

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних  
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**ТЕОРЕТИЧНІ ПІДХОДИ ДО ВИКОРИСТАННЯ ГЕРМАНІЮ В ЯКОСТІ  
МАТЕРІАЛУ ЗАМІЩЕННЯ У БАЗОВИХ ШАРАХ ПРИЛАДОВИХ  
СТРУКТУР**

студент гр. ЕІз-71к

Р.Г. Коротенко

Науковий керівник

к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М.Іващенко

Конотоп 2021

## РЕФЕРАТ

Об'єкт дослідження - вплив фізико-технологічних умов отримання на фазовий склад, структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок кестеритів типу  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ .

Мета роботи – дослідження літературних джерел стосовно створення модельних зразків сонячних перетворювачів на основі плівок сполук групи  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$  з різними буферними та віконними шарами недорогим безвакуумним методом спреї-піролізу.

Предмет дослідження - структурні властивості (розмір зерен полікристалічних плівок, рівень мікродеформацій та концентрація дислокацій), фазовий склад (відхилення від стехіометрії та наявність вторинних фаз), оптичні характеристики (спектри пропускання і поглинання, оптична щиринна забороненої зони) та фоточутливість плівок кестеритів, а також світлові та темнові вольт-амперні характеристики модельних зразків SE, отриманих в різних умовах безвакуумними методами.

Робота викладена на 25 сторінках, у тому числі включає 7 рисунків, - таблиць, список цитованої літератури із 22 джерел.

## ЗМІСТ

	с.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ЧОТИРИКОМПОНЕНТНИХ СПОЛУК)</b> .....	
	6
Фізичні властивості та проблематика застосування плівок	
1.1 кестеритів .....	6
1.2 Технології отримання кестеритів .....	8
1.2.1 Метод спреї-піролізу .....	8
1.2.2 Післяростова лазерна обробка .....	9
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ПІДХОДІВ ДО МЕТОДОЛОГІЇ ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	
	10
2.1 Модернізація технології отримання та легування .....	10
2.2 Синтез та нанесення плівок методом спреї-піролізу.....	13
2.3 Лазерна обробка.....	14
<b>РОЗДІЛ 3</b>	
<b>АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ</b> .....	
	16
3.1. Морфологія поверхні.....	16
3.2. Структурні особливості конденсатів.....	20

<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>22</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>23</b>

## ВСТУП

Сонячні елементи на основі тонких плівок селеніду міді індію галію (CIGS) і телуриду кадмію (CdTe) свого часу стали більш дешевою альтернативою сонячним елементам на основі кремнію. Сучасні технології, що використовують в якості поглиначів CIGS та CdTe, досягли ефективності перетворення сонячної енергії в лабораторних умовах 23,3% та 22,1% [1], відповідно, і вже перейшли в комерційне використання. Однак, незважаючи на значні успіхи, залучення токсичних металів Cd і рідкісних металів індію (In), галію (Ga) та телуру (Te) в композиції, є головною перешкодою для широкого використання цих технологій в майбутньому. У зв'язку з цим в якості альтернативи CIGS та CdTe в активному фокусі дослідницької діяльності знаходиться четвертинний халькогенід сульфід міді  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) з фазою кестерит. На відміну від CIGS та CdTe, компоненти CZTS нетоксичні та широко розповсюджені на Землі, що є важливими критерієм для економічного, масштабного розгортання фотоелектричних систем.

**Актуальність теми.** На даний час чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок кестеритів типу  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ , зокрема  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості не існує. Це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки, виготовлених з використанням даних сполук, та пояснює порівняно низьку ефективність SE на їх основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки тонких шарів цих сполук надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду, та покращить електричні характеристики отриманих шарів.

На даний час відомо, що одним із шляхів збільшення напруги холостого ходу SE на основі кестеритних сполук, і, відповідно, ККД перетворення сонячної енергії, є повне або часткове заміщення атомів Sn атомами Ge. У той же час, на сьогодні методик такого контрольованого заміщення катіонів не створено.

## РОЗДІЛ 1

### ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ЧОТИРИКОМПОНЕНТНИХ СПОЛУК

#### 1.1. Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів

Сполука CZTS має значну перевагу перед CdTe та CIGS, оскільки вона не містить у своєму складі дорогі хімічні елементи. До того ж, всі складові компоненти не токсичні і широко розповсюджені у земній корі [21]. Це, в поєднанні з відмінними оптичними властивостями (пряма ширина забороненої зони  $E_g = 1.0\text{--}1.5$  eV, коефіцієнт абсорбції  $\alpha > 10^4$  cm<sup>-1</sup>), дозволяє мати CZTS високий потенціал для використання в якості абсорбера в ФМГТТ при товщині шару, близької до 1–2 мкм [6]. Зокрема, в лабораторних умовах поточна рекордна ефективність для СЕ на основі чистої сполуки CZTS складає 10 % [7]. Згідно з теоретичними розрахунками ККД СЕ на основі CZTS можуть досягати 28–32 % [8]. Поточна відносно низька ефективність, в першу чергу, пояснюється швидкою рекомбінацією основних носіїв заряду в режимі суб-нано-секунди [5, 21]. Цьому сприяє мала область рівноважного стану CZTS у фазовій діаграмі та структурні дефекти, які формуються під час росту тонкої плівки [9, 10, 21]. Для заліковування цих дефектів і покращення якості сильно неупорядкованих полікристалічних плівок традиційно використовують високотемпературний термічний відпал з процесом сульфуризації/селенізації [21]. Однак це передбачає додавання токсичних парів газу (N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S), або порошку сірки/селену. До того ж завжди є обмеження по максимальній температурі відпалу в залежності від матеріалу підкладки. Тому, як альтернатива поліпшенню кристалічної якості вирощених ТП CZTS без перегріву підкладки, є скануюча лазерна обробка. На відміну від термічного відпалу, технологія лазерної обробки забезпечує швидкий відпал ТП з подальшою рекристалізацією та покращенням їх якості [21]. Крім того лазерний відпал дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу та збільшити температуру

нагріву ТП CZTS, дозволяючи підкладці залишатись на набагато нижчій температурі [21, 22].

Як було сказано раніше, однією з основних причин обмеження продуктивності пристроїв на основі CZTS є низька напруга холостого ходу. Одним із перспективних методів підвищення  $V_{oc}$  фотоперетворювачів на основі CZTS, є катіонне заміщення Sn атомами Cd [9], однак цей елемент є токсичним, що робить його використання недоцільним. У нещодавньому дослідженні [10] було запропоновано новий підхід до підвищення ефективності перетворення енергії SE на основі кестеритів, зокрема їх  $V_{oc}$ , а саме використання Ge, яким легують поглинаючий шар. Методика заміщення Sn на Ge у плівках CZTS передбачає часткову контрольовану заміну катіонів Sn на Ge у кристалічній ґратці матеріалу. Згідно з гіпотезою зв'язки Ge - S сильніші за зв'язки Sn - S, що може призвести до збільшення оптичної ширини забороненої зони. Заміна Sn на менші атоми Ge призводить до посилення відштовхування s-s та s-p рівнів між атомами Ge та S, що збільшує антизв'язуючий характер мінімуму діапазону провідності [11]. Ці припущення вже мають підтвердження у теоретичних [21] та експериментальних роботах [3], однак вплив катіонів Ge, як і післяростової обробки плівок [7] (термічних та лазерних відпалів), на підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів на даний момент достеменно не вивчені, що потребує проведення низки додаткових досліджень [22].

В попередні роки було проведено багато досліджень впливу концентрацій міді [12], цинку [13] та олова [14] на фізичні та електричні властивості спреї-осаджених плівок CZTS. Відомо, що концентрація сірки (S) у початковому прекурсорі має вплив на кінцеві характеристики кестериту, отриманого методом спреї-піролізу. Це пов'язано з низькою температурою кипіння S ( $T = 718\text{ K}$ ), що дуже близько до діапазону типових температур підкладки для реакції піролізу ( $T=573\text{-}673\text{ K}$ ). У роботах [15-16] автори вже досліджували вплив концентрацій S на спреї-осаджені плівки CZTS. Незважаючи на наявність цих відомостей, досі немає чіткого розуміння про вплив концентрацій S на процеси росту CZTS та

подальшого впливу отриманих властивостей на ефективність ФМТТП з їх використанням [22].

## 1.2 Технології отримання кестеритів

### 1.2.1 Метод спреї-піролізу

Для отримання плівок кестеритів приладового призначення сьогодні використовують різні методики, які включають в себе фізичні вакуумні [16] та хімічні безвакуумні [17] 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 [18]. Блок-схема даного методу осадження представлена на рис.1.1 [22].

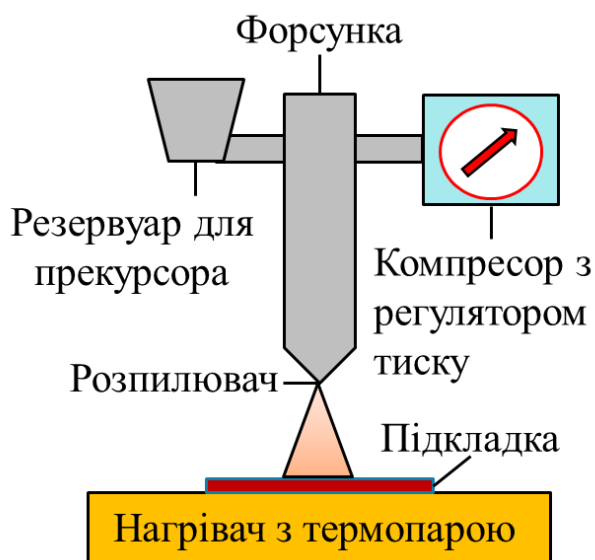


Рисунок 1.1 – Блок-схема осадження методом спреї-піролізу [22]

В даний час максимальна ефективність СЕ на основі плівок CZTS, отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1% [19].



### 1.2.2 Післяростова лазерна обробка плівок кестеритів

Для зменшення вмісту вторинних фаз у плівках та покращення їх структурних характеристик зазвичай використовують високотемпературний післяростовий термічний відпал в атмосфері різних газів (S, Se, Ar, H<sub>2</sub>S та ін.) [20]. Це приводить до додаткових витрат енергії та часу, а також підвищує вартість СЕ [22].

На відміну від термічного відпалу, технологія лазерної обробки зразків є потужним інструментом, який дозволяє покращувати якість як масивних кристалів так і сильно неупорядкованих полікристалічних плівок [3]. Це дозволяє зменшити кількість вторинних фаз у матеріалі та подолати обмеження у ефективності СЕ, пов'язаних з рекомбінацією вільних носіїв заряду на дефектних центрах та міжфазних границях [22].

Аналіз літературних даних показав, що лазерне опромінення майже не використовується для обробки плівок сполуки CZTS. На даний час відомі лише теоретичні роботи стосовно лазерного відпалу [4] та застосування лазера для скрайбування поверхні отриманих плівок [5]. Успішне використання ультрафіолетового опромінення для створення передумов стосовно покращення морфології поверхні та збільшення розміру зерна в плівках CZTS було описано лише в [36]. В той же час вплив лазерного опромінення на структурні та оптичні характеристики плівок кестеритів, у наш час, вивчені недостатньо [22].

## РОЗДІЛ 2

### АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ПІДХОДІВ ДО МЕТОДОЛОГІЇ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Модернізація технології отримання та легування

Науковою групою [21-22] було модернізовано систему для нанесення плівок методом імпульсного спреї-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 [21].

З попереднього аналізу літературних даних відомо, що 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», що досягається через витіснення атмосферного повітря з робочої камери надлишковим тиском інертних газів [21]. 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 [21].

Поставлена задача була вирішена шляхом створення спеціальної герметичної камери (рис. 2.1) 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, термопара, та система розпилення з форсункою, що з'єднана з балоном через газовий редуктор [21].

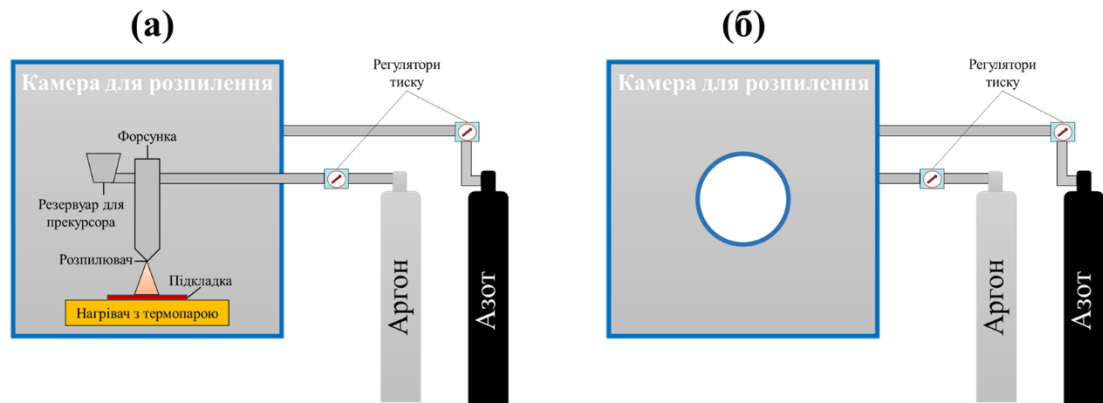


Рисунок 2.1 – Блок-схема модернізованої установка для нанесення плівок методом спреї-піролізу у відкритому (а) і закритому (б) вигляді [21]

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  $1 \times 10^{-1}$  Па [21]. 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 [21]. 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 поверхні. Для підвищення якості осадження шарів при заданій температурі процес розпилення відбувається в імпульсному режимі, циклічно. Цикл включає в себе час розпилення та час паузи між циклами розпилення, що дозволяє більш точно підтримувати температуру підкладки на заданому рівні.

Загальною кількістю циклів регулюється товщина отримуваної плівки [21]. Всі електричні з'єднання з мікроконтрольним блоком керування знаходяться у спеціальних втулках. Спостерігати процес осадження шару напівпровідника можна за допомогою спеціального вікна у передній частині металевої камери.

Дана конструкція пристрою з герметичною 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 [21].

Були вибрані прекурсори для отримання плівок сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$  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 [21]. Такий підхід дозволить зменшити ризики створення домішкових фаз ще на стадії синтезу розчину для розпилення. Далі ці прекурсори будуть змішуватись у ДМСО або у дистильованій воді з водневим показником  $\text{pH}=3$  [21]. Для легування Ge у тонкі плівки CZTS ми будемо використовувати два методи:

- додавання  $\beta\text{-GeO}_2$  в якості хімічного реагенту для розчину;
- осадження шарів Ge на поверхню тонкої плівки CZTS (у вакуумі) та подальша дифузія шляхом термічного відпалу та лазерного опромінення.

## 2.2 Синтез та нанесення плівок методом спреї-піролізу

Авторами [21] ТП CZTS були осаджені за допомогою методу спреї-піролізу на скляних підкладках з температурою від 723-823 K ( $\Delta = 25$  K, позначення зразків 1-5, відповідно). Початковий прекурсор був синтезований на основі ДМСО, і включав у себе  $\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics, 99%),  $\text{ZnCl}_2$  (Acros Organics, 99%),  $\text{SnCl}_2$  (Acros Organics, 99%) та  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (Acros Organics, 99%) у молярному співвідношенні 2:1:1:8, відповідно [21]. 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 набилення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсору.

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),  $\text{ZnCl}_2$  (Acros Organics, 99%, 12,5 ммоль),  $\text{SnCl}_2$  (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) [21].

Також науковою групою [21] ТП  $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$  були отримані методом спреї-піролізу на скляних підкладках з фіксованою температурою 723 K при різних концентраціях елементів Sn і Ge, тобто  $X = 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$  і 0. Відстань від розпилювача до сопла складала 18 см. Азот під тиском 2 бар було використано в якості газу-носія. Час набилення одного зразка в неперервному циклі складав 25 хв, або 10 мл початкового прекурсору [21].

Створення модельних зразків SE на базі поглинаючого шару CZTS легованого атомами Ge було реалізовано авторами [21]. Тонкі плівки CZTS були сформовані шляхом розпилення розчину-попередника на підігріті Mo-покриті (ВЧ-магнетронне розпилення) підкладки з натрієвого скла. Температура

підкладки була фіксована і складала 623 K. Розчин попередника готували диспергуванням  $\text{CuCl}_2$  (Acros organics, 99%),  $\text{ZnCl}_2$  (Merck, 99%),  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99%) і  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (Sigma-Aldrich, 99%) у диметилсульфоксиді (DMSO). Молярні концентрації  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  і  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  підтримували постійними при 0,025 M, 0,0125 M і 0,0125 M відповідно, тоді як концентрація  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  змінювалася від 0,05 M до 0,08 M з кроком 0,015M. Пізніше, в дискусійній частині, вони будуть позначені як "Зразки S50, S65, S80", відповідно. Тиск газу-носія аргону і відстань від сопла до підкладки зберігалися фіксованими на 2 бар і 15 см, відповідно [21]. Загальна кількість циклів у пульсуючому режимі склала 500 од., перерва між циклами 2 с. Для запобігання процесу оксидації шару Mo між циклами розпилення підкладка обдувалась газом азоту. Поверх осаджених плівок методом електронної гармати був осаджений шар Ge з товщиною 10 нм, що сприяє кристалізації і поліпшує фотогальванічні параметри пристроїв [8]. Далі отримані зразки відпалювали при 773 K протягом 30 хв у вакуумі. Для отримання функціональних сонячних елементів зразки шляхом хімічного осадження з ванни комплектуються шаром CdS (50 нм) та за допомогою методу магнетронного розпилення шарами ZnO (150 нм) і ZnO:Al (50 нм). Ячейки SE площею 0,09  $\text{cm}^2$  ізольовані один від одного шляхом механічного скрайбування [21].

### 2.3 Лазерна обробка

Лазерну обробку отриманих зразків проводили [21] за допомогою Nd:YAG лазера виробництва Ekspla. Була використана скануюча система з постійною швидкістю пересування зразка  $1,6 \times 10^{-4}$  м/с. Довжина імпульсу променя складала 4 нс. Як зазначалося, CZTS має пряму ширину забороненої зони  $\sim 1,5$  eV і, таким чином, максимально поглинає хвилі в інфрачервоному діапазоні випромінювання (800-900 нм). У випадку використання Nd:YAG лазера з другою гармонікою  $\lambda = 532$  нм плівки CZTS поглинуть близько 60 % зеленого кольору [4]. Як показано в [21], застосування нано-секундних лазерів

стоїть на межі процесів абляції та поверхневої модифікації тонкої плівки. Тому, щоб уникнути прямої абляції в отриманих плівках [21] максимальна енергія імпульсу зберігалась нижче  $W = 1,24$  мДж (мінімальне значення для цього лазера при  $\lambda = 532$  нм). Відповідно, розрахункова максимальна інтенсивність піку лазерного променя була меншою, ніж  $I = 17,5$  МВт/см<sup>2</sup>. Розмір прогрітої області плівки визначається глибиною проникнення випромінювання в матеріал. Ця величина зворотна до коефіцієнта поглинання, тобто  $1/\alpha$ . В нашому випадку вона склала  $10^7$  нм. За рахунок теплопровідності у матеріалі, глибина прогрівання плівки  $l_t$  зростає і визначається як:

$$l_t = \sqrt{2Dt}, \quad (2.1)$$

де  $D$  – це теплова дифузія,

$t$  - тривалість імпульсу.

При  $D = 0,2$  см<sup>2</sup>/с,  $l_t$  для плівок CZTS в початковий момент часу склала близько 400 нм [21]. Оскільки обробка імпульсним Nd:YAG лазером створює нерівноважні умови з температурним градієнтом у глибину плівок CZTS, то можна оцінити, що в плівці на товщині  $d \approx 400$  нм (область прогрівання) відбувається процес лазерного відпалу [21]. Варто зазначити, що лазерна обробка проводилася в повітрі без включення сірки, а зразки після лазерної обробки охолоджували природньо до кімнатної температури. Загальний час опромінення одного зразка становив 5 хвилин [21].

## РОЗДІЛ 3

## АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

## 3.1. Морфологія поверхні

На рис. 3.1 представлені зображення відхилень (DFL) (1), 3D-зображення (2) і мікроструктури (3) топографічних поверхонь тонких плівок CZTGeS, нанесених при різних температурах.

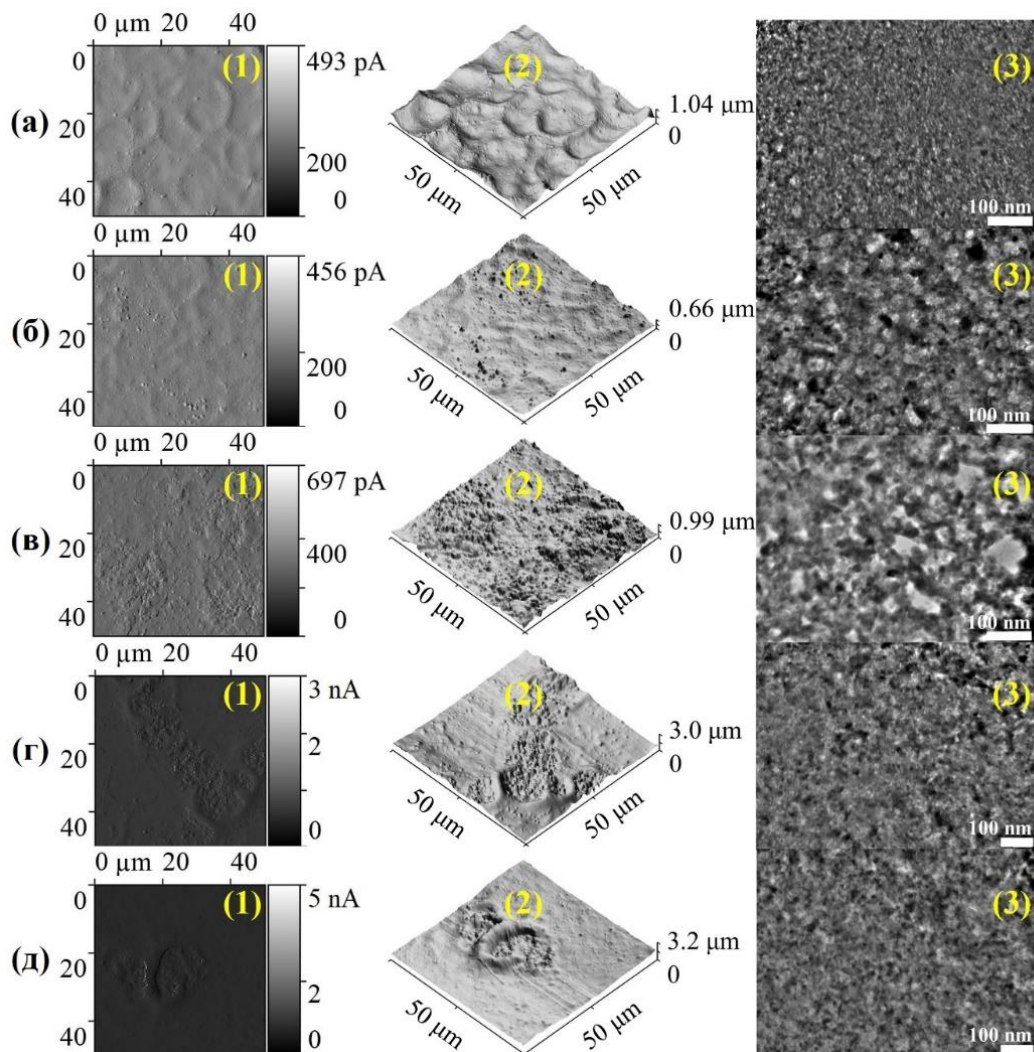


Рисунок 3.1 – Зображення відхилень DFL (1), 3D поверхнева топографія (2) та мікроструктура (3) тонких плівок CZTGeS, осаджених при різних температурах (а-325 °С, б-350 °С, в-375 °С, г-400 °С, д-425 °С) [21].



Площа сканування для всіх мікрофотографій АСМ становила  $250 \text{ мкм}^2$ . Добре продемонстровано (рис.3.1 а - (2)), що поверхня плівки, нанесеної при  $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ , складається з невеликих кратерів із середнім діаметром  $15 \text{ мкм}$ . Ці кратери утворюються з крапель під час розпилення попередника. Коли температура осадження збільшилася до  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , поверхня плівки стала досить гладкою і рівномірною по всій площині.

При цьому, для даного зразка (рис.3.1 (б) - (2)) коефіцієнти  $R_q$  та  $R_a$  показують мінімальні значення  $78,9 \text{ нм}$  та  $62,6 \text{ нм}$  відповідно. Збільшення температури осадження до  $T = 375 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис.3.1 (с) - (2)) призвело до утворення значної кількості на поверхні включень мікронних розмірів. Причиною цього може бути коалесценція та реорганізація матеріалу. При високих температурах осадження ( $T = 400\text{-}425 \text{ }^\circ\text{C}$ ) спостерігалася агломерація цих неоднорідностей з утворенням глибоких кратерів.

З рисунків ПЕМ добре видно (рис.3.1 (а-д) - (3)), що процес кристалізації відбувається в області температур  $T = 350\text{-}375 \text{ }^\circ\text{C}$ , [21]. Для цих зразків середній діаметр кристалітів лежить в області  $16\text{-}17 \text{ нм}$ . У випадку осадження з найнижчою температурою (рис.3.1 (а)), плівка є неоднорідною і лише частково включає кристаліти. Вищі температури осадження призвели до зменшення розмірів кристаліту (рис.3.1 (г, д)). Немонотонна зміна розмірів нанокристалітів залежно від температури осадження пояснюється наступним припущенням: при низьких температурах є достатня кількість теплової енергії для зростання великих кристалів, але при більш високих температурах (більше  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ ), кристаліти зменшуються за розмірами під впливом швидких переміщень атомів.

Мікрофотографії РЕМ з плівок CZTGeS показані на рис. 3.2 (а-д), відповідно. Плівка, отримана при температурі  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3.2 а) має переважно гладку поверхню, яка складається з невеликих кратерів з середнім діаметром  $15 \text{ мкм}$ , що утворились від крапель при розпилюванні прекурсору. При збільшенні температури підкладки до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3.2 б) кратери поступово згладжуються, однак на поверхні плівки починають утворюватися мікро-частинки. ЕДС аналіз цих частинок показав, що вони мають аналогічний до всієї поверхні зразка

хімічний склад. Це може відбуватись із-за того, що розчинник ДМСО при вищих температурах нагрівається до температури кипіння швидше ( $T = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і крапля прекурсору, яка формує шар плівки, потрапляючи на поверхню розкладається дуже швидко. Занадто швидка реакція піролізу може утворювати подібні включення. При температурах  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  і  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.2 в-г) тенденція до створення мікро-частинок посилюється, а сама поверхня стає грубою і неоднорідною. Збільшення температури підкладки до  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.2 д) призвело до утворення глибоких кратерів, в яких сформувались мікро-частинки з більшими розмірами. Такий результат може підтверджувати наші припущення стосовно реакції піролізу, яка при цій температурі відбувається дуже швидко. Слід зазначити, що ТП у цьому дослідженні не містять тріщин або порожнин. Мікрофотографії РЕМ для ТП CZTGeS добре корелюють з результатами, отриманими за допомогою АСМ.

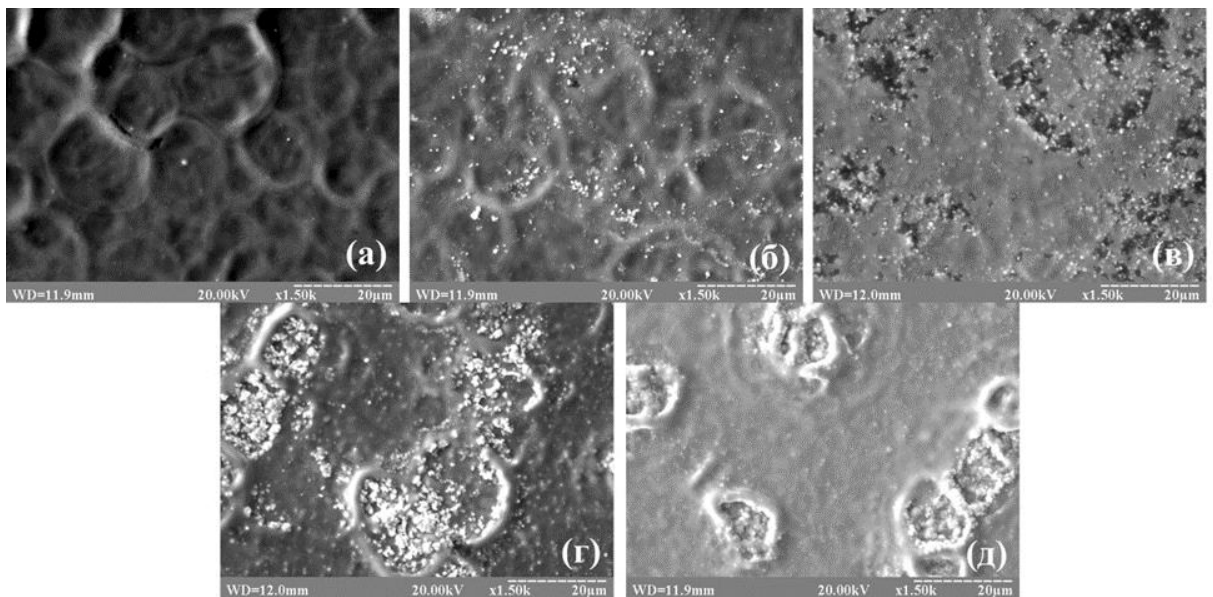


Рисунок 3.2 – Мікро-знімки поверхонь плівок CZTGeS, отриманих при температурах в діапазоні  $T = 325 - 425\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21]

Мікро зображення АСМ від зразків з різною концентрацією елементів Sn та Ge у  $\text{CZT}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}$  представлені на рис. 3.3.

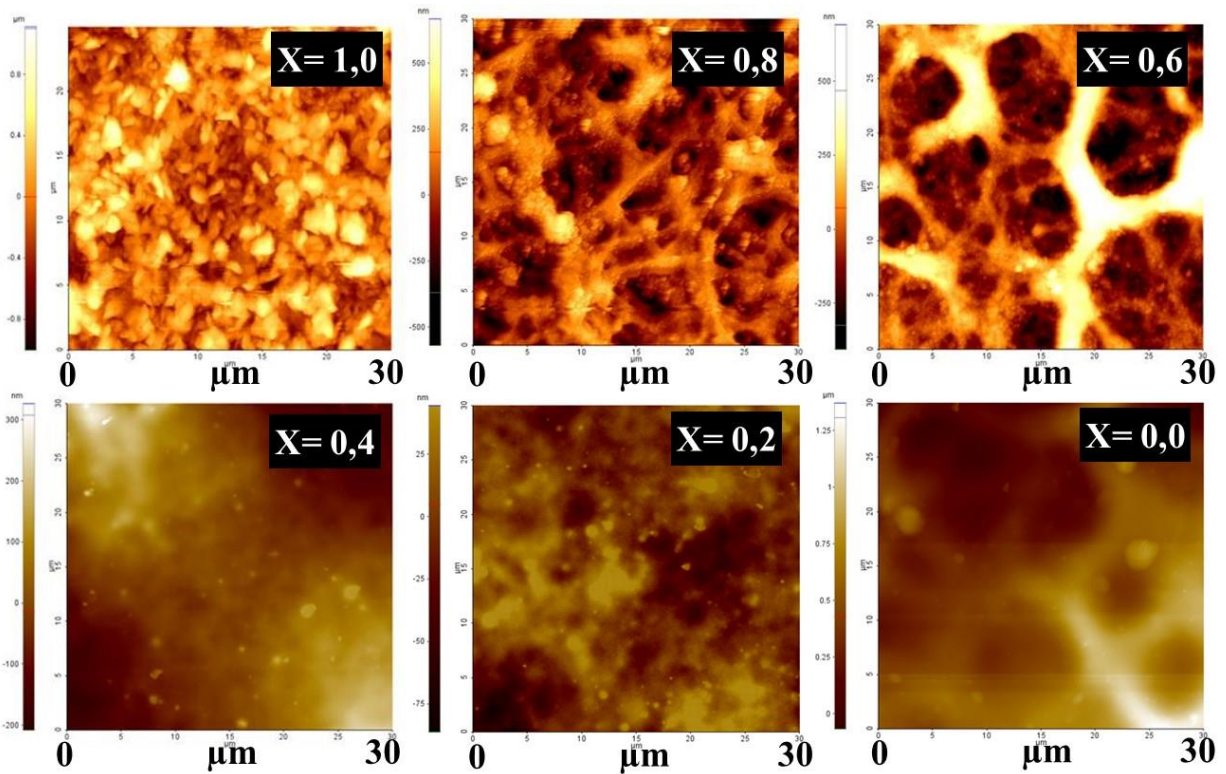


Рисунок 3.6 – Двовимірні (2D) зображення АСМ з плівки  $CZT_xGe_{1-x}S$  з різними концентраціями елементів Sn і Ge [21]

Як видно з рис. 3.6 зі зменшенням концентрації Sn одночасно з поступовим збільшенням концентрації Ge у плівках  $CZTGeS$  відбувається значна зміна морфології поверхні. При  $X=1$ , ТП має зернисту структуру з перепадом висоти до 1 мкм, в той час як при  $X=0,8$  та  $X=0,6$  зерниста структура поступово зникає і спостерігається наявність порожнеч. Ці порожнечі можуть бути наслідком високої температури осадження плівок ( $T=723\text{ K}$ ), що в свою чергу продукує швидкі переміщення атомів під час формування плівки на поверхні підкладки. Враховуючи той факт, що серед усіх компонентів сполуки  $CZTGeS$ , найнижчу температуру кипіння має елемент сірка (S), можна зробити припущення, що випарування надлишку сірки провокує утворення на поверхні плівок порожнеч. При  $X=0,4$  та  $X=0,2$  порожнечі поступово зникають і плівка стає більш гладкою. Слід зазначити, що також знижується і шорсткість поверхні, при цьому перепад висот не перевищує 500 нм. У зразку  $X=0$ , що фактично відповідає чистій сполуці  $CZGeS$ , морфологічні дослідження показали найкращі результати, а саме шорсткість, яка не перевищує 50 нм, а сама поверхня має гладкі форми без видимих включень та порожнеч.

### 3.2 Структурні особливості конденсатів

Дифрактограми від плівок CZTGeS, осаджених при різних температурах, наведені на рис. 3.4. На кожній рентгенограмі (рис.3.4) спостерігаються піки, що відповідають відображенню від кристалографічних площин (112), (220) та (312) сполуки CZTS з фазою кестерит [21]. Оскільки температура осадження збільшувалась, положення піків фактично не змінювалося, однак, інтенсивність основного піку (112) зменшувалась, а інтенсивність піків (220) та (312) збільшувалася.

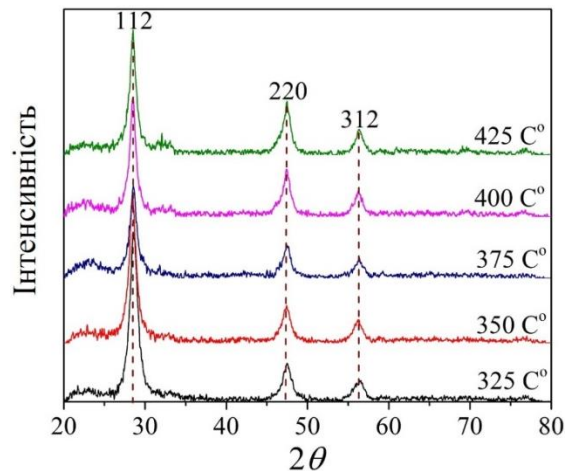


Рисунок 3.4 – Дифрактограми від плівок CZTGeS

З метою підтвердження результатів рентгеноструктурного аналізу, зразки CZTGeS вимірювали за допомогою ПЕМ. Відповідні дифракційні кільця представлені на рис. 3.15. корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу та літературними даними [21].

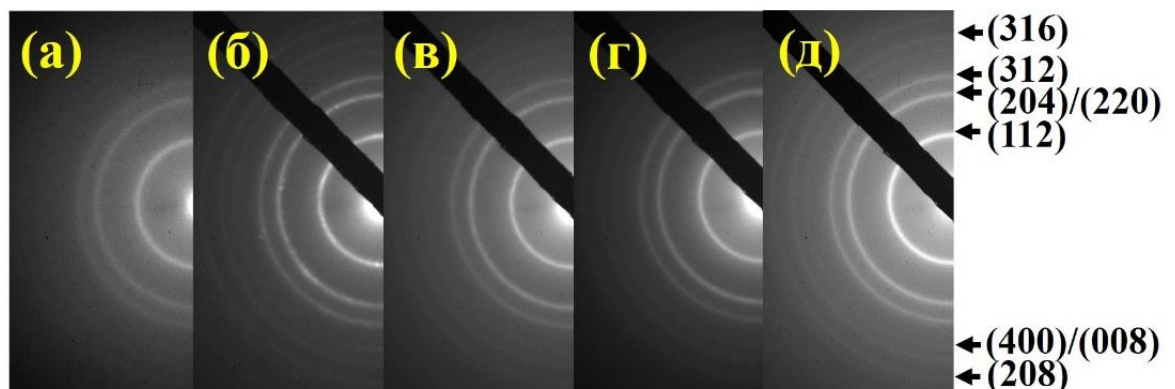


Рисунок 3.5 – Електроннограми від ТП CZTGeS, осаджених при різних температурах (а-325 °С, б-350 °С, в-375 °С, г-400 °С, д-425 °С) [21].

На електроннограмах було знайдено дифракційні кільця, які відповідають відображенням від тетрагональної кристалографічної площини з фазою типу кестерит CZTS (Картка № 00-026-0575) та CZGeS (Картка № 01-078-0781), а саме (112), (204)/(220), (312), (400)/(008) і (208) [21].

## Висновки

В роботі представлений теоретичний аналіз результатів дослідження плівок багатокомпонентних сполук CZTS із заміщенням олова германієм, нанесених методом спреї-піролізу. Був проведений аналіз теоретичних аспектів перспективи їх використання в оптоелектроніці, геліоенергетиці, їх використання в якості базових шарів активних приладів.

Було показано, що плівки мають однофазну структуру. Лазерне опромінення підвищує кристалічність та заліковує дефекти в плівці, але призводить до збільшення концентрації катіонів  $Cu^+$ . Також встановлено, що лазерна обробка плівок приводить до агломерації і коалесценції матеріалу з утворенням на поверхні острівців із середнім розміром 1-2 мкм, при цьому розміри областей когерентного розсіювання збільшувались від 4,2 нм до 5,7 нм.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 52) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Том 26, №7. – С. 427–436.
2. Katagiri H. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells / H. Katagiri // Thin Solid Films. – 2005. – Том 480–481. – С. 426–432.
3. Woo K. Band-gap-graded Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> solar cells fabricated by an ethanol-based, particulate precursor ink route / K. Woo, Y. Kim, W. Yang[et al.] // Scientific Reports. – 2013. – Том 3. – С. 1–7.
4. Wang W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan[et al.] // Advanced Energy Materials. – 2014. – Том 4, №7. – С. 1–5.
5. Márquez J. Chemistry and dynamics of Ge in kesterite: toward band-gap-graded absorbers / J. Márquez, H. Stange, C. J. Hages[et al.] // Chemistry of Materials. – 2017. – Том 29, №21. – С. 9399–9406.
6. Mitzi D. B. Solar energy materials & solar cells the path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov[et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2011. – Том 95, №6. – С. 1421–1436.
7. Green M. A. Solar cell efficiency tables (version 51) / M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop[et al.] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Том 26, №1. – С. 3–12.
8. Shockley W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // Journal of Applied Physics. – 1961. – Том 32, №3. – С. 510–519.
9. Altamura G. Impact of minor phases on the performances of CZTSSe thin-film solar cells / G. Altamura, J. Vidal // Chemistry of Materials. – 2016. – Том 28, №11. – С. 3540–3563.

10. Kumar M. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells / M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari[et al.] // *Energy and Environmental Science*. – 2015. – Tom 8, №11. – C. 3134–3159.

11. Sousa M. G. Effect of rapid thermal processing conditions on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and solar cell performance / M. G. Sousa, A. F. Da Cunha, P. A. Fernandes[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Tom 126. – C. 101–106.

12. Olgar M. A.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing / M. A. Olgar, J. Klaer, R. Mainz[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2017. – Tom 628. – C. 1–6.

13. Chen R. Efficiency enhancement of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells via surface treatment engineering / R. Chen, J. Fan, H. Li[et al.] // *Royal Society Open Science*. – 2018. – Tom 5, №1. – C. 171163.

14. Meadows H. J. Single second laser annealed  $\text{CuInSe}_2$  semiconductors from electrodeposited precursors as absorber layers for solar cells / H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand[et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Tom 118, №3. – C. 1451–1460.

15. Voznyi A. Laser-induced  $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$  phase transition and surface modification in  $\text{SnS}_2$  thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016.

16. Zhang M. Y. Direct pulsed laser crystallization of nanocrystals for absorbent layers in photovoltaics: multiphysics simulation and experiment / M. Y. Zhang, Q. Nian, Y. Shin, G. J. Cheng // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Tom 113, №19.

17. Simonds B. J. Pulsed uv laser annealing of polycrystalline  $\text{CdTe}$  / B. J. Simonds, V. Palekis, M. I. Khan[et al.] // *Laser Material Processing for Solar Energy Devices II*. – 2013. – Tom Proc. SPIE, № 9. 2013. – C. 882607-.

18. Fu J. Improving the performance of solution-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  photovoltaic materials by  $\text{Cd}^{2+}$  substitution / J. Fu, Q. Tian, Z. Zhou[et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Tom 28 (16), №July 2016. – C. 5821–5828.

19. Ford G. M. Earth abundant element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication / G. M. Ford, Q. Guo,



R. Agrawal, H. W. Hillhouse // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Том 23, №10. – С. 2626–2629.

20. Caballero R. Band-gap engineering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals and influence of the surface properties / R. Caballero, I. Victorov, R. Serna[et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Том 79. – С. 181–187.

21. Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSe}_4$ , отриманих безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління [Текст] : звіт про НДР (заключний) / кер. М. М. Іващенко. — Суми : СумДУ, 2020. — 99 с.

22. Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSe}_4$ , отриманих безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління [Текст] : Комплексний аналіз і оптимізація структурних, оптичних та електрофізичних властивостей плівок кестеритів групи I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>: звіт про НДР (проміжний) / кер. М. М. Іващенко. — Суми : СумДУ, 2019. — 51 с.