

## ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРЕКУРСОРОВ Cu-Sn-Ni

Т.Н. Осмоловская<sup>1</sup>, А.А. Фещенко<sup>1</sup>, А.В. Станчик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск

## FORMATION, STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF Cu-Sn-Ni PRECURSORS

T.N. Osmolovskaya<sup>1</sup>, A.A. Feschenko<sup>1</sup>, A.V. Stanchik<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>2</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS Belarus, Minsk

**Аннотация.** Представлены результаты формирования прекурсоров Cu-Sn-Ni методом электрохимического осаждения на стеклянные подложки с подслоем молибдена. Проведены исследования структурных, морфологических свойств прекурсоров. Рентгенограммы показали характерные для гексагональной фазы CuSn, кубической фазы CuNi, кубической фазы Ni<sub>3</sub>Sn и кубической фазы Ni. На рентгенограмме прекурсоров также обнаружены пики, соответствующие материалу подложки молибдену.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, Cu<sub>2</sub>NiSn(S,Se)<sub>4</sub>, морфология поверхности, рентгенофазовый анализ.

**Для цитирования:** Осмоловская, Т.Н. Формирование, структурные и морфологические свойства тонких пленок прекурсоров Cu-Sn-Ni / Т.Н. Осмоловская, А.А. Фещенко, А.В. Станчик // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 1 (54). – С. 38–42. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_1\\_54\\_38](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_38). – EDN: GYQICK

**Abstract.** The results of the formation of Cu-Sn-Ni precursors by electrochemical deposition on glass substrates with a molybdenum sublayer are presented. The structural and morphological properties of precursors have been studied. The X-ray diffraction patterns showed characteristics of CuSn hexagonal phase, CuNi cubic phase, Ni<sub>3</sub>Sn cubic phase, and Ni cubic phase. The peaks corresponding to the substrate material, molybdenum, were also found on the X-ray diffraction pattern of the precursors.

**Keywords:** thin films, Cu<sub>2</sub>NiSn(S,Se)<sub>4</sub>, surface morphology, X-ray phase analysis.

**For citation:** Osmolovskaya, T.N. Formation, structural and morphological properties of thin films of Cu-Sn-Ni precursors / T.N. Osmolovskaya, A.A. Feschenko, A.V. Stanchik // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 1 (54). – P. 38–42. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_1\\_54\\_38](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_38) (in Russian). – EDN: GYQICK

### Введение

Солнечные элементы (СЭ) на протяжении нескольких десятилетий прочно заняли свое место среди различных вариантов возобновляемых источников энергии. Наиболее распространенными являются СЭ на основе моно- и поликристаллического кремния, тонких пленок CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS) и CdTe. Определенные сложности для вышеуказанных материалов представляют в случае кремния большие энергозатраты на его получение, а в случае тонких пленок наличие дорогостоящих или токсичных компонентов в полупроводниковых материалах.

В последнее время привлекают к себе внимание соединения с общей химической формулой Cu<sub>2</sub>A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>X<sub>4</sub><sup>VI</sup>, где A = Zn, Cd; B<sup>IV</sup> = Si, Ge, Sn и X<sup>VI</sup> = S, Se, Te. Исследование таких материалов является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. На сегодняшний момент на основе Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>

(CZT(S,Se)), являющегося представителем группы вышеуказанных соединений, созданы СЭ промышленных типоразмеров с КПД 13%, что существенно ниже теоретически достижимого (~30%).

Одним из перспективных материалов вышеуказанной группы является Cu<sub>2</sub>NiSn(S,Se)<sub>4</sub>, что обусловлено значениями ширины запрещенной зоны и коэффициента оптического поглощения, удовлетворяющими требованиям для создания высокоэффективных солнечных элементов. В 2016 году было сообщено об эффективности лабораторного СЭ на основе пленок Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub> (CNTS) равной 0,09% [1], а в 2017 году – 2,71% (ITO / ZnO / ZnS / CNTS) [2], что пока ниже теоретически возможной (~33%). В 2018 году [3] с помощью модульного имитатора солнечных элементов (SCAPS) при спектре освещения 1,5 АМ было сообщено об эффективности СЭ на основе пленок CNTS со структурой CNTS / ZnS / Zn(O,S) / FTO равной 17,06%.

Публикации по физическим и физико-химическим свойствам системы твердых растворов  $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S,Se})_4$  присутствуют в научной литературе, однако в незначительном количестве, при этом сами параметры для различных публикаций различаются друг от друга. В данной работе приведены исследования по формированию прекурсоров Cu-Sn-Ni методом электрохимического осаждения с целью получения в дальнейшем тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S,Se})_4$ .

### 1 Экспериментальная часть

Электрохимическое осаждение металлических слоев (Cu, Sn и Ni) прекурсоров Cu-Sn-Ni осуществлялось в классической двухэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме с планарно расположенными электродами с последовательностью Ni, Cu, Sn и Ni (рисунок 1.1). В качестве подложек, которые выступали как катод, в данной работе использовались коммерчески доступные подложки из стекла с подслоем молибдена толщиной 400–800 нм (стекло / Mo). Подложки перед использованием были обработаны чистящим порошком из венской извести и выдержаны в течение 1 мин в муравьиной кислоте. Затем были промыты в дистиллированной воде и просушены горячим воздухом.

В качестве анодов были использованы пластины из Cu, Sn и Ni чистотой 99,999% и размером  $10 \times 5 \times 1$  см с активной поверхностью  $5,5 \times 5 \times 1$  см. Растворы электролитов во время осаждения перемешивались с помощью магнитной мешалки, а их температура измерялась с помощью термостата.

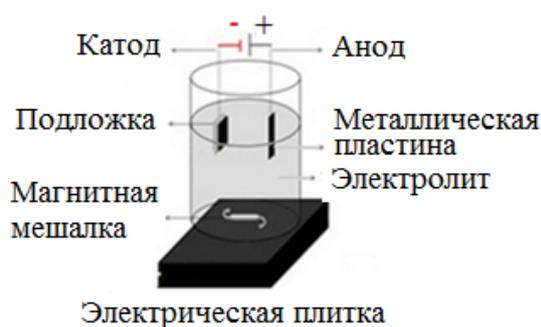


Рисунок 1 – Электрохимическая ячейка для осаждения прекурсоров Cu-Sn-Ni

Время осаждения каждого из слоев было выбрано исходя из скорости осаждения соответствующих металлов и необходимой толщины прекурсора Cu-Sn-Ni, которая составляла 700 нм. Дальнейшаястройка атомов серы и селена в процессе температурной обработки прекурсоров в парах халькогена приведет к увеличению их толщины примерно в 3 раза. Прекурсоры Cu-Sn-Ni осаждались с последовательностью слоев – никель, медь, олово и, затем, никель, как отмечалось ранее. Медь является самым неактивным

металлом из осаждаемых, но быстро окисляемых. Поэтому целесообразно на подложки первым осаждают именно этот металл во избежание его дальнейшего растворения в растворе следующего электролита и окисления на воздухе. Однако в ходе выполнения работы было обнаружено, что электроосаждаемая медь имеет плохую адгезию к подслою молибдена, нанесенного на стеклянные подложки. Аналогичное поведение меди при электрохимическом осаждении на слой молибдена наблюдалось в [4]. Поэтому в качестве подслоя для меди использовался никель [5]. Также никель использовался в качестве верхнего слоя с целью предотвращения испарения олова, как легко летучего элемента, при высокотемпературной обработке для получения пленок  $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S,Se})_4$ .

Электролиты были приготовлены из дистиллированной воды путем добавления сначала фонового реактива, затем комплексобразующего агента, добавок и, наконец, pH агента.

*Электрохимическое осаждение меди.* Для осаждения меди использован пиррофосфатный электролит меднения. Данный электролит приготовлен на водной основе с добавлением  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{KNaCuH}_2\text{O}_6$  (pH = 8,2–8,5). Были протестированы различные режимы осаждения (катодная плотность тока, температура электролита). Установлено, что формирование пленок приемлемого качества возможно при перемешивании электролита, катодной плотности тока  $8 \text{ mA/cm}^2$ , температуре электролита  $\sim 30^\circ\text{C}$ , расстоянии между электродами 5 см. При более высоких значениях температуры и плотности тока формируется медная пленка темного цвета с плохой адгезией (это может быть связано с отравлением электролита ионами  $\text{Cu}^+$ , которые при повышенных плотностях тока и температурах образуются на аноде наряду с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ). Расчетная скорость осаждения составляет  $135 \text{ nm/s}$ . В этом режиме формируются однородные, хорошо сцепленные с подслоем никеля медные пленки с ярким металлическим блеском и зеркальной поверхностью.

*Электрохимическое осаждение олова.* Для осаждения олова применен водный электролит, содержащий  $\text{SnSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поиск оптимального режима осаждения олова из данного электролита проводился путем тестирования различных режимов осаждения с использованием в качестве подложек фольгированного медью стеклотекстолита, медной фольги, а также подложек стекло/Мо с осажденным подслоем меди. Оптимальный режим электрохимического осаждения олова из указанного электролита – катодная плотность тока  $10 \text{ mA/cm}^2$ , комнатная температура, расстояние между подложкой и анодом 5 см, без перемешивания. Расчетная скорость осаждения составляет  $63 \text{ nm/s}$ . В таких условиях пленка олова формируется однородной и хорошо

сцепленной с подложкой. Было обнаружено, что в то время как медь осаждается в виде блестящей металлической пленки, олово осаждается покрытым белым гидроксидным налетом. Это связано с тем, что олово, в отличие от меди, в ряду электрохимической активности находится до водорода, и свежесозаженный металл активно реагирует с водой, несмотря на приложенный к нему отрицательный потенциал.

**Электрохимическое осаждение никеля.** Подслой и верхний слой никеля осаждались из электролита, содержащего  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и органические добавки, который применялся в [6] для получения прекурсоров Cu / Sn / Ni. Оптимальный режим электрохимического осаждения олова из указанного электролита – катодная плотность тока 20 и 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , для подслоя и верхнего слоя соответственно, температура электролита  $\sim 50^\circ\text{C}$ , расстояние между подложкой и анодом 5 см, без перемешивания. Данные режимы позволяют получить однородные, хорошо сцепленные с молибденом и оловом никелевые пленки с ярким металлическим блеском и зеркальной поверхностью. Расчетная скорость осаждения для подслоя и верхнего слоя – 18  $\text{nm}/\text{s}$  и 12–16  $\text{nm}/\text{s}$ . Прекурсоры Cu-Sn-Ni были получены с различной толщиной никеля для изучения влияния изменения его концентрации в системе Cu / Sn.

Кристаллическую структуру прекурсоров определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Морфологию поверхности определяли с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а элементный состав с помощью рентгеноспектрального анализа (РСА).

## 2 Результаты и их обсуждение

В ходе рентгенофазового анализа (РФА) прекурсоров Cu-Sn-Ni на подложке стекло / Мо были получены следующие результаты. Представленные рентгенограммы прекурсоров Cu-Sn-Ni (рисунок 2.1) для всех серий (А и В, для серии В рентгенограмма аналогична серии А) демонстрируют пики, характерные для гексагональной фазы CuSn (COD#96-900-8893, пространственная группа  $P63mc$ , параметры решетки  $a = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,086 \text{ \AA}$ ), кубической фазы CuNi (COD#96-152-4263, пространственная группа  $Fm-3m$ , параметры решетки  $a = 3,5636 \text{ \AA}$ ), кубической фазы  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  (COD#96-152-2849, пространственная группа  $Fm-3m$ , параметры решетки  $a = 5,98 \text{ \AA}$ ) и кубической фазы Ni (COD#00-087-0712, пространственная группа  $Fm-3m$ , параметры решетки  $a = 3,5238 \text{ \AA}$ ). На рентгенограмме прекурсоров также обнаружены пики, соответствующие материалу подложки молибдену (COD#00-089-5156, пространственная группа  $Im-3m$ , параметры решетки  $a = 3,1474 \text{ \AA}$ ). Диффузия атомов меди, олова, никеля в слой молибдена не приводит к образованию фаз, отличных от Cu-Sn, Cu-Ni,

Sn-Ni или Мо, что указывает на химическую инертность Мо к наносимым металлам.

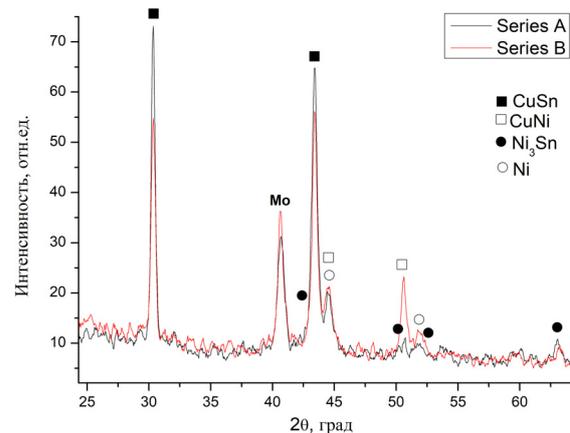


Рисунок 2.1 – Типичные рентгенограммы прекурсоров Cu-Sn-Ni на подложке стекло / Мо

Наличие в составе прекурсоров Cu-Sn-Ni чистой фазы Ni обусловлено его меньшей способностью реагирования с другими осаждаемыми металлами по сравнению с медью и оловом. Более интенсивные пики от никеля на рентгенограммах прекурсоров серии В связаны с его большим содержанием в составе данных прекурсоров согласно результатам РСМ, представленным в таблице 2.1. Как видно из представленных рентгенограмм доминирующие пики, соответствующие фазе CuSn, более интенсивны для серии А, что связано с большим содержанием меди и олова в составе данной серии прекурсоров (таблица 2.1). При этом пики, принадлежащие фазам CuNi и Ni более интенсивны для прекурсоров серии В, что также обусловлено большим содержанием никеля в данной серии прекурсоров.

Таблица 2.1 – Состав в атомных и весовых процентах прекурсоров Cu-Sn-Ni, полученных на подложке Мо / стекло

Серия	Cu		Ni		Sn	
	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%
<b>А</b>	30,1	23,0	31,8	22,5	38,1	54,4
<b>Б</b>	32,1	25,4	34,5	25,2	33,5	49,4
<b>В</b>	15,9	14,1	63,6	52,0	20,5	33,9

Суммарная толщина осажденных прекурсоров Ni / Cu / Sn / Ni во всех случаях составляет 700–900 нм (рисунок 2.2), что практически соответствует технологически задаваемой (700 нм).

На рисунке 2.3 представлены типичные СЭМ-изображения поверхности прекурсоров Cu-Sn-Ni на подложке стекло / Мо. Как видно из представленных микрофотографий, морфология полученных прекурсоров во всех случаях схожа и характеризуется однородной структурой.

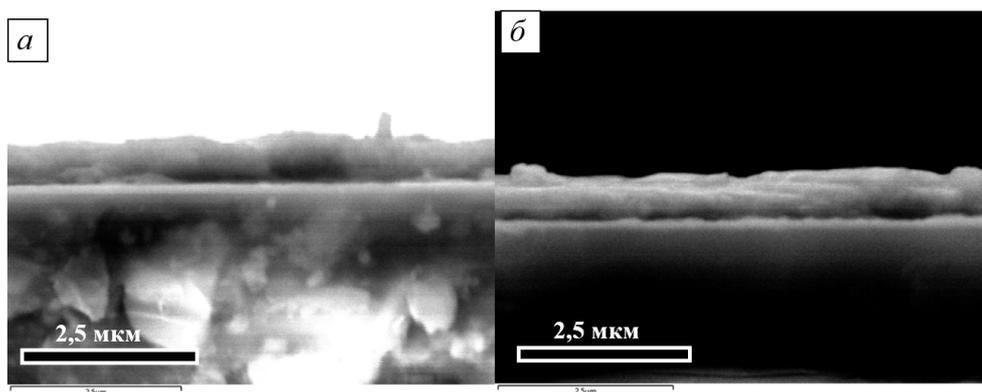


Рисунок 2.2 – Скол прекурсора Ni / Cu / Sn / Ni серии А (а) и В (б)

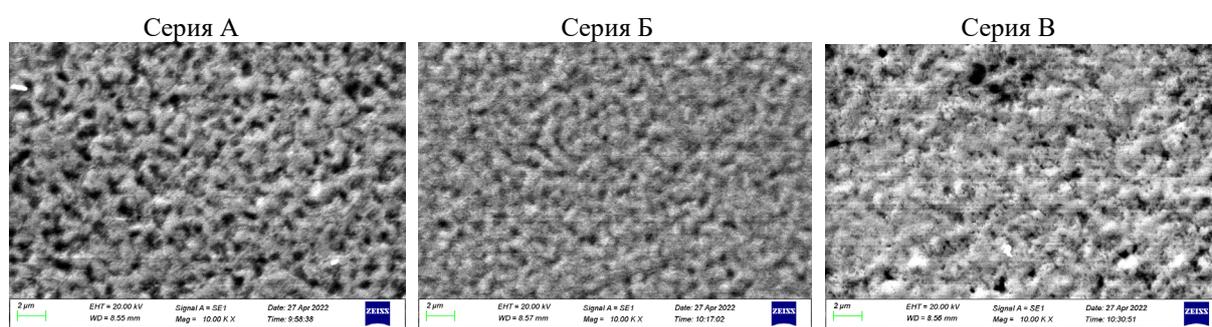


Рисунок 2.3 – Типичные СЭМ-изображения поверхности прекурсоров Cu-Sn-Ni на подложке стекло/Мо

Как видно из микрофотографии прекурсоров серии В, на их поверхности присутствуют нанометровые поры большей поверхностной плотности, которые обусловлены технологией электрохимического осаждения олова из водных электролитов. Как известно, побочным процессом при электрохимическом осаждении металлов с отрицательным стандартным электродным потенциалом из водных электролитов является выделение водорода на катоде.

При этом локальное повышение концентрации ионов  $\text{OH}^-$  (повышение рН) вблизи катода препятствует осаждению металлов, блокируя участки поверхности и, тем самым, предотвращает зарождение и рост их зерен. Для уменьшения выделения водорода и контроля морфологии при осаждении олова использовались добавки. Тем не менее, это не полностью препятствовало образованию пористых участков.

### Заключение

Методом электрохимического осаждения сформированы тонкие пленки прекурсоров Ni / Cu / Sn / Ni на подложках структуры стекло / Мо. Показано, что прекурсоры Cu-Sn-Ni с подслоем никеля (Ni / Cu / Sn / Ni) обладают лучшей адгезией к токопроводящему подслою молибдена, нанесенного на стеклянные подложки, чем прекурсоры, в которых осаждается первым слоем медь. Были отобраны оптимальные условия (температура электролита, плотность тока,

время осаждения и др.) последовательного электрохимического осаждения металлических слоев прекурсоров Cu-Sn-Ni, позволяющие получить их с необходимым качеством для дальнейшего синтеза пленок  $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S,Se})_4$ . Суммарная толщина осажденных прекурсоров Cu-Sn-Ni во всех случаях составляет 700–900 нм, что практически соответствует технологически задаваемой (800 нм). Морфология поверхности полученных прекурсоров Cu-Sn-Ni во всех случаях схожа и характеризуется однородной структурой. Установлено, что фазовый состав базовых слоев формируется смесью фаз, состоящих из CuSn, кубической фазы CuNi, кубической фазы  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  и кубической фазы Ni, а также обнаружены пики, соответствующие материалу подложки молибдену. Обнаружено, что с увеличением содержания меди и олова интенсивность дифракционных пиков, соответствующих фазам CuSn и CuNi, увеличивается, в то время как с увеличением содержания никеля в составе прекурсоров увеличивается интенсивность пиков только от элементарного Ni. В результате работы получены качественные прекурсоры Cu-Sn-Ni для дальнейшего синтеза светопоглощающих тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{NiSn}(\text{S,Se})_4$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Structural, Electronic, and Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ : A Combined Experimental and Theoretical Study toward Photovoltaic Applications /*

S. Rondiya [et al.] // Chem. Mater. – 2017. – Vol. 29. – P. 3133–3142.

2. *Solution-processed*  $\text{Cu}_2\text{XSnS}_4$  (X = Fe, Co, Ni) photo-electrochemical and thin film solar cells on vertically grown ZnO nanorod arrays / A. Ghosh [et al.] // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 115204–115212.

3. *Efficiency enhancement of novel* CNTS / ZnS / Zn(O,S) thin film solar cell / Yousaf Hameed Khattak [et al.] // Optik. – 2018. – Vol. 171. – P. 453–462.

4. *Kondrotas, R.* Electrochemical deposition of Cu-Zn-Sn precursor and formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cell: diss. doctoral physical sciences and chemistry : 03P / R. Kondrotas. – Vilnius, 2015. – 153 p.

5. *Hansen, R.M.* Adherent Electroplating on molybdenum / R.M. Hansen // PhD thesis, Newark College of Engineering. – New Jersey. – 1952.

6. *Chia, P.Y.* Reactions in Electrodeposited Cu / Sn and Cu / Ni / Sn Nanoscale Multilayers for Interconnects / P.Y. Chia, A.S.M.A. Haseeb, S.H. Mannan // Materials. – 2016. – Vol. 9. – P. 430 (1–14).

*Исследования выполнены в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ T21PM-033).*

*Поступила в редакцию 01.11.2022.*

---

**Информация об авторах**

*Осмоловская Татьяна Николаевна* – магистрантка

*Феценко Артём Александрович*

*Станчик Алёна Викторовна* – к.ф.-м.н