

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Фізико-Технічний Інститут
Кафедра фізики енергетичних систем

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ А.А. Халатов
(підпис) (ініціали, прізвище)
“ _____ ” _____ 2017 р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра

зі спеціальності _____ 6.040204 Прикладна фізика _____
(код і назва)

на тему: Одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ в якості активного шару сонячного елемента

Виконав: студент _____ 4 курсу, групи _____ ФФ-32 _____
(шифр групи)

Мушаровський Олександр Олександрович _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Керівник: к.ф.-м.н., ст. викл. кафедри фізики енергетичних систем НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», Гільчук Андрій Володимирович _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент: _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.
Студент _____
(підпис)

Київ – 2017

6. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1,2,3	д.ф.-м.н. Бачеріков Ю.Ю., п.н.с. відділу фізики оптоелектронних приладів інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Опрацювання літератури за темою дослідження	09.16-11.16	
2	Написання 1 розділу дипломної роботи «Огляд літератури»	11.16-12.16	
3	Одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється	11.16	
4	Одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється	12.16	
5	Електронно-мікроскопічні (СЕМ) дослідження тонкоплівкового $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	01.17	
6	Дослідження елементного складу (EDS) тонкоплівкового $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	02.17	
7	Дослідження комбінаційного розсіювання світла плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	03.17	
8	Дослідження комбінаційного розсіювання світла плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	04.17	
9	Підготовка матеріалів конференції	03.17	
10	Написання 2, 3 розділів дипломної роботи	03.17-04.17	
11	Захист дипломної роботи	21.06.17	

Студент

_____ (підпис)

Мушаровський О. О.
(ініціали, прізвище)

Керівник роботи

_____ (підпис)

Гільчук А.В.
(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи за обсягом становить 64 сторінки, містить 5 таблиць, 12 рисунків, список джерел з 49 найменувань.

Темою роботи є одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, для використання в активному шарі сонячних елементів.

Об'єктом дослідження виступають плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, синтезовані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Предметом дослідження є структура та елементний склад плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, одержаних методом СВС.

Метою роботи є одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, та вивчення їх структури в розрізі подальшого використання в сонячній енергетиці. Вивчення морфології проводилося методом скануючої електронної мікроскопії, елементного складу — ретгеноспектрального мікроаналізу з дисперсією за енергіями, дослідження структури — комбінаційного розсіювання світла зразків. Завданнями роботи є: огляд методів одержання тонких плівок для сонячних елементів; синтез плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; вивчення їх елементного складу та кристалічної структури.

В результаті дослідження були отримані наступні результати:

1. Синтезовані та відпалені тонкі плівки CZTS при температурах 300 °C та 800 °C.

2. Дослідження морфології, елементного складу та КРС зразків показали, що матеріал, відпалений при 300 °C має будову кестериту, при 800 °C — розпадається на окремі фази сірки та ZnS.

Ключові слова: *тонкі плівки, CZTS, СВС.*

SUMMARY

The explanatory note of diploma work includes 64 pages, 5 tables, 12 pictures and 49 references.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtaining as an active layer in solar cells is the main theme of the work.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained via self-propagating high-temperature synthesis are the object of the work.

Elemental composition and structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films are the subject of the work.

The aim of the work is obtaining of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using the self-propagating high-temperature synthesis and exploring of their structure for further application in solar energy. Investigations of morphology, elemental composition and crystallic structure were conducted using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive x-ray microanalysis (EDX) and Raman spectroscopy respectively.

The main tasks of the work are: reviewing methods of thin films obtaining for solar elements, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesis, investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films composition and crystallic structure.

Following results were received in research:

1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained via SHS and annealed at 300 °C and 800 °C.
2. Investigation of morpholofy, elemental composition and Raman spectroscopy of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films showed that annealed at 300 °C sample has a structure of kesterite. Sample that was annealed at 800 °C splits into separate phases of S and ZnS.

Keywords: *thin films, CZTS, SHS.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	8
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1_ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	12
1.1. Сонячні елементи трьох поколінь	12
1.2. Комерційні тонкоплівкові сонячні елементи другого покоління на основі багатокомпонентних напівпровідників	16
1.2.1. Сонячні елементи на основі CdTe	17
1.2.2. Сонячні елементи на основі багатокомпонентних напівпровідникових з'єднань $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$	18
1.3. Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ в якості альтернативи тонким плівкам CIGS	20
1.4. CZTS: історія і дослідження	22
1.5. Загальні властивості $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	26
1.5.1. Кристалічна структура та поліморфізм	26
1.5.2. Власні дефекти і електронні властивості	28
1.6. Методи отримання	30
1.6.1. Тонкоплівковий CZTS зі складених випарованих прекурсорів (stacked evaporated precursors)	31
1.6.2. Тонкоплівковий CZTS зі спільнорозпилених прекурсорів	31
1.6.3. Хімічний спрей-піроліз	32
1.6.4. СВС.....	33
1.7. Постановка мети роботи.....	34

РОЗДІЛ 2_МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	35
2.1. Одержання CZTS методом СВС.....	35
2.2. Скануюча електронна мікроскопія.....	38
2.3. Рентгеноспектральний мікроаналіз.....	43
2.4. Комбінаційне розсіювання світла	46
РОЗДІЛ 3_СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПЛІВОК CZTS	50
3.1. Постановка задачі	50
3.2. Синтез порошку CZTS та дослідження його структури, морфології та елементного складу.....	52
3.3. Перспективи дослідження.....	56
ВИСНОВКИ.....	58
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	59

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

Латинські символи:

a, c – константи решітки, Å;

E – енергія, eВ;

V – швидкість поширення, мм/с;

P – тиск, МПа;

T – температура, К;

c – швидкість світла, м/с;

R – постійна Рідберга, см⁻¹;

h – постійна Планка, eВ·с;

Грецькі символи:

ν – частота, Гц;

Скорочення:

СЕ – сонячний елемент;

CIGS – селенід міді-індія-галія;

ІТО – оксид індія-олова;

CZTS – сульфід міді-цинку-олова;

PV – фотовольтаїка;

VOC – напруга розімкненого ланцюга;

SLG – вапняно-натрієве скло;

СВС – високотемпературний синтез, що самопоширюється;

ПЦ-1 – порошок цинковий;

ФЕП – фотоелектричний перетворювач;

ВКП – відеоконтрольний пристрій;

СЕМ, SEM – скануюча електронна мікроскопія;

ЕОМ – електронно-обчислювальні машини;

РСМА – рентгеноспектральний мікроаналіз;

КРС – комбінаційне розсіювання світла;

EDX – рентгенівський мікроаналіз з дисперсією за енергіями.

ВСТУП

Для сучасної цивілізації відновлювані джерела енергії є життєво необхідними. Вуглеводні джерела енергії (газ, нафта, вугілля, що становлять поки що 87% від всієї світової енергетики) мають величезні, але все ще обмежені запаси носіїв, які до того ж розподілені на Землі досить нерівномірно. Атомні електростанції (4% ринку світової енергії) та водні генератори (7%) мають жорстку прив'язку до місця розташування та густоти населення. Окрім того, вони передбачають протяжні, громіздкі та певної мірою небезпечні лінії електропередач. В той самий час електроенергія, що отримується від сонця, може вироблятися безпосередньо в будинках споживачів, причому з кожним роком такий спосіб видобутку енергії стає все більш доступним завдяки сучасному технологічному розвитку.

Починаючи з 2000 року потужність сонячних електростанцій у світі подвоюється кожні три роки. Ця галузь промисловості так чи інакше присутня в більшості технологічно розвинутих країн. Тому інтерес у нових технологіях виготовлення сонячних елементів (надалі СЕ) та покращення їх робочих характеристик видається очевидним.

Одними з перспективних видів сонячних елементів є так звані СЕ другого покоління — СЕ з використанням тонкоплівкових напівпровідників. Вони мають меншу собівартість та можуть бути встановлені на гнучку еластичну конструкцію, що, вкупі з відносно малою вагою, розширюють спектр застосування подібних СЕ.

Найбільш перспективними матеріалами для тонкоплівкових СЕ є тонкі плівки на основі селеніду міді-індія-галія (CIGS) та телуриду кадмія (CdTe). Однак, не зважаючи на зменшення ціни виробництва в порівнянні з традиційними сонячними елементами, ці матеріали викликали занепокоєння своїми невеликими запасами в природі та високою токсичністю. Особливо

пристрої, які використовують в своїй основі сполуки з індієм, можуть підвищитися в ціні внаслідок активного видобутку індію, який, окрім тонких плівок, використовується також у підкладках ІТО в сонячних елементах. Тому ведуться активні пошуки матеріалів, які можуть прийти на заміну у тонкоплівкових СЕ.

Зокрема, в останні роки було звернуто увагу на четвертинну сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), яка є поширеним, порівняно дешевим та нетоксичним матеріалом з властивостями, сприятливими для використання у фотовольтаїчних пристроях. CZTS кристалічною структурою подібний до CIGS та може замінити його у пристроях, розрахованих на CIGS з невеликою втратою ефективності. Однак, натомість, чиста вартість матеріалів, що входять до складу CZTS, є більше ніж в 5 разів нижчою, ніж у CIGS.

Насьогодні способи отримання тонкоплівкових матеріалів є предметом наукових дискусій. Існує декілька методик синтезу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, які все ще є досить коштовними та вимогливими технологічно. Тому є потреба у вивченні нових дешевих методів одержання тонких плівок CZTS для їх подальшого використання у сонячній фотовольтаїці.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Сонячні елементи трьох поколінь

Розвиток сонячної енергетики йде шляхом збільшення ККД сонячних елементів, паралельно вирішуючи такі завдання, як зниження їх вартості, збільшення терміну служби і стабільності роботи при зовнішніх умовах (вологість, хмарність, перепади температури і т.д.). Історично першими фотоелектричними СЕ з ефективністю, більшою від 1% (а саме, 6%), стали елементи на основі кристалічного кремнія (с-Si) [1, 2]. Ці елементи (нарівні з СЕ на основі германію) прийнято вважати елементами першого покоління, які на даний момент складають 90% всього ринку виробництва комерційних СЕ і мають в середньому ККД близько 20% [3]. Такі елементи мають ряд недоліків: висока вартість виробництва, токсичність процесу виготовлення, велика кількість токсичних відходів та інші [3].

Спроби позбутися від цих недоліків привели до створення альтернативних СЕ, в тому числі тонкоплівкових, які ми сьогодні називаємо елементами другого покоління. Такі СЕ виготовляються з аморфного (а-Si), мікрокристалічного (μ -Si), або полікристалічного (multi-cSi) кремнію, багатоконпонентних напівпровідників групи A_3B_5 (GaP, InP, GaAs) і A_2B_6 (CdTe), а також багатоконпонентних напівпровідників типу CIS (CuInS₂), CIGS (Cu(In, Ga)(Se, S)₂) і CZTS (Cu₂ZnSn(S,Se)₄). СЕ другого покоління усунули ряд проблем, властивих СЕ першого покоління. Для їх виготовлення потрібно менше сировини, їх виробництво простіше, ніж у випадку СЕ на основі кристалічного кремнію, і споживає менше енергії. Більшість сонячних батарей на основі таких СЕ є гнучкими або пластичними тонкими плівками і можуть розміщуватися на неплоских поверхнях. Ці переваги привели до бурхливого розвитку СЕ другого

покоління як на основі кремнію, так і на основі багатокomпонентних напівпровідників.

Лідерами з виробництва та встановлення батарей СЕ другого покоління на основі аморфного і мікрокристалічного кремнію (з ККД близько 7-10%) є компанії Xunlight Corp. (США) і Anwell Technologies (Гонконг). Лідерами з виробництва та встановлення батарей СЕ другого покоління на основі багатокomпонентних напівпровідників (з ККД Більше 15%) є компанії First Solar і General Electrics (обидві з США). Середня ринкова ціна 1 кВт електроенергії, виробленої батареями СЕ другого покоління, становить 0,6 - 0,9 дол. США. Це вже достатньо розумна ціна, що представляє інтерес для світового ринку.

Однак перехід до СЕ другого покоління виявився не зовсім вдалим. Комерційні СЕ другого покоління із середнім ККД 15%, починаючи з 1980х років зайняли всього 10% ринку, і серйозне зростання на даний час не відбувається. Причин цієї відносно невдачі багато: тут і висока токсичність виробництва багатокomпонентних напівпровідників і ряда вихідних матеріалів, і залежність роботи від умов навколишнього середовища (необхідність очищення від снігу і забруднень, зниження вихідної потужності при освітленні розсіяним світлом), і нестабільність СЕ на основі аморфного кремнію, і, нарешті, відсутність чіткої відповіді на питання, на які саме матеріали треба орієнтуватися крупним інвесторам.

Для високоефективних і досить дорогих СЕ на основі багатокomпонентних напівпровідників цей вибір неочевидний, внаслідок залежності ціни і обсягів виробництва від рівня видобутку сировини. Рівень видобутку вихідних матеріалів в світі непередбачуваний — виробництво СЕ другого покоління поки не є достатньо широкомасштабним, щоб стимулювати сам цей видобуток. В результаті СЕ другого покоління поки не здійснили переворот в сонячній енергетиці. Однак, індустріальні перспективи у СЕ другого покоління є.

Наступним етапом удосконалення сонячної фотовольтаїки стало створення органічних СЕ — елементів третього покоління. При створенні таких елементів намагаються вирішити вже відомі проблеми: знизити токсичність виробництва і відходів, собівартість, матеріальні та енергетичні витрати, збільшити швидкість виготовлення і спростити цей процес, а також досягти максимальної стабільності роботи сонячної батареї в різних погодних умовах.

СЕ третього покоління — це досить широкий клас елементів на основі провідних полімерів, в тому числі органічних, СЕ на основі пігментів (органічних барвників) і органо-неорганічних напівпровідників, а також квантових точок, СЕ на гарячих електронах і, нарешті, СЕ з поділом сонячного спектру. До останніх відносяться так звані каскадні, або багатоперехідні, СЕ, в яких фотоелектричний матеріал утворений багат шаровою структурою з загальною товщиною 1-5 мкм, що містить кілька (на практиці від 2 до 4) напівпровідникових переходів. Така структура є не чим іншим, як послідовним з'єднанням оптично тонких СЕ, кожен з яких оптимізований для свого порівняно вузького спектрального піддіапазону сонячного випромінювання. Саме для таких СЕ отримані рекордні значення ККД 45-46% [4]. Ці елементи створюються з найбільш високоякісних матеріалів. Вартість їх виготовлення дуже висока, тому вони застосовуються в основному для електроживлення космічних апаратів і не можуть конкурувати з іншими СЕ при використанні в цивільних, і, тим більше, побутових цілях.

СЕ з так званим паралельним поділом сонячного спектру складається з кілька вузькосмугових СЕ (subcells), що не інтегровані в загальній багат шаровій структурі, а рознесені в площині, але з загальними для всіх комірок струмознімальними шинами. Такі СЕ істотно дешевші, ніж шаруваті багатоперехідні СЕ, однак наближаються до них за ефективністю (рекордне значення ККД для них становить 43%). Проте для необхідної якості поділу сонячного світла на спектральні піддіапазони такі СЕ вимагають застосування

спеціальної оптики — фазових голограм. Дешеві оптичні прилади з дисперсією— призми або звичайні періодичні фазові дифракційні ґратки — володіють недостатньо високою дисперсією і суттєвими втратами на відбиття і розсіювання. Тому без фазових голограм, особливо дорогих через необхідну велику площу, обійтися поки не вдається. В результаті вартість такої сонячної батареї разом з оптикою оцінюється ненабагато нижче, ніж батареї багатоперехідних СЕ без оптики.

Що стосується СЕ на основі квантових точок, провідних полімерів, барвників, органо-неорганічних напівпровідників і СЕ на гарячих електронах, то такі елементи третього покоління поки не можуть потіснити на ринку своїх попередників через недостатню ефективність і термін служби і/або недостатню стабільність роботи в реальних умовах навколишнього. Однак розвиток СЕ третього покоління триває з неослабною інтенсивністю, знаходяться нові технічні рішення, з'являються нові матеріали, поки ще не освоєні промисловістю, але надзвичайно перспективні. Таким чином, потенціал СЕ третього покоління далеко не вичерпаний.

Всі СЕ, за виключенням тільки що обговорених СЕ з поділом спектру, мають фундаментальне обмеження для ККД, яке для земних умов становить величину порядку 30%. Це так звана межа Шоклі-Квайссера, що виникає внаслідок великого діапазону частот сонячного світла. Через це значна частина фотонів сонячного світла має енергію більшу, ніж потрібно для утворення вільних носіїв заряду в даному фотоелектричному матеріалі, і ця надлишкова енергія перетворюється в кінетичну енергію носіїв. Оскільки матеріал володіє скінченною провідністю, ця енергія переходить в тепло. Подолання бар'єру 30% для ККД СЕ можливо, як зрозуміло з вищесказаного, за рахунок розбиття сонячного спектру на піддіапазони (послідовного та паралельного).

Іншим шляхом подолання цієї межі є використання нелінійних процесів, які могли б запобігти дисипації кінетичної енергії носіїв заряду, індукованих

високочастотними фотонами. Найбільш перспективною з відомих ідей в цій галузі вважається пропозиція використовувати діелектрики з сильною кореляцією, тобто середовища, в яких носіями заряду є ферміони, що можуть рухатися, залишаючись пов'язаними. Серед таких діелектриків відомі так звані середовища Мотта [5]. При поглинанні таким середовищем одного фотону з частотою, істотно більшою ширини забороненої зони, генерується не одна електронно-діркова пара, а дві або більше, тому що перша пара рухомих зарядів індукуює іншу. При цьому перша пара рухомих зарядів позбавляється від зайвої кінетичної енергії (достатньої для збудження фононів), і дисипація виявляється набагато нижчою, ніж в напівпровіднику. Накладення мікрометрового шару середовища Мотта (наприклад, діоксиду ванадію) в якості поглинача фотонів на кристалічний кремній дозволяє такому одноперехідному СЕ перевищити межу Шоклі-Квайссера приблизно вдвічі [6].

Зрозуміло, ця ідея — не єдина в своєму роді. СЕ на гарячих електронах, також, в принципі, дозволяють подолати 30% -ий бар'єр Шоклі-Квайссера для одноперехідних СЕ. У літературі можна знайти і інші ідеї, як це зробити. Таким чином, у розвитку сонячної фотовольтаїки можна очікувати нового витка — появи СЕ четвертого покоління, без поділу спектру, але з ефективністю, настільки ж високою, як у багатоперехідних СЕ.

1.2. Комерційні тонкоплівкові сонячні елементи другого покоління на основі багатоконпонентних напівпровідників

Сонячні елементи другого покоління, а саме, елементи з товщиною фотоелектричного матеріалу порядку декількох мікрометрів і менше на основі багатоконпонентних напівпровідників групи A_3B_5 (InP, GaP, GaAs), A_2B_6 (CdTe), а також на основі багатоконпонентних напівпровідникових з'єднань (CIGS, CZTS), займають друге місце на ринку сонячних елементів після СЕ першого покоління — їм належить близько 10% від загального обсягу

виробництва СЕ. СЕ другого покоління з кожним роком активно нарощують обсяги виробництва електроенергії на Землі, а багатоперехідні СЕ на їх основі є основним джерелом електроенергії в космосі.

Для виготовлення одноперехідних СЕ на основі багатокомпонентних напівпровідників потрібно менше сировини, ніж для СЕ на кристалічному кремнії. Однак виробництво їх, за рідкісним винятком, досить токсичне (особливо CdTe), а вартість, як уже було відмічено, залежить від рівня видобутку сировини, так що навіть велика компанія, яка виробляє такі СЕ, може не витримати конкурентної боротьби. В зв'язку з цим (і з цілої низки інших причин) дослідження і розвиток технологій створення таких СЕ проходять без участі державних бюджетів, тобто або в приватних компаніях, або при їхній фінансовій підтримці. Зрозуміло, приватні компанії концентрують свою увагу саме на технологіях, а не на фундаментальних проблемах і фізичних ефектах.

1.2.1. Сонячні елементи на основі CdTe

Розвиток СЕ діодної структури на основі телуриду кадмію (CdTe) почалося ще в 1970-х роках. Прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони 1,45 eV і досконалою іонною структурою кристала, що забезпечує високу хімічну і теплову стабільність, привернув велику увагу і виправдано вважався потенціальною заміною непрямозонного матеріалу — кремнію — в сонячній енергетиці. Високе значення показника поглинання (більше 10^5 cm^{-1}) дозволило без шкоди для ККД обмежитися поглинаючими шарами товщиною порядку одиниць мікрометрів і навіть менше, що знижувало вартість елемента і підвищувало ККД за рахунок зниження рекомбінації і омічних втрат.

Перший тонкоплівковий СЕ на основі CdTe був виготовлений майже півстоліття тому в Фізико-технічному інституті ім. А.Ф. Іоффе РАН під керівництвом Е.І. Адировича. Структура СЕ з цієї роботи концептуально не змінилася до цих днів. При цьому проблеми таких елементів, відмічені

Адиновичем, до цих пір залишаються основними для промисловості: складність процедури нанесення на поверхню CdTe з провідністю р-типу тонкого шару CdS n-типу; виключно висока токсичність процесу активації SE з використанням іонів хлору для утворення хлориду кадмію, без якого ККД виявляється неприпустимо низьким (причому причини зростання спектральної чутливості телуриду кадмію в присутності його хлориду досі дискутуються); проблема запобігання міграції іонів металу в фотоелектричний шар при створенні струмопровідних контактів (ця міграція різко знижує спектральну чутливість SE).

Розвиток даного напрямку сонячної енергетики для промислового впровадження було розпочато в 1980-х роках наряду з європейськими компаніями за участю деяких наукових груп і надалі практично повністю перейшло в комерційне русло. Рекордне значення ККД SE на основі CdTe, отримане в науковій лабораторії, становить 20%, однак відповідна технологія поки не впроваджена в промисловість.

1.2.2. Сонячні елементи на основі багатокомпонентних напівпровідникових з'єднань $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ та $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

Прямозонні напівпровідники з шириною забороненої зони 1,1-1,5 eV, що мають високі коефіцієнти поглинання (від 10^4 cm^{-1}) і кристалографічні структури халькопірита або кестерита, також використовуються в якості матеріалів тонкоплівкових SE другого покоління. Халькопірити типу $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ і кестерити типу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$, які ще називають відповідно CIGS і CZTS, — це напівпровідникові кристали, що відносно легко синтезуються в лабораторних умовах і відрізняються один від одного тим, що елементи In і Ga замінені відповідно на Zn і Sn. Така заміна обумовлена тим, що елементи In і Ga є високотоксичними, SE на їх основі вимагають дорогої утилізації, і їх використання вже обмежене Європейською комісією з енергетики та

Департаментом енергетики США на початку XXI ст. Це обмеження торкнулося також і елемента Те в тонкоплівкових СЕ на основі CdTe. Ще один негативний момент виробництва СЕ на халькопіритах полягає в тому, що всі компоненти (In, Ga, а також Те для CdTe) є побічними продуктами видобутку алюмінію, цинку і міді. Відповідно зміна в рівнях видобутку цих металів спричинять невизначеність ціни СЕ на основі халькопірита.

Структура всіх СЕ на основі халькопіритів і кестеритів є діодною. CIGS і CZTS виступають в якості напівпровідників р-типу, осаджених на скляну підкладку з тонким шаром Мо в якості нижнього контакту. р-п-структура формується нанесенням тонкого (близько 50 нм) шару широкозонного напівпровідника CdS з домішкою n-типу. Потім тонкі шари прозорого оксиду цинку і провідного ІТО (іноді замість останнього робиться металевий сітчастий контакт), що наносяться поверх шару CdS і грають роль верхнього контакту, завершують діодну структуру. На Рис. 1.1 показана типова структура тонкоплівкового СЕ на основі CIGS.

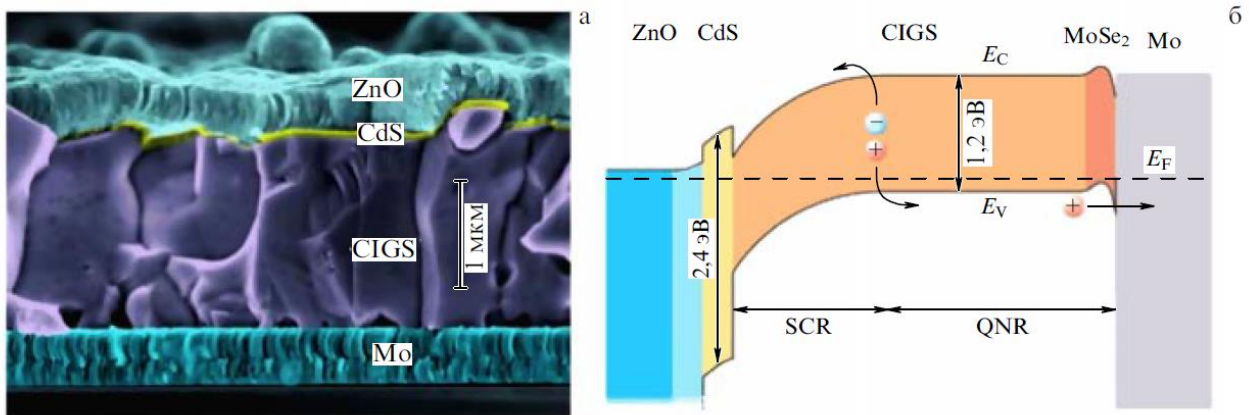


Рисунок 1.1 – а) Зображення структури СЕ на основі CIGS в розрізі, отримане за допомогою електронного мікроскопу; б) Структура р-п переходу в оптимізованому тонкоплівковому СЕ на основі CIGS [1]

Заміна In і Ga на Zn і Sn, виправдана з екологічної точки зору, виявилася не зовсім вдалою з точки зору якості кристалів, які через цю заміну містять досить багато кристалографічних дефектів і не дозволяють вирощувати кристали з розмірами більше 1 мкм. При цьому кристалічна структура халькопіритів дозволяє простіше наносити додаткові шари, зручніша для омічних контактів, ніж кристалічна структура кестеритів, а також містить менше дефектів. Неузгодженість кристалічної структури CdS і кестерита також негативно позначається на ККД елемента на їх основі. На сьогодні SE на основі халькопірита показують ККД близько 20%, в той час як ККД кращих SE на основі кестеритів приблизно вдвічі менше.

Великі зусилля були докладені для отримання тонкоплівкових SE на основі CIGS, які володіли б гнучкістю і не поступалися ККД. Однак при цьому спостерігається деяке зниження ефективності через низькотемпературні технології (гнучка структура вирощується на підкладці з алюмінієвої фольги або полімерної плівки, які не витримують високих температур). При низькотемпературних технологіях енергетична структура р-n-переходу, ідеалізований варіант якої показаний на рис. 1б, як виявилось, містить локальну потенційну яму в області CIGS. Цей паразитний ефект призводить до втрат фотоструму на додаткову рекомбінацію носіїв в ямі. В результаті гнучкий тонкоплівковий SE має ККД 18,7% замість очікуваних спочатку 20%.

1.3. Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ в якості альтернативи тонким плівкам CIGS

В останні два десятиліття, багато зусиль було направлено на розвиток нового класу четвертинних сполук як можливих кандидатів на заміну CIGS в тонкоплівкових сонячних елементах. Ці матеріали можна розглядати як логічне продовження структури халькопірита CIGS, отриманої за допомогою процесу, відомого як «перехресного заміщення», що полягає в заміні одного елемента (In або Ga в даному випадку) парою елементів різних груп періодичної таблиці,

зберігаючи фіксоване співвідношення між числом атомів і валентних електронів. Отримані матеріали, таким чином є також четвертинними сполуками, які визначається хімічною формуллю $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, де VI є халькогенним елементом (S або Se), а II і IV представляють собою двовалентні (Zn, Cd, Fe) і чотирьохвалентні (Sn, Ge, Si) елементи відповідно.

Серед можливих з'єднань $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, кестерити $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTS (Se)) є найбільш вивченими, і швидке поліпшення фотоелектричних характеристик, отриманих в останні роки, робить ці матеріали ще більш привабливими.

Кестерити є дуже перспективними матеріалами, що складаються з дешевих, широкодоступних і нетоксичних елементів (хоча іноді в сплав додають селен) і показують бажані властивості для застосувань в тонкоплівкових СЕ. CZT(S,Se) є прямозонними напівпровідники р-типу, з енергією забороненої зони між 1 еВ (для чистого сплаву селеніду $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) і 1,5 еВ (для чистого сульфїду $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), близькою до оптимального значення, щоб відповідати сонячному спектру. Це зумовлює високий коефіцієнт поглинання, що робить ці матеріали придатними для тонкоплівкових фотоактивних шарів, так як поглинання падаючого світла відбувається на довжинах приблизно одного мікрона.

Сонячні батареї на основі поглинаючого шару змішаного сульфїду-селенїду $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ нещодавно досяг ККД 12,6%, в той час як дещо нижчий ККД (9,2%) спостерігається для сполук CZTS без Se. Незважаючи на їх поточні низькі характеристики, використання CZTS без Se, очевидно, найкраще з екологічної точки зору, а також з технічних міркувань, пов'язаних з більшою величиною забороненої зони, і обширні дослідження кестеритів на даний час зосереджуються на вивченні й розробці чистої сульфїдної фази.

1.4. CZTS: історія і дослідження

Перше свідчення PV ефекту в гетеропереході CZTS було зроблено в 1988 році дослідниками Іто і Наказава [7, 8], які використовували тонкоплівковий $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманий магнетронним розпиленням.

Після цього, багато робіт були присвячені розробці цього матеріалу як поглинаючого шару, і обширні дослідження привели до швидкого і безперервного поліпшення характеристик сонячних батарей на основі CZTS. Ефективність в 6,7% спостерігалася в 2008 році японською групою на чолі з Katagiri, які використовували тонку плівку $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриману шляхом спільного розпилення. Після цього вже було досягнуто швидкого покращення: в 2011 році група IBM повідомила про сонячну комірку з ефективністю 8,4%, з CZTS отриманим технікою спільного випаровування; про підмодулі CZTS на основі вакуумного осадження (розміром близько $5 \times 5 \text{ cm}^2$) з ефективністю, що зросла від 6,2 до 8,6% було повідомлено Solar Frontier між 2011 і 2012 і зовсім недавно був досягнутий ККД 9,2%.

Незважаючи на швидке поліпшення, характеристики сонячних батарей на основі CZTS залишаються ще далеко від теоретичної межі ККД в приблизно 30%. Найбільш важливим фактором обмеження ККД пов'язують з низьким значенням напруги розімкнутого ланцюга (VOC). Незважаючи на те, що було недавно досягнуто напруги розімкнутого ланцюга в 711 мВ, значення VOC, як правило, спостерігаються близько 0,65 В, таким чином проявляючи відчутне відставання у відношенні до теоретичної межі близько 1,23 В, передбаченої для сонячних елементів на основі CZTS ($E_g(\text{CZTS}) \approx 1,5 \text{ eV}$).

За низький показник VOC пристроїв на основі CZTS можуть бути відповідальні декілька факторів, в залежності від якості поглинаючого шару та від архітектури пристрою.

Фазова стабільність CZTS і контроль власних дефектів можуть бути ідентифіковані як дві основні проблеми, які необхідно вирішувати, щоб додатково підвищити якість матеріалу.

Сегрегація хибної фази є проблемою, що часто зустрічається в літературі, пов'язаною з CZTS. Дійсно, псевдотрикутна фазова діаграма $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ передбачує вузьку область стабільності для фази CZTS і навіть невеликі відхилення від стехіометрії можуть привести до утворення вторинних фаз, які можуть бути шкідливими для фотоелектричних характеристик. Мідні з'єднання, такі як Cu_xS_y і $\text{Cu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$, як відомо, є найбільш шкідливими, так як їх висока провідність може привести до можливих шунтуючих шляхів, з подальшим зменшенням VOC.

Бідні на Cu та багаті на Zn сполуки є бажаними для запобігання утворенню шкідливих мідно-сульфідних фаз і це, ймовірно, може пояснити, чому історично кращі сонячні батареї були отримані використанням таких композицій. Тим не менше, в результаті багатого на Zn елементного складу, фази ZnS часто спостерігаються навіть в найкращих сонячних батареях. Ефект цієї фази на робочі характеристики пристроїв до сих пір до кінця не вивчений, але його вплив видається не шкідливим.

Більш важливе питання для поліпшення якості матеріалу для поглинаючого шару — це контроль власних дефектів. Низький показник VOC пов'язують з явищем рекомбінації пар електрон-дірка внаслідок активності шкідливих дефектів, які можуть бути розташовані як в об'ємі, так і на границях зерен.

В різноманітних теоретичних роботах досліджувалися можливі внутрішні дефекти, енергія їх формування і розташування їх енергетичних рівнів всередині забороненої зони. Однак, необхідні подальші зусилля, щоб експериментально з'ясувати, які дефекти утворюються за допомогою позастехіометричних сполук і нерівноважних умов, характерних для реальних процесів виготовлення. Глибоке знання природи дефектів, механізму їх формування, місця

розташування і їх вплив на оптоелектронні властивості CZTS — це дійсно дуже важливе питання для визначення необхідних умов росту та оптимального складу плівки, що дозволять зменшити утворення шкідливих дефектів. Повне розуміння всіх описаних вище нюансів — все ще відкрите питання: незважаючи на труднощі, пов'язані з різними методами вирощення і умовами процесу, роль складу плівки на фізичні властивості матеріалу та на щільність його внутрішніх дефектів залишається неясним.

Однією з переваг подібності між кестеритами та халькопіритами є те, що стандартна структура пристрою, розроблена для CIGS, може бути безпосередньо поширена на пристрої з CZTS, шляхом простої заміни шару поглинання CIGS на тонкоплівковий CZTS р-типу. Схема типового сонячного елемента зображена на Рис. 1.2.

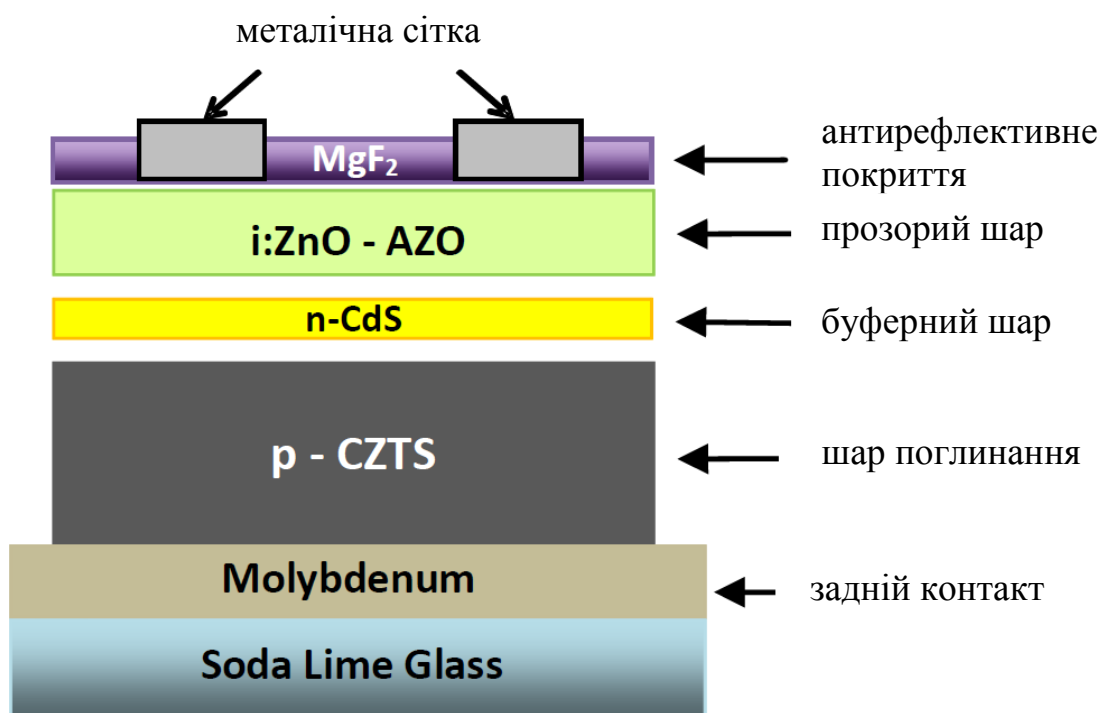


Рисунок 1.2 – Типова структура сонячних елементів на основі поглинаючого шару CZTS [7]

Задній контакт виготовлений з молібдену, осадженому на підкладці з натрієво-кальцієво-силікатного скла (soda-lime glass, SLG). Далі, буферний шар CdS (n-типу) осаджується на поглинаючий шар CZTS (p-типу), тим самим утворюючи p-n гетероперехід, що дозволяє розділення зарядів. Верхній контакт (названий 'window layer') отримують шляхом осадження прозорого провідного оксиду (Transparent Conductive Oxide, TCO), як правило, виготовленого з оксиду цинку, легovanого алюмінієм (AZO). Тонкий шар внутрішнього оксиду цинку (i: ZnO) часто вводиться між буфером CdS і шаром AZO для запобігання можливих шунтуючих шляхів, навіть якщо пристрої високої ефективності були отримані в літературі без i: ZnO. Сонячний елемент потім зазвичай покривається металевою контактною сіткою і покриттям MgF_2 , які використовуються відповідно для покращення відбору заряду і зменшення втрат, пов'язаних з відбиттям світла.

Коли CZTS використовується як заміна для поглинаючого шару CIGS, інші робочі елементи можуть поводити себе неоптимально, таким чином обмежуючи продуктивність пристрою.

Можливу неомічну поведінку заднього контакту було запропоновано в літературі в якості обмежуючого чинника для ефективності пристрою. Така поведінка приписується впливу формування випрамляючого бар'єра Шотткі між поглиначем і міжфазним шаром MoS_2 , який зазвичай утворюється в процесі виготовлення поглинача (який зазвичай вимагає теплової обробки в сірчаній атмосфері). Тим не менше, роль MoS_2 залишається неясною, так як, при вирощенні з відповідними електричними властивостями, його формування може бути корисним і навіть необхідним для забезпечення хорошого омичного контакту між CZTS і Mo (як це також трапляється і в CIGS пристроях).

Інший важливий момент розвитку технології CZTS стосується інтерфейсу абсорбер-буферного шару. Типовим матеріалом, що використовується в якості буферного шару є CdS, який був впроваджений для того, щоб дати кращі показники пристрою як в CIGS, так і в CZTS. Однак через ширину забороненої

зони 2,4 eV, використання CdS приводить до появи паразитного поглинання в синій області спектру (довжини хвилі менше 500 нм). Щоб звести до мінімуму ці небажані явища поглинання, характерні товщини CdS, наведені в літературі, є меншими від 100 нм, але бажано було б знайти альтернативні буферні шари з шириною забороненої зони більшою, ніж в CdS.

Більш критичним питанням є вирівнювання гетеропереходу між CdS і CZTS. Неоптимальне стикування зон (зі стрибком) у гетеропереході CZTS / CdS широко спостерігається в літературі, і це було ідентифіковано як шкідливий фактор ефективності пристрою через підвищену міжфазну рекомбінацію. Однак значення зсуву між зоною провідності і валентною зоною все ще не визначено, і є навіть роботи, що повідомляють про оптимальне поєднання зон між CZTS і CdS, які, навпаки, зводили б до мінімуму рекомбінацію електронно-діркових пар на межі поділу.

1.5. Загальні властивості $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

1.5.1. Кристалічна структура та поліморфізм

Сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ можуть існувати у двох основних кристалічних структурах, відомих як кестерит та станніт. Обидві являються третрагональними структурами, складені з закритих кубічних масивів аніонів сульфуру, з катіонами, що займають половину порожнин тетраедра, з упакуванням, схожим до цинкової обманки. Структурні відмінності між ними полягають у різному порядку катіонних шарів: для кестериту, з кристалографічною групою $I\bar{4}$, характерне чергування катіонних шарів CuSn, CuZn, CuSn, CuZn на $z=0, 1/4, 1/2$ та $3/4$ відповідно, тоді як у структурі станніту, з симетрією $I\bar{4}2m$, шари ZnS чергуються з шарами Cu_2 . Іони Sn та S займають однакові позиції в решітці в обох структурах. Тетрагональні будови кестериту та станніту показані на Рис. 1.3. Константи решітки a і c однакові для обох утворень: для кестериту $a \approx 5.46 \text{ \AA}$ та $c \approx 10.93 \text{ \AA}$.

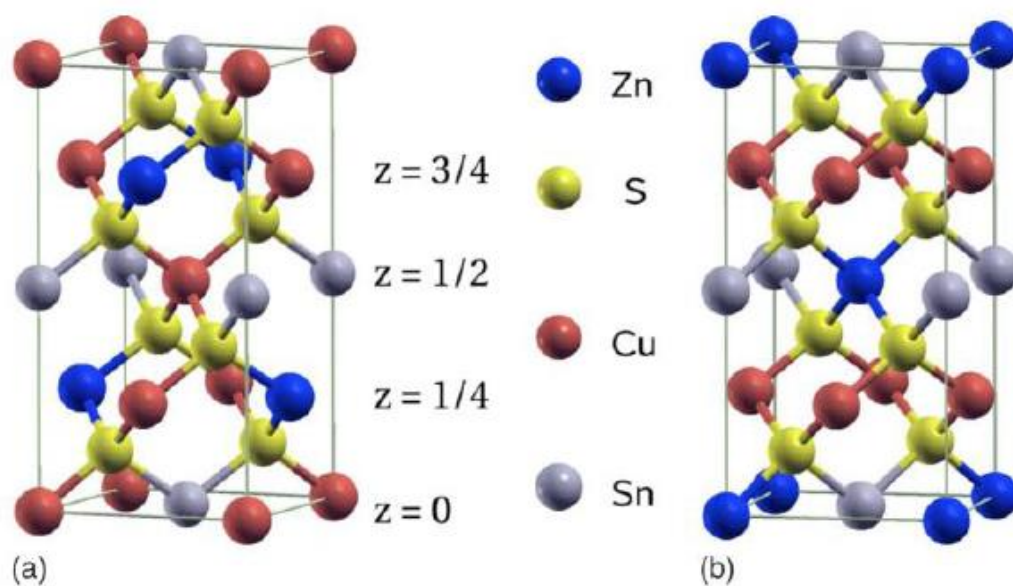


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення кристалічних структур кестериту (a) та станніту (b) [7]

Ab-initio розрахунки передбачують, що стабільною структурою для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є кестерит, однак і інші поліморфні модифікації з трохи більшою повною енергією були розглянуті в літературі. Найбільш важливим з них є станніт, з різницею енергії відносно кестериту лише в декілька meV на атом (значення між 1.3 та 3.4 meV/атом можна знайти в [9, 10, 11]). Також були передбачені додаткові тетрагональні структурні модифікації [10, 12, 13]. Ці модифікації відносяться до груп $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1c$ та $P2$ та одержуються заміною двох іонів в підрешітці катіонів. Ширина забороненої зони та енергії утворення структур CZTS показані в Таблиці 1.1. Загальний надлишок енергії (ΔE) структур симетрії $P\bar{4}2c$ та $I\bar{4}2m$, на відміну від стабільного стану кестериту ($I\bar{4}$), набагато менше ніж kT при кімнатній температурі, тож можливе співіснування цих модифікацій було відмічено в літературі [13, 14].

Таблиця 1.1

Ширина забороненої зони (E_g) та різниця енергії формування в (ΔE) порівнянні з стабільним станом кестериту

Симетрія	$I\bar{4}$	$P\bar{4}2c$	$I\bar{4}2m$	$P2$	$P\bar{4}2_1c$
E_g (eV)	1.49	1.46	1.29	1.07	1.20
ΔE (meV/атом)	0	0.75	3.37	17	24.4
Структура	Kest.	Mod.	Stann.	Mod.	Mod.

Ці теоретичні результати були частково підтверджені даними нейтронної дифракції [15], яка показує невпорядкований розподіл атомів Zn та Cu у зразках CZTS.

1.5.2. Власні дефекти і електронні властивості

У четвертинних сполуках, яким являється CZTS, можливі декілька власних точкових дефектів, в тому числі вакансії (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} і V_S), антивузлові дефекти (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} і Sn_{Zn}), і міжвузлові (Cu_i , Zn_i , і Sn_i). Ці дефекти можуть ввести поверхневі або глибокі рівні всередині забороненої зони, можуть проявляти поведінку донора або акцептора, виступати в якості пастки або центру рекомбінації, тим самим впливаючи на оптоелектронні властивості матеріалу.

CZTS проявляє спонтанну провідність р-типу. Така поведінка пов'язується з наявністю власних акцепторних дефектів з низькою енергією формування.

Теоретичні розрахунки утворення дефектів в CZTS з'єднаннях активно повідомлялися з 2010 р. [16, 17, 18]. Значення рівнів іонізації власних дефектів всередині забороненої зони Cu_2ZnSnS_4 передбачається Ченом і ін. [19], і наведені на Рис. 1.4 [20].

Згідно з цими роботами, вакансії міді проявляються в неглибокому акцепторному рівні трохи вище валентної зони, в той час як антивузловий Cu_{Zn} додає рівень на 0,12 eV вище. Розрахунки [16, 17] показують, що в CZTS домінуючим дефектом є антивузловий Cu_{Zn} , що має найнижчу енергію формування. Негативне значення спостерігається в [17], тоді як розрахунки, представлені в [16] передбачають, що енергія утворення Cu_{Zn} стає негативною для рівня Фермі вище, ніж 0,12 eV. Обидві роботи розкривають механізм самокомпенсації, який можливість легування n-типу та інверсії типу CZTS на p-n гетеропереходах.

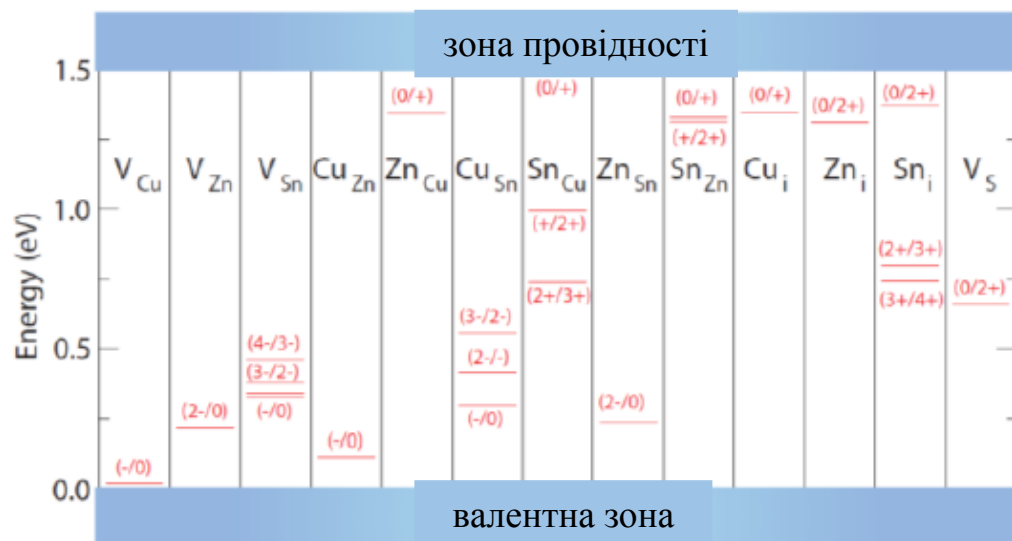


Рисунок 1.4 – Рівні іонізації власних дефектів CZTS [7]

Окрім антивузлових Cu_{Zn} , передбачені чотири інші важливі дефекти, що демонструють відносно низьку енергію формування для бідних на мідь структур CZTS (які зазвичай використовуються у PV-пристроях). Ці дефекти, в порядку зростання енергії формування: V_{Cu} , Zn_{Sn} , V_{Zn} та Cu_{Sn} .

Власні дефекти грають важливу роль з точки зору ефективності напівпровідника в якості шару поглинання. Глибокі рівні дійсно шкідливі для

фотоелектричних характеристик, оскільки вони вводять пастки або центри рекомбінації для фотоіндукованих електронно-діркових пар.

Розрахунки, наведені в роботі [16] передбачають антивузловий $\text{Cu}_{\text{Sn}}^{3-}$ як глибокорівневий акцепторний дефект, з енергією, близькою до середини забороненої зони і з низькою енергією формування. Тому цей дефект, як очікується, буде найактивнішим центром рекомбінації в CZTS [16, 21]. Однак ті ж розрахунки показують, що можливе утворення комплексів дефектів з компенсацією заряду, таких як $[\text{Cu}_{\text{Sn}} + \text{Sn}_{\text{Cu}}]$, які деактивують глибокі рівні в CZTS [16]. Подальші розрахунки [22] також передбачують кластерний дефект $[\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ як шкідливий для фотоелектричних характеристик, з порівняно низькою енергією формування і глибоким донорним рівнем. Згідно з цими прогнозами, бідним на мідь та багатим на цинк сполукам варто надавати перевагу, щоб звести до мінімуму формацію цих шкідливих дефектів. Крім комплексів дефектів, згаданих вище, було також передбачено утворення й інших. Серед них з найнижчими енергіями формування (для бідних на мідь сполук) є $[\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ [16] і $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ [22].

Теоретичні результати, представлені в літературі і коротко описані тут дають важливий внесок, щоб зрозуміти електронні властивості CZTS і їх зв'язок з власними дефектами матеріалу. Проте, необхідні подальші дослідження, щоб зрозуміти природу різних дефектів, які можуть виникнути в результаті відхилень від стехіометрії сполуки і нерівноважних умов, характерних для реальних процесів виготовлення, для того, щоб контролювати шкідливі дефекти і поліпшити якість матеріалу поглинаючого шару.

1.6. Методи отримання

Для отримання плівок CZTS і їх нанесення на підкладку використовуються різні фізичні вакуумні і хімічні безвакуумні методи.

1.6.1. Тонкоплівковий CZTS зі складених випарованих прекурсорів (stacked evaporated precursors)

У даному методі CZTS отримують шляхом сульфуризації складених випарованих прекурсорів, осаджених електронно-променевим випаровуванням. Цей метод був відмічений в літературі як вдалий спосіб вирощення високоякісних тонких плівок CZTS, який надає пристроям ККД більше ніж 5% [23].

Тонкоплівковий CZTS вирощують у дві стадії. Першим кроком є вакуумне осадження методом електронно-променевого випаровування складених прекурсорів, утворених кількома шарами ZnS, Cu і Sn. Цей крок супроводжується термічною обробкою прекурсорів в атмосфері сірки (сульфуризація), необхідної для перетворення в первинному стеку в тонку плівку CZTS. Вапняно-натрієве скло (SLG) і покрите молібденом SLG були використані в якості підкладок, таким чином, обидві є ізольованими плівками (на діелектрику і прозорій підкладці) і можуть служити в якості поглинаючих шарів в сонячних елементах. Підкладки витримують при 150° С протягом процесу випаровування, щоб забезпечити першу інтердифузію металів у первинному стеку.

1.6.2. Тонкоплівковий CZTS зі спільнорозпиленних прекурсорів

Спільне осадження прекурсорів було виявлено, як дуже перспективний метод з точки зору контролю стехіометрії і в даний час цей спосіб синтезу дає найкращі результати з точки зору ефективності пристрою [16, 24]. Рівномірне включення Cu, Zn, Sn і S, через коротку необхідну довжину дифузії, забезпечує швидке і однорідне утворення фази CZTS під час відпалу прекурсорів, тим самим зменшуючи ймовірність утворення вторинних фаз і втрати олова [25, 26]. Цей підхід використовувався кількома групами і різні способи (наприклад, спільним випаровуванням [24], спільним напиленням [16, 27], реактивним напиленням [28, 29], гібридним розпиленням [30]) було випробувано для осадження

прекурсору. Осадження розпиленням CZTS з однієї четвертинної мішені було протестовано деякими групами вчених [15, 25, 31], але ця процедура має деякі проблеми, пов'язані з управлінням стехіометрією, так як зазвичай композиційні відмінності між мішенню і напиленою плівкою зазвичай мають місце [25]. Осадження спільним напилюванням з трьох різних джерел є кращою стратегією для контролю стехіометрії кінцевого матеріалу, так як потужність напилення, що подається на кожну мішень можна регулювати окремо. Цей підхід був вперше досліджений групою Katagiri [27], яка використовувала елементні Cu, ZnS і SnS з'єднання в якості джерел розпилення, і інші роботи були потім опубліковані на основі аналогічних процесів росту [16, 32].

1.6.3. Хімічний спрей-піроліз

Для цілого ряду застосувань (перш за все в геліоенергетиці та термоелектриці [33]) потрібні плівки сполук CZTS на підкладках великої площі, включаючи гнучкі. Це досягається використанням хімічного методу спрей-піролізу, який має низку переваг перед іншими відомими методами отримання багатокomпонентних сполук [34]:

- він не вимагає наявності вакууму та високоякісних мішеней, процес розпилення проводиться у звичайній атмосфері;
- метод може бути використаний для нанесення плівкових покриттів на підкладки великої площі з різного матеріалу (скла, полімерних матеріалів, кераміки, тощо) в діапазоні помірних температур (373-773 K), тобто є енергоощадним;
- гнучкість у виборі початкових параметрів нанесення дозволяє контролювати швидкість нанесення та товщину плівок, їх стехіометрію та рівень легування.

Аналіз літературних джерел показує, що плівки сполуки CZTS, одержані методом спрей-піролізу, як правило, є аморфними або містять значну кількість вторинних фаз, їх елементний склад складно контролювати [33, 35]. Крім того,

спостерігається «забруднення» плівок атомами кисню та прекурсорів, що призводить до утворення різноманітних вторинних фаз в шарах. Це чинить негативний вплив на основні функціональні властивості приладових структур на основі напівпровідникового матеріалу. Необхідність відпалу свіжо-сконденсованих плівок при високих температурах для видалення небажаних вторинних фаз, що утворюються в плівах, веде до додаткових енергетичних та часових затрат, а також складності контролю стехіометрії плівок.

1.6.4. СВС

Високотемпературний синтез, що самопоширюється був розроблений на основі поширення хвилі безкисневого горіння і дозволяє отримувати тугоплавкі, термостійкі та надтверді матеріали з порошків та їх компонент [36, 37].

Характерною особливістю реакцій горіння є те, що практично відсутнє виділення газу та утворення повністю конденсованих продуктів. Чистота отриманих матеріалів визначається чистотою вхідних компонент. Крім того, досягаються високі температури, що сприяє додатковому очищенню матеріалу в процесі синтезу [38].

При СВС процесі за хвилиною горіння протікають вторинні постпроцеси (догорання, фазоутворення та структуроутворення), що визначають характеристики кінцевого продукту та не стосуються горіння.

Технологія заснована на спалюванні вихідних сумішей реагентів (шихт) у спеціальних реакторах ємністю від 1 до декількох десятків літрів у середовищі інертного або реагуючого газу, а також у вакуумі або на повітрі. Продукти горіння отримуються у вигляді порошку, спікання або зливка з подальшою механічною або хіміко-термічною переробкою, розсівом і т.д.

Метод СВС впливає на формування синтезованого матеріалу, оскільки реакція протікає при високих температурах, що дає можливість вивчення кінетики хімічної взаємодії та дослідження високотемпературних фазових переходів [36,

38]. Для одержання матеріалу з потрібними параметрами необхідний контроль умов синтезу, таких як температура ініціації, тиск тощо.

1.7. Постановка мети роботи

Методи виготовлення СЕ на основі CIGS і CZTS можна розділити на дві основні групи: з використанням і без використання вакууму. Перший варіант позначається на вартості готових елементів, однак при ньому досягаються максимальні ККД (більше 20% у порівнянні з 17% для методів без використання вакууму). Втім, навіть безвакуумні методи вимагають дуже ретельного дотримання правильних параметрів всіх технологічних процесів для досягнення високого ККД. Це також позначається на вартості СЕ.

Незважаючи на тривалі дослідження халькопіритів і кестеритів в якості робочих матеріалів для тонкоплівкових СЕ другого покоління, на даний момент вартість таких СЕ є досить високою, внаслідок чого вони не здаються конкурентноспроможними наряду з СЕ інших поколінь.

Тому дана робота ставе за мету знайти більш дешевий спосіб отримання плівок CZTS з необхідними оптоелектричними характеристиками для подальшого використання як шару поглинання в тонкоплівкових сонячних елементах.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Одержання CZTS методом СВЧ

Одним з перспективних недорогих методів отримання плівок CZTS є високотемпературний синтез, що самопоширюється. Матеріал утворюється в реакторі, заповненому інертним газом, шляхом поширення хвилі хімічного реагування по суміші порошків шихти. Хвиля хімічного реагування приводить до плавлення компонент, а тиск забезпечує їх реагування в рідкій фазі. Наглядно процес синтезу можна побачити на рис. 2.1.

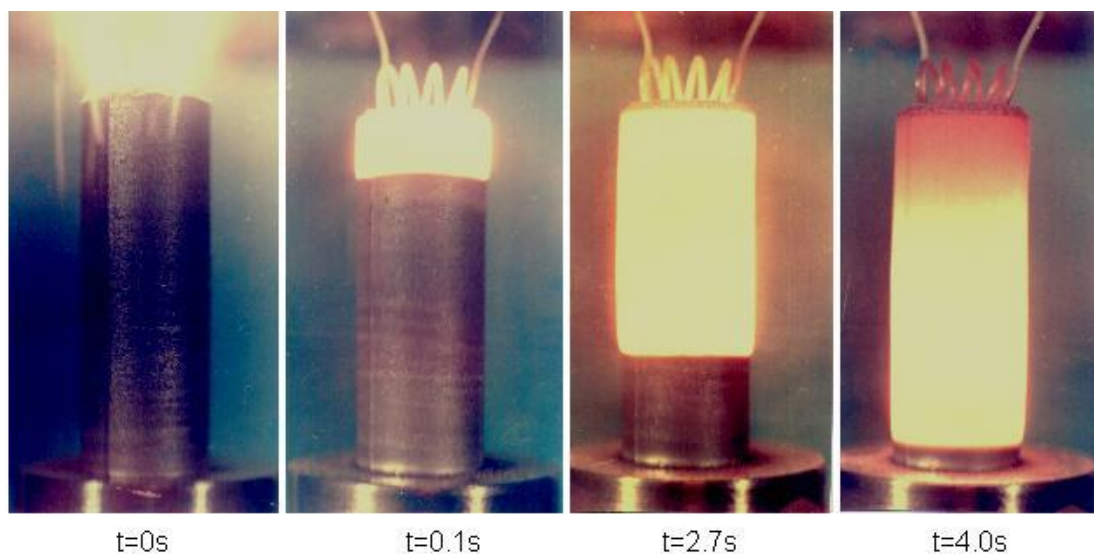


Рисунок 2.1 – Фото процесу СВЧ

В роботі [41] для визначення необхідних умов інтенсивного реагування проводили такий дослід: зразок спресованої шихти із гомогенізованої стехіометричної суміші порошків Cu, Zn, Sn та S дисперсністю ~ 10 мкм на тонкому підвісі вводили в потік нагрітого інертного газу, який утворювала трубчата електрична піч.

Тепло, яке поступає в суміш, призводить спочатку до плавлення сірки ($T \approx 400$ К) і починається реакція гетерогенної взаємодії рідкої сірки з твердими частинками Zn та ZnS, який покриває ці частинки стандартного порошку ПЦ-1. При подальшому нагріванні при досягненні температури $T \approx 700$ К плавиться Zn, що зумовлює суттєве збільшення реакційної поверхні між рідкими фазами. Як показує дослід, в інертному середовищі в інтервалі температур 720-870 К спостерігаються яскравий спалах суміші, після чого починається горіння. З початком самопідтримуваного реагування Zn та S швидко зростає температура до 2000 К.

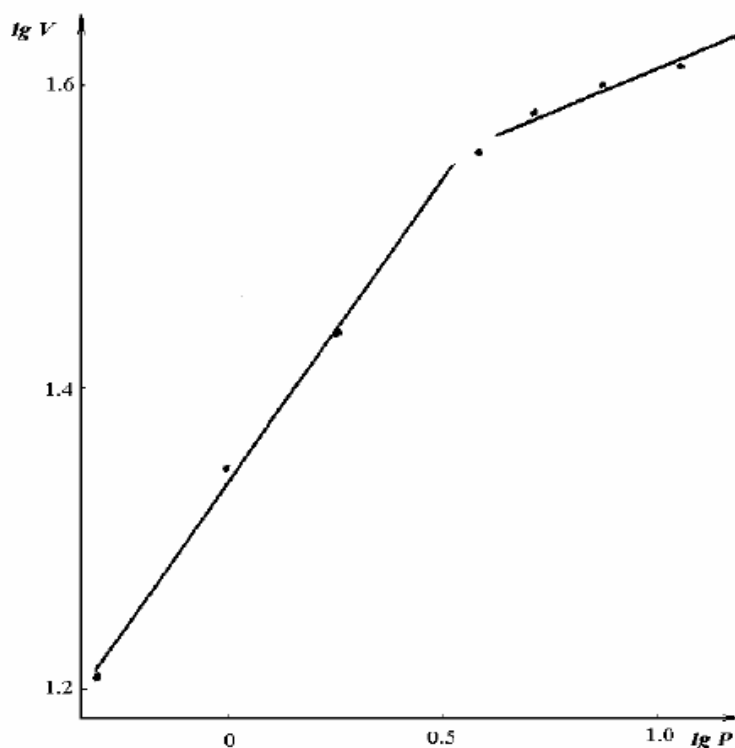


Рисунок 2.2 – Залежність швидкості поширення автохвилі синтезу від тиску в реакторі [41]

При атмосферному тиску реагування суміші у хвилі горіння супроводжується інтенсивним виділенням газів. Це зумовлює порушення стехіометрії, а на поверхні реактора, де проводився синтез, осідають порошки

субмікронних розмірів. Зміна тиску впливає на швидкість поширення хвилі хімічного реагування по шихті, що зображено на рис. 2.2. Така поведінка вказує, що при $P < 4$ МПа найбільш суттєвий внесок в тепловиділення вносить реакція в газовій фазі, що підтверджується суттєвою залежністю V_r від P , яку можна представити у вигляді формули 2.1:

$$V_r = 15 \cdot P^{0,4}, \quad (2.1)$$

де швидкість виміряна в мм/с, а тиск в МПа. Тобто, при тиску у реакторі меншому, ніж 4 МПа реалізується режим поширення хвилі горіння по суміші компонент, коли утворення кінцевого продукту відбувається в основному в газовій фазі минаючи рідкий стан. Варто зауважити, що повнота реагування при такому механізмові низька.

Починаючи з $P < 4$ МПа швидкість поширення хвилі горіння практично не залежить від тиску:

$$V_r = 35 \cdot P^{0,08}, \quad (2.2)$$

тому в області дослідження (4-12 МПа) реакція протікає не в газовій фазі.

Тиск впливає і на температуру в зоні хімічного реагування, і при $P < 4$ МПа температура стабілізується на рівні $T = 1900 \pm 50$ К.

Незважаючи на те, що температура значно нижче температури плавлення ZnS, спостерігається розтікання синтезованого матеріалу, а форма та структура продукту має всі характерні ознаки злитку, що пояснюється нижче.

Тиск впливає також і на повноту реагування, яка зображена на рис. 2.3. Ця крива побудована для різного складу суміші початкових компонент шихти, оскільки при збільшенні тиску зменшується маса, яка виноситься з зони реагування. Дослідження показують, що коли тиск в реакторі становить 1 та 2

МПа синтезовані зразки мають сірий колір, що вказує на вкраплення непрореагованої сірки, а при тискові $P < 4$ МПа можна одержати монолітний матеріал білого кольору [41].

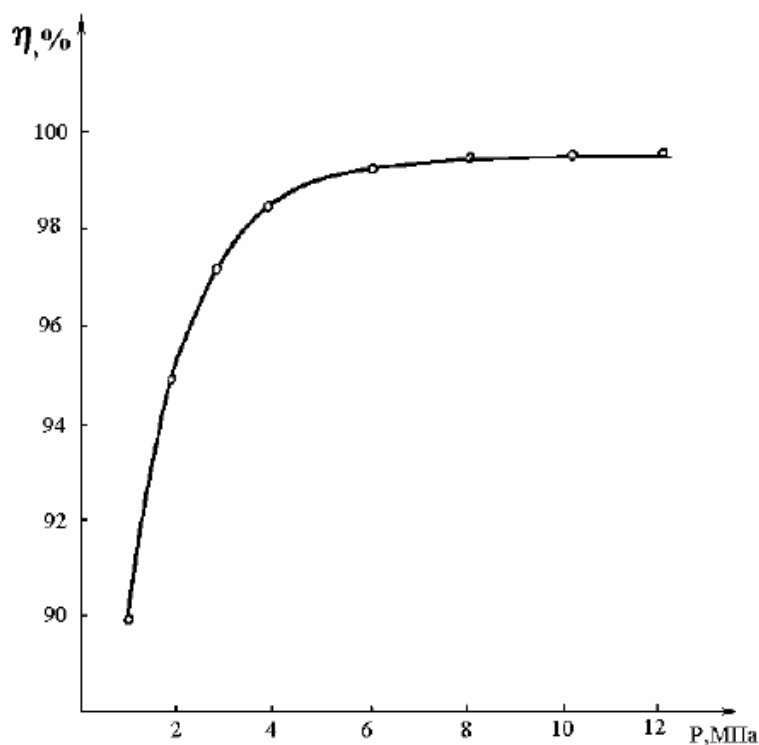


Рисунок 2.3 – Залежність повноти реакування від тиску в реакторі [41]

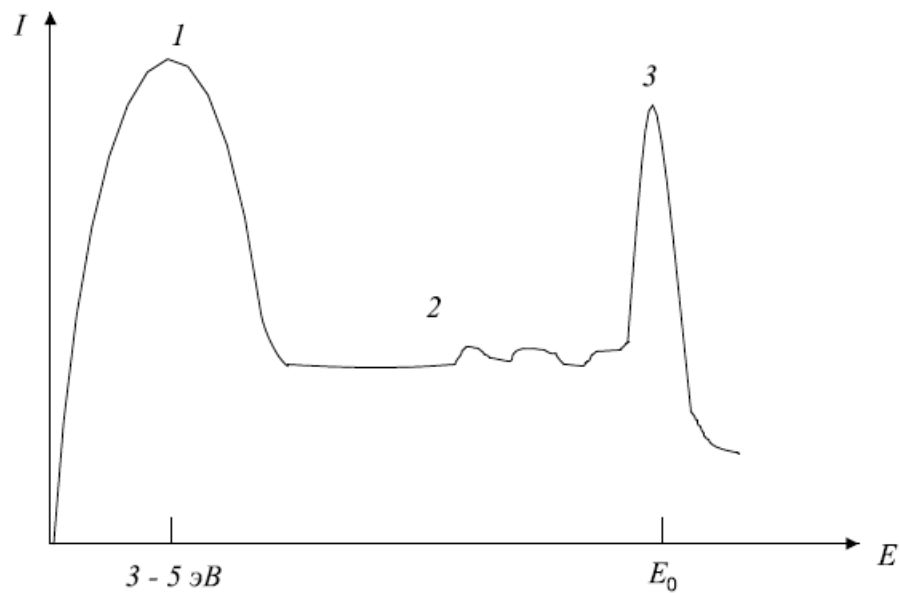
Таким чином, для високої повноти реакування $\approx 99\%–99,5\%$ необхідно проводити синтез при $P < 4$ МПа та брати надлишок сірки 5 мол.%. При цьому, як показують результати аналізу, приблизно 2 мол.% йде на реакування сірки з оксидом цинку, та приблизно 3 мол.% сірки виноситься з зони реакування в процесі синтезу у вигляді сполук SO_2 та SO_3 .

2.2. Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча (растрова) електронна мікроскопія — це метод дослідження поверхні зразка, який використовує енергетичний і просторовий розподіл

електронів, емітованих з приповерхневого шару зразка під впливом сфокусованого під гострим кутом променя (зонда).

Коли первинні електрони пучка зіштовхуються з поверхнею зразка, в енергетичному спектрі електронів, випромінених з поверхні виділяються три зони: істинно вторинні електрони 1, непружно відбиті електрони 2, пружно відбиті електрони 3 (рис. 2.4).



E_0 – енергія електронів пучка зондування;

Рисунок 2.4 – Енергетичний спектр вторинних електронів [42]

Істинно вторинні електрони мають енергії не більше 50 еВ, найбільш ймовірна енергія 3 - 5 еВ. Це електрони об'єкта, що аналізується, які подолали потенційний бар'єр на границі напівпровідник-вакуум. Необхідну енергію вони придбали в результаті зіткнень з електронами пучка. Коефіцієнт істинно вторинної емісії δ визначається як середнє число емітованих вторинних електронів. Істинно вторинні електрони мають різну природу в залежності від типу мішені. В металах вони визначаються емісією електронів із зони

провідності, яким має передаватися більша енергія, ніж робота виходу. У цьому випадку початок відліку роботи виходу співпадає з рівнем Фермі.

У напівпровідниках (окрім вироджених n-типу) і діелектриках вторинні електрони емітуються з валентної зони. Середня енергія для подолання бар'єру «поверхня-вакуум», дорівнюватиме сумі енергій значень забороненої зони і енергії, що відповідає ширині зони провідності. Якщо на поверхні зразку є дефекти, то вторинні електрони можуть з'явитися за рахунок розсіювання первинних електронів на цих областях.

Непружно відбиті електрони становлять групу вторинних електронів, куди входять електрони первинного пучка, що вийшли зі зразку в результаті розсіювання на великі кути, а також електрони, що генеруються в об'ємі за рахунок оже-переходів та збудження електронної плазми.

Пружно відбиті електрони виходять з глибини, що не перевищує одиниць констант решітки, тобто з приповерхневого шару. У практичній растровій мікроскопії зображення поверхні зразку спостерігається як в потоках істинно вторинних електронів, так і пружно відбитих. Енергія вторинних електронів невелика, тому витягуюче поле колектора для їх збору може сильно змінити траєкторії цих електронів в порівнянні з траєкторією пружно відбитих електронів. Тому колектор для збору лише вторинних електронів можна розмістити збоку від зразка поодаль від прямого руху електронів; для збору відбитих електронів на колектор, розташований в напрямку їх прямолінійного руху, подають невеликий негативний потенціал, що запобігає потраплянню вторинних електронів на колектор.

У скануючій електронній мікроскопії розрізняють два види контрасту зображення: топографічний і композиційний.

Топографічний контраст зображення визначається зміною інтенсивності вторинної електронної емісії в залежності від позиції елемента поверхні відносно пучка електронів. Так як траєкторії пружно відбитих електронів практично не

викривлюються полем колектора, то вони, рухаючись за прямолінійними траєкторіями, не потрапляють на колектор, якщо на їх шляху зустрічаються перешкоди, наприклад, виступ на поверхні. У відбитих електронах спостерігається характерне тіньове зображення рельєфу поверхні.

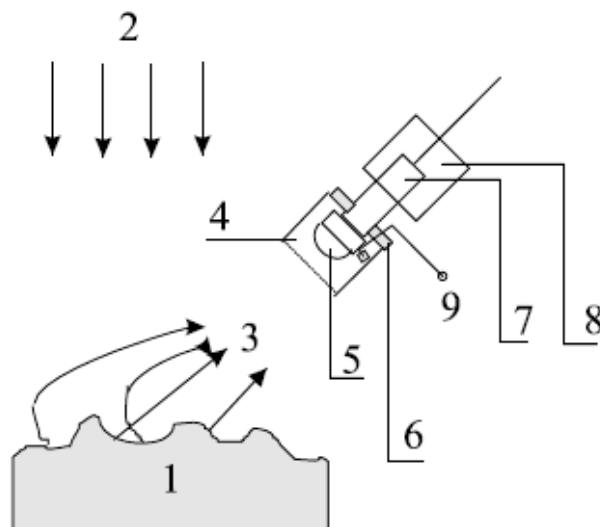
Якщо для отримання топографічного контрасту використовуються вторинні електрони, то за рахунок викривлення траєкторії їх руху витягуючим полем колектора ефект «затемнення» виражений значно слабше. У цьому випадку зображення сприймається як об'ємне, що дозволяє спостерігати структуру тріщин, заглиблень на поверхні зразку.

Композиційний контраст зображення зразків складного фазового складу обумовлений різними значеннями коефіцієнта вторинної електронної емісії.

Електронні мікроскопи діляться на три типи: емісійні, просвічуючі і дзеркальні. У кожному з них можуть бути реалізовані два режими роботи: проєкційний і растровий. Вторинний сигнал, що несе інформацію про об'єкт, після детектування повинен бути підсилений і використаний для модуляції сили струму променя у відеоконтрольному пристрою (ВКП).

Електронний прожектор мікроскопа призначений для створення пучка електронів з певною енергією. За нею вздовж руху електронного потоку знаходиться лінзова система. Вона складається з фокусуєчих магнітних котушок для формування найменшого поперечного перерізу зонду.

У вузлі реєстрації вторинних електронів можуть бути реалізовані різні способи їх детектування, але найбільш поширеною є схема, представлена на рис. 2.5.



1 – зразок; 2 – електрони зонду; 3 – вторинні електрони; 4 – сітка;
 5 – сцинтилятор; 6 – ізолятор; 7 – світловод; 8 – ФЕП;
 9 – високовольтний ввід;

Рисунок 2.5 – Схема детектування вторинних електронів [42]

Сцинтилятор 5 знаходиться (монтується) всередині камери екранування. На її вході розташована сітка 4 з потенціалом у відношенні до об'єкта дослідження 1. Це дозволяє міняти співвідношення детектування істинно вторинних і пружно розсіяних електронів, тобто змінювати контраст зображення. Якщо колектор розміщений не на лінії прямого руху електронів до нього, то можна забезпечити збір істинно вторинних електронів. Удари прискорених потім до енергій 10-12 кеВ електронів об поверхню сцинтилятора викликають спалахи світла. Світлові кванти через світловод передаються на ФЕП, який перетворює їх в електричні сигнали та підсилює їх.

Просвічуючі растрові електронні мікроскопи дозволяють вивчати плівкові об'єкти, формуючи на екрані відеоконтрольного пристрої ВКП їх фазово-контрастні зображення на атомному рівні. При енергії електронів в зонді близько 10 кеВ вдається досліджувати плівки товщиною 0,01-0,2 мкм з роздільною здатністю 0,2 нм; при збільшенні прискорювальної напруги до 1 МеВ товщина

об'єктів зростає до 1-15 мкм, а роздільна здатність становитиме $\approx 0,1$ нм, що близько до теоретичної. Контраст зображення визначатиметься процесами розсіювання і втратами енергії електронів зонду при зіткненнях з атомами зразку. Ті електрони, що пройшли через зразок, реєструються спеціальним детектором.

Кількісний аналіз мікроструктур, зміну поверхневих потенціалів і т. п. на сучасних СЕМ виконують, застосовуючи ЕОМ.

2.3. Рентгеноспектральний мікроаналіз

У рентгеноспектральному мікроаналізі (РСМА) речовин реєструється характеристичне рентгенівське випромінювання із зони гальмування електронів зонду в твердій мішені.

Реєстрація характеристичного випромінювання, що спостерігається в широкому діапазоні довжин хвиль від 14000 до 0,5 нм, часто ускладнена гальмівним випромінюванням. Гальмівне випромінювання є фоном, на якому необхідно реєструвати інтенсивність лінійчатого спектру характеристичного випромінювання, тому є бажаним при малих силі струму зонда і прискорюючій напрузі.

Закономірності лінійчатих спектрів обумовлені будовою електронних оболонок атомів мішені. Стан електрона в атомі характеризують чотирима квантовими числами. Так як енергія будь-якого електрону залежить від квантових чисел, то, задаючи їх різні дозволені значення, можна побудувати всю систему рівнів електронів у різних атомах.

Якщо електрони зонду вибили електрон з якого-небудь рівня, то в ньому утворилася тимчасова вакансія — дірка. Встановлено, що поперечний переріз іонізації К-оболонки становить порядку 10^{-23} см². Така мішень має поперечний діаметр близько 0,001 нм, в той час як діаметр атома порядку 0,1 нм. Отже, більш

імовірно, що електрон зонду взаємодіятиме з зовнішніми валентними електронами атома і тільки тисячна їх частина витратиться на іонізацію К-оболонки. Заповнення дірки електроном з верхнього рівня викликає каскад переходів. При кожному переході виділяється енергія, яка випромінюється у вигляді характеристичних рентгенівських квантів. В результаті над поверхнею матеріалу на фоні гальмівного випромінювання можна зареєструвати лінійчатий спектр. Сукупність ліній, що з'являються при переходах електронів з дискретного ряду рівнів на один спільний, називається серією. Частоти ліній визначаються атомним номером елементу речовини, в якому відбувається гальмування електронів зонду. Ці частоти не змінюються при зміні енергії електронів зондування. Однак, кожні серії ліній виникають при перевищенні певного, властивого лише цьому елементу, потенціалу збудження. Наприклад, потенціал збудження К-серії для хрому 6 кВ, міді — 9 кВ, молібдену — 20 кВ. Якщо з атома електрон видаляється з найближчого до ядра рівня, то виникає найбільш короткохвильова для аналізованого елемента К-серія рентгенівського спектру. Ця серія проста. Видалення електронів з вищих рівнів викликає генерацію L-, M-, N-серій і т. д., які є складними. Наприклад, L-серія складається з трьох підсерій, M-серія — з п'яти підсерій і т. д. Відповідно до закону Мозлі, можна визначити діаграмні частоти ліній спектру від елементів з різними атомними номерами Z :

$$\nu = cR(Z - S)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.3)$$

де $c = 3 \times 10^8$ м/с – швидкість світла; $R = 109737$ см⁻¹ – постійна Рідберга; S – постійна екранування ядра електронами, що залежить від серії; n_1 і n_2 – головні квантові числа ($n_2 > n_1$), що відповідають рівням, між якими відбувається перехід в атомній структурі.

Імовірність випромінювання рентгенівського характеристичного кванта, що відповідає в різних атомах одному і тому ж переходу, підвищується зі збільшенням атомного рівня як Z^4 .

Інтенсивність лінії характеристичного спектру залежить від сили струму зонда і енергії його електронів. Інтенсивність пропорційна кількості атомів, що аналізуються в матриці. Розшифрувавши частоти ліній характеристичного випромінювання і їх інтенсивності, можна ідентифікувати елементи і, використовуючи еталони, проводити кількісні аналізи речовин методом РСМА. Так як рентгенівське випромінювання генерується з глибших шарів, то цей метод є більш у відношенні до об'ємного складу або складу заглиблених шарів.

Чутливість рентгеноспектрального мікроаналізу залежить від сили струму зонду і його розміру, вибору аналітичної лінії, хімічного складу матриці, прискорюючої напруги.

В цілому схеми РСМА містять ті ж вузли, що і СЕМ: електронно-оптичну систему; робочу камеру, в якій зразки можна переміщувати, піддавати термічній обробці; вакуумні системи; систему реєстрації вторинних електронів для візуалізації області аналізу на поверхні мішені; систему управління і реєстрації сигналів з можливістю автоматичної обробки даних.

В установках РСМА додатково використовуються рентгенівські спектрометри для виділення і подальшого вимірювання інтенсивності ліній.

Спектрометри рентгенівського випромінювання діляться на два типи:

- прилади з дисперсією по довжинах хвиль;
- прилади з дисперсією за енергіями.

У приладах першого типу для отримання рентгенівського спектра використовується дифракція рентгенівського випромінювання на кристалі LiF, що забезпечує високу енергетичну роздільну здатність при помірній чутливості.

Прилади другого типу, які добре сполучаються з СЕМ, базуються на використанні бар'єрного кремнієвого детектора, що забезпечує високу чутливість при низькій енергетичній роздільній здатності (але достатній для проведення елементного аналізу).

Хоча інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання складним чином залежить від концентрації досліджуваного елемента, однак, розроблені методи емпіричних поправок, що базуються на результатах великої кількості вимірювань, виконаних з використанням еталонних зразків, дозволяють проводити визначення абсолютних концентрацій.

2.4. Комбінаційне розсіювання світла

При проходженні пучка світла через прозоре середовище невелика частина енергії випромінювання розсіюється. Якщо пучок світла монохроматичний або містить дуже вузький діапазон частот, то розсіяне світло, що складається переважно з випромінювання тієї ж частоти, що й падаюче (так зване релеевське розсіювання), містить додатково малу долю випромінювання інших дискретних частот, більших і менших за початкову; саме цей вид розсіювання і називають комбінаційним розсіюванням.

Походження комбінаційного розсіювання зручніше всього пояснювати в рамках квантової теорії випромінювання. Випромінювання частоти ν розглядається як потік часток (фотонів) з енергією $h\nu$, де h — постійна Планка. При зіткненнях з молекулами фотони розсіюються, і, якщо розсіювання абсолютно пружне, вони будуть відхилитися від напрямку свого руху, не змінюючи енергії. На прийомник, встановлений під прямим кутом до напрямку падаючого пучка, будуть при цьому потрапляти фотони з енергією $h\nu$, тобто випромінювання з частотою ν .

Можливий і інший випадок, коли при зіткненні відбудеться обмін енергією між фотоном та молекулою, непружне зіткнення. Молекула при цьому може або отримати, або віддати частину енергії згідно до правил квантування, тобто її енергія може змінитися на ΔE , що відповідає різниці енергій двох її дозволених станів. Іншими словами ΔE має бути рівною зміні коливальної і (або) обертальної енергії молекули. Якщо молекула отримує енергію ΔE , то після розсіювання фотон буде мати енергію $h\nu - \Delta E$ і відповідно частоту випромінювання $\nu - \Delta E/h$. І навпаки, якщо молекула втратить енергію ΔE , частота розсіювання буде рівною $\nu + \Delta E/h$.

Випромінювання, розсіяне з частотою, меншою ніж у падаючого світла, називається стоксовим випромінюванням, тоді як випромінювання з більшою частотою називається антистоксовим. Оскільки перше з них супроводжується збільшенням енергії молекули (яке при виконанні певних правил відбору може відбутися завжди), а друге викликає зменшення її енергії (що можливе лише тоді, коли молекула вже знаходилася у збудженому коливальному або обертальному стані), то зазвичай стоксове випромінювання набагато більш інтенсивне, ніж антистоксове. Варто відмітити, що повна інтенсивність випромінювання, розсіяного з частотами, що відрізняються від частоти падаючого пучка, надзвичайно низька, і тому для його реєстрації необхідна високочутлива апаратура.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання являється одним із видів емісійної спектроскопії. В більшості випадків використовуються звичайні спектрометри для видимої області спектру; специфіка полягає в джерелі збуджуючого випромінювання. Поява в останні роки доступних і порівняно недорогих лазерних джерел, практично витіснивши традиційну ртутну лампу, спричинило революцію в спектроскопії комбінаційного розсіювання. Якщо раніше отримання якісного спектру КР навіть досить простих зразків вимагало певних зусиль, 10-20 мл речовини та зачасту багато часу, то тепер, з 1 мл

практично будь-якої речовини і допомогою стандартної процедури можна отримати її спектр.

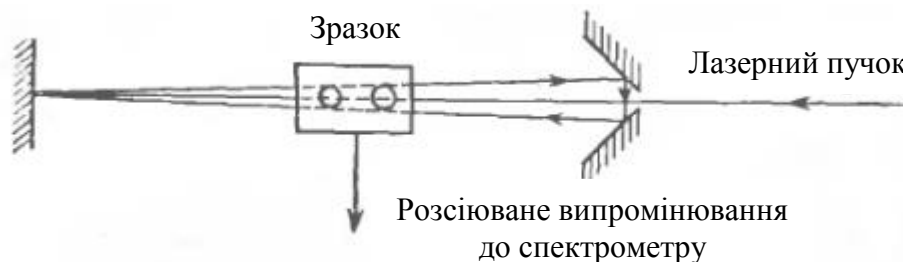


Рисунок 2.6 – Схема установки з багатократним проходженням лазерного пучка через кювету [42]

На рис. 2.6 показано, яким чином потрібно пропустити промінь лазера через зразок, щоб з допомогою системи дзеркал він декілька разів пройшов через кювету; тут показані лише три проходи, але точним налаштуванням дзеркал можна досягти навіть десяти проходів, збільшивши сигнал КР у стільки ж разів. Стандартна кювета для зразку в такій схемі зазвичай представляє собою кварцевий паралелепіпед, зображений на рис. 4.14б, довжиною близько 2 см і 0.5 см² в поперечному перерізі, який має відростки для рідини; таким чином, об'єм кювети становить 1 мл. Кількість речовини можна знано зменшити, якщо використовувати запаяну з однієї сторони тонку капілярну трубку, наповнену рідиною, а лазерний промінь направляти вздовж її осі; в такому випадку уже не можна буде досягти багатократного проходження променю, однак, маючи декілька мл рідини таким способом вдається отримати спектр всього в 1.5-2 рази менш інтенсивний, ніж від 1 мл рідини у багатопрохідній кюветі. Тверді зразки у вигляді порошка або прозорих таблеток також дуже зручно збуджувати лазерним опроміненням. Окрім того, лазерне випромінювання зазвичай має більш низьку частоту, ніж випромінювання ртутної лампи (наприклад, гелій-неоновий лазер працює при 632.8, а аргонівий — при 514.5 та 488.0 нм), і тому ймовірність того, що у зразку збуджуватиметься флуоресценція, набагато

зменшується. Навіть якщо конкретний лазер і збуджує флуоресценцію, то технічно просто перейти на інший лазер і зняти необхідний спектр КР. І, нарешті, використання дуже вузького лазерного пучка різко знижує інтенсивність релеевського розсіювання, і тепер є стандартною методикою реєстрації ліній КР, що знаходяться близько 20 см^{-1} від збуджуючої лінії.

Випромінювання, розсіяне зразком, з допомогою дзеркал направляється в спектрометр видимого діапазону; в якості диспергуючого елементу використовується або кварцева призма, або дифракційна решітка; при лазерному збудженні випромінювання реєструється фотоелектричним прийомником, вихід якого через підсилювач з'єднаний з самописцем.

Дослідження спектрів КРС $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ проводились у роботі [43], в якій вказано три найбільш інтенсивні смуги: 285 см^{-1} , 336 см^{-1} та 362 см^{-1} , і їх порівняння зі спектрами КРС халькопіритів виявили, що перші дві смуги є модами з симетрією типу A_1 .

Також проводилися теоретичні розрахунки положення коливних мод четвертинних сполук, що містять олово [44, 45]. Отримані результати визначають положення та симетрію всіх мод, що є активними у спектрах КРС, однак не завжди збігаються з емпіричними даними. Автори роботи [46] провели аналіз поляризованих спектрів КРС, які реєструвалися на кристалічних площинах монокристалу CZTS. Були визначені частотне положення та симетрія 9 з 21 моди і зсув між поздовжніми та поперечними фононами у полярних модах. Аналізуючи кількість неполярних мод, встановили, що сполука має структуру кестериту [46].

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПЛІВОК CZTS

3.1. Постановка задачі

В нашому випадку при отриманні зразків методом СВС для отримання стехіометричних сполук із співвідношенням компонент (2:1:1:4) потрібно враховувати інтенсивне випаровування сірки з поверхні при високотемпературному відпалі. Можливо, додатково потрібно проводити відпал в атмосфері сірки, тобто сульфідизацію. Відомо, що при відпалі металів в атмосфері сірки, цинк першим забирає всю сірку до насичення відповідно до електрохімічного ряду активності металів. Але, при використанні сульфідів відповідних металів під час синтезу чотирьохкомпонентних сполук стандартні окисно-відновлювальні потенціали для подвійних сполук є наступними [47]:

Таблиця 3.1

Стандартні окисно-відновлювальні потенціали

Електродний процес	E, В
$\text{CuS} + 2e^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,76
$\text{SnS} + 2e^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,87
$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,89
$\text{ZnS} + 2e^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,405

З табл. 3.1 видно, що перший метал, який буде відновлюватися до атомарного стану це мідь. Тому, спостереження в синтезованих зразках фаз CuS та Cu₂S є найбільш ймовірним. Дійсно, це підтверджується результатами досліджень подібних структур методом раманівської спектроскопії та

рентгенівської дифрактометрії (XRD) в багатьох роботах [48, 49]. З іншого боку фази CuS та Cu₂S є менш стабільними в порівнянні з ZnS. Дійсно, як видно з табл. 3.2, стандартна молярна ентальпія їхнього утворення є мінімальною по абсолютній величині для ряду подвійних сполук [48].

Таблиця 3.2

Стандартна молярна ентальпія утворення

Сульфіди	ΔH° , кДж/моль
CuS	-53,1
Cu ₂ S	-53,1
SnS ₂	-82,4
SnS	-110,2
ZnS	-205,4

Стандартна молярна ентальпія утворення будь-якої речовини є мірою його стійкості. Чим більше по абсолютній величині значення ентальпії утворення сполуки, тим вона стійкіша. Тому, якщо в процесі синтезу CZTS сформувалися такі сполуки як ZnS, CuS, Cu₂S, то перша сполука буде значно стабільніша за дві останні, що знову ж таки необхідно враховувати при синтезі та подальших технологічних обробках зразків.

Морфологія тонкої плівки CZTS досліджувалася методом скануючої електронної мікроскопії на установці РЕМ-106И. Дослідження проводились в режимі зворотно-розсіяних електронів з прискорюючою напругою 20 кеВ.

Елементний склад вивчався методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям.

Вимірювання спектрів проводилося на спектрометрі ДФС-52 із вдосконаленою мікросаманівською приставкою і ПЗС детектором для

регістрації спектрів. Для збудження раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотілого лазера з довжиною хвилі 457 нм і потужністю 30 мВт.

3.2. Синтез порошку CZTS та дослідження його структури, морфології та елементного складу

Порошки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ синтезували методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Компоненти шихти брали в стехіометричному співвідношенні 2:1:1:4. Синтез зразків проводився в атмосфері азоту. Далі порошок розмішували в спирті та наносили на скло, покрите оксидом індія олова (ITO). Для того, щоб скріпити матеріал, порошок на підкладці відпалюють при певній температурі.

В рамках даної роботи було синтезовано й відпалено два зразки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ при 300 °C та 800 °C протягом 1,5 годин. При цьому під час відпалу частинки порошка за рахунок дифузії як спікаються між собою, так і вплавляються в скляну підкладку. Зображення СЕМ одержаного матеріалу показано на рис. 3.1.

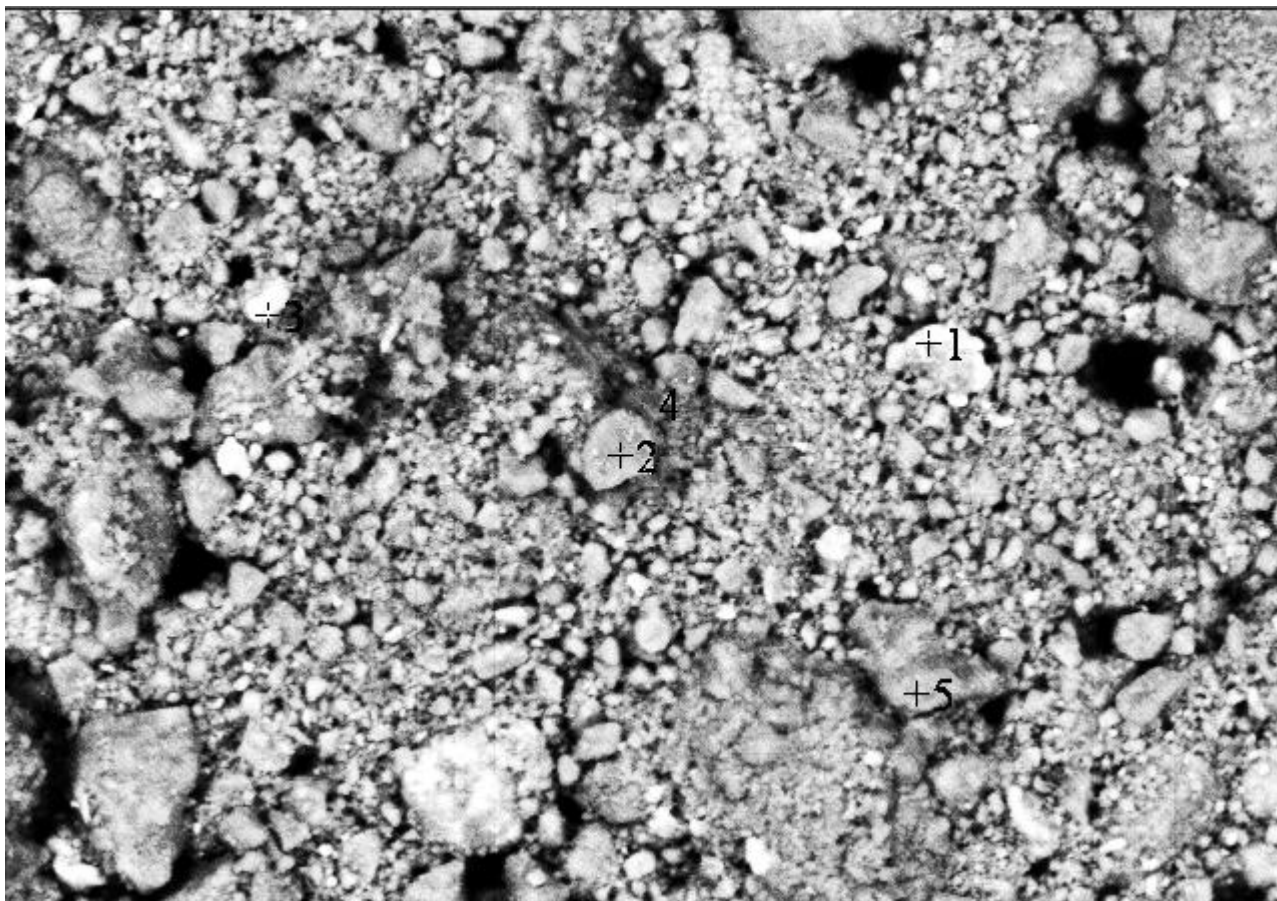


Рисунок 3.1 – Електронно-мікроскопічне зображення $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

В точках 1-5 зі знімку був досліджений елементний склад матеріалу методом рентгеноспектрального аналізу з дисперсією за енергіями. Відсоткове відношення елементів у матеріалі наведено в таблиці 3.3. Аналізуючи результати вимірювання локального елементного складу можна зробити наступний висновок. Світлим областям відповідають фази сильно збагачені оловом. В той же час присутні області за елементним складом близькі до ZnS .

Таблиця 3.3

Локальний та інтегральний елементний склад плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Спектр	S, ат.%	Cu, ат.%	Zn, ат.%	Sn, ат.%
Загальний	49,5	6,8	38,4	5,3
1	17,3	0,6	10,9	71,1
2	57,7	0,6	40,9	0,6
3	12,9	2,4	8,9	75,8
4	28,1	6,8	59,0	6,1
5	49,9	5,3	39,3	5,4

В таблиці 3.4 наведено елементний склад початкової шихти $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – суміші елементних порошків, з яких був проведений синтез. Необхідно приймати до уваги, що дослідження локального елементного складу суміші порошків методом рентгеноспектрального аналізу містять в собі досить значну похибку, оскільки даний метод для точного аналізу потребує плоскої поверхні зразку та гомогенного складу матеріалу.

Таблиця 3.4

Елементний склад вихідної шихти $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Елемент	S	Cu	Zn	Sn
Атом. %	68,9	19,9	3,1	7,4

Для того, щоб впевнитися, яку саме структуру має матеріал, було вивчено комбінаційне розсіювання світла на зразках. Спектри розсіювання наведено на рис. 3.2 та рис. 3.3 для плівок, відпалених при 300 °С та 800 °С відповідно.

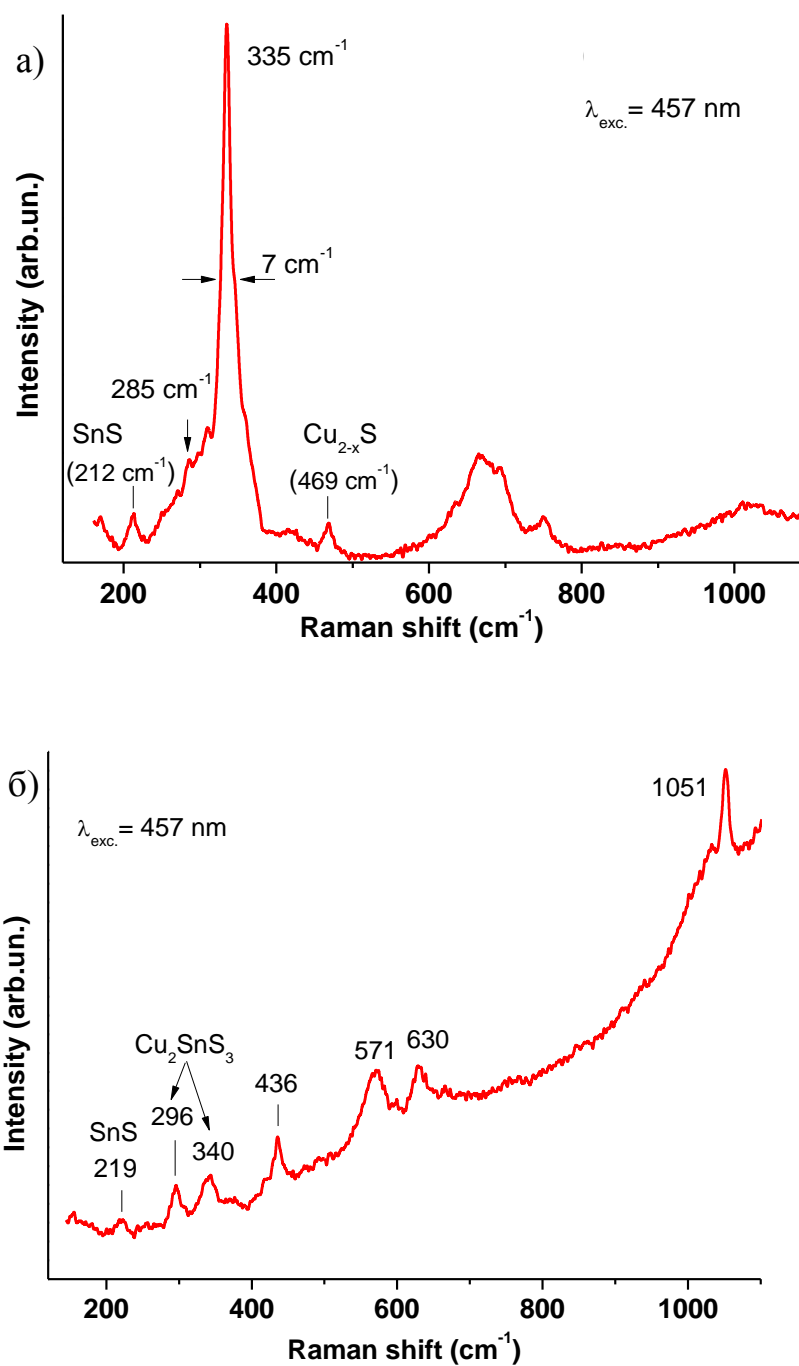


Рисунок 3.2 – Спектри комбінаційного розсіювання порошку CZTS, відпаленого при температурі а) 300 °С б) 800 °С

З рис. 3.2 а) видно, що частотне положення найбільш інтенсивної смуги з частотою 335 см^{-1} відповідає коливання А-моди структури кестериту. Смуга з частотою 285 см^{-1} , яка також відноситься до коливань А-моди CZTS на спектрі спостерігається менш виражено. Поряд зі структурою кестериту у зразку також сформовані вторинні фази, такі як SnS з частотою смуги 212 см^{-1} та смуга з частотою 469 см^{-1} , що відповідає фазі Cu_{2-x}S . Незважаючи на присутність у синтезованому порошку вторинних фаз варто відзначити, що на спектрах є повторення (другий і третій порядок) коливань А-моди кестериту в області $600\text{-}700\text{ см}^{-1}$ та $1000\text{-}1050\text{ см}^{-1}$, відповідно, спостереження яких на раманівських спектрах відображає якість сформованої фази CZTS. Вузька напівширина (всього 7 см^{-1}) А-моди з частотою 335 см^{-1} , також підтверджує якісної сформованої фази CZTS.

З рис. 3.2 б) можна побачити, що порошок CZTS, відпалений при $800\text{ }^\circ\text{C}$ розпався на окремі фази Sn та ZnS.

3.3. Перспективи дослідження

Було розглянуто структуру, властивості і методи одержання матеріалів на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Одержано плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Електронномікроскопічні дослідження і локальні дослідження елементного складу показують наявність сильного розшарування плівки за фазовим складом. Виявлені фази сильно збагачені оловом, а також фази за елементним складом близькі до ZnS.

Дослідження комбінаційного розсіювання зразків показує, що відпалу при $300\text{ }^\circ\text{C}$ достатньо для формування структури кестериту. Одночасно, відпал при $800\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до розпаданню кестериту на окремі фази.

Плівки CZTS, отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, мають пористу структуру. Для їх використання в якості

активного шару у сонячних елементах, плівку потрібно просочити органічним провідником р-типу задля заповнення пор та покращення фотоелектричних характеристик. У поєднанні з підкладкою — склом ІТО — плівка CZTS формує р-п гетероперехід.

Для визначення ефективності плівок CZTS в якості активного шару сонячних елементів необхідне подальше дослідження фотоелектричних характеристик матеріалу.

ВИСНОВКИ

1. Зроблений огляд щодо сучасного стану досліджень у напрямку методів синтезу тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та їх властивостей.
2. Виявлено необхідність у пошуку нових ефективних методик одержання тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.
3. Вперше одержано тонкі плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється та відпалено на підкладці ІТО при різних температурах.
4. Досліджено морфологію, локальний та інтегральний елементний склад і кристалічну структуру тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, одержаних з допомогою СВС, методами SEM, EDX та Раманівської спектроскопії відповідно.
5. Показано, що синтезовані плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ мають структуру кестериту.
6. Необхідні подальші дослідження фотоелектричних властивостей одержаних тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Milichko V.A., Solar photovoltaics: current state and trends [Text] / V.A. Milichko, A.S. Shalin, I.S. Mukhin, A.E. Kovrov, A.A. Krasilin, A.V. Vinogradov, P.A. Belov, K.R. Simovskii // Uspekhi Fizicheskikh Nauk 186 (8) 801 ± 852 (2016)
2. Chapin D M, Appl. Phys. [Text] / D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. J. Pearson // 25 676, 1954.
3. Ginley D. S., Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability [Text] / D. S. Ginley, D. Cahen // Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012.
4. Dimroth F. et al. Prog. Photovolt. Res. [Text]/ Dimroth F. // Appl. 22 277, 2014.
5. Eckstein M., Phys. Rev. Lett. [Text] / T. Eckstein, T. Oka, P. Werner // 105 146404, 2010.
6. Coulter J. E., Phys. Rev [Text] / J. E. Coulter, E. Manousakis, A. Gali // B 90 165142, 2014.
7. Malerba C., Cu₂ZnSnS₄ thin films solar cells: material and device characterization [Text] / C. Malerba // PhD thesis, University of Trento, 2014.
8. Ito K., Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films [Text] / K. Ito, T. Nakazawa // Japanese Journal of Applied Physics, 27(Part 1, No. 11), 2094–2097, 1988.
9. Chen S., Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights [Text] / S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei // Applied Physics Letters, 94(4), 041903, 2009.
10. Paier J., Cu₂ZnSnS₄ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study [Text] / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse // Physical Review B, 79(11), 115126, 2009.

11. Persson C., Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [Text] / C. Persson // *Journal of Applied Physics*, 107(5), 053710, 2010.
12. Zhang Y., Comparative study of structural and electronic properties of Cu-based multinary semiconductors [Text] / Y. Zhang, X. Yuan, X. Sun, B.-C. Shih, P. Zhang, W. Zhang // *Physical Review B*, 84(7), 075127, 2011.
13. Sevik C., Assessment of thermoelectric performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$, X=S, Se and Te [Text] / C. Sevik, T. Çağın // *Applied Physics Letters*, 95(11), 112105, 2009.
14. Ichimura M., Analysis of atomic and electronic structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based on first-principle calculation [Text] / M. Ichimura, Y. Nakashima // *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(9), 090202, 2009.
15. Schorr S., The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study [Text] / S. Schorr // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1482–1488, 2011.
16. Chen S., Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [Text] / S. Chen, J.H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei // *Physical Review B*, 81(24), 245204, 2010.
17. Nagoya A., Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material [Text] / A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, G. Kresse // *Physical Review B*, 81(11), 113202, 2010.
18. Maeda T., First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [Text] / T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada // *Thin Solid Films*, 519(21), 7513-7516, 2011.
19. Paier J., $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study [Text] / J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse // *Physical Review B*, 79(11), 115126, 2009.
20. Walsh A., Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [Text] / A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, X.-G. Gong // *Adv. Energy Mater.*, 2(4), 400–409, 2012.

21. Repins I., Kesterites and chalcopyrites: A comparison of close cousins [Text] / I. Repins, N. Vora, C. Beall, S.H. Wei, Y. Yan, M. Romero, G. Teeter, H. Du, B. To, M. Young, R. Noufi // In Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting (2011), San Francisco (USA), 2011. NREL/CP-5200-51286.
22. Chen S., Abundance of CuZn + SnZn and 2CuZn + SnZn defect clusters in kesterite solar cells [Text] / S. Chen, L. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, S.H. Wei // Appl. Phys. Lett., 101(22), 223901, 2012.
23. Katagiri. H. Cu₂ZnSnS₄ thin films [Text] / H. Katagiri // Thin Solid Films, 2004.
24. Katagiri H. Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells [Text] / H. Katagiri // Thin Solid Films, 480–481, 426–432, 2005. Presented at EMRS 2004.
25. Johnson L.J., Effects of 2nd phases, stress and Nja at the Mo/Cu₂ZnSnS₄ interface [Text] / L. J. Johnson, H. Nukala, A. Bhatia, W.M. Hlaing Oo, W. R. Loren, M. A. Scarpulla, E. A. Lund // In Proc. of the 2010 MRS Spring meeting, volume 1268, page 1268-EE03-03, 2010.
26. Weber A., On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high vacuum [Text] / A. Weber, R. Mainz, H. W. Schock // Journal of Applied Physics, 107(1), 013516, 2010.
27. Jimbo K., Cu₂ZnSnS₄-type thin film solar cells using abundant materials [Text] / K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, S. M. Win, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri // Thin Solid Films, 515(15), 5997–5999, 2007.
28. Liu F., Growth and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films by DC reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications [Text] / F. Liu, K. Zhang, Y. Lai, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu // Electrochemical and Solid-State Letters, 13(11), H379–H381, 2010.
29. Ericson T., Reactive sputtering of precursors for Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells [Text] / T. Ericson, T. Kubart, J. J. Scragg, C. Platzer-Björkman // Thin Solid Films, 520(0), 7093–7099, 2012.

30. Tanaka T., Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering [Text] / T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66(11), 1978–1981, 2005.

31. Seol J.-S., Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by RF magnetron sputtering process [Text] / J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam, K.-H. Kim // Solar Energy Materials and Solar Cells, 75(1-2), 155–162, 2003.

32. Ge J., Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films [Text] / J. Ge, Y. Wu, C. Zhang, S. Zuo, J. Jiang, J. Ma, P. Yang, J. Chu // Applied Surface Science, 258(19), 7250–7254, 2012.

33. Kamoun N., Thin Solid Films [Text] / N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig //515, 5949, 2007.

34. Patil P.S., Mater. Chem. Phys. [Text] / P.S. Patil // 59, 185, 1999.

35. Kumar Y.B.K., phys. status solidi a 207 [Text] / Y.B.K. Kumar, P.U. Bhaskar, G.S. Babu, V.S. Raja // 149, 2010.

36. Koda T., Nature of the Self-Activated Blue Luminescence Center in Cubic ZnS:Cl Single Crystals [Text] / T. Koda, S. Shionoya // Phys. Rev. 1964.

37. Козицький С. В., Писарський В. П., Зубрицький С. В., Уланова О. О., Властивості полікристалів ZnS з додатком NH₄Cl, отриманих методом СВС [Текст] / С. В. Козицький, В. П. Писарський, С. В. Зубрицький, О. О. Уланова // Укр. Фізичн. Журнал, 1994.

38. Милославский А. Ч., Природа центров свечения спектров люминисценции ZnS<AgCl> [Текст] / А. Ч. Милославский, Н. В. Сукнов, Р. В. Поддужный, Р. К. Нафеев // Синтез и свойства особо чистых веществ. Сборник трудов ВНИИ Люминофоров, 1990.

39. Козицький С. В., Дослідження фізичних властивостей сульфїду цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється [Текст] / С. В. Козицький, Ю. Ю. Бачеріков // Одеса, Астропринт, 2016.

40. Dobrozhan O.A., Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Obtained by Pulsed Spray Pyrolysis [Text] / O.A. Dobrozhan, V.B. Loboda, Ya.V. Znamenshchikov, A.S. Opanasyuk, H. Cheong // 2017.

41. Козицький С. В., Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу [Текст] / С. В. Козицький, В. П. Писарський, Д. Д. Поліщук // Фізика і хімія твердого тіла, 2003.

42. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии: Пер. с англ. [Текст] / К. Бенуэлл // М.: Мир, 1985. — 384 с.

43. Himmrich M. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds [Text] / M. Himmrich, H. Haeuseler // *In: Spectrochimica Acta.* – 1991. – Vol. 47A. – P. 933–942.

44. Amiri N.B.M. Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations [Text] / N.B.M. Amiri, A. Postnikov // *Physical Review B.* – 2010. – Vol. 82. – P. 205204(1–8).

45. Gurel T. Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures [Text] / T. Gurel, C. Sevik, T. Cagin // *Physical Review B.* – 2011. – Vol. 84. – P. 205201(1–7).

46. Dumcenco D.O. The vibrational properties study of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy [Text] / D.O. Dumcenco, Y.S. Huang // *Optical Materials.* – 2013. – Vol. 35. – P. 419–425.

47. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавич. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

48. Schorr, S. The crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and x-ray diffraction study [Text] / S. Schorr // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2011. – V. 95 – P. 1482–1488

49. Olekseyuk, I. D. Phase equilibria in the Cu_2S - ZnS - SnS_2 system [Text]/ I. D. Olekseyuk, E. V. Dudchak, L. V. Piskach // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 368 – P. 135–143