

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ТОНКОЙ ПЛЕНКИ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ПОЛУЧЕННОЙ ОДНОСТАДИЙНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

© 2019 г. С. Азми^{a, b, *}, Э. М. Хумри^a, Л. Пещато^b, М. Дабала^b

^aЛаборатория физической химии и биоорганической химии, Факультет науки и техники,
Университет Хасана II, Касабланка, Мохаммедия, Марокко

^bОтделение промышленной технологии, Университет Падуя, Падуя, Италия

*e-mail: sara.azmi.sa@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2018 г.

После доработки 27.07.2018 г.

Принята к публикации 14.01.2019 г.

Настоящее исследование относится к электроосаждению тонких пленок CZTS (кестерит) на стекле с покрытием ИТО. Основная задача работы заключается в сравнении электроосаждения из ионного жидкого электролита, который представляет собой холин-карбамид, и из водного электролита, который представляет собой цитратный буферный раствор. Электрохимическое поведение в цитратном буферном растворе показало значительное выделение водорода, которое происходило в меньшей степени в холинхлорид-карбамидном электролите. Рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных из двух электролитов, подтверждают присутствие кестеритной формы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Морфология поверхности образцов, исследованная с применением сканирующей электронной микроскопии, показала, что при электроосаждении из цитратного буферного электролита образуются тонкие пленки CZTS с менее пористой морфологией.

Ключевые слова: тонкая пленка CZTS, одностадийное электроосаждение, ионный жидкий электролит, холин-карбамид, фотоэлектрический

DOI: 10.1134/S042485701907003X

ВВЕДЕНИЕ

Основу производства возобновляемой энергии составляют три условия: чистый и неограниченный источник энергии, высокая эффективность преобразования и преобразовательное устройство, изготовленное из общедоступных компонентов в процессах с низким расходом энергии. Кремний представляет собой наиболее используемый элемент в промышленном производстве солнечных батарей. Благодаря своим преимуществам, солнечные батареи на основе Si присутствуют в очень тонком формате, приводящем к значительному повышению стоимости модуля [1]. Оказывается весьма желательной разработка экономичных фотоэлектрических материалов с высокой эффективностью поглощения. В настоящей работе представлен рост тонких пленок из $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), который в последние годы привлекает повышенное внимание как один из наиболее перспективных материалов для экономичных тонкопленочных солнечных батарей, поскольку он представляет собой доступный материал, имею-

щий ширину запрещенной зоны от 1.4 до 1.5 эВ и коэффициент поглощения 10^4 см^{-1} [2]. В последние несколько лет растет интерес к получению тонких пленок CZTS различными физическими и химическими методами, такими как методы микроволнового растворения [3], напыления [4–6], ротационного покрытия [7], вакуумного испарения [8] и т.д. В настоящей работе описано электроосаждение как электрохимический метод выращивания тонких пленок CZTS. В последние годы появились несколько публикаций, описывающих электроосаждение как новый метод получения тонких пленок полупроводников [1, 9–13], который является простым, нетоксичным и экономичным. Кроме того, электроосаждение имеет преимущество как внедренный в промышленность процесс получения полупроводникового покрытия, имеющего большую площадь и превосходящую однородность состава [14].

В настоящей работе исследован вопрос электроосаждения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ из ионного жидкого электролита, который представляет собой холин-

карбамид. Данный электролит имеет ряд существенных преимуществ: он является нелетучим и представляет собой хороший растворитель для органических и не органических веществ, а также является более благоприятным для окружающей среды, чем традиционные электролиты [1]. Авторы осуществляли электроосаждение CZTS на стекло с покрытием ИТО. В данном контексте они сделали попытку сравнения электроосаждения из ионного жидкого электролита и цитратного буферного электролита. Полученные пленки CZTS были исследованы методами рентгеновской дифракции (РД) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Электроосаждение из обоих электролитов осуществляли без стадий сульфурзации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки CZTS синтезировали на подложке ИТО методом катодного потенциостатического электроосаждения. Холинхлорид-карбамидный фоновый электролит получали, смешивая холинхлорид (99%, Aldrich) и карбамид (99%, Aldrich) в молярном соотношении 1 : 2; смесь двух компонентов нагревали выше 50°C в течение 30 мин, получая гомогенную бесцветную жидкость. Количество, соответствующие концентрациям 0.005 М безводного хлорида меди (CuCl_2), 0.015 М хлорида цинка (ZnCl_2), 0.015 М безводного хлорида олова (SnCl_2) и 0.02 М тиокарбамида, последовательно растворяли в ионной жидкости при постоянном нагревании и перемешивании магнитной мешалкой, получая в итоге прозрачную ионную жидкость. Те же вещества в тех же концентрациях растворяли в водном электролите, представляющем собой 0.1 М цитратный буферный раствор. Все электрохимические измерения проводили при комнатной температуре.

Электроосаждение и электрохимическое исследование осуществляли в трехэлектродной электрохимической ячейке. Подложка для выращивания пленок представляла собой покрытое легированным индием оксидом олова (ИТО) прозрачное проводящее стекло (6.25 см^2), имеющее номинальное поверхностное сопротивление 7 Ом/кв.см . Противозлектрод представлял собой платиновую проволоку, а электрод сравнения представлял собой насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Рабочий электрод ИТО очищали ацетоном, метанолом и дистиллированной водой и окончательно высушивали перед измерением. Циклические вольтамперограммы снимали при комнатной температуре без перемешивания, используя потенциостат AMEL-2549, управляемый с помощью программного обеспечения Volta Score. Компоненты пленки Cu-Zn-Sn-S под-

вергали совместному электроосаждению без применения стадий отжига и сульфурзации.

Чтобы сравнить тонкие пленки, полученные из ионного жидкого электролита, и тонкие пленки, полученные из цитратного буферного электролита, осуществляли морфологические исследования методом СЭМ и анализ кристаллической структуры методом РД.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства составляющих элементов материала в обоих электролитах исследовали перед процессом электроосаждения. Циклическую вольтамперометрию (ЦВ) осуществляли, используя трехэлектродную систему, которую составляли платиновая фольга в качестве противозэлектрода, насыщенный каломельный электрод в качестве электрода сравнения и покрытое легированным индием оксидом олова прозрачное проводящее стекло (6.25 см^2), имеющее номинальное поверхностное сопротивление 7 Ом/кв.см , в качестве рабочего электрода, при скорости развертки потенциала 50 мВ/с . Вольтамперометрическое измерение при развертке потенциала, представленное на рис. 1, показало электрохимическое поведение электролитов. Наиболее значительный результат, полученный из вольтамперограмм, заключается в том, что выделение водорода происходит в меньшей степени в случае ионного жидкого электролита, чем в случае цитратного буферного раствора, и это объясняется тем, что ионная жидкость, используемая в данном эксперименте, является устойчивой на воздухе и в воде имеет высокую проводимость, требуемую для электрохимических приложений [1].

По сравнению с этим, в цитратном буферном электролите на рабочем электроде проявляется значительное выделение водорода, приводящее к водородному охрупчиванию. Электрохимические свойства отдельных элементов-металлов в составе CZTS исследовали в двух электролитах перед совместным электроосаждением предшественников тонких пленок Cu-Zn-Sn-S .

На рис. 2а и 2б представлены циклические вольтамперограммы CuCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 и тиокарбамида, растворенных в ионной жидкости (холинхлорид-карбамид) и в цитратном буферном электролите, соответственно, снятые относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Вольтамперометрические измерения можно разделить на две части (катодную и анодную), причем авторы уделили больше внимания катодному отклику, поскольку по нему определяется потенциал электроосаждения.

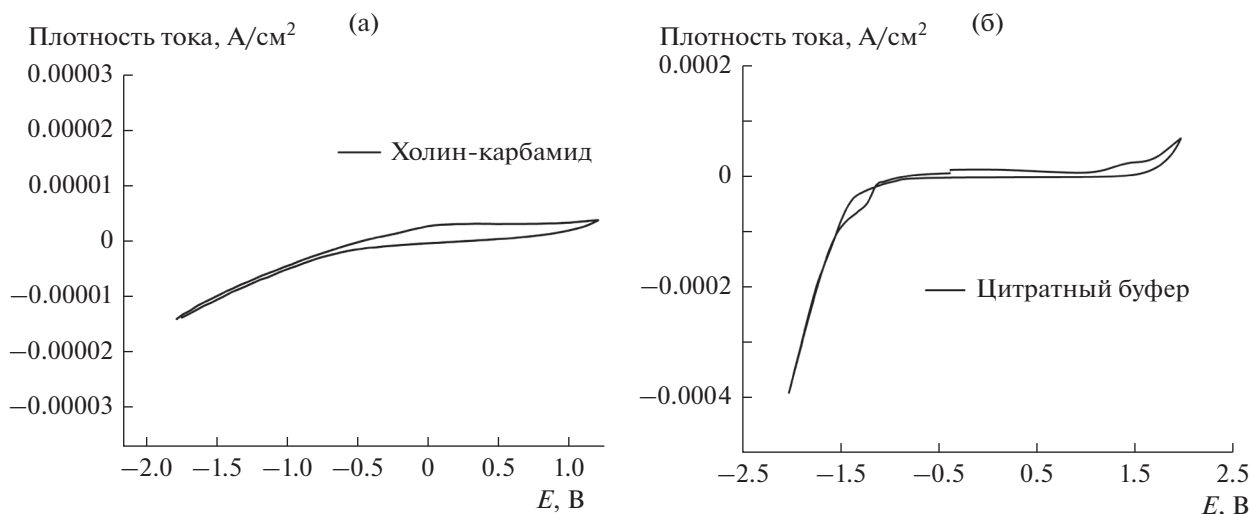


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы: (а) холин-карбамидный электролит; (б) цитратный буферный электролит; скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Электрохимический отклик простых элементов, исследованных в цитратном буферном электролите, представлен на рис. 2а и разделен на две части, включая анодную, в которой обнаружено окисление элементов, и катодную, в которой исследовано восстановление элементов. Авторы не исследовали подробно электроосаждение серы вследствие ее сложного электрохимического поведения в водной среде, обусловленного ее высокой реакционной способностью и множеством возможных степеней окисления [15]. Таким образом, осаждение серы не является простым. В настоящем исследовании в качестве источника серы для ее осаждения использовали тиокарбамид, причем в большинстве исследований обычно используют также комплексообразователь, чтобы упростить электроосаждение из водного раствора [16]. Как можно видеть на вольтамперограммах, сначала появляется пик восстановления меди при -0.56 В относительно НКЭ, затем следуют пики серы и олова при -0.85 В относительно НКЭ и -0.92 В относительно НКЭ, соответственно, и, наконец, пик восстановления цинка при -1.02 В относительно НКЭ, который наблюдается в более катодном потенциале и соответствует выделению водорода.

На рис. 2б представлены циклические вольтамперограммы простых элементов в растворах ионной жидкости (холинхлорид-карбамид). Катодные пики четырех элементов наблюдаются при различных потенциалах. Потенциалы пиков восстановления меди (Cu(II)) и олова (Sn(II)) в исследуемых концентрациях четко наблюдаются при -0.68 и -1.31 В соответственно. При этом потенциалы анодных пиков составляют -0.58 и

-0.80 В соответственно. Цинк представляет собой активный металл, и его восстановление должно усиливаться при добавлении комплексообразователя. Потенциал пика восстановления цинка (Zn(II)) наблюдали при -1.24 В. Потенциал восстановления Zn оказался существенно более положительным по сравнению с другими металлами. Кроме того, потенциал анодного пика наблюдали при -1.46 В. Пики восстановления и окисления серы наблюдали при -0.8 и -1.05 В соответственно.

Из данного электрохимического исследования очевидно, что вольтамперограммы ионной жидкости не представляют значительного выделения водорода, что по-прежнему представляет собой значительную неоднозначность, которая затрудняет процесс электроосаждения в случае цитратного буферного электролита. Кроме того, оказалось проблематичным одновременное осаждение четырех элементов с образованием тонкой пленки CZTS, имеющей желательный элементный состав, поскольку каждый элемент имеет уникальный стандартный потенциал восстановления и кинетику восстановления. Однако в результате предшествующих исследований авторы выбрали оптимальный потенциал (-1.3 В относительно НКЭ) для осаждения тонкой пленки кестерита (CZTS).

Чтобы исследовать в сравнении аспекты морфологии и состава тонких пленок CZTS, полученных из холин-карбамидного ионного жидкого электролита и цитратного буферного электролита, электроосаждение осуществляли при -1.3 В относительно НКЭ в течение одного часа.

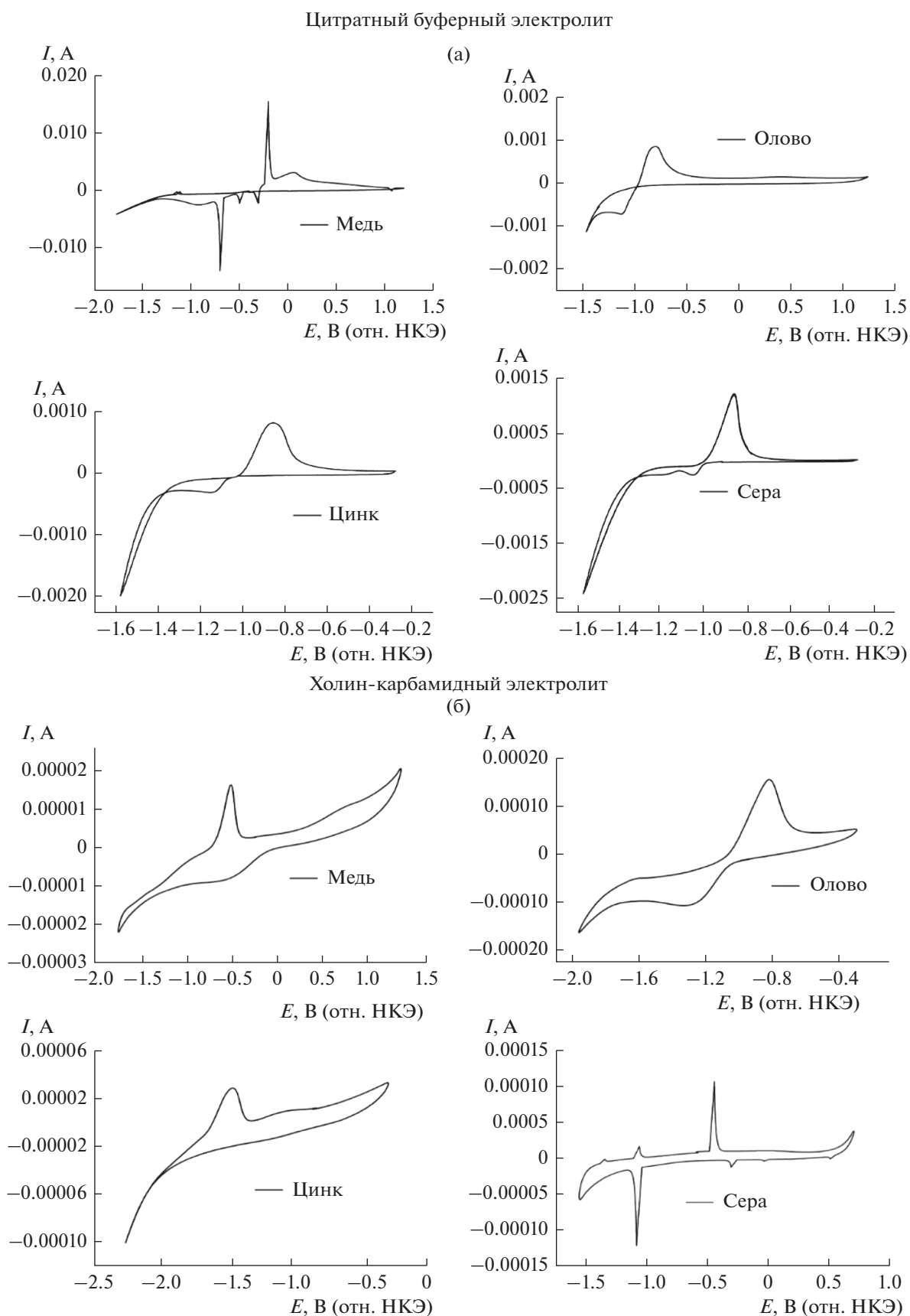


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы растворов простых солей элементов: (а) цитратный буферный электролит; (б) холин-карбамидный электролит; скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

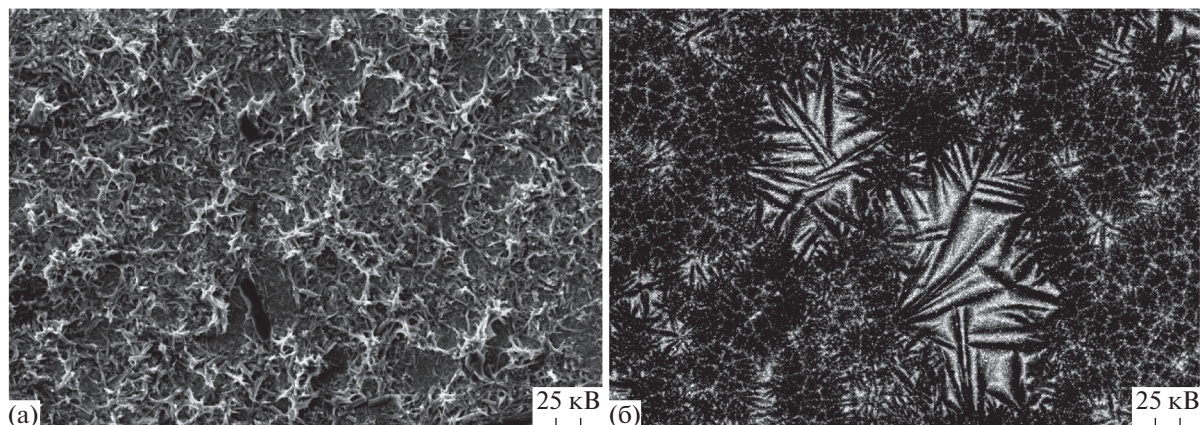


Рис. 3. Полученные методом СЭМ микрофотографии CZTS: (а) цитратный буферный электролит; (б) холин-карбамидный электролит. Ув. 200.

Морфологический анализ осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), чтобы исследовать различия морфологии пленок CZTS, полученных из холинхлорид-карбамидного электролита и из цитратного буферного электролита.

Полученные методом СЭМ микрофотографии на рис. 3 представляют продолговатые нанопровода $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Между пленками CZTS наблюдаются значительные морфологические различия. При изменении электролита заметно изменяется морфология поверхности. Пленка, осажденная из холинхлорид-карбамидного электролита (рис. 3б), проявляет неоднородную текстуру, на которой заметны некоторые полости и пустоты. Полученное методом СЭМ изображение показывает более четкие структуры зерен, морфология поверхности становится более однородной, и поверхность пленки становится более компактной с плотноупакованными зернами в случае пленок CZTS, полученных из цитратного буферного электролита (рис. 3а).

Таким образом, сделан вывод, что морфология поверхности в существенной степени зависит от природы электролита. Однако тонкие пленки являются более однородными и проявляют хорошее качество, когда электроосаждение осуществляют из цитратного буферного электролита, что, вероятно, может быть обусловлено высокой вязкостью ионных жидких электролитов.

Структурные свойства анализировали, осуществляя рентгеновские дифракционные измерения при развертке угла 2θ от 20 до 80 град. На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы неотожженных тонких пленок CZTS, осажденных из растворов, содержащих четвертичные ионы, растворенные в холинхлорид-карбамидном электролите, и из других растворов в

цитратном буферном электролите на стеклянных подложках с покрытием ИТО. Видно, что все рентгеновские дифрактограммы содержат дифракционные пики (112), (200), (220), (311) и (332), соответствующие различным кристаллографическим плоскостям $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS (Объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов) 26-0575) с сильной предпочтительной ориентацией в направлении (112), показывая поликристаллическую природу со структурой кестерита [12]. Эти результаты согласуются с сообщениями о других исследованиях [17, 18].

Кроме того, были также обнаружены некоторые металлосульфидные и другие вторичные фазы, такие как Cu_xS , SnS_x и Cu_xSn_y . Эти вторичные фазы часто наблюдаются в тонких пленках CZTS в течение процесса образования, в частности, в случае пленок, полученных из цитратного буферного электролита. Кестеритная форма CZTS присутствует в двух образцах, но в случае цитратного буферного раствора были обнаружены и другие примеси. Настоящее исследование привело авторов к выводу, что применение ионной жидкости в качестве электролита не производит значительного воздействия на морфологию и состав тонкой пленки CZTS.

ВЫВОДЫ

Настоящее исследование предлагает концепцию нового способа получения тонких пленок CZTS, который представляет собой применение холинхлорид-карбамидного ионного жидкого электролита. Данная работа ограничена сравнением тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, полученных из цитратного буферного электролита и из ионного жидкого электролита. Анализ методами РД и СЭМ подтверждает, что характеристики состава

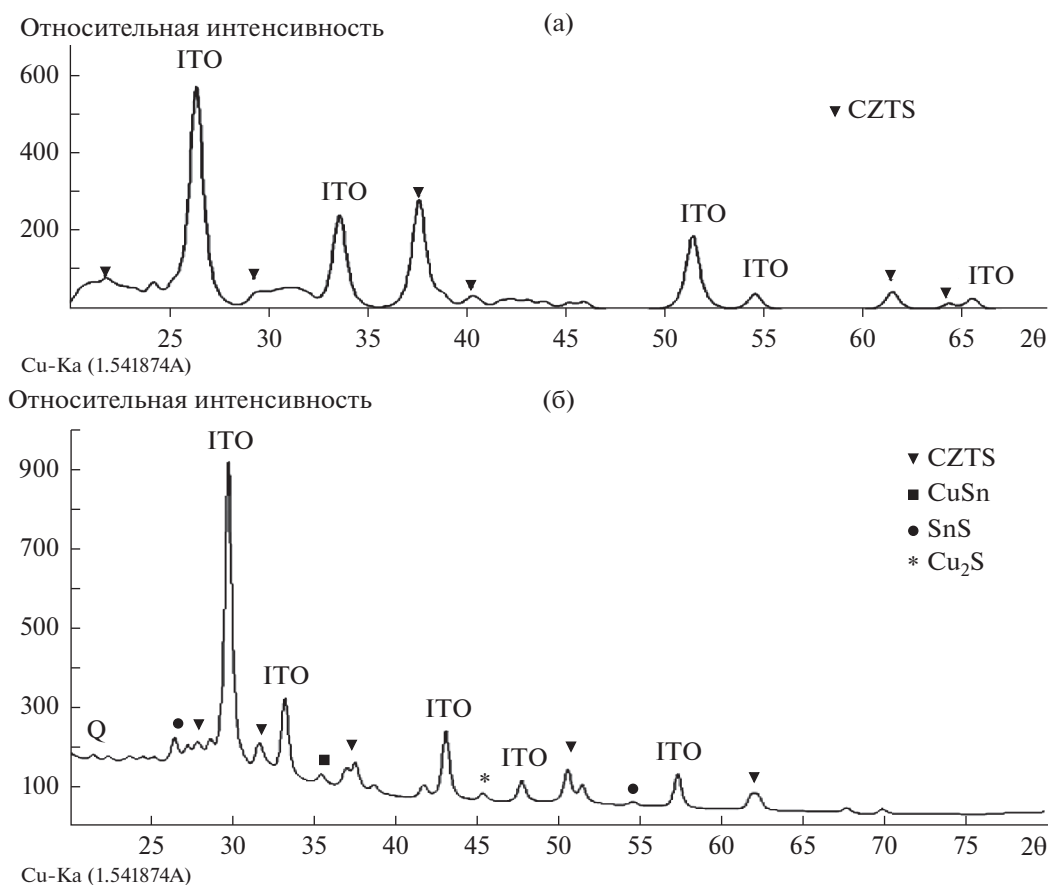


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы полученных тонких пленок CZTS: (а) холинхлорид-карбамидный электролит; (б) цитратный буферный электролит.

и морфологии пленок, полученных из холинхлорид-карбамидного электролита, не проявляют значительных различий. Электрохимические свойства оказались лучше в случае холинхлорид-карбамида, потому что он является более устойчивым; по существу, выделение водорода наблюдается в меньшей степени, и легче проходит процесс электроосаждения; кроме того, он известен как более экономичный и экологичный электролит. Полученные результаты дают основания предполагать, что ионные жидкие электролиты могут быть применены для получения солнечных батарей на основе тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chan, C.P., Lam, H., and Surya, C., Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Feb. 2010, vol. 94, no. 2, p. 207.
- Araki, H., et al., Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jun. 2009, vol. 93, no. 6–7, p. 996.
- Seug Wook Shin, Jun Hee Hun, Chan Yeong Park, An-nasaheb Vitthal Moholkar, Jeong yong lee, and Jin Hye-eok Kim, Quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: Facile and low cost synthesis by microwave-assisted solution method, 28-Nov-2011.
- Ge J., et al., Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Applied Surface Science*, Jul. 2012, vol. 258, no. 19, p. 7250.
- Jae-Seung, S., Sang-Yul, L., Jae-Choon, L., Hyo-Duk, N., and Kyoo-Ho, K., Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 75, p. 155.
- Shin, S.W., et al., Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Dec. 2011, vol. 95, no. 12, p. 3202.
- Tchognia, J.H.N., et al., Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) prepared by a solution route for solar cells applications, 2015, p. 5.
- Oishi, K., et al., Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation, *Thin Solid Films*, Dec. 2008, vol. 517, no. 4, p. 1449.
- Farinella, M., Inguanta, R., Spandò, T., Livreri, P., Piazza, S., and Sunseri, C., Electrochemical Deposi-

- tion of CZTS Thin Films on Flexible Substrate, *Energy Procedia*, 2014, vol. 44, p. 105.
10. Farinella, M., Livreri, P., Piazza, S., Sunseri, C., and Inguanta, R., One-Step Electrodeposition of CZTS for Solar Cell Absorber Layer, *Electroplating of Nanostructures*, M. Aliofkhazraei, Ed. InTech, 2015.
 11. Chen, H., *et al.*, Electrodeposited CZTS solar cells from Reline electrolyte, *Green Chem.*, Jun. 2014, vol. 16, no. 8, p. 3841.
 12. Gurav, K.V., *et al.*, Improvement in the properties of CZTSSe thin films by selenizing single-step electrodeposited CZTS thin films, *J. Alloys and Compounds*, May 2015, vol. 631, p. 178.
 13. Pawar, S.M., *et al.*, Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application, *Electrochim. Acta*, Apr. 2010, vol. 55, no. 12, p. 4057.
 14. Azmi, S., Pezzato, L., Sturaro, M., Khoumri, E.M., Martucci, A., and Dabalà, M., A green and low-cost synthetic approach based on deep eutectic choline-urea solvent toward synthesis of CZTS thin films, *Ionics*, Sep. 2018.
 15. Ateya, B.G., AlKharafi, F.M., and Al-Azab, A.S., Electrodeposition of Sulfur from Sulfide Contaminated Brines, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2003, vol. 6, no. 9, p. C137.
 16. Azmi, S., Nohair, M., Marrakchi, M., Khoumri, E.M., Dabala, M., Effect of the Complexing Agents on the Properties of Electrodeposited CZTS Thin Films, in: 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA). Presented at the 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), p. 1346. <https://doi.org/10.1109/ICRERA.2018.8566894>, 2018. <https://doi.org/10.1109/ICRERA.2018.8566894>
 17. Guo, M., Zhu, X., and Li, H., Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells fabricated by direct current and pulse reverse co-electrodeposition, *J. Alloys and Compounds*, Feb. 2016, vol. 657, p. 336.
 18. Tlemçani, T.S., *et al.*, Deposition Time Effect on the Physical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Thin Films Obtained by Electrodeposition Route onto Mo-coated Glass Substrates, *Energy Procedia*, Dec. 2015, vol. 84, p. 127.