменшення запасів традиційних джерел енергії, так і з точки зору геополітичної незалежності, тому зростає потреба в альтернативних джерелах енергії. Серед таких джерел одним із найперспективніших є фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) сонячної енергії. Задача підвищення ефективності напівпровідникових сонячних енергетичних систем разом з підвищенням коефіцієнта корисної дії ФЕП та зниженням їхньої вартості вимагає як пошуку нових матеріалів для створення ФЕП, так і вдосконалення існуючих технологічних маршрутів їхнього виготовлення, а також комплексного підходу до облаштування фотовольтаїчних сонячних електростанцій (ФСЕС). Саме тому вдосконалення технологій синтезу тонкоплівкових ФЕП з дешевих та нетоксичних матеріалів та технологій, спрямованих на покращення властивостей існуючих видів ФЕП та приладів на їхній основі, є одними з найважливіших пріоритетів сучасної науки і техніки.

Останніми роками все більшої поширеності набувають тонкоплівкові ФЕП на основі кетеритів Cu₂ZnSnS₄ або CZTS, які мають беззаперечні переваги (дешеві вихідні компоненти, нетоксичність виробництва під час синтезу сполуки) у порівнянні з тонкоплівковими ФЕП на основі CdS/CdTe, Cu(InGa)Se₂, досить відомими в світі.

1 ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ КЕСТЕРИТІВ ТА ВУГЛЕЦЮ, А ТАКОЖ МЕТОДИКИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЕП ТА ФЕМ

1.1 Структура та властивості тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS

1.1.1 Структура та властивості тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS

Тонкоплівкові ФЕП на основі полікристалічного телуриду кадмію ($CdTe$), діселеніду міді та індію $CuInSe_2$ (CIS), діселеніду міді та індію і галію $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS), а також на основі аморфного кремнію ($a-Si$) вже знайшли своє застосування в комерційному виготовленні ФЕМ з ККД близько 17,5% [1]. Проте, обмежена поширеність в земних надрах складових матеріалів для цих тонкоплівкових ФЕП ($In = 1,2 \cdot 10^{-5}$ мас. %, $Ga = 4,0 \cdot 10^{-6}$ мас. %, $Te = 1,1 \cdot 10^{-7}$ мас. %) [2] та складнощі синтезу чистих матеріалів формують високу вартість таких тонкоплівкових ФЕП. Окрім того, висока токсичність Cd також суттєво зменшує перспективи масового виробництва пристроїв на основі вищезгаданих сполук. Розробка альтернативних технологій для виготовлення світлопоглинаючого шару (абсорбера) для тонкоплівкових ФЕП, складові матеріали якого будуть одночасно нетоксичними і широко поширеними в надрах Землі, може здешевити виробництво тонкоплівкових ФЕП. Таким чином, така четверта напів-провідникова сполука, як мідний тетрасульфід цинку та олова Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), може бути перспективним матеріалом для заміни абсорбера при виготовленні тонкоплівкових ФЕП, адже всі складові елементи CZTS широко поширені в земній корі ($Cu = 1,0 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $Zn = 1,2 \cdot 10^{-2}$ мас. %, $Sn = 3,5 \cdot 10^{-3}$ мас. %) [2] та є нешкідливими при обробці для навколишнього середовища (таблиця 1.1) [2-3]. Тому тонкоплівкові ФЕП на основі цих сполук умовно відносяться до ФЕП другого покоління [4].

В природньому стані мінерал «кестерит» вперше було знайдено в 1958 році на олов'янорудному родовищі Кестер, росташованому на північному сході Якутії (Росія) [5]. Формула мінералу: $Cu_{2,17}(Zn_{0,77}Fe^{2+})_{\Sigma=0,91}Sn_{0,96}S_{4,00}$ і може містити включення Mn 0,07%, Sb 0,90%, Se 0,01% [6]. Кестерит являє собою кристал тетрагональної сингонії двох можливих варіантів просторового розташування атомів [7], так звані структура станіту або кестериту, залежно від упорядкування атомів металів уздовж осі c

кристалічної структури (рис. 1.1). Обидві структури схожі одна на одну і відрізняються лише взаємним розміщенням атомів Sn та Zn [8]. Фаза кестериту є термодинамічно стабільнішою за фазу станіту, тому більш цікава для приладного застосування [9]. Ця четверна сполука типу $I_2-II-IV-VI_4$ відповідає просторовій групі $I4$, параметри кристалічної ґратки $a=0,5427$ нм та $c = 1,0871$ нм, $Z = 2$ [10], температура плавлення 990 °С [11] та густина $4,56$ г/см³ [12].

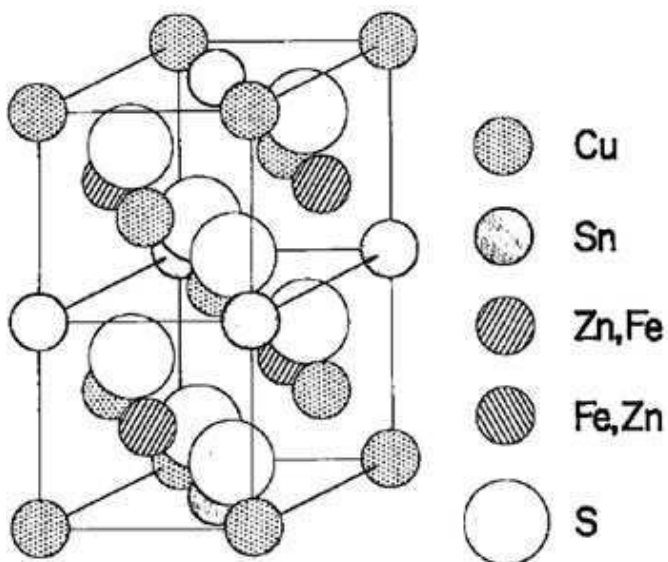


Рис. 1.1 Кристалічна структура кестериту Cu_2ZnSnS_4 [8].

Важливим структурним параметром кестериту є тетрагональна деформація кристалічної ґратки, яка визначається відмінністю відношення $c/2a$ від 1, оскільки, це призводить до деформації поля кристалу і не виродженню максимуму валентної зони [4]. Значення $c/2a$ були визначені як теоретично, так і експериментально, всі дослідження дають значення деформації тетрагональної фази $c/2a = 0,998 \div 1,006$ у стійкому стані [13].

Таблиця 1.1

Ціни станом на січень 2019 року (усереднені ціни за останні 12 місяців) [3] та поширеність металів [2], які використовуються при виготовленні тонкоплівкових ФЕП.

Метал	Ціна (\$/кг)	Поширеність в земній корі (мас. %)
Cu	0,19	0,01
Zn	0,20	0,012
Sn	23,2	0,0035
In	761,46	0,000012
Ga	244,76	0,000004
Cd	2,73	0,000024
Te	130	0,00000011

Фотовольтаїчні характеристики CZTS досить високі. Це напівпровідник з високим значенням коефіцієнту поглинання ($10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$ в видимому діапазоні довжин хвиль) [14]. Прямий міжзонний перехід шириною близько 1,5 eV є оптимальним для ефективного поглинання світла відповідно до теоретичних оцінок [15]. Порівняно до подібної структури халькопіриту (CIGS), що теж використовується для створення тонкоплівкових ФЕП, мідний тетрасульфід олова та цинку поступається CIGS меншим часом життя носіїв заряду при схожій концентрації основних носіїв (близько 9 нс). Це можна пояснити високою концентрацією електрично-активних дефектів, а також рекомбінаційними втратами на міжзеренній границі. В потрійних і четверних сполуках дуже важко позбавитися вторинних фаз, які обов'язково виникають при отриманні таких сполук. Таким чином, вони вносять помітний внесок при варіюванні ШЗЗ від 1,1 eV до 1,5 eV шляхом зміни співвідношення стехіометричних індексів [16]. Ця варіативність ШЗЗ представляє особливий інтерес для виробництва абсорберів сонячного світла з теоретичним ККД більше 30% [17]. Технології, які були відпрацьовані для виготовлення тонкоплівкових ФЕП на основі CIGS, можуть бути легко адаптовані для відповідних процесів отримання тонких плівок з використанням матеріалу кестериту. Слід відзначити, що теоретичний максимум ефективності одноперехідних тонкоплівкових ФЕП на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ згідно теорії *Shockley-*

Queisser складає 32,2% [17].

Головна перевага виробництва ФЕП по технології тонкоплівкових матеріалів, у порівнянні з виробництвом монолітних ФЕП, полягає в можливості «рулонного» (англ. *roll-to-roll*) виробництва гнучких ФЕМ. Такі ФЕМ можуть бути виготовленими з різними відтінками (навіть напівпрозорими), різних форм та розмірів [18]. Рулонний спосіб виготовлення забезпечує високу виробничу потужність при низькій вартості самого виробництва, що в сукупності призводить до зменшення вартості готової продукції. В останні роки значний інтерес стосується пошуків оптимальної промислової технології виготовлення високоефективних, стабільних та гнучких тонкоплівкових ФЕМ на основі CIGS [19]. Розробка і поточний стан гнучких ФЕМ на основі CIGS були розглянуті *Kessler* та *Rudmann* [20]. Гнучкі ФЕМ на основі CIGS можуть бути вирощені на поліїмідних плівках, а також на фользі різних металів, наприклад, нержавіюча сталь, молібден, титан [21]. Таким чином, вибір матеріалу підкладки є дуже важливим при виробництві ФЕМ, а саме:

- металева фольга може витримувати високі температури осадження (550÷600 °C), що дає можливість формувати гнучкі ФЕМ з більш високою ефективністю, аніж ФЕМ на полімерних плівках, які не підходять для температур синтезу вище за 450 °C;
- питома густина використовуваних металів в 4-8 разів вище, аніж у полімерів, тому, гнучкі ФЕМ на металевих підкладках завжди будуть важчими, аніж аналогічні ФЕМ на полімерних підкладках;
- підкладки з металевої фольги є провідниками і мають розвинену поверхню, тому формування монолітного ФЕМ ускладнене, на відміну від ФЕМ на полімерних плівках;
- при використанні фольги з нержавіючої сталі необхідно формувати додатковий бар'єрний шар для запобігання дифузії шкідливих домішок (наприклад, *Fe*) в шар CIGS в процесі осадження.

В таблиці 1.2 зібрані результати огляду технологій виготовлення гнучких ФЕМ, в тому числі й на основі органічних та фоточутливих TiO_2 шарів. У зв'язку з тим, що інтенсивне дослідження та виготовлення гнучких ФЕМ на основі CIGS або *CdTe* почалося відносно недавно, промислове виготовлення таких ФЕМ ще не настільки добре відпрацьоване у порівнянні з аморфними *Si*-ФЕМ.

Таблиця 1.2

Огляд різних технологій виготовлення гнучких ФЕМ [22-30].

Матеріал абсорбера ФЕМ Характеристика	CIGS	CdTe	Аморфний кремній	Органічні ФЕП та ФЕП на основі TiO ₂
Найкращий лабораторний зразок на полімерній плівці	18,7%	13,8%	12%	8%
Найкращий лабораторний зразок на металевій фользі	18,2%	11,5%	14,6%	7,2%
Найкращі промислові зразки на полімерній плівці	14,1%	Немає даних	7,6%	Немає даних
Найкращі промислові зразки на металевій фользі	17,3%	Немає даних	8%	Немає даних
Стабільність під дією сонячного випромінювання	+	+	-	-

Як видно з таблиці на сьогоднішній день найкращу ефективність серед гнучких ФЕМ на основі CIGS з показником 18,7% демонструють ФЕМ на поліімідних підкладках [22]. В цей же час, найкращі CIGS-ФЕМ на емальованих сталевих підкладках з низьким вмістом вуглецю мають ККД на рівні 18,2% [23]. Компанія *Ascent Solar (ITN)*, наприклад, з 2005 року виготовляє партії ФЕМ з ККД 11,7% (при цьому, ефективність найкращих ФЕП в їхньому складі становить 14,1%) на поліімідних підкладках щорічним об'ємом на рівні 30 МВат [24]. На підкладках з нержавіючої сталі компанія *Miasolé* з 2003 року виготовляє ФЕМ площею 10000 см² та ККД 15,7%. Ефективність найкращих ФЕП складає 17,3%, а щорічні об'єми виробництва становлять 100 МВат [25]. Компанія *Nanosolar* з 2002 року щорічно випускає 100 МВат партії ФЕМ на підкладках з алюмінієвої фольги та ККД 11,6% (максимальна ефективність окремих складових ФЕП 17,1%). Окрім високої ефективності та довгострокової стабільності для наземного застосування, потенціал

використання гнучких ФЕМ на основі CIGS для застосування в космосі також високий. Це пояснюється їхньою відносною стійкістю до космічної радіації, яка в 2-4 рази перевершує звичайні ФЕМ на основі *Si* та *GaAs* [26].

1.1.2 Будова типових тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS

Перші тонкі плівки CZTS були отримані в 1988 році вченими Ito та Nakazawa [31]. Вони виготовили фоточутливу структуру, яка складалася з тонкої плівки кадмію та оксиду олова (англ. *Cadmium Tin Oxide* або скор. СТО) і тонкої плівки Cu_2ZnSnS_4 , нанесених на підкладку з нержавіючої сталі. Напруга холостого ходу становила 165 мВ, а ефективність ФЕП була дуже низькою. Сьогодні найвище значення ККД для тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS становить 12,6% [32]. Не дивлячись на зростаючий інтерес до таких тонкоплівкових ФЕП все ще бракує повного об'єму інформації щодо процесів, які супроводжують їхній синтез та функціонування. Тим не менш, наявна інформація дає змогу зробити висновки про найбільш поширену будову таких тонкоплівкових ФЕП, яка приведена на рис. 1.2.

На першому етапі на звичайне натрій-кальцієве скло (англ. *Soda Lime Glass* або скор. SLG) наносять шар молібдену товщиною $0,4 \div 1$ мкм, який використовується як тильний електричний контакт. Молібден обрано завдяки його стабільності в жорстких умовах реакцій, таких як сірковмісна пара та високі температури, а також завдяки гарним адгезійним властивостям до поверхні скла. Якщо ж перед дослідником стоїть завдання створити тонкоплівковий ФЕП на гнучких підкладках, то серед таких найбільшого поширення набули поліімідні плівки та емальовані підкладки з нержавіючої сталі [20]. Наступним етапом формується тонкий шар CZTS *p*-типу провідності (найбільш поширені товщини $1,5 \div 2,5$ мкм), що у поєднанні з шаром *CdS* *n*-типу ($0,05 \div 0,07$ мкм) утворює гетероперехід, який відповідає за поглинання світла та його перетворення в електроенергію. Якщо актуальних шляхів синтезу CZTS дуже багато і все ще ведеться пошук оптимального методу з точки зору промислового використання, то для нанесення шару *n*-типу провідності найбільшого поширення набув метод осадження шарів *CdS* з хімічної ванни (англ. *Chemical Bath Deposition* або CBD).

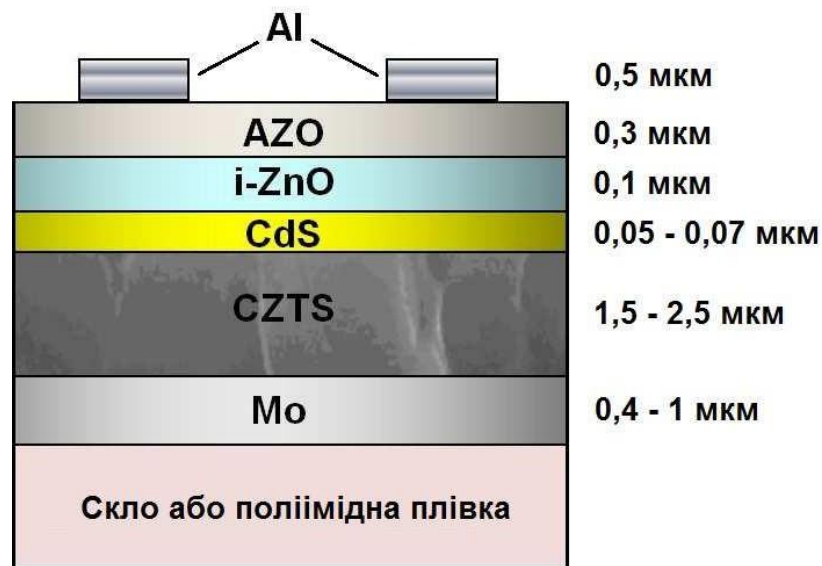


Рис. 1.2 Схематичне зображення типової структури ФЕП на основі CZTS [33].

Оскільки поверхня шару *CdS* є дуже розвиненою і може не повністю покриватися тонким шаром, для її пасивації магнетронним розпорощенням наноситься тонкий шар *i-ZnO* товщиною близько 0,1 мкм. На черговому етапі створення тонкоплівкового ФЕП магнетронним розпорощенням наноситься прозорий провідний оксид (англ. *Transparent Conducting Oxide* або TCO), що може складатися з AZO (англ. *Aluminium-doped Zinc Oxide*) або ІТО (англ. *Indium Tin Oxide*, що є композицією In_2O_3 та SnO_2 в пропорції 9:1), який використовується як «вікно прозорості» та електричний контакт. Завершує цю композицію нанесення сітчастого фронтального токоз'ємного електрода *Ni/Al* або *Cr/Ag* [34]. Домішкова провідність в кестериті, як і у халькопіриті, напряму залежить від рівня власних домішок. Провідність *p*-типу фази CZTS контролюється антиструктурними донорними дефектами Cu_{Zn} або Cu_{Sn} , також такого ефекту можна досягнути в результаті безпосереднього створення вакансій міді та компенсації антиструктурних дефектів Zn_{Cu} або вакансій сірки [35]. Також важливим є напрямок на виключно нетоксичні матеріали ФЕП, тобто пошук «*Cd-free*»-матеріалів для гетеропереходу (ГП). Плівки *CdS* ($E_g = 2,42$ еВ) у цьому випадку можуть бути замінені на тонкі шари *ZnS* ($E_g = 3,68$ еВ) або *ZnSe* ($E_g = 2,67$ еВ). ШІЗЗ цих матеріалів значно більша, ніж *CdS*, що дозволяє розширити діапазон

фоточутливості відповідних тонкоплівкових ФЕП та збільшити їхній струм короткого замикання. Крім цього матеріали вікна та поглинаючого шару на основі четверних сполук непогано узгоджуються за періодом ґратки, що повинно наблизити межу розділу ГП до ідеальної та сприяти збільшенню ефективності тонкоплівкових ФЕП [36].

1.1.3 Фізиката хімія дефектів в матеріалах на основі CZTS

Дефекти відіграють важливу роль у визначенні електричних властивостей напівпровідникових матеріалів. Chen та ін. [37] вивчали механізми утворення дефектів в матеріалах на основі CZTS. Для вивчення термодинамічної стабільності четверних сполук вони використовували фундаментальні принципи розрахунків на основі теорії функціоналу густини (англ. *Density Functional Theory* або скор. DFT). Результати показали, що, відповідно до попередніх експериментальних спостережень, потенціальна хімічно стабільна область для формування стехіометричних матеріалів на основі Cu_2ZnSnS_4 дуже вузька (рис. 1.3).

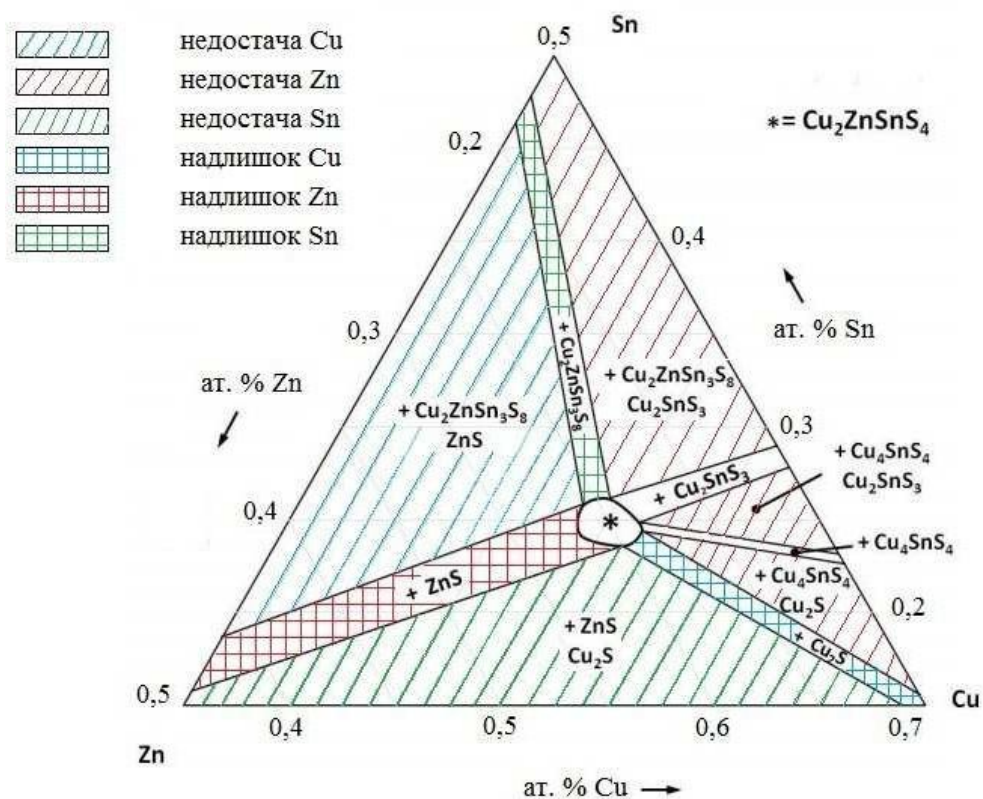


Рис. 1.3 Потрійна фазова діаграма при температурі 400°C [37].

Теоретичні розрахунки також показали, що для росту однофазного кристалу Cu_2ZnSnS_4 необхідно створити надлишок Cu та недостачу Zn . В таких умовах росту внутрішніми дефектами в матеріалі на основі CZTS будуть антиструктурні дефекти p -типу Cu_{Zn} (Cu в структурі Zn). Тим не менш, автори стверджують, що дефекти Cu_{Zn} не є оптимальними для ФЕП через відносно велику глибину акцепторних рівнів. Натомість, вакансії міді V_{Cu} є кращими для високоефективних ФЕМ. Крім того, існують само-компенсуючі комплекси пар дефектів, таких як $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]$ за умови зростання надлишку Cu та недостачі Zn , а також $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$ для умов недостачі Cu та надлишку Zn в матеріалі на основі CZTS. Ці електро-нейтральні комплекси дефектів можуть помітно пасивувати глибокі рівні в забороненій зоні, тим самим призводячи до зниження рівня рекомбінації в пристроях для фотовольтаїки. Аналогічні результати були також висвітлені групою вчених на чолі з *Nagoya* [38], а також колективом на чолі з *Maeda* [39]. Ці автори стверджують, що ZnS повинен бути основною конкуруючою фазою при превалюючих умовах росту з недостачею Cu і надлишком Zn , а Cu в структурі Zn (Cu_{Zn}) є найбільш стабільним дефектом у всьому діапазоні стабільності сполуки CZTS [40]. *Chory* та співавтори використовували вимірювання електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) для дослідження дефектів в матеріалах на основі CZTS, виготовлених золь-гелевим методом. Результати дослідження показали існування в сполуці Cu (II). Це явище було пояснено переносом заряду між Sn (IV) та Cu (I), що призводить до утворення Sn (II) і Cu (II) [41].

Слід відзначити, що ідентифікація вторинних фаз у сполуці Cu_2ZnSnS_4 традиційними методами рентгенівської дифрактометрії ускладнена в зв'язку з тим, що найбільш інтенсивні лінії в спектрах усіх можливих сполук при синтезі практично співпадають (рис. 1.4).

Аналіз результатів з ефективності тонкоплівкових ФЕП на основі кестеритних сполук свідчать, що ефективність таких ФЕП досить висока, якщо плівки були отримані в області складів збагачених Zn та збіднених Cu [43-44]. Через велику кількість елементів, які входять до складу сполук CZTS при їхньому синтезі може виникати велика кількість вторинних фаз. Найбільш ймовірним є утворення фази ZnS , що було експериментально підтверджено у [13,45-46]. Навіть при тому, що значення ШЗЗ і питомий опір сполуки ZnS відносно високі, але це не призводить до зменшення

напруги холостого ходу та шунтувального опору ФЕП, її присутність, однак, може відповідати за високий послідовний опір [13]. У цьому контексті вміст фаз з малою ШЗЗ таких як SnS , Cu_2S , $Cu-Sn-S$ може бути більш несприятливим внаслідок їхньої високої провідності [13,45]. Зазвичай такі фази виділяються на границі розділу, що призводить до шунтування ФЕП та зниження напруги холостого ходу. Таким чином бажано, щоб поглинаючі шари ФЕП мали однофазну структуру.

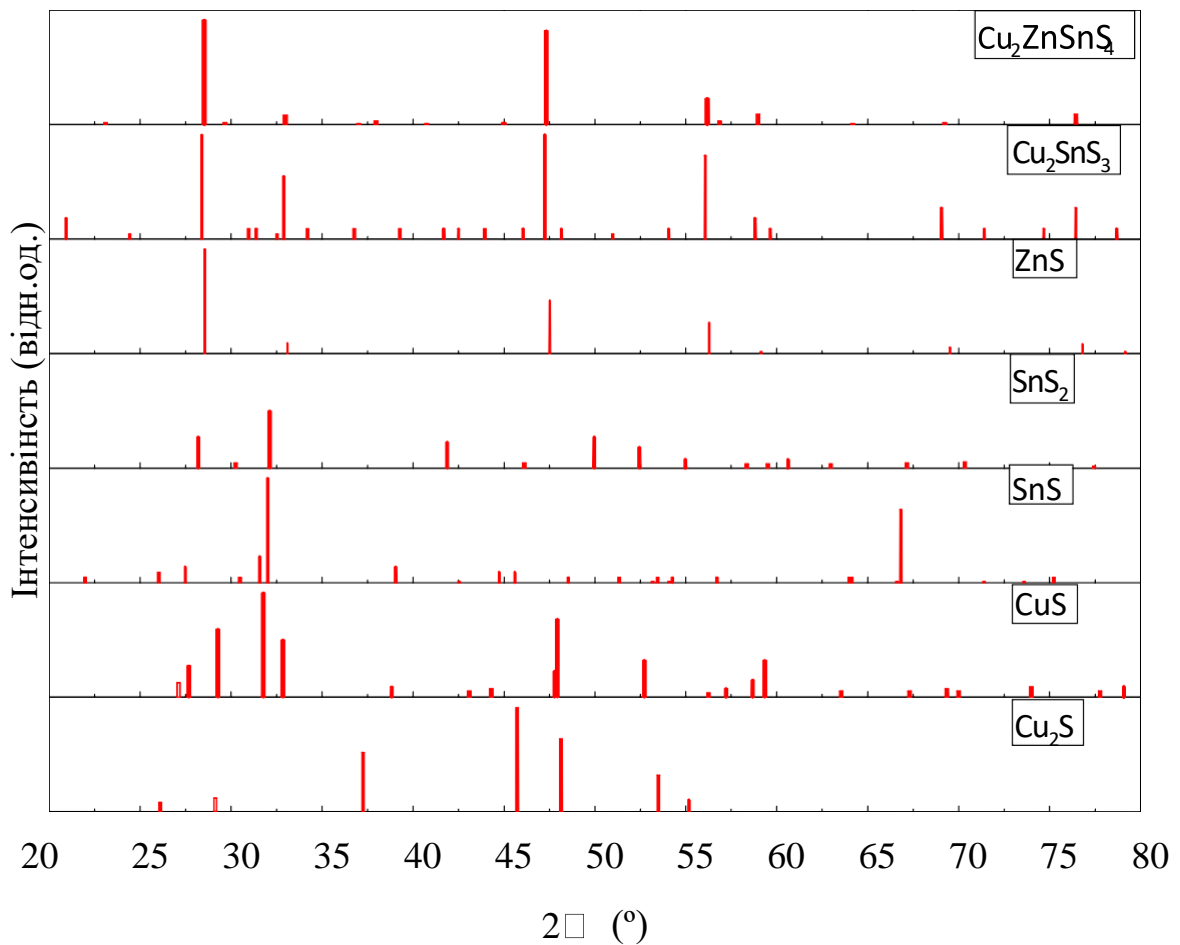


Рис. 1.4 Рентгенівські спектри CZTS та найпоширеніших для його синтезу вторинних та потрійних сполук [42].

1.1.4 Вплив порядку осаження металевих шарів на ефективність тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS

Група авторів під керівництвом *Araki* [47] вивчали вплив порядку осадження шарів металів *Cu*, *Zn*, *Sn* на властивості тонких плівок CZTS і, відповідно, на ефективність ФЕП. Було встановлено, що тонкі плівки, отримані в наступному порядку напорошення *Mo/Cu/Zn/Sn* показали більший розмір зерна, аніж плівки, які були отримані в порядку *Mo/Cu/Sn/Zn*. Прямий контакт міді та цинку відповідає за формування великих зерен, про що свідчить рис. 1.5. Однак, найкраща ефективність (1,79%) була отримана на тонкій плівці, де *Zn* є нижнім шаром, а *Sn* є верхній шар (порядок осадження: *Mo/Zn/Cu/Sn*). Цей феномен можна пояснити унеможливленням утворення пустот між *Mo* і CZTS, що мали б місце, якби шар *Cu* був в безпосередньому контакті з шаром *Mo*, який використовується як тиловий електрод

[47].

Властивості тонких плівок, які були отримані в послідовності *Mo/Zn/Cu/Sn* і *Mo/Zn/Sn/Cu* магнетронним розпорошенням на постійному струмі досліджували *Fernandes* та співробітники [48]. На відміну від *Araki*, вони прийшли до висновку, що шар міді поверх структури допомагає скоротити втрати *Zn* і *Sn* в процесі відпалу, що призводило в свою чергу до кращого контролю складу і кристалічності. Однак, коли *Cu* є верхнім шаром металічної композиції, при сульфуризації на поверхні плівки може формуватися Cu_xS . Очевидно, що глибоке розуміння механізму росту кристалів цієї четверної сполуки необхідне, щоб пояснити ці явища.

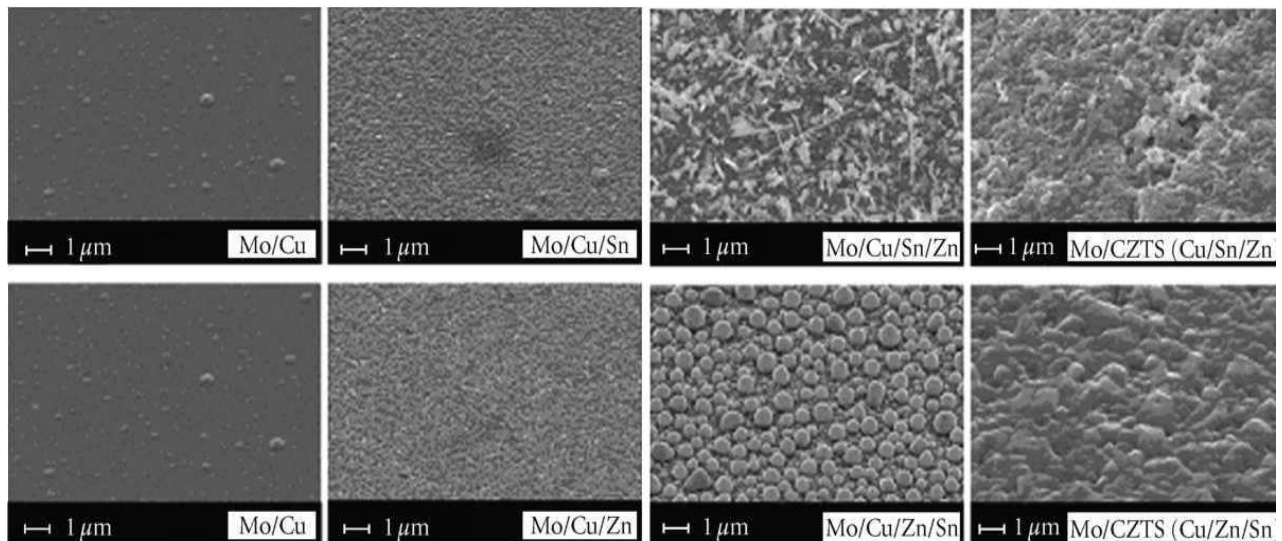


Рис. 1.5 Фотографії прекурсорів та плівок CZTS з різними порядками осадження шарів металу зроблені за допомогою СЕМ [47].

Науковці на чолі з *Weber* вивчали втрати *Sn* в складі тонкої плівки CZTS в процесі відпалу [49]. Було встановлено, що десорбція SnS із сполуки CZTS при температурі вище $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до втрат *Sn* у вакуумі. Процес розкладання сполуки CZTS може бути зменшений шляхом додавання інертного газу в камері, де проводиться відпал. Ця проблема була вирішена *Redinger* та ін., які запропонували створити надлишок SnS і *S* в первинній плівці, щоб запобігти розкладанню CZTS при високій температурі [50].

2 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

2.1 Фізичні властивості та застосування плівок кестеритів

Кестеритні сполуки CZTS, CZTSe та CZTSSe є привабливими для використання у геліоенергетиці завдяки оптимальній прямій ширині забороненої зони ($E_g = 1,0-1,5$ eВ), р-типу провідності, високому коефіцієнту поглинання ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) та великій кількості нетоксичних елементів у земній корі. Завдяки цим характеристикам CZTS, CZTSe та CZTSSe мають значну перевагу над CIGS та CdTe з огляду на виробництво великих обсягів SE і зменшення вартості модулів на їх основі.

Згідно з теоретичними розрахунками ККД SE на їх основі можуть досягати 28-32%. На даний момент максимальна ефективність плівкових фотоперетворювачів на основі цих сполук не перевищує $\eta = 12,6\%$ (CZTSSe), при цьому максимальна ефективність для SE на основі CZTS складає $\eta = 9,4\%$, а для CZTSe $\eta = 11,6\%$.

Як відомо з робіт, основними проблемами таких чотирикомпонентних сполук є утворення вторинних фаз (Cu_xS_y , Zn_xS_y , Sn_xS_y та ін.), неоптимальна стехіометрія та дефекти кристалічної ґратки, які виникають при отриманні сполуки різними методами. Це призводить до малого часу життя неосновних носіїв заряду та швидкої рекомбінації згенерованих світлом носіїв заряду і, як наслідок, низької напруги холостого ходу в SE на їх основі [11], що в свою чергу сильно знижує ефективність перетворення сонячної енергії.

Одним із перспективних методів підвищення напруги холостого ходу (U_{oc}) фотоперетворювачів на основі CZTS(Se), є катіонне заміщення Sn атомами Cd, однак, як було зазначено вище, цей елемент є токсичним, що робить його використання недоцільним. Нещодавно в роботах [18,19] був запропонований новий підхід для збільшення ефективності фотоперетворення кестеритних SE, особливо їх напруги U_{oc} , а саме – використання атомів Ge, якими легують поглиначий шар. Методика заміщення Sn на Ge у плівках CZTS(Se) передбачає часткову контрольовану заміну катіонів кристалічної ґратки матеріалу. Згідно існуючої гіпотези, зв'язок Ge і S(Se) є міцнішим, ніж Sn з S(Se), що може приводити до деякого збільшення ширини забороненої зони матеріалу і, відповідно, напруги холостого ходу SE. Ці припущення вже мають підтвердження у теоретичних та експериментальних роботах [21,22] де

значення ширини забороненої зони збільшувалось при легуванні Ge, однак вплив катіонів Ge, як і післяростової обробки плівок [23] (термічних та лазерних відпалів) на підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів на даний момент достеменно не вивчені, що потребує проведення низки додаткових досліджень.

2.2 Метод спреї-піролізу

Для отримання плівок кестеритів приладового призначення сьогодні використовують різні методики, які включають в себе фізичні вакуумні [24,25] та хімічні безвакуумні [26,27] технології. Серед хімічних методів вирощування тонких плівок метод спреї-піролізу привертає до себе особливу увагу в зв'язку з простотою реалізації, високою керованістю параметрів нанесення шарів і відсутністю складного та дорогого технологічного обладнання [28]. В даний час максимальна ефективність SE на основі плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1% [29].

Як правило, при застосуванні цього методу, розчин прекурсору, що наноситься на підкладку, безперервно розпилюється за допомогою форсунки та повітря, що подається до неї під тиском. Це дозволяє наносити рівномірні за товщиною покриття на нагріту до відповідної температури підкладку. Теплова енергія гарячої підкладки забезпечує термічне розкладання прекурсору, що розпилюється, з подальшим формуванням на ній плівки. Стандартний пристрій для нанесення плівок включає систему доставки рідини, в якій вона міститься в резервуарі під тиском повітря. Стиснене повітря змушує рідину надходити 9 через трубку до форсунки, що розпилює її на нагріту підкладку. Нагрівання підкладки відбувається за допомогою системи нагріву, яка забезпечує також контроль її температури. Блок-схема даного методу осадження представлена на рис.2.1.



Рисунок 2.1 – Блок-схема осадження методом спреї-піролізу

Однак при такій методиці процес нанесення плівок на підкладку проводиться в камері розпилення, яка містить активний кисень при достатньо високих температурах. В результаті відбувається окислення прекурсору та самих плівок під час осадження на підкладку. Це призводить до неконтрольованого відхилення їх складу від стехіометричного та неможливості керування їх хімічним складом. Контроль газової атмосфери особливо важливий для зменшення вмісту вторинних фаз в кестеритах, включаючи оксиди металів (Cu_xO_y , Zn_xO_y і т.д.).

3 МОДЕРНІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ ПЛІВОК КЕСТЕРИТІВ

3.1 Автоматизована установка для нанесення плівок безвакуумним методом спрей-піролізу

За результатами 1-го етапу проекту було модернізовано систему для нанесення плівок методом імпульсного спрею-піролізу, а також завершені роботи з розробки та виготовлення спеціальної металевої камери для витіснення атмосферного кисню шляхом створення в камері надлишкового тиску інертного газу азоту, при цьому розпилення розчину відбувається за допомогою інертного газу аргону.

Як відомо з попереднього аналізу літературних даних при осадженні в атмосфері повітря спостерігається відчутне «забруднення» плівок кестеритів атомами кисню, що призводить до утворення оксидних фаз в шарах матеріалу. Це може чинити негативний вплив на основні функціональні властивості фотоперетворювачів на їх основі, що в свою чергу знижує ефективність фотоперетворення. Вирішити цю проблему можна шляхом осадження плівок у «безкисневій атмосфері», чого можна досягти через витіснення повітря з робочої камери надлишковим тиском інертних газів. Це, разом з оптимізацією інших технологічних параметрів отримання та розпилення початкового прекурсору на нагріту до встановленої температури поверхню підкладки, дозволить отримувати однофазні, рівномірні та однорідні за площею плівки з низьким вмістом вторинних фаз, змінною стехіометрією та необхідними оптичними властивостями.

Поставлена задача була вирішена шляхом створення спеціальної герметичної камери (рис. 3.1) для нанесення плівок у безвакуумній атмосфері інертного газу азоту. До цієї камери приєднані газовий балон, блок керування та датчик газу з клапаном, що встановлений у вентиляційний отвір. В середині камери встановлена система нагріву підкладки, що виконана у вигляді гріючої поверхні з керамічною пластиною, до якої під'єднана термопара, та система розпилення з форсункою, що з'єднана з балоном через газовий редуктор.



Рисунок 3.1 – Модернізована установка для нанесення плівок методом спреї-піролізу з металевою камерою для створення надлишкового тиску інертного газу аргону

Після модернізації процес нанесення шарів відбувається наступним чином. Очищена підкладка фіксується на керамічній пластині нагрівача. Прекурсор вводять в резервуар, а камера для розпилення герметично зачиняється. Вихід повітря із об'єму камери розпилення забезпечує форвакуумний насос з під'єднаним датчиком тиску газу та клапаном. Перед напуском азоту насос попередньо створює у робочому об'ємі тиск 1×10^{-1} Па. Далі насос відключається і відкривається клапан напуску азоту після чого в камері створюється невеликий надлишковий тиск інертного газу азоту. Тиск газу регулюється контролером тиску та подається через трубку. Після цього, при досягненні заданої температури осадження, мікроконтролерний блок керування подає напругу на компресор, що подає газ-носії аргон до форсунки і починається розпилення прекурсору. Контролер тиску, який підключено до форсунки, забезпечує рівномірну подачу газу-носія з заданим тиском. На підкладку розпилюють прекурсор з резервуара через сопло форсунки. Дисперговані частинки через вплив температури, підлягають піролітичному розкладанню та покривають всю площу підкладки, утворюючи плівку на верхній поверхні підкладки. Для підвищення точності осадження шарів при заданій температурі процес розпилення відбувається в імпульсному режимі, циклічно. Цикл включає в себе час розпилення та час паузи, що дозволяє більш точно підтримувати температуру підкладки на заданому рівні.

Кількістю циклів регулюється товщина отримуваної плівки. Всі електричні з'єднання з мікроконтрольним блоком керування відбуваються через спеціальні втулки. Спостерігати весь процес осадження шару напівпровідника можна за допомогою спеціального вікна у передній частині металевої камери.

Така конструкція пристрою з герметизованою камерою забезпечує нанесення плівок в контрольованому газовому середовищі. Подача компресором газу-носія для перенесення диспергованих частинок прекурсору, дозволяє зменшити розмір частинок прекурсору під час розпилення і тим самим підвищити якість плівок та регулювати їх товщину. Використання для нагріву поверхні з керамічною пластиною дозволяє зменшити перепади температури, оскільки кераміка має високе значення теплоємності, тим самим підвищує якість отриманих плівок кестеритів.

3.2 Прекурсори для отримання плівок сполуки CZTGeSSe

В рамках другої частини 1-ого етапу проекту були вибрані прекурсори для отримання плівок сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ з контрольованим складом. Для створення розчинів ми будемо використовувати дегідрат міді хлорид, дихлорид цинку, дегідрат олова хлорид та тіомочевину виробництва Sigma Aldrich, Merck та Acros Organics. Ці прекурсори мають помірну ціну відносно ацетатів та високий ступінь чистоти ($99\%>$), що підтверджується лабораторними дослідженнями від виробника і наявністю відповідного сертифіката якості. Такий підхід дозволить зменшити ризики створення домішкових фаз ще на стадії синтезу розчину для розпилення. Далі ці прекурсори будуть змішуватись у деіонізованій воді з водневим показником $\text{pH} = 3$ разом з метанолом у різних пропорціях. Вибрані прекурсори представлені на рис.3.2.



Рисунок 3.2 – Прекурсори для дослідів

Для легування Ge у тонкі плівки CZTS ми будемо використовувати два методи:

- додавання β -GeO₂ в якості хімічного реагенту для розчину;
- осадження шарів Ge на поверхню тонкої плівки CZTS (у вакуумі).

Для додавання Se у плівки буде використана термічна обробка після осадження у парах селену.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК CZTS

4.1 Виготовлення та дослідження прототипу тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS

4.1.1 Технологія виготовлення тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS

Виготовлені тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS мали наступну substrate-структуру: *скло/Mo/CZTS/ZnS/ZnO:Al/Al* (рис. 3.1), а формування функціональних шарів відбувалося на натрій-кальцієві скляні підкладки.

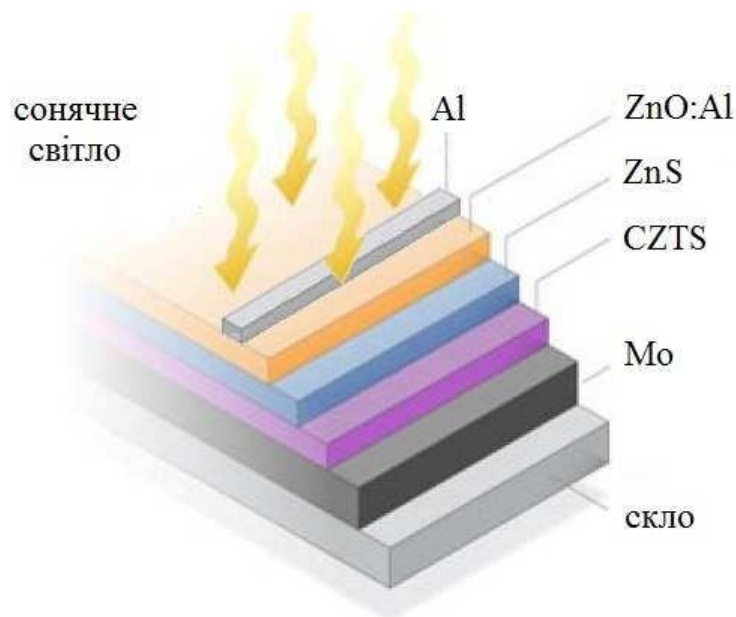


Рис. 4.1 Будова виготовленого тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS.

Перед напорошенням всі підкладки проходили хімічну очистку ацетоном, етанолом та деіонізованою водою в ультразвуковій ванні в зазначеній послідовності. Для формування тилового електричного контакту тонкоплівкового ФЕП підкладки завантажувалися до установки ЛНД- ПЛАЗМА (див. розділ 2.1.1) та перед початком осадження проходили обробку в ВЧ-плазмі. Наступним етапом в одному технологічному циклі методом магнетронного розпорошення на постійному струмі формувалася шар молібдену товщиною 1 мкм. Формування поглинаючого шару (*p*-тип провідності) відбувалося в два етапи. На першому етапі після нанесення тилового *Mo*-контакту на установці ЛНД-ПЛАЗМА магнетронним розпорошенням на постійному струмі формувалася композиція з шарів металів *Cu*, *Zn* та *Sn*. Першим шаром напорошувався *Zn* товщиною 190 нм, наступним був шар *Cu* товщиною 150 нм і на

останок – 340 нм шар *Sn*.

На другому етапі відбувалася сульфуризація отриманих металевих прекурсорів. Для цього було розроблено та виготовлено установку, а також необхідні супутні пристосування для сульфуризації металевих прекурсорів. Будова цієї установки приведено на рис. 4.2:

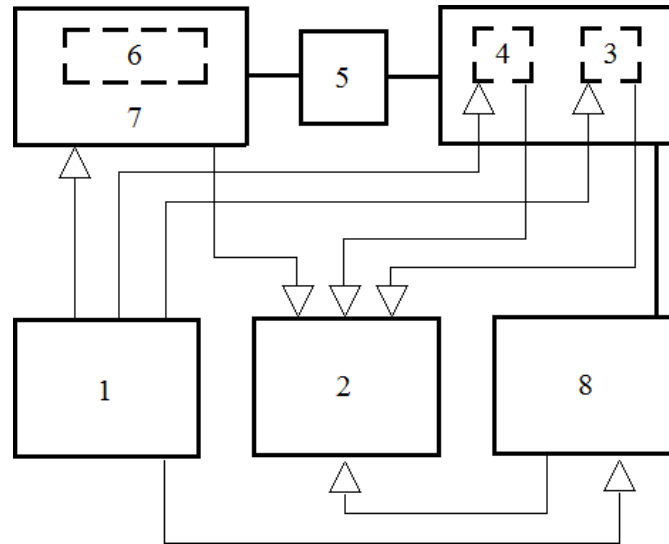


Рис. 4.2 Структурна схема розробленої установки сульфуризації та відпалу композиції багат шарових металевих прекурсорів: 1 – блок управління установкою, 2 – вимірювальний блок, 3 – клапан напуску повітря, 4 – клапан напуску аргону, 5 – з'єднувальна муфта, 6 – кварцова колба, 7 – пересувна пічка, 8 – відкачна система.

Сульфуризація отриманих шарів металевих прекурсорів відбувалася протягом 30 хв. під 50 мг шихтою елементарної сірки за температури 550 °С. Для підтримки тиску в робочій камері на рівні 450 мбар під час сульфуризації відбувався напуск аргону зі швидкістю 10 см³/хв. Для цього отриманий на попередньому етапі зразок з багат шаровою металевою структурою разом із кварцовим тиглем (рис. 4.3 а) поміщувався в кварцовий реактор (рис. 4.3 б). Додатково в цей реактор насипали необхідну кількість сірки і все це разом розміщували в кварцовій колбі, яка за допомогою муфти герметично з'єднувалася з фланцем установки відкачування повітря. Після приєднання кварцової колби до установки на неї накочувалася пічка. Швидкість нагріву становила 20 °С/хв. Товщина отриманого шару склала приблизно 1,5 мкм. ЕДРС-дослідження шару абсорбера показали незначне збіднення міддю у порівнянні до цинку та олова, порівняно до олова незначне збагачення цинком та стехіометричне співвідношення міді та олова: $Cu/(Zn + Sn) = 0,95$, $Zn/Sn = 1,2$, Cu/Sn

= 2,1 та $S/\text{метал} = 0,7$.



Рис. 4.3 Кварцовий реактор з кварцовим тиглем у відкритому (а) та закритому (б) вигляді.

4.1.2 Дослідження ВАХ тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS

Відомо, що тонкоплівкові ФЕП на основі CZTS можна описати класичною однодіодною моделлю [18] (рис. 4.4). Поліноміальна регресія використовувалася для отримання монотонності та збільшення кількості точок експериментальної кривої. Коефіцієнти регресії підбиралися такими, щоб середнє квадратичне відхилення між експериментальною та регресійною кривими були мінімальними. Регресійний аналіз, апроксимування та моделювання ВАХ проводилося засобами математичного процесору *MathCad*. Для моделювання використовували стандартну функцію мінімізації кривих відповідно до самоузгодженого алгоритму методом найменших квадратів. У *MathCad* поліноміальна регресія здійснюється комбінацією вбудованої функції «**regress**» і поліноміальній інтерполяції.

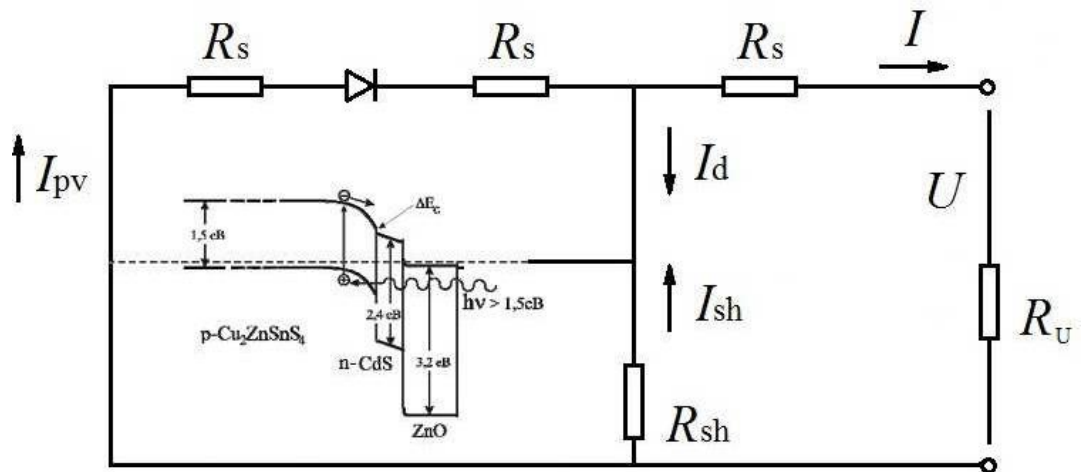


Рис. 4.4 Еквівалентна електрична схема одnodіодної моделі тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS.

Вимірювання ВАХ тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS проводилися при потужності імітатора сонячного випромінювання 100 мВ/см^2 , спектральному діапазону AM1.5 та температурі навколишнього середовища $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Результати представлені на рис. 4.5 та зведені в таблиці 4.1

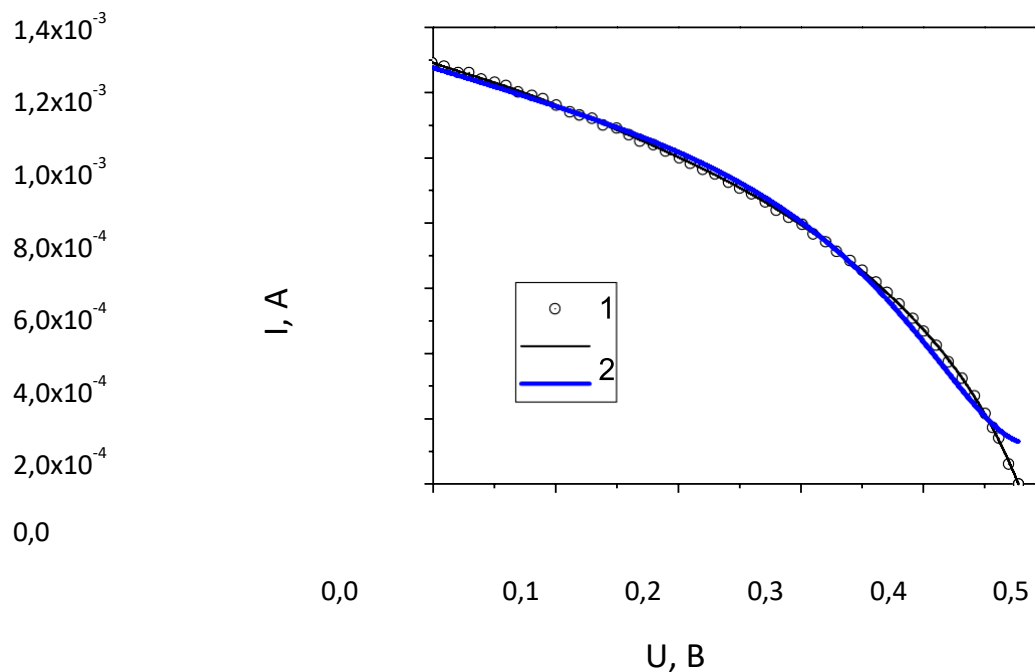


Рис. 4.5 Дослідження ВАХ тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS:

1 – експериментальні дані; 2 – експериментальна крива після поліноміальної регресії; 3 – теоретична крива, яка відповідає однокспоненційній моделі.

Таблиця 4.1

Результати вимірювань ВАХ тонкоплівкового ФЕП на основі CZTS

U_{oc} , В	I_{sc} , мА	J_{sc} , мА/см ²	FF	η , %	R_s , Ом	R_{sh} , Ом	n	I_0 , А
0,477	1,291	9,777	0,388	1,807	94,442	837,26	2,835	$9,211 \cdot 10^{-7}$

Як бачимо, послідовний опір дуже високий, що можна пояснити наступним: а) між молібденом і кестерітом присутній дисульфід молібдену; б) $p-n$ перехід не ідеальний, адже n більше 2, а це в свою чергу значить, що між кестерітом і сульфідом цинку присутні інші канали, які блокують або шунтують провідність; в) контакт верхнього прозорого електроду і контактної сітки не ідеально омичний. Також можна відмітити занижений шунтуючий опір, що свідчить про наявність поверхневої рекомбінації, яку потрібно пасивувати. Цього можна досягти використовуючи АПВ-плівку як пасивуюче покриття, а також за рахунок обробки плазмою водню і таким чином зменшити відбивання. Наявність струму насичення високого рівня означає, що крім корисних носіїв з кожного боку $p-n$ переходу присутні компоненти які збільшують роль дифузійного струму при розведенні основних в робочому об'ємі переходу.

Таким чином, шляхи покращення ефективності ФЕП можуть бути наступними: пасивація, додатковий шар металу між молібденом і кестерітом, блокування вільної міді, видалення паразитних подвійних сполук, просвітлення.

4.2 Дослідження впливу тиску в робочій камері під час сульфуризації багат шарової структури металевих прекурсорів для синтезу поглинаючого шару CZTS

В цій частині розділу досліджувалися тонкі плівки CZTS, синтезовані за різного тиску (950 мбар, 450 мбар та 50 мбар) в робочій камері. Насамперед металеві прекурсори отримувалися шляхом напорошення Cu , Sn та Zn на боросилікатне скло з попередньо нанесеним шаром Mo . Таким чином, на склі була сформована наступна структура: Mo / Zn (190 нм) / Cu (150 нм) / Sn (340 нм). Наступним етапом ця композиція проходила сульфуризацію в атмосфері аргону та парів сірки, що є значно кращим за використання H_2S , адже чиста сірка не є токсичною у порівнянні з її

сульфідом. Металеві прекурсори сульфуривалися при температурі 550 °С під шихтою сірки (50 г) протягом 30 хв. Швидкість нагріву становила 20 °С/хв, а швидкість натікання аргону змінювалася для варіювання значення тиску в робочій камері. Результати досліджень рентгенівських спектрів, знятих при 0,25θ / 2θ / 4θ, приведені на рис. 4.6. Порівнюючи спектри на 2θ з референсними даними [42], видно, що всі зразки мають характерні для CZTS піки на 18°, 27°, 33°, 47° та 56°. Для зразка синтезованого при 450 мбар саме ці піки є найінтенсивнішими, що свідчить на мінімальну кількість вторинних та потрійних фаз, які є більш характерними для двох інших зразків.

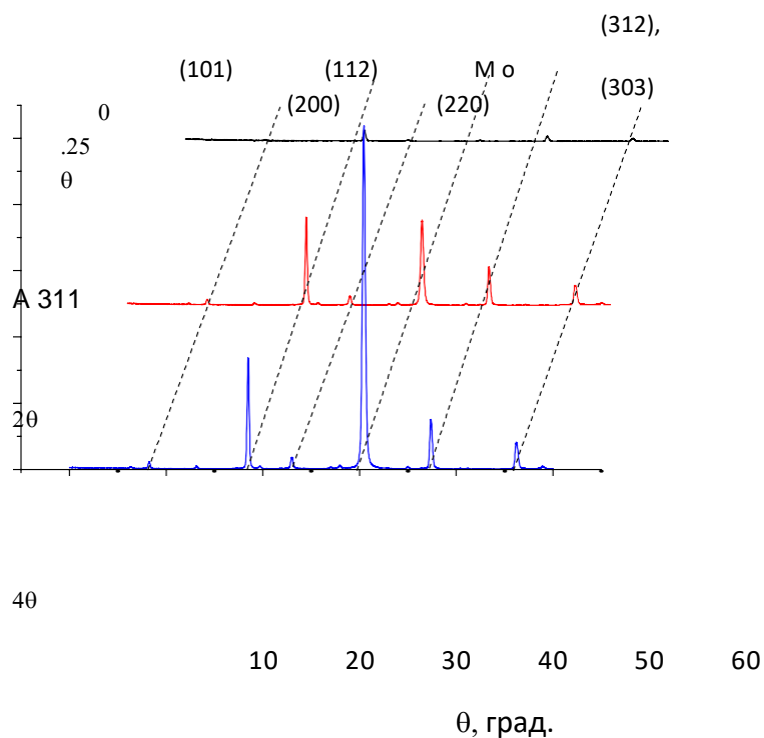
зміщення по X = 20%

зміщення по Y = 90%

$2,5 \times 10^4$

Інтенсивність, у. о.
 $2,0 \times 10^4$
 $1,5 \times 10^4$
 $1,0 \times 10^4$
 $5,0 \times 10^3$

0,0



a)

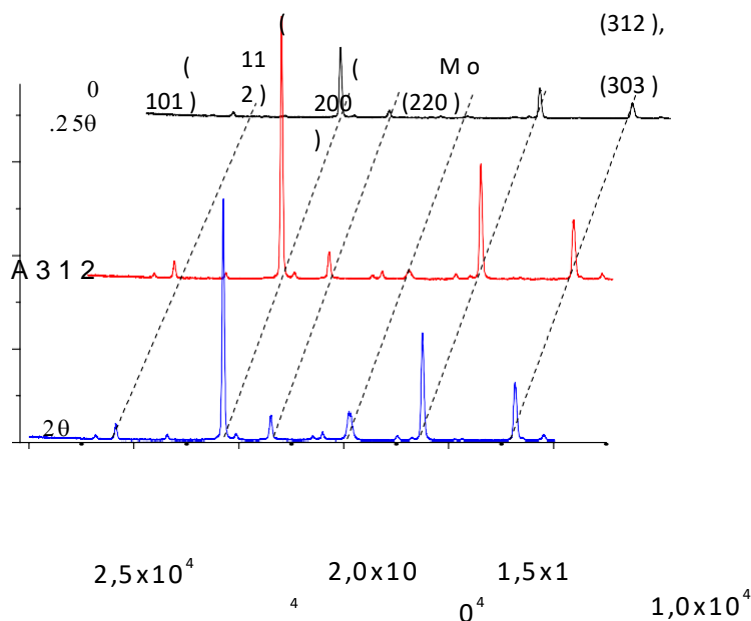
зміщення по X = 20%

зміщення по Y = 90%

Інтенсивність, у. о.

$9,0 \times 10^3$

$6,0 \times 10^3$



b)

зміщення по X = 20%

зміщення по Y = 90%

$2,5 \times 10^4$

4

$2,0 \times 10^4$

0^4

$1,5 \times 10^4$

$1,0 \times 10^4$

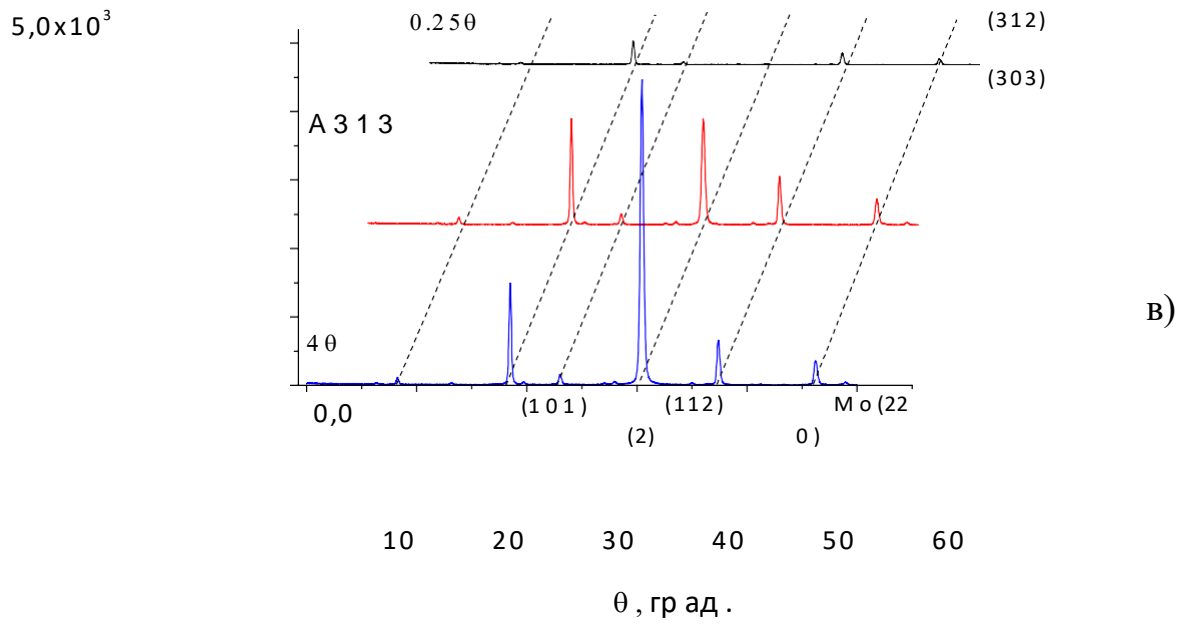


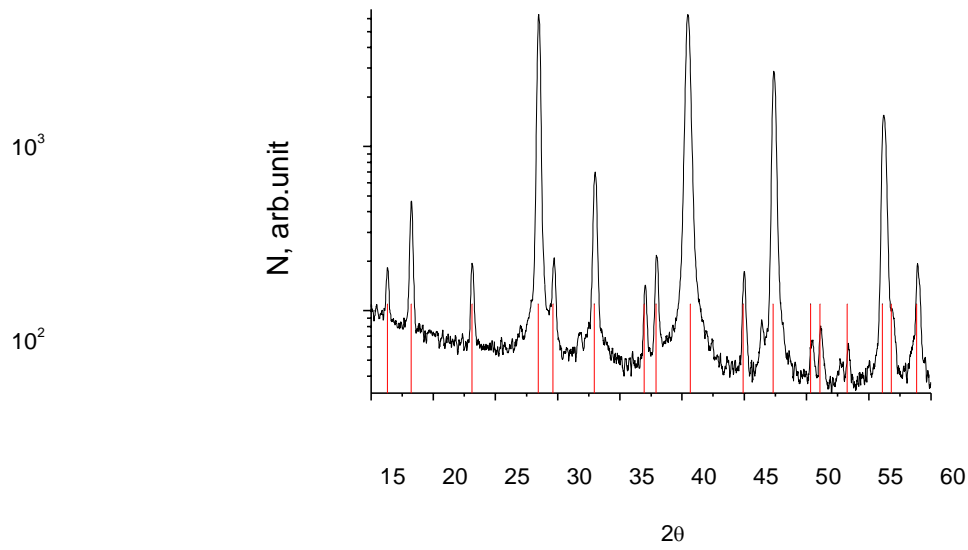
Рис. 4.6 Рентгенівські спектри тонких плівок CZTS, отримані при температурі 550 °С після 30 хв. відпалу з 50 мг S та тиску в робочій камері а) 950 мбар, б) 450 мбар, в) 50 мбар.

Для зразків синтезованих при тискові 50 та 950 мбар найбільш інтенсивними є піки на 28° та 41° , при чому останній свідчить про присутність певної кількості фаз Cu_2SnS_3 та SnS_2 в тонких плівках CZTS. Наявність додаткових слабких піків на 16° , 23° та 59° , характерних лише для Cu_2SnS_3 підтверджує це. Необхідно зазначити, що пік на 41° також є характерним для Mo , який напорошувався на скло перед формуванням кестерітових тонких плівок. На рентгенограмах всіх зразків присутній слабенький пік на 29° , що засвідчує присутність незначної кількості Cu_2S та CuS в структурі тонких плівок CZTS. Два слабких піки на 38° та 37° , які знову ж таки простежуються на всіх рентгенограмах, показують наявність таких вторинних сполук як SnS та CuS відповідно. Про присутність SnS також свідчить слабкий пік на 45° , що має місце на всіх спектрах, але найбільше проявляється для зразка, сульфуризованого при тискові 450 мбар.

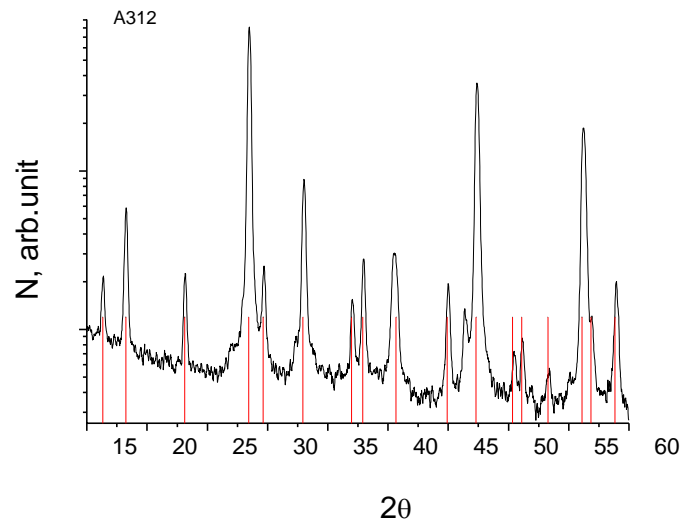
Таким чином, проаналізувавши рентгенівські спектри зразків, синтезованих при різних тисках в робочій камері, можна стверджувати, що в усіх випадках було отримано тонкі плівки зі структурою кестеріту. Найбільш якісним є зразок, що проходив сульфуризацію при тискові 450 мбар, про свідчить наявність найінтенсивніших піків, характерних саме для CZTS. В усіх синтезованих тонких плівках кестеріту в незначній мірі проявляються SnS , Cu_2S , CuS та Cu_2SnS_3 . Наявність SnS_2 малоймовірна у зв'язку з повною відсутністю характерних лише для цієї вторинної сполуки піків на рентгенограмі в області 42° , 49° та 52° . Ідентифікація такої вторинної сполуки як ZnS в тонких плівках CZTS по рентгенівським спектрам є неможливою у зв'язку з повним співпадінням трьох найсильніших характерних піків з аналогічними на рентгенограмі CZTS.

На рис. 4.7 приведено рентгенівські спектри тонких плівок CZTS з характерними для сполуками піками. Результати ЕДРС-досліджень висвітлені в табл. 4.2. З таблиці видно, що всі плівки мають дуже близькі співвідношення елементів. Всі три зразки є збідненими на Cu та збагаченими на Zn , а відхилення значень S та Sn від стехіометричного не є суттєвим.

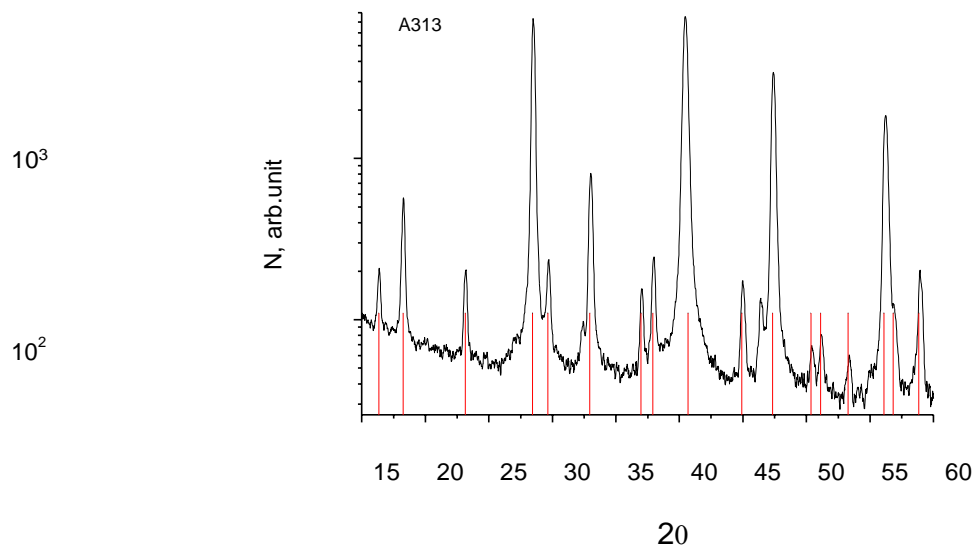
A311



а)



б)



в)

Рис. 3.7 Рентгенівські спектри тонких плівок CZTS, отримані при температурі 550 °С після 30 хв. відпалу з 50 мг S та тиску в робочій камері а) 950 мбар, б) 450 мбар, в) 50 мбар.

Таблиця 4.2

Результати ЕДРС досліджень тонких плівок CZTS

Зразок	№ _{ВИМ}	Cu,	Zn,	Sn,	S,	Cu/Zn	Cu/Sn	Zn/Sn	Cu/ (Zn+Sn)
		(% ат.)	(% ат.)	(% ат.)	(% ат.)				
A311	1	21,66	15,09	11,62	51,63	1,43	1,86	1,30	0,81
	2	21,79	15,98	11,51	50,72	1,36	1,89	1,39	0,79
	3	22,56	14,46	11,72	51,26	1,56	1,92	1,23	0,86
	С.зн.	22,00	15,16	11,62	51,21	1,45	1,89	1,31	0,82
A312	1	21,13	13,23	12,82	52,82	1,60	1,65	1,03	0,81
	2	23,60	13,68	11,16	51,57	1,72	2,12	1,23	0,95
	3	23,41	15,17	10,90	50,52	1,54	2,15	1,39	0,90
	С.зн.	22,70	14,01	11,64	51,65	1,62	1,95	1,20	0,89
A313	1	22,63	14,51	12,11	50,75	1,56	1,87	1,20	0,85
	2	22,88	15,05	11,37	50,70	1,52	2,01	1,32	0,87
	3	22,22	14,06	12,48	51,24	1,58	1,78	1,13	0,84
	С.зн.	22,57	14,54	11,99	50,90	1,55	1,88	1,21	0,85

5 РЕЗУЛЬТАТИ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**5.1 Методика експерименту**

Плівки CZTS були отримані методом пульсуючого спреї-піролізу з використанням прекурсуру, що містив дигідрат хлориду міді (0,02 М), дихлорид цинку (0,01 М), дигідрат хлориду олова (0,015 М) та тіосечовину (0,08 М). Ці розчини змішували в деіонізованій воді з водневим показником рН = 3. В якості підкладки було використано скло розмірами 15x25 мм² і товщиною 2 мм, попередньо очищене в ультразвуковій ванні з використанням ізопропілового спирту протягом 10 хв. Розпилення отриманого прекурсуру проводилось на підігріту до оптимальної згідно з літературними даними температури $T_s = 623 \pm 10$ К підкладку, яка знаходилась на відстані 20 см від сопла розпилювача. Для формування плівок без перенасичення прекурсуру біля нагрітої поверхні підкладки був використаний імпульсний режим

розпилення прекурору. Швидкість нанесення плівок складала 5 мл/хв. Час розпилення розчину становив 1 с з паузою між циклами 10 с. Кількість циклів складала 100.

Морфологія поверхні зразків досліджувалась за допомогою растрового електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM 650 Schottky. Були використані наступні режими роботи приладу: прискорююча напруга 15 кВ, роздільна здатність детектора 125,4 еВ, робоча відстань 7 мм і розмір точки 5,5 нм².

5.2 Дослідження морфології поверхні

На рис. 5.1 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу на автоматизованій установці після модернізації. Як видно з рисунку 5.1 (а), плівка має гладку однорідну поверхню без видимих великомасштабних дефектів і точкових включень. Це підтверджується і знімком поверхні знятим при більшому збільшенні (вставка на рис. 5.1 (а)).

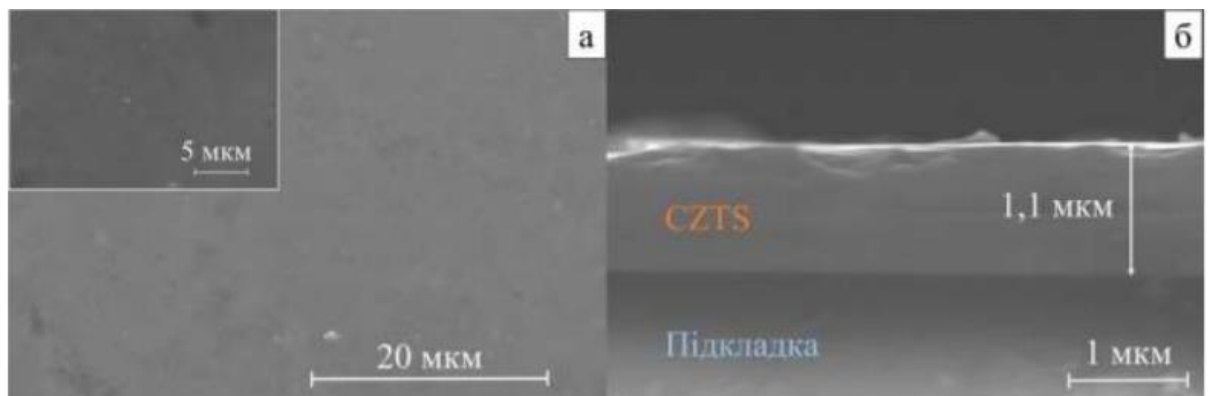


Рисунок 5.1 – Мікрознімки поверхні (а) і поперечного перерізу (б) плівки CZTS

З зображення поперечного перерізу зразка, представленого на рис. 5.1 (б), можна побачити, що на підкладці утворилась суцільна плівка з хорошою адгезією до підкладки, яка характеризується відсутністю тріщин та дірок, з однорідною структурою за об'ємом. Товщина плівки складає близько $d = 1,1$ мкм.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено можливість одностадійного низькотемпературного синтезу поглинаючих шарів для створення тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS на гнучких підкладках при різних технологічних режимах. Встановлено, що додатковий відпал тонкоплівкових абсорберів в атмосфері азоту при 390 °C дозволяє покращити оптичні властивості на 25% у порівнянні з плівками, відпаленими на повітрі.
2. Уточнено наукові дані про вплив технологічних параметрів процесу сульфуризації металевих прекурсорів для синтезу поглинаючих шарів для тонкоплівкових ФЕП на основі CZTS та встановлено оптимальні значення тиску в робочому об'ємі під час проведення відпалу, що дозволило мінімізувати втрати сірки з шару CZTS.
3. Оптимізовано режими плазмових обробок поверхні фоточутливих структур та режими осадження АПВ-плівок для отримання покриттів з заданими оптичними та механічними властивостями. Запропоновано використання комбінованої обробки поверхні в плазмі водню та аргону з наступним осадженням АПВ-плівок для збільшення ККД одноперехідних кремнієвих ФЕП з вертикальним *p-n* переходом в 1,54 рази.
4. Застосування іонного травлення та ВЧ-обробки поверхні багатоперехідних кремнієвих ФЕП з вертикальним *p-n* переходом дозволило збільшити к.к.д. більш ніж на порядок завдяки видаленню порушеного поверхневого шару.
5. Вперше встановлено, що плазмова обробка поверхні ІЧ- фотодетектора на основі *CdHgTe* та ос

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fleischer M. New mineral names / M. Fleischer // *American Mineralogist*. – 1959. – Vol. 44. – P. 1321–1329.
2. Kissin S. A. A reinvestigation of the stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) – kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) pseudobinary system / S. A. Kissin // *The Canadian Mineralogist*. – 1989. – Vol. 27. – P. 689–697.
3. Beigom N. Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations / N. Beigom, M. Amiri, A. Postnikov // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82, No. 20. – P. 205204-1 – 205204-8.
4. Schorr S. Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides / S. Schorr // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515. – P. 5985–5991.
5. Hall S. R. Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{FeZn})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{FeZn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals / S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart // *The Canadian Mineralogist*. – 1978. – Vol. 16. – P. 131–137.
6. Pianezzi F. Electronic properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier / F. Pianezzi, A. Chirila, P. Bloesch [et al.] // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2012. – Vol. 20, No. 3. – P. 253–259.
7. Chirila A. Highly efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells grown on flexible polymer films / A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi [et al.] // *Nature Materials*. – 2011. – Vol. 10. – P. 857–861.
8. Rudmann D. Na incorporation into $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils / D. Rudmann, D. Brémaud, H. Zogg [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97, No. 8. – P. 84903.
9. Caironi M., Noh Y. *Large Area and Flexible Electronics* / Mario Caironi, Yong-Young Noh. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2015. – 480 p.

