

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ Cu-Zn-Sn ПОСЛОЙНО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ Мо/СТЕКЛО И Мо/ФОЛЬГА

¹Барайшук С.М., ²Вертель М., ²Будзинский М., ¹Ткаченко Т.М., ³Туравец А.И.,
³Яковенко Ю.В., ⁴Гременок В.Ф., ⁴Станчик А.В.

¹БГАТУ. Пр. Независимости, 99. Минск, Беларусь. 220023.

²Институт физики, Университет М. Кюри-Склодовской. Пл М. Кюри-Склодовской 5. ,
Люблин, Польша 20-031

³БГПУ им. М. Танка. Ул. Советская, 18. Минск, Беларусь. 220050

⁴ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»; П. Бровки 19, г.
Минск, 220072.

В связи с ограничениями, связанными с токсичностью кадмия и высокой стоимостью индия и галлия, возникает необходимость в поиске альтернативного материала для светопоглощающих слоев тонкопленочных фотопреобразователей на основе нетоксичных и доступных компонентов. В этом качестве может быть использован $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) [1-2], а использование в качестве подложки вместо стекла гибкой металлической фольги открывает новые возможности применения тонкопленочных фотопреобразователей [3, 4]. Использование гибких подложек из фольг исключает необходимость осаждения проводящего тыльного слоя, что значительно снижает стоимость изготовления модулей фотопреобразователей.

Исследования по увеличению эффективности ТФП [5–7] показали, что поверхность пленок и морфология интерфейсов, характеризующиеся шероховатостью, играют важную роль в улучшении поглощения падающего света на полупроводниковый слой за счет уменьшения потерь на отражение.

Широкие возможности в исследовании топологии пленок предоставляет применение метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [8-9]. В настоящей работе представлены результаты исследования методами АСМ, СЕМ в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией влияния типа подложек (Мо/стекло и Мо-фольга) на структуру и шероховатость поверхности пленок CZTSe.

Металлические прекурсоры Cu-Zn-Sn были послойно электрохимически осаждены на подложки Мо/стекло и Мо-фольги в следующем порядке: подложка/Cu/Sn/Cu/Zn. В качестве анодов для осаждения соответствующих металлических слоев использовались пластины из промышленной анодной меди, высокочистого олова (99,999 %) и цинка.

На рис. 1 представлены характерные АСМ-изображения (а) поверхности подложек Мо/стекло, осажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn и изображения СЕМ (б) с анализом распределения элементов в выделенной области методом энергодисперсионной спектроскопией.

На поверхности прекурсора Cu-Zn-Sn, осажденного на подложку Мо/стекло, наблюдается локальная зернистая структура, также присутствуют эрозийные участки, которые в процессе осаждения образуют кластеры размерами $1,2 \times 1,5$ мкм. Зерна имеют приблизительно одинаковую форму: продолговатые, ориентированные в одном направлении вдоль нормали к подложке. Размер зерен составляет 600×600 нм высотой до 500 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными сканирующей электронной микроскопией. Параметры средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатости полученных образцов и их сравнение с исходным стеклом приведены в таблице 1.

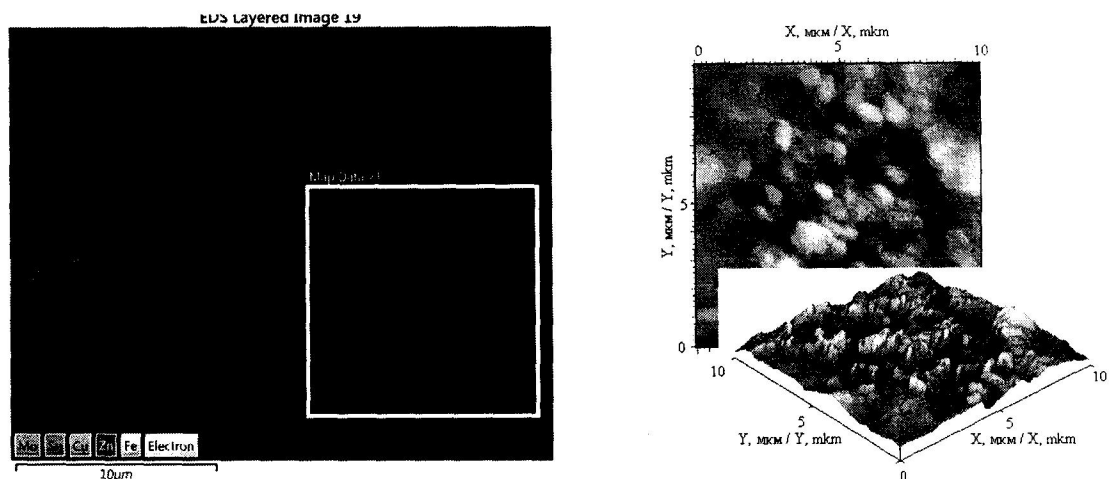


Рис. 1. СЕМ (а) и АСМ (б) изображения поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Мо-фольга

Таблица 1. Параметры топографии исследуемых образцов.

	Подложка		Cu-Zn-Sn	
	Мо/стекло	Мо-фольга	Мо/стекло	Мо-фольга
R_a , нм	8,15	144,21	68,34	116,59
R_q , нм	9,95	178,36	96,59	148,87

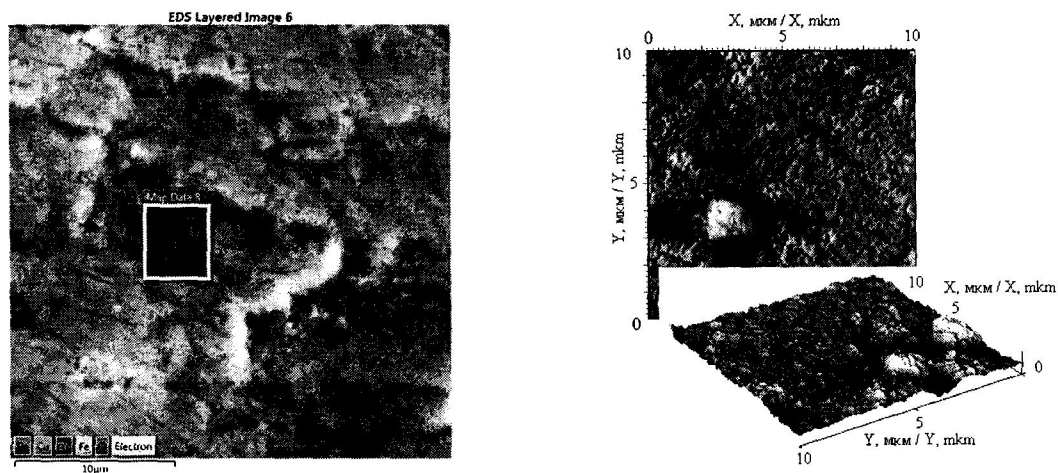


Рис. 2 СЕМ (а) и АСМ-изображения поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках Мо/стекло

На АСМ изображениях поверхности прекурсора Cu-Zn-Sn нанесенного на Мо фольгу наблюдаются наноразмерные поры (рис. 2 б), появление которых может быть обусловлено выделением водорода в процессе восстановления металла из электролита. На изображениях СЕМ так же хорошо видно, что на поверхности покрытия формируется мелкозернистая структура (рис. 2а).

Шероховатость поверхности прекурсоров на подложке Мо/стекло (табл. 1) в 8–9 раз выше, чем шероховатость подложки. В то же время, для прекурсоров на подложке из Мо-фольги, характерна уменьшение шероховатости поверхности прекурсоров по сравнению с шероховатостью подложки на 16-20%. Значения шероховатости прекурсоров Cu-Zn-Sn на Мо фольге больше, чем на подложке Мо/стекло, что подтверждает влияние поверхности подложки из Мо-фольги на формирование топологии прекурсоров.

Анализ результатов энергодисперсионной спектроскопии показывает, что в приповерхностной области элементы распределены равномерно основные из них имеют концентрации указанные в таблице 2.

Таблица 2. Элементный состав (ат%) поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn.

Элемент		C	Cu	Zn	Sn	Si	Mo	O
Подложка	Мо/стекло	18,2	21,2	10,5	15,2	3	16,6	14,8
	Мо-фольга	12,3	35,6	16,5	19,1		8,3	7,5

Анализ приведенных данных показывает наличие зависимости элементного состава покрытия от состава подложки и наличие встречной диффузии элементов стеклянной подложки в покрытие, что согласуется с проведенными ранее исследованиям [10, 11].

Шероховатости поверхностей пленок прекурсоров, осажденных на подложки Мо/стекло и Мо-фольги (табл.1), имеют незначительное различиепри значительном различии в шероховатости подложек. Более того, нанесение покрытия способствовало устранению дефектов на подложке фольги в виде царапин по сравнению с подложкой из стекла с подслоем молибдена. Очевидно, что шероховатость металлических подложек оказывает незначительное влияния на параметры шероховатости получаемых покрытий, то есть подложки такого качества могут быть использованы для тонкопленочных фотопреобразователей.

- [1]. M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. //Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – V. 218. P. 25.
- [2]. Fthenakis V.M., Moskowitz P.D. // Prog. Photovoltaics Res. Appl., 1995, vol. 3, pp. 295–306. doi: 10.1016/j.enpol.2016.04.036.
- [3]. K. Seifart, W. Göhler, T. Schmidt, R. John, S. Langlois. // Proceedings of the 7th ESPC. Italy, 2005, pp. 200–210.
- [4]. Otte K., Makhova L., Braun A., KonovalovI. //Thin Solid Films, 2006, vol. 511–512, pp. 613–622. doi: 10.1016/j.tsf.2005.11.068.
- [5]. J. Huang [et al.] // American Control Conference, San Francisco, CA, USA June 29 - July 01, 2011./ Agilent Technologies; Edited by Martha Grover [et al.]. USA, 2011. – P. 2957–2962.
- [6]. A. Poruba, A. Fejfar // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 88. – P. 148–160.
- [7]. S. F. Rowlands, J. Livingstone, C. P. Lund // Solar Energy. – 2004. – Vol. 76. – P. 301–307.
- [8]. Tashlykov I.S., Baraishuk S.M. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. Т. 49. № 4. С. 303-307.
- [9]. TashlykovI., Baraishuk S., Mikkalkovich O., AntonovichI.// Przegląd Elektrotechniczny. 2008. Т. 84. № 3. С. 111-113.
- [10]. И.С. Ташлыков, С.М. Барайшук, В.В. Тульев, В.Ф. Гременок //Физика и химия обработки материалов. 2011. № 1. С. 66-70.
- [11]. Stanchik A.V., Bashkirov S.A., Yakovenko Y.S., Gremenok V.F., Tashlykov I.S. // Physics in Higher Education, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 106C–107C.