

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu-Zn-Sn-S, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

© 2013 В. В. Ракитин, М. В. Гапанович, П. А. Михайлов, И. А. Домашнев,
А. М. Колесникова, Г. Ф. Новиков

*Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Ногинский р-н,
Московская область, Россия
e-mail: ngf@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 01.07.2013 г.

Аннотация. Исследовано влияние условий одностадийного электроосаждения из буферных растворов на фазовый состав и свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S (CZTS). Определена область потенциалов осаждения для CZTS с минимальным содержанием вторичных фаз: $E = -1022$ мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$ раствора, и диапазон E от -1090 до -1140 мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$ раствора. Установлены брутто-формулы и значения ширины запрещенной зоны для образцов CZTS, осажденных из буферных растворов: $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ ($E_g = 1.50$ эВ) для цитрат-тарtrate раствора и $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$ ($E_g = 1.60$ эВ) для цитратного раствора.

Ключевые слова: тонкие пленки CZTS, одностадийное электроосаждение, ширина запрещенной зоны.

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных преобразователей солнечной энергии особое место занимают преобразователи на основе четверных соединений меди $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS, CZTSe) со структурой кестеритов. В состав данных соединений входят элементы, широко распространенные в природе. Кроме того, они малотоксичны. В настоящее время в ряде лабораторий созданы опытные образцы фотоэлементов на основе данного материала с КПД фотоэлектрической конверсии до 10,1%, хотя теоретический КПД составляет 32%, и причины такого различия пока не ясны [1, 2].

Наиболее распространенны вакуумные методы получения поглощающих слоев CZTS(Se). Однако эти методы дороги и трудно поддаются масштабированию [3, 4]. В свою очередь, жидкофазные методы, к которым, в частности, относится метод электрохимического осаждения, являются весьма перспективными и недорогими методами синтеза, позволяющими получать пленки на подложках любой формы и большой площади [5, 6]. Известны две разновидности этого метода, используемые для получения тонких пленок состава CZTS. Первая разновидность — последовательное

гальванопокрытие, в котором конечная пленка формируется путем последовательного осаждения слоев металлов заданной толщины и дополнительного процесса сульфуризации/селенизации. И вторая — одностадийное электроосаждение, при котором одновременно осаждаются все четыре компонента из одного рабочего раствора. Преимущество последнего метода очевидно — возможность работать с единственным раствором, что делает процесс более быстрым и упрощает процесс регенерации рабочего раствора.

Тем не менее, в настоящее время работ, посвященных синтезу CZTS методом одностадийного электроосаждения, очень мало. Кроме того устройства на основе пленок, полученных таким методом, пока еще обладают низкими значениями КПД. Причины этого пока не ясны. Возможно, это следствие недостаточной изученности условий синтеза и последующего отжига образцов [7, 8]. Трудности обусловлены также узостью области потенциалов, в которой происходит образование CZTS нужной стехиометрии [9].

В работах [4, 10] была попытка получения тонких пленок CZTS методом одностадийного электроосаждения из буферного раствора, содер-

жащего цитрат- и тартрат-ионы. Было обнаружено, что такая система не отличается стабильностью и после длительного использования в ней образуются устойчивые осадки тартратов меди, цинка и олова. Однако причины этого выяснены не были. Кроме того, в работах [4, 10] использовался отжиг в атмосфере, не содержащей серы, что также сказывается на составе конечных пленок: в ряде случаев пленки получались неоднородными с большим содержанием примесей, легко определяемых методом РФА.

Поэтому в данной работе предпринята попытка более детально изучить влияние условий одностадийного электроосаждения на фазовый состав и свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S (CZTS). В работе рассмотрена возможность замены цитрат-тартратной смеси на буфер $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$, поскольку растворы солей цинка и олова в нем более стабильны из-за лучшей растворимости цитратов данных металлов по сравнению с тартратами. Изучены также два варианта последующей обработки синтезируемых пленок: отжиг в инертной атмосфере и в парах серы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) получали методом одностадийного электроосаждения из буферных растворов электролитов, содержащих 0.02 М CuSO_4 , 0.01 М ZnSO_4 , 0.02 М SnSO_4 и 0.02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В качестве раствора-комплексообразователя и буфера использовали смеси 0.2 М трехзамещенного цитрата натрия и 0.1 М винной кислоты ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$) или 0.2 М трехзамещенного цитрата натрия и 0.1 М лимонной кислоты ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$), pH среды поддерживалась в диапазоне 5—5,5 [10].

Синтез пленок проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочий электрод — подложка стекло/Мо или стекло/ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) Электрод сравнения — 3М хлорсеребряный электрод (ХСЭ), контрэлектрод — платина или графит.

Исследование особенностей электрохимического осаждения проводилось при помощи потенциостата/гальваностата IPC Pro и прилагаемого программного обеспечения.

Электроосаждение проводили при комнатной температуре в течение 45 минут при постоянном потенциале. Образцы отжигали в трехзонной трубчатой печи или в вакуумированных стеклянных ампулах при $T=550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30—60 мин в атмосфере аргона или серы [11].

Синтезированные пленки исследовали методами РФА (ДРОН-4, излучение Cu-K α), сканирующей электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25) и оптической спектроскопии (Shimadzu UV-3101PC).

Для исследования элементного состава использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа («X-Арт» СОМІТА).

Для регистрации фотоактивности получаемых пленок CZTS использовали фотоэлектрохимический метод, основанный на переносе заряда между фотоэлектродом (образец CZTS) и контрэлектродом в специально подобранном электролите [10]. Для всех образцов CZTS были получены вольтамперные зависимости в водном растворе Eu^{3+} в условиях прерывистого освещения (100 mW/cm^2) при потенциалах от -1000 mV до $+500\text{ mV}$ (vs. 3M Ag/AgCl).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены вольтамперограммы и проанализированы серии образцов CZTS с шагом потенциала 50 mV: от -922 до -1072 mV для $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$ раствора и от -1090 до -1190 mV для $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$ раствора. Для примера полученные вольтамперограммы приведены на рис. 1. Из рис. видно, что потенциалы полуволны отличаются для цитратно-тартратной и цитратной буферной смеси. На основании этих данных для образцов CZTS ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$) был выбран $E = -1022\text{ mV}$, а для CZTS ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$) $E = -1140\text{ mV}$.

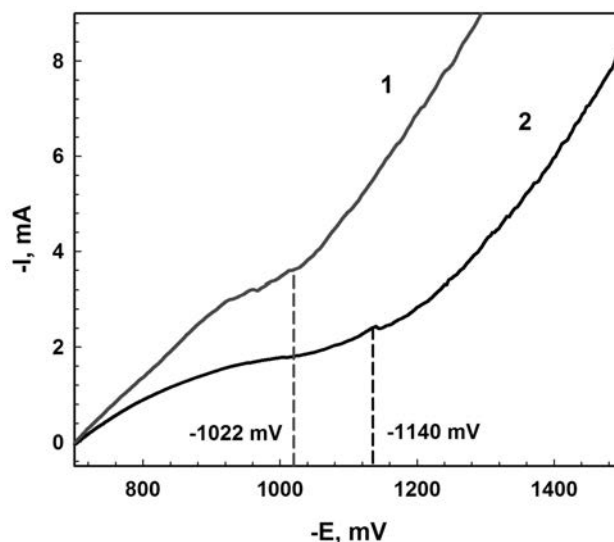


Рис. 1. Типичные вольтамперограммы для синтеза из буферных растворов: 1 — $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$; 2 — $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$

Анализ данных РФА позволил установить, что минимальное содержание примесных фаз характерно для пленок, полученных при $E = -1022$ мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$ раствора, и в диапазоне от -1090 до -1140 мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$ раствора. Оба типа пленок готовили с отжигом в атмосфере серы. Пленки CZTS, полученные при отжиге в инертной атмосфере, как правило, содержали вторичные фазы.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образца CZTS, полученного при $E = -1140$ мВ ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$) после отжига в инертной атмосфере (а) и в атмосфере серы (б) при $T = 550$ °С в течение 1 часа. Как можно видеть из рисунков, все линии могут быть отнесены к кестеритной фазе [JCPDS card 26-0575], однако образец, который отжигался в инертной атмосфере, содержит небольшое количество примесных фаз (X), которыми могут быть SnS, Cu_xS , Cu_xSn_y и др.

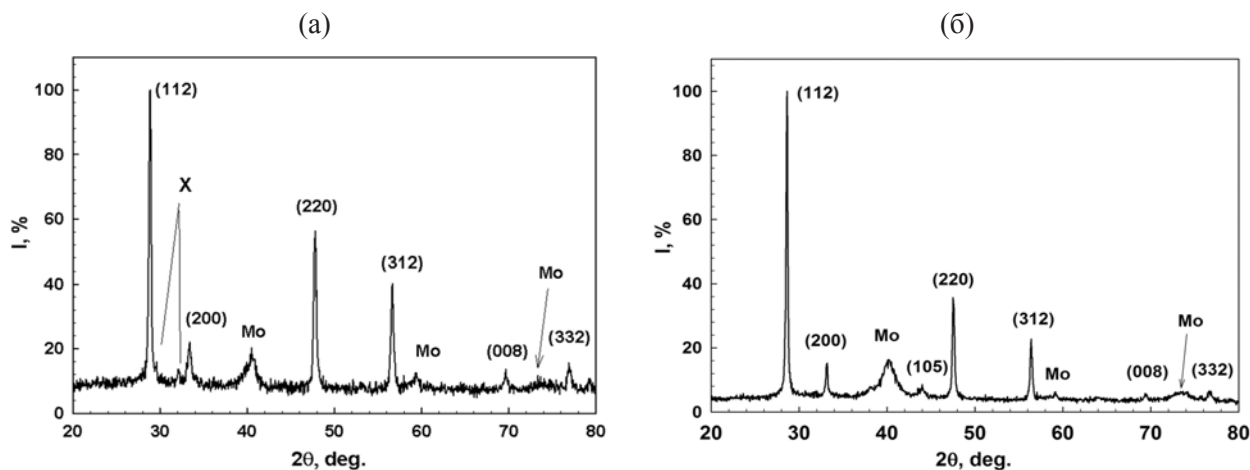


Рис. 2. Дифрактограммы образцов CZTS на подложке Mo/стекло, полученных при $E = -1140$ мВ ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$) с последующим отжигом при $T = 550$ °С в течение 1 часа: а — в инертной атмосфере; б — в парах серы

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности (а) и поперечного среза (б) образца CZTS, полученного при $E = -1022$ мВ с последующим отжигом в атмосфере серы. Полученная пленка состоит из наночастиц размером ~ 50 нм, образующих конгломераты ~ 600 нм, что согласуется с литературными данными [10]. Толщина полученной пленки составила около 500—600 нм.

На основании данных рентгенофлуоресцентного анализа была установлена брутто формула $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ образцов, полученных из буфер-

ной смеси, содержащей тартрат- и цитрат-ионы при потенциале -1022 мВ. Для образцов, полученных при потенциале -1140 мВ из буферной смеси, содержащих только цитрат-ионы, состав можно выразить формулой $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$. Обедненность пленок цинком, по-видимому, связана с более низким из всех элементов потенциалом восстановления ($E = -762$ мВ) [12], а повышенное содержание олова в образцах — следствие более низкой, чем у меди устойчивости комплексов [13, 14].

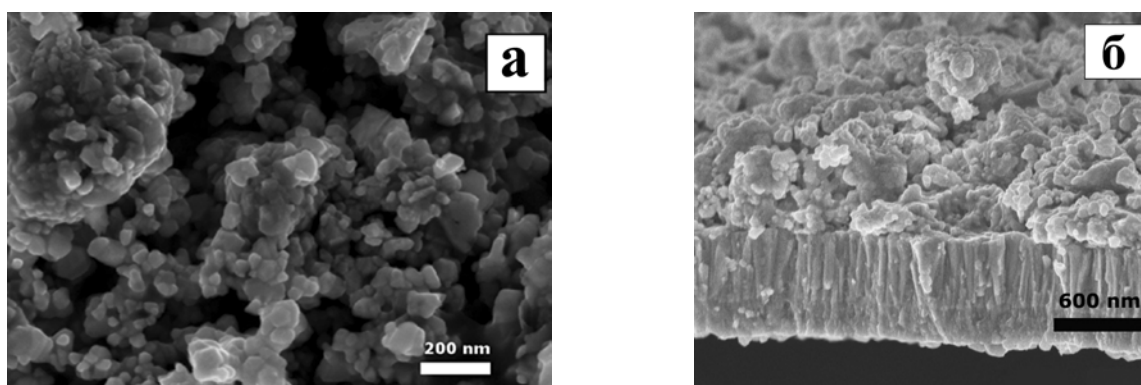


Рис. 3. Микрофотография образца CZTS, полученного при $E = -1022$ мВ ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$): а — поверхность; б — поперечный срез

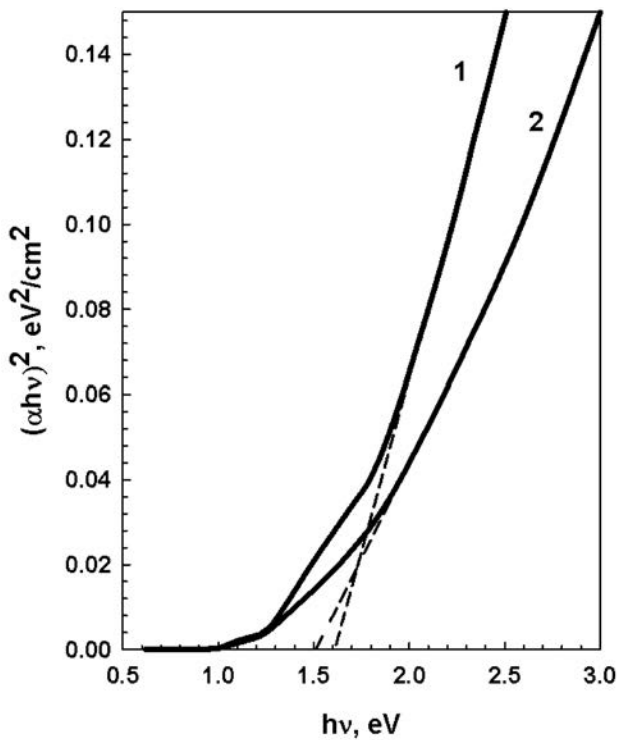


Рис. 4. Спектры поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для образцов CZTS, полученных при: 1 — $E = -1140$ mV и 2 — $E = -1022$ mV

На рис. 4 представлены зависимости в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для образцов CZTS, осажденных при $E_{\text{осаж.}} = -1022$ mV (для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$ раствора) и $E = -1140$ mV (для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$ раствора), которые позволяют оценить ширину запрещенной зоны

для полученных образцов. Экстраполяция прямой линии до пересечения с осью x ($\alpha=0$) определяет значение ширины запрещенной зоны E_g .

Как видно из рисунка, ширина запрещенной зоны у образцов, осажденных при $E_{\text{осаж.}} = -1022$ mV (для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$ раствора) и $E_{\text{осаж.}} = -1140$ mV (для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$ раствора) оказалось в области 1.5—1.6 эВ. Данные значения соответствуют литературным [15—18].

Данные по фотоактивности полученных пленок представлены на рис. 5. Хорошо видны разрешимые фотоотклики (моменты включения и выключения света показаны стрелками), что подтверждает фотоактивность данных образцов. Так как отклик наблюдался в катодной области, то можно сделать вывод о том, что все образцы ведут себя как полупроводники p -типа, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к поглощающим слоям в солнечных элементах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования подтвердили исходное предположение о сильной зависимости состава и свойств пленок CZTS, получаемых методом одностадийного электроосаждения, от условий синтеза. Установлено, что для получения однофазных нанокристаллических пленок необходим выбор стабильного цитратного буферного раствора и дополнительный отжиг в атмосфере серы. Установлены брутто-формулы и значения ширины запрещенной зоны для полу-

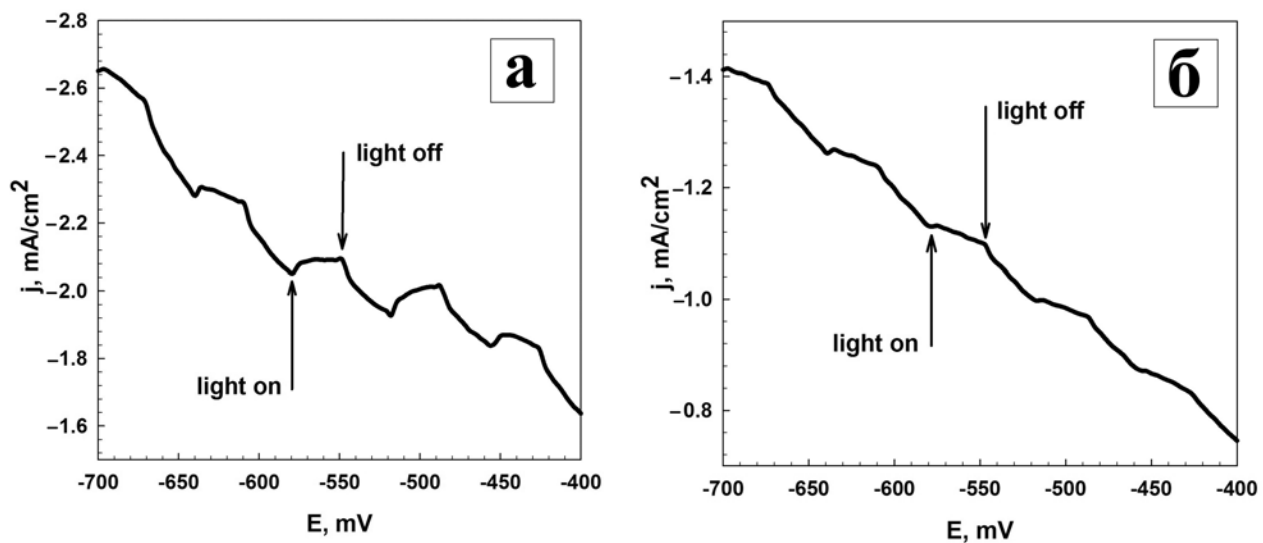


Рис. 5. Зависимости тока от напряжения в фотоэлектрохимической ячейке в условиях прерывистого освещения для образцов CZTS: а — $E = -1022$ mV ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$); б — $E = -1140$ mV ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$)

ченных образцов: $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ ($E_g = 1.50$ эВ) для цитрат-гартратного раствора и $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$ ($E_g = 1.60$ эВ) для цитратного раствора. Обнаружено, что недостаток цинка в пленках связан с более низким потенциалом восстановления этого металла по сравнению с другими элементами, а повышенное содержание олова в образцах наблюдается из-за более низкой, чем у меди устойчивости комплексов.

Авторы признательны академику С. М. Алдошину за стимулирующие дискуссии и интерес к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 13-08-00617

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J., Ma T., Liu W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 258. Iss. 17. P. 6261—6265.
2. Mitzin D. B., Gunawan O., Todorov T. K. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1421—1436.
3. Pawar B. S., Pawar S. M., Shin S. W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 1786—1791.
4. Jeon M., Shimizu T., Shingubara S. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2364—2367.
5. Wang Y., Ma J., Liu P. et al. // Mater. Lett. 2012. V. 77. P. 13—16.
6. Chan C. P., Lam H., Suryan C. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 207—211.
7. Scragg J. J., Dale P. J., Peter L. M. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2481—2484.
8. Juskenas R. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. V. 101. P. 277—282.
9. Sarswat P. K., Snure M., Free M. L. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 1694—1697.
10. Pawar S. M., Pawar B. S., Moholkar A. V. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 4057—4061.
11. Гапанович М. В., Бочарова С. И., Один И. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 413—416.
12. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. Цинк. М.: Наука, 1975. С. 25. С. 11.
13. Сиваковский В. Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. С. 13, С. 22.
14. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Медь. М.: Наука, 1990. С. 13. С. 23.
15. Schubert B., Marsen B., Cinque S. et al. // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011. V. 19. P. 93—96.
16. Katagiri H., Saitoh K., Washio T. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2001. V. 65. P. 141—148.
17. Friedlmeier T. M., Dittrich H., Schock H. W. // J. of Physics. Conference Series. 1998. V. 152. P. 345—348.
18. Chen S., Walsh A., Yang J.—H. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. V. 83. P. 125201.

Ракитин Владимир Валерьевич — аспирант, инженер-исследователь, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21793, e-mail: domi-tyan@yandex.ru

Гапанович Михаил Вячеславович — к. х. н., научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

Новиков Геннадий Фёдорович — д. ф.-м. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

Михайлов Павел Александрович — студент, факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова; e-mail: hasabukaka@aol.com

Домашнев Игорь Анатольевич — к. ф.-м. н., заведующий отделом, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21375, e-mail: dia@icp.ac.ru

Колесникова Александра Михайловна — к. х. н., старший научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21887, e-mail: k313@icp.ac.ru

Rakitin Vladimir V. — postgraduate student, Research Engineer, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21793, e-mail: domi-tyan@yandex.ru

Gapanovich Mikhail V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

Novikov Gennadii F. — Dr. Sci. (Phys.—Math.), professor, Head of the Laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

Mikhailov Pavel A. — student, department of basic physical chemistry engineering, Moscow State University; e-mail: hasabukaka@aol.com

Domashnev Igor A. — Cand. Sci. (Phys.—Math.), Head of the Department, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21375, e-mail: dia@icp.ac.ru

Kolesnikova Alexandra M. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21887, e-mail: k313@icp.ac.ru