

Т. Н. Осмоловская¹, А. В. Станчик^{1,2}, В. В. Ракитин³

T. Asmalouskaya¹, A. Stanchik^{1,2}, V. Rakitin³

*¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники
(Минск, Беларусь)*

*²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по
материаловедению»
(Минск, Беларусь)*

*³Институт проблем химической физики Российской академии наук
(Черноголовка, Российская Федерация)*

**ТОНКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПЛЕНКИ
Cu₂NiSn(S,Se)₄ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

**Cu₂NiSn(S,Se)₄ SEMICONDUCTOR THIN FILMS
FOR USE IN NEW GENERATION SOLAR CELLS**

Тонкие пленки Cu₂NiSn(S,Se)₄ (CNTSSe) перспективны в качестве недорогого и нетоксичного поглощающего слоя в солнечных элементах. В настоящее время для получения пленок CNTSSe уделяют большое внимание применению наиболее простой и дешевой технологии: на первом этапе получают прекурсоры Ni/Cu/Sn/Ni, а на втором этапе проводят термический отжиг в парах халькогена. В настоящей работе представлены результаты исследования элементного и фазового состава пленок CNTSSe, полученных таким методом.

Cu₂NiSn(S,Se)₄ (CNTSSe) thin films are promising as an inexpensive and non-toxic absorbing layer in solar cells. At present, much attention is given to the use of the simplest and cheapest technology to obtain CNTSe films: at the first stage, Ni/Cu/Sn/Ni precursors are obtained, and at the second stage, thermal annealing is carried out in chalcogen vapor. This paper presents the results of studying the elemental and phase composition of CNTSSe films obtained by this method.

Ключевые слова: солнечные элементы, CNTSSe, электроосаждение.

Keywords: Solar cells, CNTSSe, electrodeposition.

В настоящее время солнечные элементы (СЭ) на основе кристаллического кремния и тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) и CdTe являются наиболее распространенными коммерческими устройствами. Однако кремниевые СЭ имеют большой срок самоокупаемости из-за высокой стоимости по причине дорогой технологии производства высококачественных кристаллов Si . Тонкие пленки CIGS и CdTe состоят из редких, дорогих и/или токсичных составляющих элементов, что также приводит к высокой стоимости СЭ и трудностям, связанным с утилизацией отработанных СЭ. Поэтому, чтобы снизить себестоимость и оптимизировать производительность солнечных батарей, ведется поиск альтернативных материалов. Соединение $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CNTSSe) является перспективным материалом для использования в качестве светопоглощающего слоя в фотоэлементах. Данное соединение состоит из недорогих, широко распространенных и нетоксичных составляющих элементов, а также обладает оптимальной прямой оптической шириной запрещенной зоны (1,0–1,5 эВ) и высоким коэффициентом поглощения излучения в видимом диапазоне (10^4 см^{-1}). Однако в литературе имеется мало данных по их получению и исследованию. В данной работе представлены результаты исследования элементного и фазового состава пленок CNTSSe, полученных термообработкой электрохимически осажденных прекурсоров Ni/Cu/Sn/Ni на подложках стекло/ Mo в парах халькогена (S и Se). Электрохимические методы получения полупроводниковых пленок представляют сегодня особый интерес ввиду их масштабируемости и потенциальной дешевизны.

Для синтеза тонких пленок CNTSSe в данной работе использовались прекурсоры с составом: $\text{Cu} - 15,9 \text{ ат.}\%$; $\text{Sn} - 20,5 \text{ ат.}\%$; $\text{Ni} - 63,6 \text{ ат.}\%$. Полученные пленки CNTSSe серии 1 имеют близкий к стехиометрическому соотношению состав: $\text{Cu} - 20,2 \text{ ат.}\%$; $\text{Sn} - 12,5 \text{ ат.}\%$; $\text{Ni} - 11,6 \text{ ат.}\%$; $\text{S} - 33,0 \text{ ат.}\%$; $\text{Se} - 22,7 \text{ ат.}\%$ ($\text{S/Se} \approx 1,5$), тогда как пленки серии 2 имеют отклонение по составу от стехиометрии: $\text{Cu} - 15,9 \text{ ат.}\%$; $\text{Sn} - 13,6 \text{ ат.}\%$; $\text{Ni} - 24,6 \text{ ат.}\%$; $\text{S} - 6,4 \text{ ат.}\%$; $\text{Se} - 39,5 \text{ ат.}\%$ ($\text{S/Se} \approx 0,2$). Типичные рентгенограммы пленок CNTSSe на подложках стекло/ Mo в зависимости от соотношения S/Se представлены на рисунке 1. Во всех случаях на рентгенограммах присутствуют пики от материала подложки (Mo) и слоя MoS_2 , образование которого неизбежно во время температурной обработки и высокой активности халькогена. Рентгенофазовый анализ (РФА) во всех случаях указывает на отсутствие слоя MoSe_2 в пленках. Это может указывать на то, что MoS_2 препятствует образованию MoSe_2 [1].

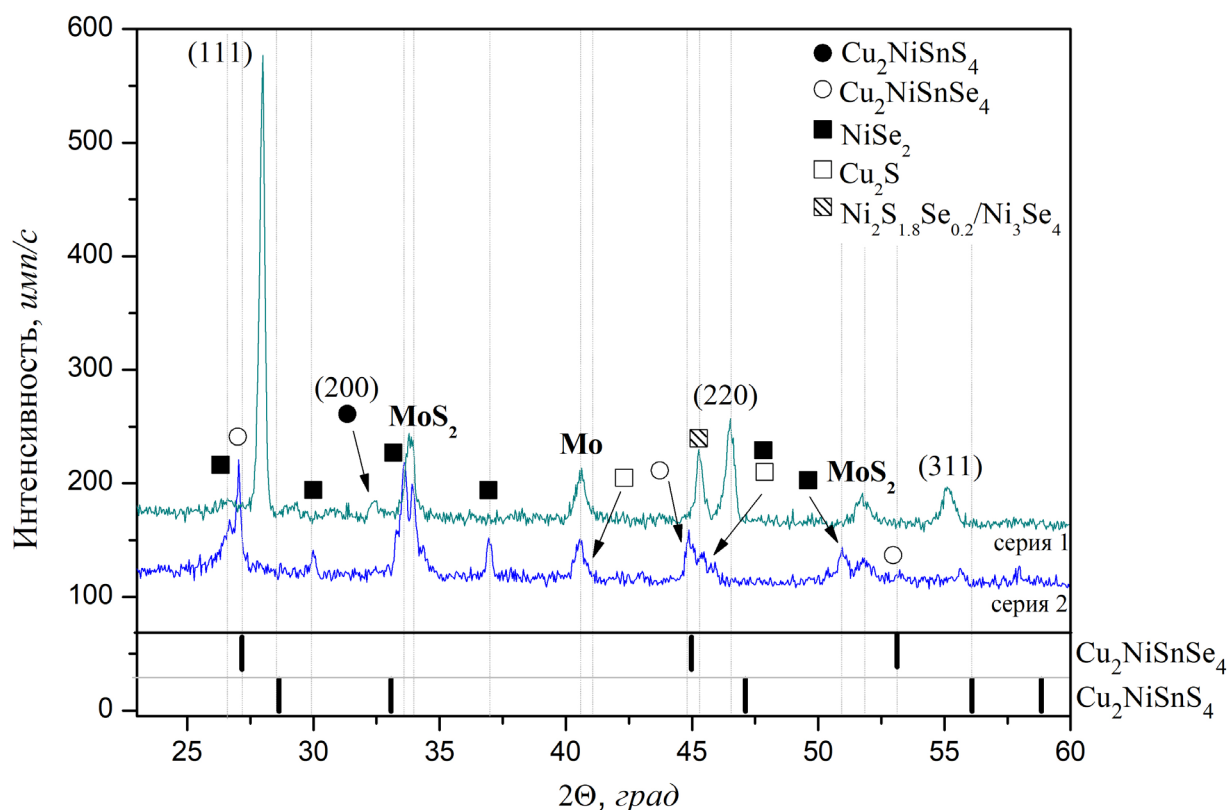


Рисунок 1 – Рентгенограмма пленок CNTSSe на подложке стекло/Мо. В соответствии с положениями дифракционных отражений от $\text{Cu}_2\text{NiSnSe}_4$ (#00-026-0551) и $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ (#00-026-0552) согласно базе данных COD

Полученные рентгенограммы для пленок серии 2 указывают на их поликристаллическую природу и демонстрируют во всех случаях интенсивные пики (111), (220) и (311) при $2\theta \approx 27^\circ$, 44° и 53° , соответственно, характерные для кубической фазы CNTSe пространственной группы $F-43m$ (COD#00-026-0551). Пленки серии 1 также являются поликристаллическими и имеют три интенсивных пика (111), (200), (220) и (311) на рентгенограммах при $2\theta \approx 27,9^\circ$, $32,9^\circ$, $46,5^\circ$ и $55,1^\circ$, соответственно [2]. Пики (111), (220) и (311), как видно из рисунка 1, находятся между положениями дифракционных рефлексов от CNTSe (COD#00-026-0551) и CNTS (COD#00-026-0552). Данные результаты РФА указывают на образование упорядоченного твердого раствора CNTSSe кубической кристаллической структуры со следами фазы CNTS. Низкоинтенсивный рефлекс при $2\theta \approx 32,9^\circ$ соответствует фазе CNTS. Кристаллическая структура CNTSSe аналогична CNTS и CNTSe, но из-за изменения параметров решетки его рефлексы на рентгенограммах смещаются. На представленных рентгенограммах пленок серии 1 по сравнению с серией 2 отчетливо виден сдвиг дифракционных пиков (111), (220) и (311) в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров решетки из-за замещения S на Se. Поскольку ионный радиус селена больше, чем у серы.

На рентгенограммах пленок CNTSSe серии *1* присутствует рефлекс при $2\theta \approx 45^\circ$ от побочной фазы $\text{Ni}_2\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ (COD №96-153-8792) или Ni_3Se_4 (COD №96-900-9245) [2]. Образование данных фаз в пленках обусловлено незначительным обогащением никеля состава исходных прекурсоров Ni/Cu/Sn/Ni [2]. Наличие других примесных фаз в пленках обнаружено не было. Анализ рентгенограмм пленок серии *2* показывает наличие в их составе наряду с основной фазой CNTSe побочных фаз: кубических NiSe_2 (COD#00-088-1711) и Cu_2S (COD#96-153-0509). Полученные результаты указывает на то, что большее содержание серы в атмосфере при синтезе пленок CNTSSe препятствует образованию побочных фаз в их составе и способствует образованию твердого раствора с близким к стехиометрическому соотношению элементов.

Таким образом, данная работа демонстрирует возможность получения пленок CNTSSe с помощью предложенного метода, который можно улучшить за счет более точного контроля состава прекурсоров и условий термообработки.

Данная работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект №Т21РМ-033) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант №20-58-04005).

Список использованных источников

1. Кристаллическая структура и оптические свойства тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ / А.В. Станчик [и др.] // Весці БДПУ. Серыя 3. – 2021. – № 2. – С. 13–19.
2. Morphology and Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Films Obtained by an Electrodeposition-Annealing Process / A.V. Stanchik [et al.] // Coatings. – 2022. – Vol. 12, N. 8. – P. 1198 (1–10).