

УДК 544.6.018;546.05;54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК CNTS НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ ТИТАНОВОЙ И ТАНТАЛОВОЙ ФОЛЬГИ

© 2023 г. В. В. Ракитин^{a, *}, Л. С. Феокистова^b, М. В. Гапанович^{a, b},
А. В. Станчик^c, Д. М. Седловец^d

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

^cГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

^dИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: domi-tyan@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

В работе методом циклической вольтамперометрии изучены особенности электрохимического осаждения слоя меди на гибкие подложки из титана и тантала, а также режимы последовательного электрохимического осаждения слоя олова на Cu/Ti и Cu-Ta и слоя никеля на Sn/Cu/Ti и Sn/Cu-Ta из соответствующих растворов электролитов. Установлены потенциалы осаждения для каждого металлического слоя с учетом типа подложки, получен широкий набор стабильных прекурсорных пленок Cu–Sn–Ni/Ti и Cu–Sn–Ni-Ta. Оптимизирована стадия отжига в активной атмосфере серы (сульфуризация) с целью получения стабильных соединений состава Cu₂NiSnS₄. На основе полученных данных РФА и спектроскопии КР установлено, что для синтеза стабильных однофазных соединений состава Cu₂NiSnS₄ с поликристаллической структурой на Ta- и Ti-подложках необходим отжиг в активной атмосфере серы при 550°C в течение 60 мин.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, тонкие пленки Cu₂NiSnS₄, электрохимический синтез, солнечная энергетика

DOI: 10.31857/S0424857023120101, EDN: QAVVXY

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что четверные соединения меди типа Cu₂ZnSnS₄ (или сокращенно CZTS) – это перспективный материал для тонкопленочной фотовольтаики благодаря своим оптическим и электрофизическим свойствам (оптимальное значение ширины запрещенной зоны 1.5 эВ и высокий коэффициент поглощения света $\approx 10^4$ см⁻¹), а также нетоксичности и обилию всех составляющих его элементов на Земле [1–4]. Однако КПД солнечных батарей на основе CZTS все еще низкий, ~13%, что далеко от теоретически возможного значения 32% [5]. Одной из причин может являться близость ионных радиусов Zn²⁺ и Cu⁺, из-за чего может образовываться большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu}, которые могут являться ловушками для фотогенерированных носителей тока. Поэтому путь улучшения характеристик полупроводниковых веществ и поиска нового подхода к получению перспектив-

ных материалов, вызвавший интерес исследователей, заключается в замене элемента Zn²⁺, другими химическими элементами с той же валентностью, такими как Ba²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺ и др. [6].

Среди всех новых четверных соединений, прямозонные полупроводниковые материалы на основе никеля Cu₂NiSnS₄ (или сокращенно CNTS) считаются одними из наиболее перспективных кандидатов ввиду оптимальной ширины запрещенной зоны и высокого коэффициента поглощения света [7]. Ранее сообщалось о нескольких успешных методах синтеза таких образцов. Так, Кэмбелом и др. [8] были получены наночастицы CNTS вюрцитной фазы методом горячей инъекции. Ван и др. [9] сольвотермическим методом также синтезировали наночастицы CNTS, обладающие цветовой структурой. Саркар и др. [10] гидротермическим способом получили наночастицы CNTS, которые обладают хорошей фо-

топроводимостью и оптимальным значением ширины запрещенной зоны (1.56 эВ).

Среди всего многообразия методов синтеза соединений CNTS, среди которых присутствуют методы сольвотермические [9], горячей инъекции [8, 11], электроспиннинг [12], гидротермальные [10, 13], спин-коатинг [14], спрей-пиролиз [15], покрытие с погружением [16], выделяются различные электрохимические способы [17–19]. Причем метод электроосаждения представляет собой очень интересный подход для получения полупроводниковых тонких пленок, поскольку, помимо своей простоты, он экономичен и может быть осуществлен в одну стадию при комнатной температуре, не требует контролируемой атмосферы и является промышленно адаптированным. Процессы роста пленок, а также физико-химические параметры тонкого слоя можно контролировать, регулируя несколько параметров, таких как концентрация, комплексообразователь, pH раствора, время осаждения, температура и потенциал осаждения. Однако на сегодняшний день опубликовано очень мало работ о синтезе тонких пленок типа CNTS методом электроосаждения. Кроме того, в работах в принципе мало внимания уделяется исследованию влияния концентрации различных ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} и S^{2-} в электролите на потенциал осаждения, структуру, морфологию и значения ширины запрещенной зоны конечных синтезированных тонких пленок типа CNTS.

В частности, в ряде работ успешно разработаны подходы к получению тонких пленок типа $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ с использованием метода электроосаждения [18, 20]. Берайх и др. [20] разработали методику получения пленок с тетрагональной структурой на Mo-подложках с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (112). Кристалличность образцов улучшалась с уменьшением концентрации катионов Ni^{2+} . Кроме того, структура пленок была однородной, а энергия запрещенной зоны лежит в диапазоне от 1.6 до 1.8 эВ, на что существенно влияет концентрация Ni^{2+} в прекурсорном растворе. В работе [18] методом электроосаждения также были успешно изготовлены тонкие пленки состава $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ толщиной 1.2 мкм. Осаждение происходило из растворов, содержащих все ионы металлов одновременно. Вторичных фаз в пленках обнаружено не было, что подтверждает высокое качество полученных образцов. Пленки были плотными и равномерно зернистыми, компоненты в объеме пленки были распределены однородно. Метод комбинационного рассеяния позволил выявить два главных комбинационных пика — 280 и 350 см^{-1} . Ширина запрещенной зоны CNTS составляла 1.2 эВ, что хорошо соответствовало солнечному спектру. Данные исследования демонстрируют

целесообразность использования пленок CNTS в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных солнечных элементах.

Стоит отметить, что данные соединения остаются пока мало изученными: в литературе практически отсутствуют данные о влиянии стехиометрии и дефектной структуры на электрофизические и оптические свойства, о влиянии типа проводящей подложки, на которую синтезируются металлические слои, на структуру, морфологию и значения ширины запрещенной зоны синтезированных тонких пленок. Как видно, работ, посвященных электрохимическому синтезу тонких пленок CNTS в мировой литературе все еще мало. Кроме того, пленки в основном осаждают на молибденовую подложку. Однако известно, что молибден достаточно активный металл, поэтому часто подвергается сульфуризации в процессе термической обработки прекурсорных пленок CNT, что приводит к образованию сульфида молибдена, который неоднозначно влияет на электрофизические свойства конечных пленок [21]. Кроме того, часто возникают сложности с адгезией металлических слоев на молибдене. Похожая ситуация наблюдается при электрохимическом послойном осаждении металлических слоев Cu-Zn-Sn в процессе получения кестеритных тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [22], поэтому требуется дополнительная обработка молибденового слоя перед использованием.

Поэтому целью данной работы было исследование особенностей электрохимического осаждения тонких пленок CNTS с использованием в качестве рабочих слоев более инертных гибких проводящих подложек из титановой и танталовой фольги. В работе сообщается об исследовании циклических вольт-амперных зависимостей при осаждении каждого металлического слоя (меди, никеля и олова) из индивидуальных растворов электролитов, а также рассматриваются особенности последовательного электрохимического осаждения тонких пленок CNTS с последующей стадией отжига при различных условиях (инертная и активная атмосфера серы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника катионов Cu^{2+} , Sn^{2+} и Ni^{2+} использовались водные растворы электролитов 0.01 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), 0.01 М $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”) и 0.1 М $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”) соответственно. Для исследования особенностей электрохимического поведения металлов, а также для синтеза тонких пленок CNTS использовалось два вида гибких подложек: фольга из тантала и титана (рабочая площадь электродов составляла 1–2 см^2).

Предварительно подложки из тантала обезжиривались в растворе аммиака, подложки из тита-

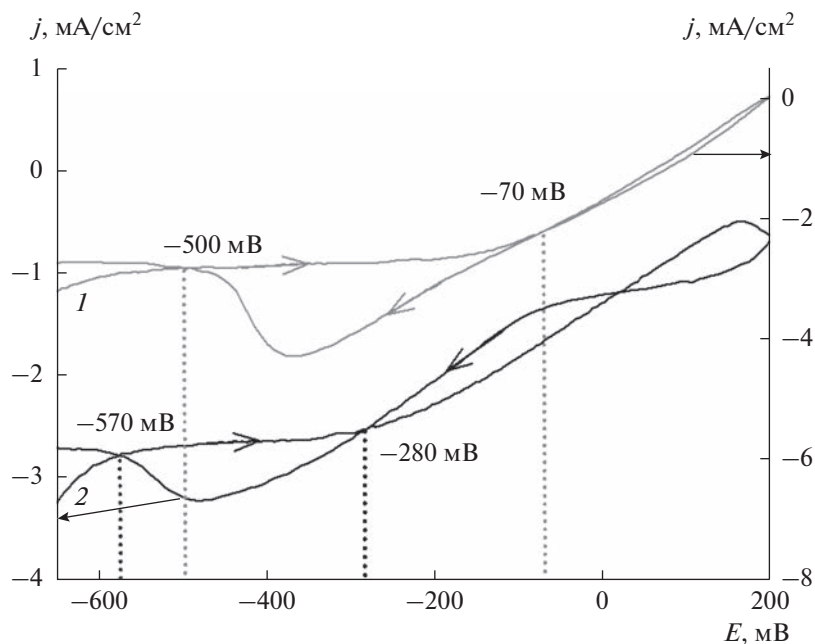


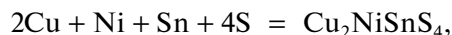
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для осаждения слоя меди на проводящую подложку Ti (1) и Ta (2) из 0.01 М раствора CuSO_4 .

на — в ацетоне. Затем они промывались или выдерживались в деионизованной воде в течение 10–15 мин, после высушивались под вакуумом в течение 10 мин.

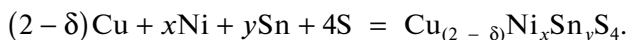
Исследование особенностей электрохимического осаждения металлических слоев методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также электрохимическое осаждение прекурсорных тонких пленок Cu–Ni–Sn проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Elins “P-20X” и прилагаемого программного обеспечения. Скорость развертки потенциалов была 5 мВ/с. Запись вольтамперограмм проводилась в диапазоне от –800 до +200 мВ, направление хода ЦВА-кривых показано стрелками. В качестве рабочего электрода использовались гибкие проводящие подложки из титановой и танталовой фольги. В качестве электрода сравнения выступал 3М-хлорид-серебряный электрод (ХСЭ), противоэлектродом служила платиновая пластина или графитовый стержень. Постоянство температуры поддерживалось с помощью водяного термостата.

Отжиг прекурсорных пленок проводился в двухзонной вакуумной трубчатой печи. Образец прекурсорной пленки Cu–Ni–Sn/подложка помещался в центральную зону, температура которой составляла $T_1 = 550^\circ\text{C}$. В боковой зоне, нагретой до температуры $T_2 = 200^\circ\text{C}$, в кварцевой лодочке располагалась элементарная сера (“ч. д. а.”), содержание которой составляло $m(\text{S}) = 5$ мг. Длительность отжига составляла 15, 30 и 60 мин. Об-

разование вещества $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ стехиометрического состава в ходе сульфуризации можно представить в виде следующей реакции:



также возможно получение вещества нестехиометрического состава с общей формулой:



Исследование фазового состава отожженных образцов проводилось двумя методами — рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре PANalytical Aeris (излучение CuK_α) и КР-спектроскопии на спектрометре Bruker Senterra micro-Raman system (излучение 532 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение слоя меди на подложки из Ti и Ta

На начальном этапе исследования методом ЦВА были изучены особенности электрохимического синтеза слоя меди, а также установлены потенциалы осаждения на проводящие подложки из титана и тантала. На рис. 1 изображены циклические вольт-амперные кривые для осаждения медного слоя из 0.01 М раствора CuSO_4 на подложках из Ti (кривая 1) и Ta (кривая 2).

Как видно из рисунка, кривые имеют несколько областей с характерными пиками, которые расположены как в области отрицательных, так и в области положительных значений потенциала.

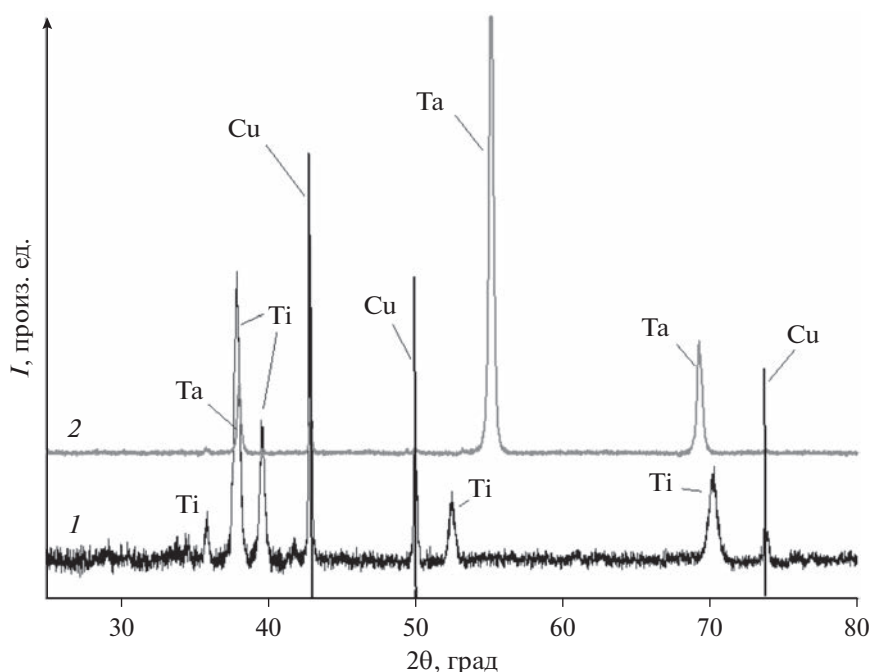


Рис. 2. РФА медных слоев, полученных из 0.01 М раствора CuSO_4 на подложках из Ti при $E = -370$ мВ (1) и Ta при $E = -485$ мВ (2) (отн. 3 М ХСЭ).

Для процесса осаждения медного слоя на подложку из Ta был выбран диапазон потенциалов $-280 \dots -570$ мВ, на подложку из Ti — $-70 \dots -500$ мВ (относительно 3 М ХСЭ). Для каждого случая из этой области был выбран свой потенциал осаждения с учетом максимальной плотности тока, который отвечает за процесс восстановления ионов меди из 0.01 М раствора CuSO_4 на танталовую и титановую подложки.

Далее был проведен электрохимический синтез слоя меди на всех типах подложек при выбранных потенциалах осаждения, исходя из анализа ЦВА-кривых: осаждение на Ta-подложке — при $E = -485$ мВ, на Ti-подложке при $E = -370$ мВ (отн. 3 М ХСЭ). Электрохимическое осаждение проводилось из 0.01 М раствора CuSO_4 в трех-электродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале для каждого случая в течение 4 ч.

Для подтверждения правильности выбранных значений потенциалов осаждения из 0.01 М раствора CuSO_4 был проведен РФА полученных металлических пленок. На рис. 2 представлены дифрактограммы слоев меди, полученных на подложках из Ti и Ta при различных потенциалах.

Как видно из представленных дифрактограмм, во всех случаях присутствуют основные пики для меди при 2θ : 43.3° (111), 50.4° (200) и 74.1° (220). Структура полученного слоя кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры решетки $a = 3.6150 \text{ \AA}$, $V = 11.8 \text{ \AA}^3$. Кроме того, на кривых

имеются пики, отвечающие за наличие соответствующих подложек тантала или титана. Таким образом, выбранные потенциалы осаждения позволяют получать однофазные медные слои на всех типах подложек.

Электрохимическое осаждение слоя олова на подложку из Cu/Ti и Cu/Ta

Последующей задачей было исследование особенностей электрохимического осаждения стабильного слоя олова на медных подложках для получения слоистой структуры Sn/Cu/подложка. Для этого снимались циклические вольт-амперные кривые из 0.01 М раствора SnCl_2 . Так как данная соль легко подвергается гидролизу, в процессе приготовления рабочего раствора производили подкисление несколькими каплями соляной кислоты для устранения образования осадка. На рис. 3а представлен пример ЦВА-кривой в диапазоне потенциалов $-800 \dots +200$ мВ для осаждения слоя олова на медную подложку. Направление развертки потенциалов указано стрелками.

Как видно из приведенного рисунка, область потенциалов осаждения слоя олова достаточно широкая, она имеет несколько катодных пиков. Первая область в районе -190 мВ с максимальным значением плотности тока не рассматривалась в качестве потенциальной для осаждения оловянного слоя, так как она начинается в анодной области и отвечает за процессы окисления металла. Вторая область, расположенная в диапазоне

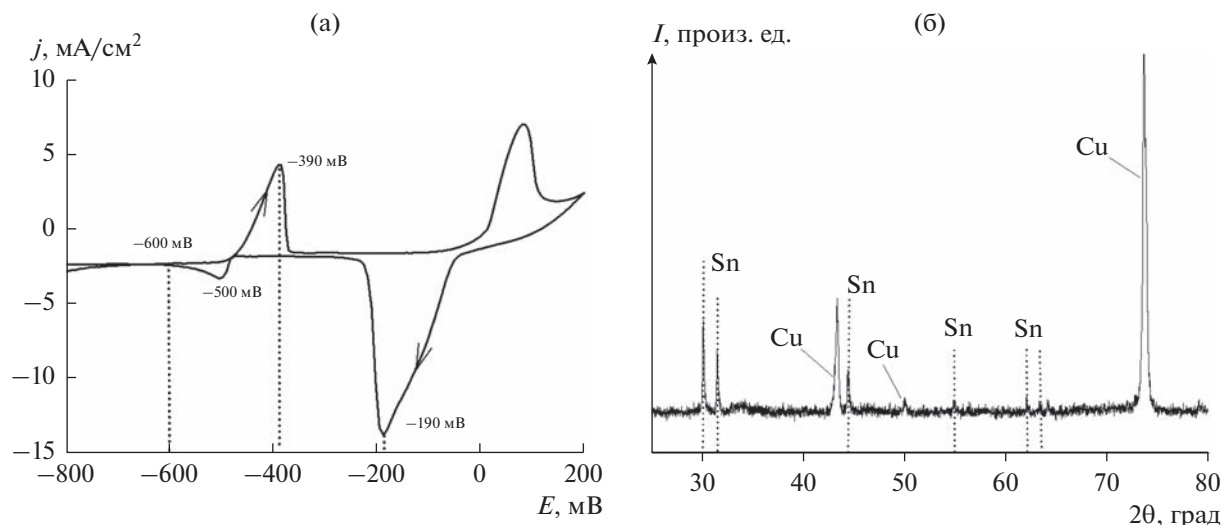


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма для осаждения слоя олова на медную подложку из 0.01 М раствора SnCl_2 (а) и РФА слоя Sn, полученного из 0.01 М раствора SnCl_2 на подложке из Cu при -500 мВ (б) (отн. 3 М ХСЭ).

$-390 \dots -600$ мВ, является потенциальной для восстановления ионов олова на медную подложку.

Выбранный потенциал из указанной области на ЦВА-кривой, соответствующий значению -500 мВ (отн. 3 М ХСЭ), был взят за основу при электрохимическом осаждении слоя олова на медную подложку из 0.01 М подкисленного раствора SnCl_2 . Как и в предыдущем случае, синтез проводился в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале в течение 4 ч.

Для фазового контроля слоя олова после электрохимического осаждения был проведен рентгенофазовый анализ полученных пленок (см. рис. 3б). Как видно из рисунка, осаждение при $E = -500$ мВ позволяет получать стабильный однофазный металлический слой — на дифрактограмме присутствуют линии для олова при 2θ : 30.645° (200), 32.019° (101), 44.903° (211), 55.332° (301) и др. Структура полученного слоя тетрагональная, пространственная группа $I4_1$, параметры решетки $a = 5.831 \text{ \AA}$, $c = 3.182 \text{ \AA}$, $V = 54.0 \text{ \AA}^3$. Кроме того, линий для бинарных соединений сплавов типа Sn—Cu на дифрактограмме не обнаружено, слой олова осаждается однофазным.

Электрохимическое осаждение слоя никеля на подложку из Sn/Cu/Ti и Sn/Cu/Ta

Заключительной задачей при построении преемственной слоистой структуры Ni/Sn/Cu/подложка было исследование особенностей электрохимического осаждения никеля на верхний оловянный слой. Для этих целей снимались циклические вольт-амперные зависимости из 0.1 М раствора NiSO_4 . На рис. 4а представлен

пример ЦВА-кривой в диапазоне потенциалов $-800 \dots -300$ мВ для осаждения слоя никеля на верхний слой из олова. Направление развертки потенциалов указано стрелками.

Как видно из ЦВА-кривой, диапазон потенциалов достаточно широкий и располагается в области $-750 \dots -425$ мВ (отн. 3 М ХСЭ). В указанном диапазоне наблюдается четкий пик в районе -600 мВ, которому соответствует максимальное значение плотности тока и который отвечает за процесс восстановления ионов никеля на поверхности оловянного слоя. Для точности нахождения этого значения за основу был взят потенциал при -600 мВ с разбросом в 50 мВ.

Фазовый состав слоя никеля при осаждении из 0.1 М раствора NiSO_4 в выбранном диапазоне потенциалов также контролировался с помощью метода РФА. Для примера на рис. 4б представлены дифрактограммы слоев Ni/Sn, полученных при потенциалах -600 и -650 мВ. Как видно из приведенных данных, на всех дифрактограммах присутствует яркая линия никеля при 2θ : 44.508° (111). Структура полученного слоя никеля кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры решетки $a = 3.5238 \text{ \AA}$, $V = 10.9 \text{ \AA}^3$. Однако помимо чистой фазы никеля, в пленках наблюдается бинарная фаза Ni_3Sn_4 , которая образуется в процессе взаимодействия двух металлов между собой во время электрохимического осаждения никеля из раствора на оловянный слой. Структура бинарной фазы моноклинная, пространственная группа $I2/m$, параметры решетки $a = 12.290 \text{ \AA}$, $b = 4.054 \text{ \AA}$, $c = 5.17 \text{ \AA}$, $V = 125.0 \text{ \AA}^3$.

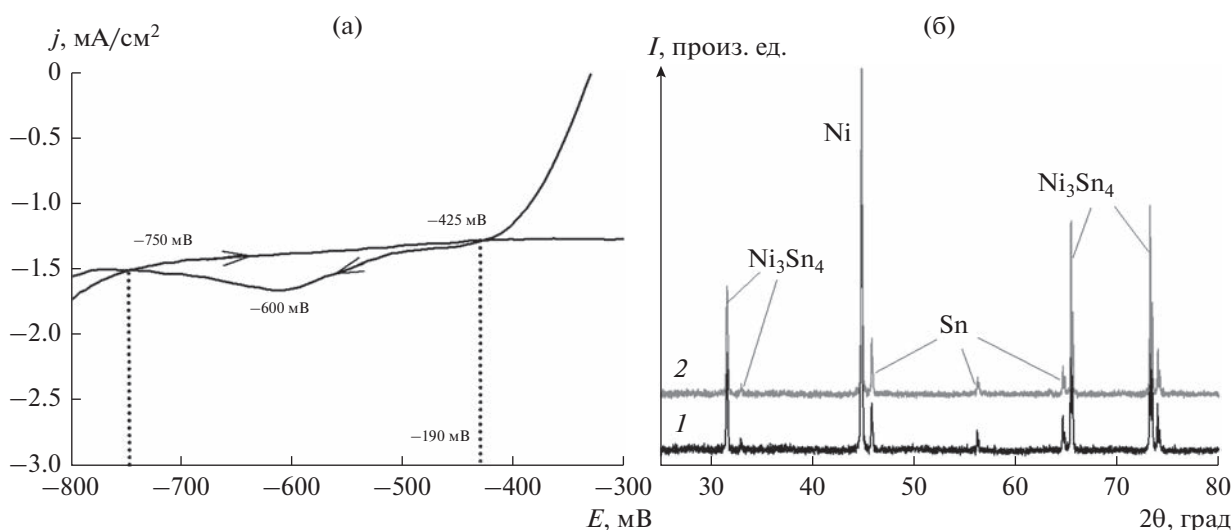


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма для осаждения никеля на верхний оловянный слой из 0.1 М раствора NiSO_4 (а) и РФА слоев Ni, полученных из 0.1 М раствора NiSO_4 при $E = -650$ (1), -600 мВ (2) (б) (отн. 3 М ХСЭ).

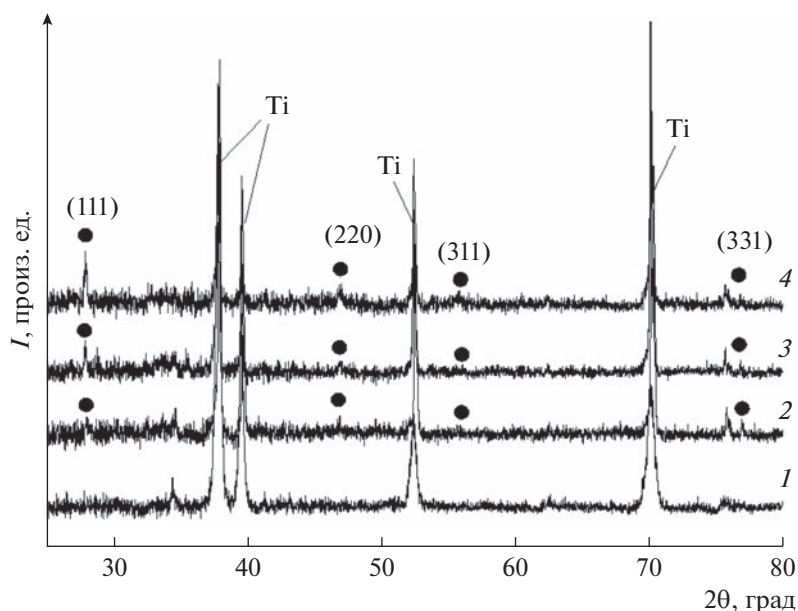


Рис. 5. РФА тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на титановой фольге до отжига (1) и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15 (2), 30 (3) и 60 мин (4).

Отжиг полученных прекурсорных пленок Cu-Sn-Ni на титановой подложке

На рис. 5 представлены дифрактограммы тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ на титановой подложке до отжига и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15, 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, пленки до отжига в основном представляют собой аморфные соединения, линий кристаллического сульфида $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ не обнаружено, на дифрактограмме присутствуют только линии подложки металлического тита-

на (кривая 1). Отжиг в активной атмосфере серы при 550°C приводит к образованию поликристаллической структуры необходимого состава, причем с увеличением времени отжига увеличивается четкость и интенсивность линий сульфидной фазы CNTS (кривые 2, 3 и 4). При этом на всех дифрактограммах присутствуют основные линии для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ при 2θ : 28.475° (111), 47.357° (220) и 56.214° (311). Структура полученного слоя кубическая, пространственная группа $F-43m$, параметры решетки $a = 5.425 \text{ \AA}$, $V =$

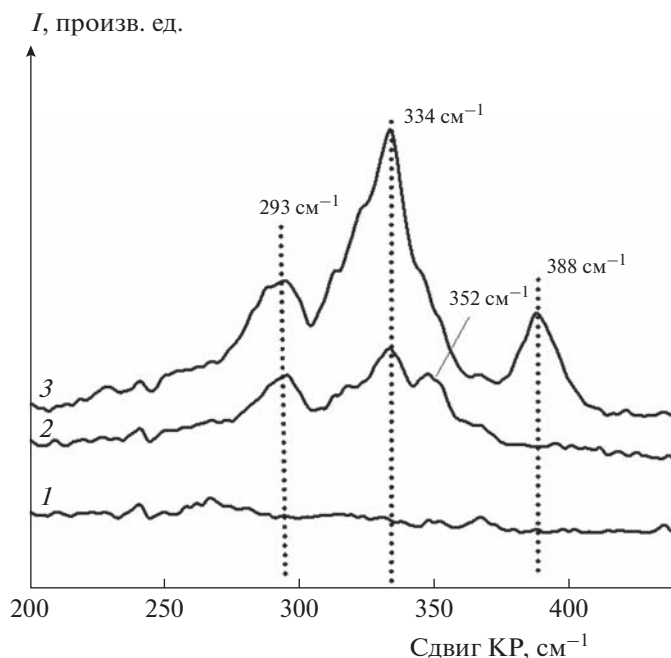


Рис. 6. Спектры КР тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на титановой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15 (1), 30 (2) и 60 мин (3).

$= 159.66 \text{ \AA}^3$. Наличие примесных фаз в пленках обнаружено не было. Таким образом, для получения стабильной поликристаллической структуры образцов необходим отжиг прекурсорных пленок в активной атмосфере серы при 550°C более 30 мин.

Так как характерные линии на дифрактограммах для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ в некоторых случаях совпадают с таковыми у побочных фаз (например, для тройной системы Cu_2SnS_3), то с целью уточнения фазового состава и подтверждения наличия фазы CNTS использовался метод спектроскопии КР, который совместно с РФА позволяет более точно интерпретировать полученные результаты. На рис. 6 представлены рамановские

спектры тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на титановой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 15, 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, пленки, отожженные в течение 15 мин (кривая 1), практически не содержат фазы сульфида, что также подтверждается данными рентгенофазового анализа. Увеличение длительности отжига приводит к появлению фазы $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$. Как видно из кривых 2 и 3, спектры КР для сульфида имеют сложносоставной вид, без четкого разделения пиков. На спектрах присутствуют основные линии при 334, 295, 288 и 317 см^{-1} . Если обратиться к литературным данным, то можно увидеть, что в различных научных работах приводят разные данные относительно характеристических линий на спектрах КР для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$. Вероятно, это связано с малой изученностью данного типа соединения подобным методом исследования. Кроме того, такой большой разброс данных может быть связан с получением сульфидных фаз нестехиометрического состава или наличием твердых растворов на основе CNTS. В таблице 1 приведены значения характерных линий для изучаемого соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, а также для некоторых побочных фаз, взятых из литературы.

Как видно из табл. 1, нет конкретных значений сдвига КР (см^{-1}), которые бы однозначно определяли наличие химических связей в соединении $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, однако можно определить некоторый

Таблица 1. Характерные линии (сдвиг КР, см^{-1}) для соединения $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ и некоторых побочных фаз

CNTS	Cu_2SnS_3	Cu_xS	NiS	Ссылка на работу
286, 331	352	475	244, 300	[23]
260, 317, 366	352	475	244, 300	[17]
335, 285, 379	—	—	—	[10]
260, 290, 345	—	—	—	[15]
330	—	—	—	[24]
280, 350	—	—	—	[18]
270, 312, 349	—	—	—	[25]

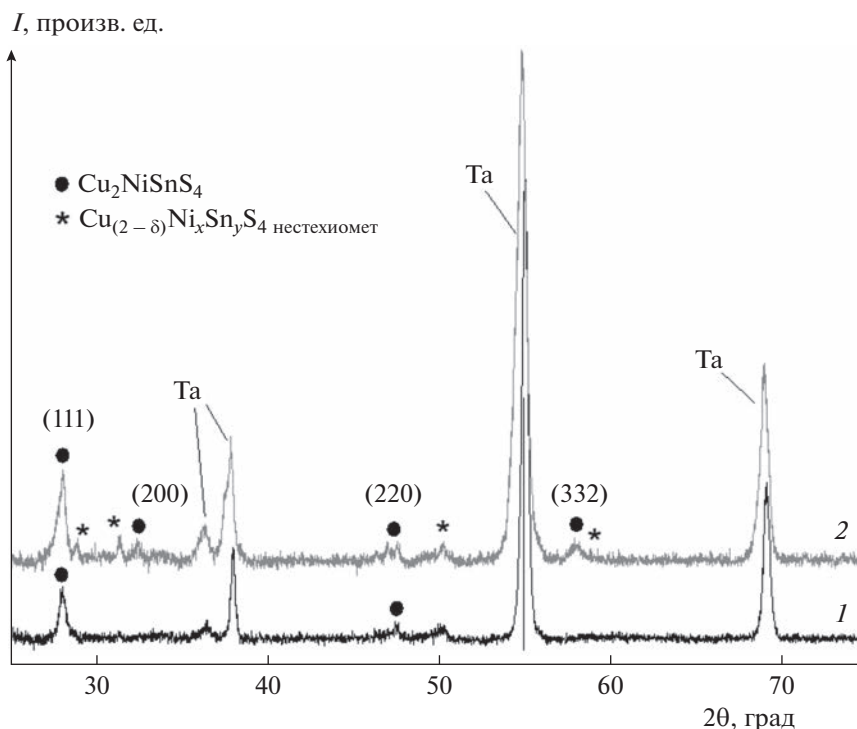


Рис. 7. РФА тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на танталовой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 (1) и 60 мин (2).

диапазон этих значений для выявления целевого сульфида и исключения побочных фаз. Так, самые яркие линии находятся в диапазоне $330\text{--}335$, $280\text{--}286\text{ см}^{-1}$. Поэтому можно сделать вывод, что получаемые пленки на титановой подложке также содержат целевой сульфид CNTS. Однако в пленках, отожженных в течение 30 мин (кривая 2 рис. 6), наблюдается четкий пик в районе 352 см^{-1} , который указывает на наличие тройной системы Cu_2SnS_3 . Вероятнее всего, образование фазы CNTS происходит через промежуточную тройную систему, которая разрушается при более длительном времени отжига. В пленках, которые отжигались в течение 60 мин (кривая 3 рис. 6), эта линия становится менее заметной. Наличие ярких линий для бинарных соединений обнаружено не было, поэтому все присутствующие пики можно отнести к фазе сульфида $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$.

Отжиг полученных прекурсорных пленок Cu–Sn–Ni на танталовой подложке

На рис. 7 представлены дифрактограммы тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ на танталовой подложке, отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, для отожженных пленок на тантале справедлива та же зависимость,

как и в случае с титановой подложкой — линии фазы сульфида CNTS становятся более выраженными с увеличением времени отжига в активной атмосфере серы. Причем в пленках, отожженных в течение 60 мин (кривая 2 рис. 7), наряду со стехиометрической фазой $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ наблюдается появление некоторого количества нестехиометрической фазы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Ni}_x\text{Sn}_y\text{S}_4$. Данное явление может быть связано с образованием твердых растворов на основе четверных сульфидов, в результате худшей адгезии металлических пленок на танталовой подложке. Линии примесных фаз на дифрактограммах не обнаружены.

На рис. 8 представлены рамановские спектры тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на танталовой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 и 60 мин.

Как видно из рисунка, отжиг при более длительном времени так же, как и в случае с титановой подложкой, приводит к образованию фазы сульфида CNTS — наблюдаются основные яркие пики при 334 , 295 , 288 и 317 см^{-1} . Присутствие вторичных фаз выявлено не было. Исходя из анализа таблицы, приведенной выше, дополнительный пик в районе 348 см^{-1} также можно отнести к соединению CNTS.

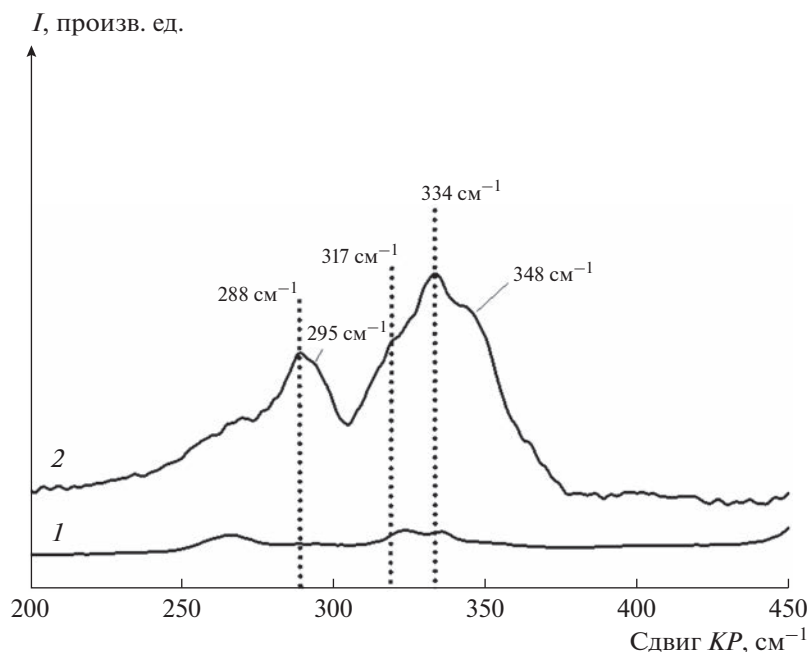


Рис. 8. Спектры КР тонких пленок $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, полученных на танталовой фольге и отожженных в активной атмосфере серы при 550°C в течение 30 (1) и 60 мин (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом ЦВА исследованы особенности электрохимического осаждения металлических слоев (меди, никеля и олова) из индивидуальных растворов электролитов на гибкие проводящие подложки из титана и тантала. Установлены потенциалы осаждения для каждого металлического слоя с учетом типа подложки: слой меди необходимо осаждать при $E = -370$ мВ на титановую подложку и при $E = -485$ мВ на танталовую подложку, слой олова при $E = -500$ мВ на медный подслой и слой никеля при $E = -600$ мВ на оловянный подслой. Комбинацией методов РФА и рамановской спектроскопии установлено, что для синтеза стабильных однофазных соединений состава CNTS необходим отжиг в активной атмосфере серы при 550°C в течение 60 мин. При этом пленки, полученные на танталовых подложках, помимо стехиометрического состава содержат небольшое количество нестехиометрической фазы и могут быть представлены в виде твердых растворов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Г.В. Шилова и к.х.н. Д.В. Корчагина (Лаборатория структурной химии ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за проведение РФА прекурсорных пленок Cu-Ni-Sn , а также отожженных образцов $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского центра научной информации (РЦНИ) (грант № 20-58-04005) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T21PM-033), а также в рамках госзадания № AAAA-A19-119070790003-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandel, T., Thakur, V., Halaszova, S., Prochazka, M., Haško, D., Velic, D., and Poolla, R., Growth and properties of sprayed CZTS thin films, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 5477.
2. Hosseinpour, R., Izadifard, M., Ghazi, M.E., and Bahramian, B., Effect of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties of sol-gel spin-coating-derived $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 1080.
3. Fouad, S.S., El Radaf, I.M., Sharma, P., and El Bana, M.S., Multifunctional CZTS thin films: structural, optoelectrical, electrical and photovoltaic properties, *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 757, p. 124.
4. Marzougi, M., Ben Rabeh, M., and Kanzari, M., Effect of Na doping on structural and optical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesized by thermal evaporation method, *Thin Solid Films*, 2019, vol. 672, p. 41.
5. Ракитин, В.В., Новиков, Г.Ф. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита. *Успехи хи-*

- материалов. 2017. Т. 86. С. 99. [Rakitin, V.V. and Novikov, G.F., Third-generation solar cells based on quaternary copper compounds with the kesterite-type structure, *Russ. Chem. Rev.*, 2017, vol. 86, p. 99.]
6. Гапанович, М.В., Ракитин, В.В., Новиков, Г.Ф. Новые поглощающие слои на основе четверных соединений меди Cu–A–B–S–Se (A = Ba, Sr, Fe, Ni, Mn; B = Si, Ge, Sn) для тонкопленочных солнечных элементов третьего поколения (обзор). *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67. С. 3. [Gapanovich, M.V., Rakitin, V.V., and Novikov, G.F., New absorbers for third-generation thin-film solar cells based on Cu–A–B–S–Se (A = Ba, Sr, Fe, Ni, or Mn; B = Si, Ge, or Sn) quaternary copper compounds, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, p. 1.]
 7. Ghosh, A., Thangavel, R., and Rajagopalan, M., First-principles study of structural stability and optical properties of Cu_2XSnY_4 (X = Fe, Co, Ni; Y = S, Se) for photovoltaic applications, *Energ. Env. Focus*, 2014, vol. 3, p. 142.
 8. Kamble, A., Mokurala, K., Gupta, A., Mallick, S., and Bhargava, P., Synthesis of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles by hot injection method for photovoltaic applications, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 137, p. 440.
 9. Wang, T.-X., Li, Y.-G., Liu, H.-R., Li, H., and Chen, S.-X., Flower-like $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 124, p. 148.
 10. Sarkar, S., Das, B., Midya, P.R., Das, G.C., and Chattopadhyay, K.K., Optical and thermoelectric properties of chalcogenide based $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a novel hydrothermal route, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 152, p. 155.
 11. Sarilmaz, A. and Ozel, F., Synthesis of band-gap tunable earth-abundant CXTS (X = Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2}) nanorods: Toward a generalized synthesis strategy of quaternary chalcogenides, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 780, p. 518.
 12. Ozel, F., Earth-abundant quaternary semiconductor Cu_2MSnS_4 (M = Fe, Co, Ni and Mn) nanofibers: Fabrication, characterization and band gap arrangement, *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 657, p. 157.
 13. Sahaya Dennish Babu, G., Shajan, X.S., Alwin, S., Ramasubbu, V., and Balerao, G.M., Effect of reaction period on stoichiometry, phase purity, and morphology of hydrothermally synthesized $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanopowder, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 312.
 14. Ghosh, A., Biswas, A., Thangavel, R., and Udayabhannu, G., Photo-electrochemical properties and electronic band structure of kesterite copper chalcogenide $\text{Cu}_2\text{II–Sn–S}_4$ (II = Fe, Co, Ni) thin films, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 96025.
 15. Dridi, S., Bitri, N., and Abaab, M., Synthesis of quaternary $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films as a solar energy material prepared through “spray” technique, *Mater. Lett.*, 2017, vol. 204, p. 61.
 16. Jariwala, A., Chaudhuri, T.K., Patel, S., Toshniwal, A., Kheraj, V., and Ray, A., Direct-coated copper nickel tin sulphide ($\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$) thin films from molecular ink, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 215, p. 118.
 17. Yang, C.L., Chen, Y.H., Lin, M., Wu, S.L., Li, L., Liu, W.C., Wu, X.S., and Zhang, F.M., Structural, optical and magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films deposited by facile one-step electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 166, p. 101.
 18. Chen, H.J., Fu, S.W., Tsai, T.C., and Shih, C.F., Quaternary $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films as a solar material prepared through electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 166, p. 215.
 19. Chihi, A., Fethi, M., and Brahim, B., Synthesis and characterization of photoactive material $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, vol. 30, p. 3338.
 20. Beraich, M., Taibi, M., Guenbour, A., Zarrouk, A., Bellaouchou, A., and Fahoume, M., Synthesis of tetragonal $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin film via low-cost electrodeposition method: effect of Ni^{2+} molarity, *J. Electr. Mater.*, 2019, vol. 49, p. 728.
 21. Ракитин, В.В., Гапанович, М.В., Новиков, Г.Ф. Формирование примесной фазы MoS_2 на границе CZTS/Мо в процессе сульфуризации прекурсорных пленок Cu–Zn–Sn. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2015. Т. 11. С. 2586. [Rakitin, V.V., Gapanovich, M.V., and Novikov, G.F., The formation of MoS_2 secondary phase at the Cu–Zn–Sn–S/Mo interface during the sulfurization process of Cu–Zn–Sn precursor films, *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, p. 2586.]
 22. Hansen, R.M., Adherent electroplating on molybdenum, PhD thesis, Newark College of Engineering, New Jersey (1952).
 23. Ait elhaj, D., El kissani, A., Elyaagoubi, M., Ait dads, H., Welatta, F., Nkhaili, L., Chaib, H., and Outzourhit, A., Development of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ based thin film solar cells without a sulfurization step, *Mater. Sci. Semicond. Proces.*, 2020, vol. 107, p. 104811.
 24. Ozel, F., Aslan, E., Istanbulu, B., Akay, O., and Hatay Patir, I., Photocatalytic hydrogen evolution based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ nanocrystals, *Appl. Catal. B: Envir.*, 2016, vol. 198, p. 67.
 25. Sahoo, M.K., Gusain, M., Thangriyal, S., Nagarajan, R., and Rao, G.R., Energy storage study of trimetallic Cu_2MSnS_4 (M: Fe, Co, Ni) nanomaterials prepared by sequential crystallization method, *J. Solid State Chem.*, 2020, vol. 282, p. 121049.