

ISSN 0002-3574 (print)

ФИЗИКА
PHYSICS

УДК 544.022,546.03,546.04

Поступила в редакцию 23.09.2016

Received 23.09.2016

**А. В. Станчик¹, С. М. Барайшук², С. А. Башкиров¹, В. Ф. Гременок¹,
М. С. Тиванов³, М. Б. Дергачева⁴, К. А. Уразов^{4,5}**

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь⁴Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан⁵Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Методом атомно-силовой микроскопии исследовано влияние типа подложки на структуру и шероховатость поверхности пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, полученных методом селенизации металлических прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложках из стекла с подслоем молибдена и молибденовой фольги (Mo/стекло, Mo-фольга). Обнаружено, что пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ на подложках Mo/стекло и Mo-фольга имеют близкие значения шероховатости и зернистую структуру. Пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ имеют более высокие значения шероховатости и максимальной высоты неровности профиля, чем металлические прекурсоры Cu-Zn-Sn. Увеличение шероховатости при формировании пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из прекурсоров происходит за счет роста зерен в процессе отжига и селенизации.

Ключевые слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, тонкие пленки, прекурсоры, электрохимическое осаждение, гибкие подложки, атомно-силовая микроскопия.

A. V. Stanchik¹, S. M. Barajshuk², S. A. Bashkirov¹, V. F. Gremenok¹, M. S. Tivanov³, M. B. Dergacheva⁴, K. A. Urazov^{4,5}

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus²Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus³Belarusian State University, Minsk, Belarus⁴Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan⁵Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

INVESTIGATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ THIN FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

In comparison to the traditional use of glass substrates, the thin films onto metal substrates offer improved device coloring, economical large-scale roll-to-roll processing, and applicability in lightweight, as well as flexible products. However, unlike glass, metal foils tend to exhibit rough surfaces. This article studies the substrate-type (Mo/glass and Mo-foil) effect on the topographic characteristics of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films by atomic force microscopy (AFM). $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films were prepared by the electrodeposition of stack copper/tin/copper/zinc (Cu/Sn/Cu/Zn) precursors, followed by selenization. AFM was used to study the topographic characteristics of thin films, including grain size, surface roughness, and maximum height of the profile. It is shown that the films obtained on Mo/glass and Mo-foil substrates have similar roughness and in the both cases the grain structure is formed. The $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films show relatively high surface roughness and maximum roughness profile height compared to Cu-Zn-Sn precursors. The increase in the surface roughness of the films was caused by the growth of grains during annealing and selenization processes.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, thin films, precursors, electrochemical deposition, flexible substrate, atomic force microscopy.

Введение. Традиционно в фотоактивных слоях тонкопленочных фотопреобразователей (ТФП) используются такие многокомпонентные полупроводники, как $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ и CdTe [1]. Однако в связи с токсичностью кадмия и высокой стоимостью индия и галлия возникает необходимость в поиске альтернативных материалов на основе нетоксичных и доступных компонентов [2, 3]. К числу перспективных материалов для ТФП относится $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) [4]. Полупроводниковый материал CZTSe характеризуется оптической шириной запрещенной зоны $\sim 1,0$ эВ, высоким значением показателя поглощения ($> 10^4$ см⁻¹) и *p*-типом проводимости [4]. Кроме того,

он состоит из широко распространенных в природе, доступных и малотоксичных компонентов, что делает ТФП на его основе дешевыми и экологически чистыми.

В настоящее время в большинстве работ по получению тонкопленочных фотопреобразователей используются стеклянные подложки [5–9], однако это ограничивает применение ТФП в областях, где существуют такие требования, как малый вес, гибкость и т. д. [10]. Гибкие металлические фольги позволяют расширить спектр областей применения ТФП [11, 12], они способствуют лучшему отводу тепла от приборов [13], а также являются легкими, прочными и тонкими [14, 15]. Подложки из фольги позволяют использовать промышленную рулонную технологию производства пленок, обеспечивающую непрерывный процесс их осаждения на высоких скоростях с использованием компактного и недорогого оборудования. Кроме того, применение гибких металлических подложек исключает необходимость осаждения проводящего тыльного слоя. В результате стоимость изготовления модулей тонкопленочных фотопреобразователей может быть существенно снижена. Однако необходимо отметить, что эффективность ТФП на гибких металлических подложках на несколько процентов ниже, чем на стеклянных [15, 16], что обусловлено диффузией примесей из металлических подложек [15, 17, 18] и их шероховатостью [19].

Известны следующие механизмы влияния шероховатости подложки на эффективность тонкопленочных фотопреобразователей [15]:

1) зародышеобразование – шероховатая подложка обеспечивает рост пленки с большим количеством центров зародышей, что становится причиной образования более мелких зерен и появления большого числа дефектов;

2) диффузия примесей – ее усиление на высокотемпературной стадии синтеза пленки может происходить на шероховатой подложке из-за увеличенной поверхности раздела между подложкой (тыльным контактом) и пленкой;

3) шунтирующее действие – множество структурных образований на поверхности подложки может приводить к шунтированию.

Таким образом, изучение шероховатости поверхности подложек и пленок позволяет осуществлять правильный выбор морфологии интерфейсов с целью повышения эффективности тонкопленочных фотопреобразователей. Как показали исследования [20–23], поверхность пленок и морфология интерфейсов, характеризующиеся шероховатостью, играют важную роль в увеличении поглощения падающего света путем уменьшения потерь на отражение. Существенное повышение эффективности преобразования за счет особой шероховатости интерфейсов было получено в работах [24–27].

В изучении топологии пленок широкие возможности открывает применение метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [28]. В настоящей работе представлены результаты исследования методом АСМ влияния типа подложек (Мо/стекло и Мо-фольга) на структуру и шероховатость поверхности пленок CZTSe.

Методика эксперимента. Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации прекурсоров Cu-Zn-Sn. Металлические прекурсоры Cu-Zn-Sn были послойно электрохимически осаждены на подложки Мо/стекло и Мо-фольга в следующем порядке: подложка/Cu/Sn/Cu/Zn. В качестве анодов для осаждения соответствующих металлических слоев использовались пластины из промышленной анодной меди, высокочистого олова (99,999 %) и цинка. Растворы электролитов были приготовлены из деионизированной воды с добавлением CuSO_4 , ZnSO_4 , SnSO_4 и цитрата натрия. Перед осаждением прекурсоров Cu-Zn-Sn подложка из Мо-фольги подвергалась механической обработке для удаления оксидного слоя. Поверхность подложек Мо/стекло и Мо-фольги промывалась в спирте и дистиллированной воде, после чего просушивалась горячим воздухом. Предварительный отжиг осажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn проводился в атмосфере 95 % $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ при температуре 350 °С в течение 30 мин, после чего прекурсоры охлаждались при комнатной температуре. Предварительный отжиг прекурсоров Cu-Zn-Sn требуется для формирования бинарных интерметаллических фаз (Cu_xSn_y и Cu_xZn_y), которые при селенизации образуют с селеном тройные соединения (Cu_2SnSe_3 и др.) и затем, реагируя с ZnSe, образуется соединение CZTSe [29]. В случае селенизации Cu-Zn-Sn прекурсоров без предварительного отжига происходит образование нежелательных фаз бинарных селенидов, ухудшающих эффективность ТФП.

Селенизацию отожженных прекурсоров Cu-Zn-Sn проводили в кварцевом контейнере (объем 12,5 см³) с 5 мг порошкообразного Se при давлении газа Ag в 1 бар и температуре 400–500 °С.

Исследования структуры и шероховатости поверхности подложек (Мо/стекло и Мо-фольга), прекурсоров Cu-Zn-Sn и пленок CZTSe осуществлялись с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 («Microtestmachines Co.», Беларусь) в контактном режиме. Для изучения поверхности образцов на каждом из них было выбрано не менее 5 площадок с областью сканирования размером 10×10 мкм². По каждой области получали значения средней арифметической и средней квадратичной шероховатости, максимальной высоты неровности профиля поверхности, после чего результаты усреднялись для каждого образца.

Результаты и обсуждение. На рисунке представлены характерные АСМ-изображения поверхности подложек Мо/стекло и Мо-фольга, осажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn и пленок CZTSe, полученных на соответствующих подложках. В таблице даны усредненные значения следующих параметров: максимальной высоты неровности профиля (R_t), средней арифметической (R_a) и средней квадратичной (R_q) шероховатости поверхности исследуемых образцов, рассчитанные из данных АСМ с использованием программного обеспечения SurfaceExplorer с помощью стандартных формул [30, 31].

Максимальная высота неровности профиля (R_t или R_{\max}). Данный параметр очень чувствителен к высоким пикам и глубоким впадинам, поэтому R_t определяется как максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля:

$$R_t = R_p + R_v, \quad (1)$$

где R_p – максимальная высота пиков, определяется как максимальная высота выше средней линии, R_v – максимальная глубина впадин, определяется как максимальная глубина профиля ниже средней линии в пределах длины оценки профиля.

Средняя линия – линия, которая делит профиль так, чтобы сумма квадратов отклонений высоты профиля от нее была равна нулю.

Средняя арифметическая шероховатость (R_a) – характеризует среднее арифметическое отклонение значений пиков и впадин на профиле от средней линии. Определяется следующим образом:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |z_n|, \quad (2)$$

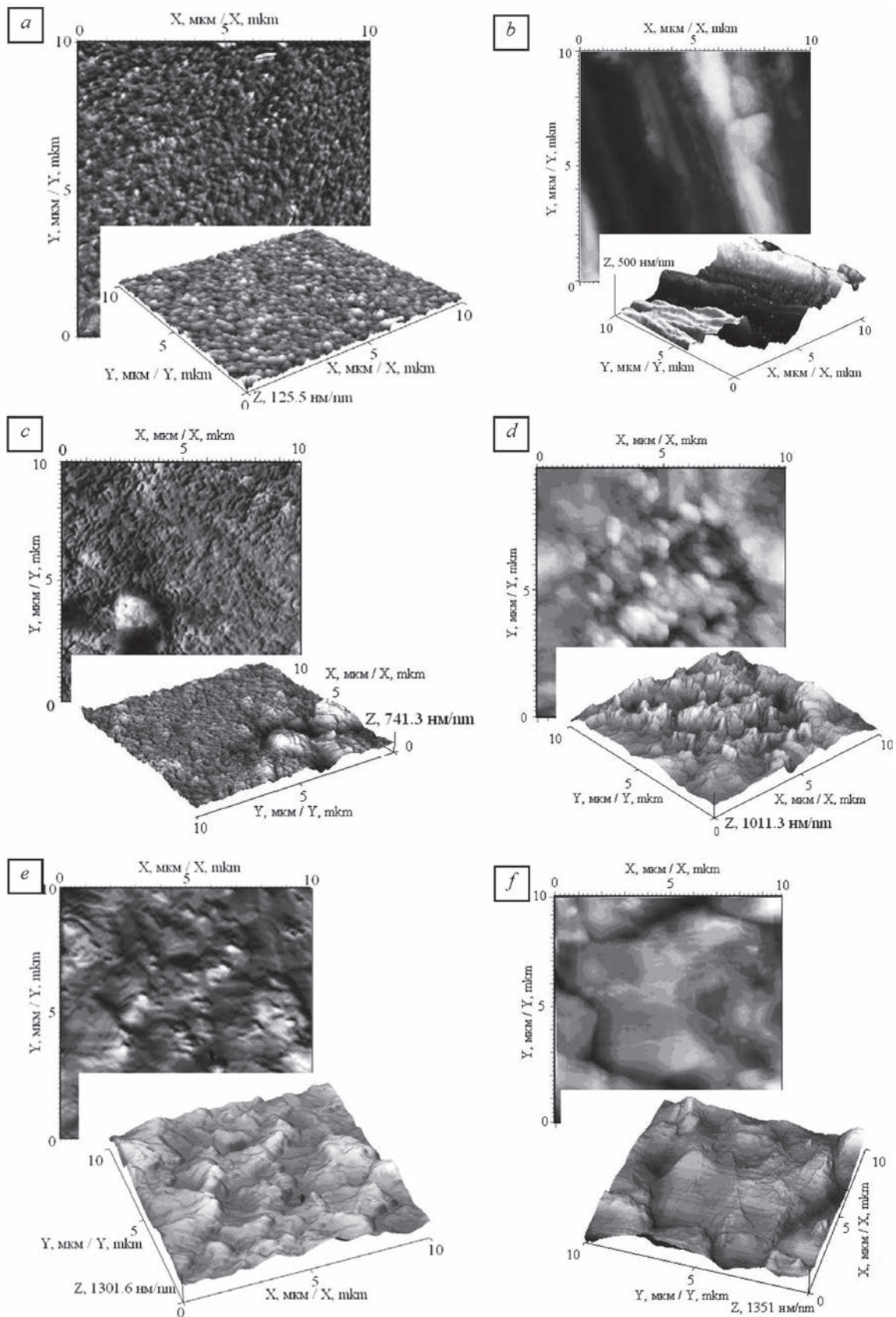
где N – общее количество точек сканирования в анализируемой области, z_n – высота n -й точки в z -направлении.

Средняя квадратичная шероховатость (R_q) – представляет собой стандартное отклонение распределения высот на поверхности и является важным параметром для описания шероховатости поверхности с помощью статистических методов. Определяется следующим образом:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n^2}. \quad (3)$$

Показатели шероховатости и максимальной высоты неровности профиля исследуемых образцов
Roughness and maximum height of the profile parameters of the studied samples

| Параметр Parameter | Подложка Substrates | | Cu-Zn-Sn | | CZTSe | |
|--------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | Мо/стекло Mo/glass | Мо-фольга Mo-foil | Мо/стекло Mo/glass | Мо-фольга Mo-foil | Мо/стекло Mo/glass | Мо-фольга Mo-foil |
| R_t , нм R_t , nm | 156,9 | 559,9 | 844,3 | 1084,1 | 2017,7 | 2679,6 |
| R_a , нм R_a , nm | 8,2 | 144,2 | 68,3 | 116,6 | 185,6 | 204,5 |
| R_q , нм R_q , nm | 9,9 | 178,4 | 96,6 | 148,9 | 231,8 | 268,1 |



АСМ-ізабражэнні паверхні: падложкі Мо/стэкла (а) і Мо-фольга (б); прэкурсораў Cu-Zn-Sn на падложках Мо/стэкла (с) і Мо-фольга (д); плёнок CZTSe на падложках Мо/стэкла (е) і Мо-фольга (ф)

AFM images of the surface of: the substrate of Mo/glass (a) and Mo-foil (b); Cu-Zn-Sn precursors on Mo/glass substrate (c), and Mo-foil (d); CZTSe films on Mo/glass substrate (e) and the Mo-foil (f)

АСМ-изображения на рисунке, *a*, *b* хорошо демонстрируют различия двух типов подложек. Поверхность подложки Мо/стекло представляет собой мелкозернистую структуру с четко различимыми границами между зернами, латеральный размер которых достигает $\sim 300 \times 300$ нм², высота – 15–20 нм. Также наблюдаются единичные вкрапления с высотой порядка 200 нм. Плотность зерен на представленной площади 10×10 мкм² (см. рисунок, *a*) составляет ~ 50 мкм⁻². Поверхность подложки из Мо-фольги, напротив, имеет более развитый рельеф поверхности и резкие перепады по высоте. На поверхности Мо-фольги можно выделить наличие неоднородностей в виде борозд (темные полосы), а также образования размерами 1–5 мкм высотой до 0,5 мкм. Неоднородности, в виде борозд, являются царапинами, которые появились в процессе механической обработки подложки перед электроосаждением прекурсоров Cu-Zn-Sn.

Как следует из результатов, представленных в таблице, подложка из Мо-фольги ввиду механической обработки имеет более высокие значения шероховатости и значительный перепад высот рельефа по сравнению со стеклянной подложкой с подслоем Мо.

Анализ топологии осажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn показывает, что для образцов на подложках Мо/стекло и Мо-фольга (рисунок, *c*, *d*) формируется различный микрорельеф поверхности [32]. На поверхности прекурсора Cu-Zn-Sn, осажденного на подложку Мо/стекло, наблюдается локальная зернистая структура, а также присутствуют эрозийные участки, которые в процессе осаждения образуют кластеры с латеральными размерами $1,2 \times 1,5$ мкм² и высотой 150–200 нм. Зерна имеют округлую форму с размерами порядка 300×300 нм² при высоте 15–20 нм. Плотность локальных областей на представленной области (см. рисунок, *c*) составляет $\sim 0,3$ мкм⁻². Также на поверхности прекурсора Cu-Zn-Sn наблюдаются нанометровые поры, появление которых может быть обусловлено выделением водорода в процессе восстановления металла из электролита. На поверхности осажденных на Мо-фольгу прекурсоров Cu-Zn-Sn происходит формирование зернистой структуры (см. рисунок, *d*). Зерна имеют приблизительно одинаковую форму (продолговатые, ориентированные в одном направлении вдоль нормали к подложке) и их средний размер достигает 600×1000 нм² с высотой 500 нм. Плотность зерен на представленной площадке (см. рисунок, *d*) составляет порядка 3 мкм⁻².

Шероховатость поверхности прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложке Мо/стекло (см. таблицу) существенно (в 8–9 раз) выше значений шероховатости самой подложки. В то же время для прекурсоров Cu-Zn-Sn на подложке из Мо-фольги характерна обратная тенденция: уменьшение шероховатости поверхности прекурсоров по сравнению с шероховатостью подложки на 16–20 %. Значения шероховатости прекурсоров Cu-Zn-Sn на Мо-фольге несколько выше, чем на подложке Мо/стекло, что подтверждает влияние поверхности подложки из Мо-фольги на формирование топологии прекурсоров и согласуется с ранее известными результатами [33].

Из АСМ-изображений поверхности пленок CZTSe на подложках Мо/стекло и Мо-фольга (рисунок, *e*, *f*) следует, что в обоих случаях сформирована зернистая структура. Можно выделить зерна двух типов: крупные и мелкие. Для пленок CZTSe на подложке Мо/стекло характерны следующие размеры крупных и мелких зерен: 400×200 и 270×130 нм² высотой 160–194 нм, а для пленки на Мо-фольге: $6 \times 7,2$ и $1 \times 1,1$ мкм² приблизительно одинаковой высоты ~ 280 нм. В первом случае плотность для крупных зерен составляет $6,5$ мкм⁻², для мелких – 12 мкм⁻², во втором случае плотность распределения мелких зерен – $0,07$ мкм⁻².

Из рисунка, *c–f* видно, что на поверхности пленок CZTSe на исследуемых подложках (Мо/стекло и Мо-фольга) наблюдается изменение структуры по отношению к прекурсорам Cu-Zn-Sn, обусловленное развитием во время предварительного отжига и селенизации двух конкурирующих процессов: роста зерен и агломерации материала. Также наблюдается увеличение значений максимальной высоты неровности профиля и шероховатости пленок CZTSe в обоих случаях по сравнению с прекурсорами Cu-Zn-Sn (см. таблицу), которое связано с увеличением размеров зерен.

Значения параметров шероховатости для пленок CZTSe, осажденных на подложки Мо/стекло и Мо-фольга (см. таблицу), имеют неожиданно малое расхождение, если учесть, что подложка из Мо-фольги изначально имела существенно более высокие значения шероховатости и дефекты в виде царапин по сравнению с подложкой из стекла с подслоем молибдена. Данный факт свидетельствует о том, что шероховатость металлических подложек оказывает незначительное влияние

на микро- и нанорельеф полупроводниковых пленок аналогично тому, как это наблюдалось для других материалов [33, 34]. Таким образом, топологические свойства Mo-фольги не препятствуют ее потенциальному использованию в качестве материала подложки для тонкопленочных фотопреобразователей.

Заключение. Исследование топологии прекурсоров Cu-Zn-Sn и пленок CZTSe методом атомно-силовой микроскопии позволило получить сведения о зависимости структуры и шероховатости поверхности от типа подложки (Mo/стекло, Mo-фольга). Показано, что на топологические свойства прекурсоров Cu-Zn-Sn, полученных электрохимическим осаждением, оказывает влияние тип подложки. Предварительный отжиг и селенизация осажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn приводит к увеличению средней шероховатости и максимальной высоты неровности профиля поверхности. В обоих случаях образуется зернистая структура на поверхности пленок CZTSe. Увеличение шероховатости пленок CZTSe связано с ростом зерен в процессе термической обработки (предварительный отжиг, селенизация). Пленки CZTSe на исследуемых подложках имеют близкие значения шероховатостей, что говорит о возможности использования гибкой металлической фольги в качестве подложки для пленок.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф15КОР-004), Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 0200/ГФ4) и Государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (МТМ 1.0.6).

Acknowledgements

This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant no. F15KOR-004), Ministry of Education and Science, Kazakhstan (grant no. 0200/GF4) and State Programme for Research «Physical material science, new materials and technologies» (MTM 1.0.6).

Список использованных источников

1. Solar cell efficiency tables (version 48) / M. A. Green [et al.] // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2016. – Vol. 24. – P. 905–913.
2. Green, M. A. Estimates of Te and In prices from direct mining of known ores / M. A. Green // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2006. – Vol. 14. – P. 347–359.
3. Fthenakis, V. M. Toxic Materials Released from Photovoltaic Modules During Fires: Health Risks / V. M. Fthenakis, P. D. Moskowitz // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 1995. – Vol. 29, N 1. – P. 63–71.
4. Paranthaman, M. P. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells / M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. N. Bhattacharya. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – P. 25.
5. Formation of structure of the CdTe film, recrystallized on Mo/glass substrate under high temperature and mechanical pressure / V. Mikli [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, N 7. – P. 2252–2255.
6. Toshiyuki, Y. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films prepared by thermal crystallization on Mo/glass substrate / Y. Toshiyuki, Y. Yukio, Y. Akira // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001. – Vol. 67, N 1/4. – P. 77–82.
7. Characterization of thin-film a-Si:H/μc-Si:H tandem solar cells on glass substrates / A. Klossek [et al.] // Crystal Research and Technology. – 2013. – Vol. 48, N 5. – P. 279–286.
8. Synthesis of wurtzite Cu₂ZnSnS₄ thin films directly on glass substrates by the solvothermal method / H. Guan [et al.] // Materials Letters. – 2015. – Vol. 159. – P. 200–203.
9. Schock, H.-W. Properties of Chalcopyrite-Based Materials and Film Deposition for Thin Film Solar Cells / H.-W. Schock. – Berlin: Springer Series in Photovoltaics, 2004. – 259 p.
10. Pagliaro, M. Flexible Solar Cells / M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. – Italy: WILEY-VCH, 2008. – P. 190.
11. Structural Design of Flexible Solar Generators / K. Seifart [et al.] // Proc. of the 7th ESPC, Stresa, Italy, May 9–13 2005 / European Space Agency (ESA); ed. by A. Wilson. – Stresa, Italy, 2005. – P. 200–210.
12. Flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application / K. Ottea [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 511/512. – P. 613–622.
13. Петрусёв, А. С. Повышение эффективности солнечных батарей с помощью одноосного трекера и акрилового концентратора / А. С. Петрусёв // Современные техника и технологии: материалы XX Междунар. науч.-практ. конф., Томск., 14–18 апр. 2014 г. / Нац. исслед. Томский политехн. ун-т. – Томск, 2014. – С. 37–38.
14. A 21.5% efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell / J. S. Ward [et al.] // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2002. – Vol. 10. – P. 41–45.

15. Impact of substrate roughness on $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ device properties // W. K. Batchelor [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2004. – Vol. 83, N 1. – P. 67–80.
16. CIGS solar cells on flexible stainless steel substrates / T. Satoh [et al.] // *Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, 2000* / Electron Devices Society of the Institute of Electrical and Electronics Engineers; Edited by Simon Liu [et al.]. – Anaheim, CA, 2000. – P. 567–570.
17. Flexible and Light Weight Substrates for Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells and Modules / M. Hartman [et al.] // *Proc. of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Anaheim, CA, 2000* / eds: Simon Liu [et al.]. – Anaheim, CA, 2000. – P. 638–642.
18. The Application of Metallic Foils as Substrate for CIGS Thin Film Solar Cells / G. San Vicente [et al.] // *Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, London, UK, 2001* / James & James Science Publishers Ltd.; Edited by P. Fath [et al.]. – London, UK, 2001. – P. 638–642.
19. Batchelor, W. K. Substrate and Back Contact Effects in CIGS Devices on Steel Foil / W.K. Batchelor // *Proc. of the 29th IEEE Photovoltaics Specialist's Conference, New Orleans, LA, 0-24 May 2002* / eds: Daniel Feuermann [et al.]. – New Orleans, LA, 2002. – P. 719.
20. Dependence of Film Surface Roughness on Surface Migration and Lattice Size in Thin Film Deposition / J. Huang [et al.] // *American Control Conference, San Francisco, CA, USA June 29 – July 01, 2011*. / Agilent Technologies; eds: Martha Grover [et al.]. – USA, 2011. – P. 2957–2962.
21. Poruba, A. Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells / A. Poruba, A. Fejfar // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 148–160.
22. Rowlands, S. F. Optical modelling of thin film solar cells with textured interfaces using the effective medium approximation / S. F. Rowlands, J. Livingstone, C. P. Lund // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 76, N 1/3. – P. 301–307.
23. Springer, J. Improved three-dimensional optical model for thin-film silicon solar cells / J. Springer, A. Poruba // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 96. – P. 5329–5337.
24. Zeman, M. Optical modeling of a-Si:H solar cells with rough interfaces: Effect of back contact and interface roughness / M. Zeman, R. Vanswaaij // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 6436–6443.
25. Krc, J. Experimental investigation and modelling of light scattering in a-Si:H solar cells deposited on glass/ZnO:Al substrates / J. Krc, M. Zeman // *Mater. Res. Soc.* – 2002. – Vol. 715. – P. A13.3.1–A13.3.6.
26. Leblanc, F. Numerical modeling of the optical properties of hydrogenated amorphous-silicon-based *p-i-n* solar cells deposited on rough transparent conducting oxide substrates / F. Leblanc, J. Perrin // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 75. – P. 1074.
27. Sahraei, N. Investigation of the Optical Absorption of a-Si:H Solar Cells on Micro- and Nano-Textured Surfaces / N. Sahraei [et al.] // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 33. – P. 166–172.
28. Рыков, А. С. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / А. С. Рыков. – СПб.: Наука, 2001. – 52 с.
29. Станчик, А. В. Фазовый анализ электроосажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn для солнечных элементов на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ / А. В. Станчик, С. А. Башкиров, В. Ф. Гременок // *Физ. образование в вузах*. – 2016. – Т. 22, №1. – С. 137С–138С.
30. Roughness parameters / E. S. Gademawla [et al.] // *J. Mater. Process. Technol.* – 2002. – Vol. 123. – P. 133–145.
31. Das, S. Growth, fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ photovoltaic absorber and thin-film heterojunction solar cells: Diss. Master of Engineering: 08.09.14 / S. Das. – Columbia, 2014. – 106 p.
32. Морфология и топология электроосажденных прекурсоров Cu-Zn-Sn для солнечных элементов на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ / А. В. Станчик [и др.] // *Физ. образование в вузах*. – 2016. – Т. 22, № 1. – С. 106С–107С.
33. Tashlykov, I. S. Elemental composition, topography, and wettability of the surface of graphite modified by ion-assisted deposition of chromium coatings / I. S. Tashlykov, S. M. Baraishuk // *Russ. J. Non-Ferrous Metals*. – 2008. – Vol. 49, N 4. – P. 303–307.
34. Tashlykov, I. S. Composition, structure and surface morphology of silicon modified by ion dynamic mixing / I. Tashlykov, S. Baraishuk, O. Mikkalkovich, I. Antonovich // *Przeglad Elektrotechniczny*. – 2008. – Vol. 84, N 3. – P. 111–113.

References

1. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cell efficiency tables (version 48). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2016, vol. 24, pp. 905–913. doi: 10.1002/pip.2788.
2. Green M.A. Estimates of te and in prices from direct mining of known ores. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009, vol. 17, no. 5, pp. 347–359. doi: 10.1002/pip.899.
3. Fthenakis V.M., Moskowitz P.D. Toxic Materials Released from Photovoltaic Modules During Fires: Health Risks. *Solar Cells*, 1995, vol. 29, no. 1, pp. 63–71. doi:10.1016/0379-6787(90)90015-W.

4. Paranthaman M.P., Wong-Ng W., Bhattacharya R.N. (eds.) *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016, p. 25. doi: 10.1007/978-3-319-20331-7.
5. Mikli V., Hiie J., Valdna V., Viljus M., Traksmaa R., Kallavus, U. Formation of structure of the CdTe film, recrystallized on Mo/glass substrate under high temperature and mechanical pressure. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no. 7, pp. 2252–2255. doi: 10.1016/j.tsf.2008.10.102.
6. Toshiyuki Y., Yukio Y., Akira Y. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films prepared by thermal crystallization on Mo/glass substrate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, vol. 67, no. 1–4, pp. 77–82. doi: 10.1016/S0927-0248(00)00265-8.
7. Klossek A., Krause C., Arguirov T., Krause H.M., Seifert W., Friedrich F., Kittler M. Characterization of thin-film a-Si:H/μc-Si:H tandem solar cells on glass substrates. *Crystal Research and Technology*, 2013, vol. 48, no. 5, pp. 279–286. doi: 10.1002/crat.201200489.
8. Guan H., Hou H., Yu F., Li L. Synthesis of wurtzite Cu₂ZnSnS₄ thin films directly on glass substrates by the solvothermal method. *Materials Letters*, 2015, vol. 159, pp. 200–203. doi: 10.1016/j.matlet.2015.06.049.
9. Schock, H.-W. *Properties of Chalcopyrite-Based Materials and Film Deposition for Thin Film Solar Cells*. Berlin, Springer Series in Photovoltaics, 2004. 259 p.
10. Pagliaro M., Palmisano G., Ciriminna R. *Flexible Solar Cells*. Weinheim, WILEY-VCH, 2008, p. 190. doi: 10.1002/9783527623808.
11. Seifart K., Schmidt T., Göhler W., Langlois S. Structural Design of Flexible Solar Generators. *Proceedings of the 7th European Space Power Conference*. Stresa, Italy, 2005, pp. 200–210.
12. Otte K., Makhova L., Braun A., Kononov I. Flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 511 – 512, pp. 613–622. doi: 10.1016/j.tsf.2005.11.068.
13. Petrushev A.S. Improving the efficiency of solar cells by a uniaxial tracker and acrylic hub. *Sovremennye tekhnika i tekhnologii : sbornik trudov XX mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh. T. I* [Modern Techniques and Technologies: a collection of the works of XX international scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists. Vol. 1]. Tomsk, Publisher of the Tomsk Polytechnic University, 2014, pp. 37–38. (in Russian)
14. Ward J.S., Ramanathan K., Hasoon F.S., Coutts T.J., Keane J., Contreras M.A., Noufi R. A 21.5% efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2002, vol. 10, no. 1, pp. 41–45. doi: 10.1002/pip.424.
15. Batchelor W.K., Repins I.L., Schaefer J., Beck, M.E. Impact of substrate roughness on CuIn_xGa_{1-x}Se₂ device properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, vol. 83, no. 1, pp. 67–80. doi: 10.1016/j.solmat.2003.10.005.
16. Satoh T., Hashimoto Y., Shimakawa S.I., Hayashi S., Negami T. CIGS solar cells on flexible stainless steel substrates. *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anaheim, CA, 2000, pp. 567–570. doi: 10.1109/PVSC.2000.915902.
17. Hartmann M., Schmidt M., Jasenek A., Schock H.W., Kessler F., Herz K., Powalla M. Flexible and Light Weight Substrates for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells and Modules. *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anaheim, CA, 2000, pp. 638–642. doi: 10.1109/PVSC.2000.915924.
18. San Vicente G., Herrero J., Morales A., Gutierrez M.T., Hartmann M. The Application of Metallic Foils as Substrate for CIGS Thin Film Solar Cells. *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Proceedings of the International Conference held in Munich, Germany*. London, UK, James & James Science Publishers Ltd, 2001, pp. 638–642.
19. Batchelor W.K. Substrate and Back Contact Effects in CIGS Devices on Steel Foil. *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialist's Conference*. New Orleans, 2002, p. 719. doi: 10.1109/PVSC.2002.1190665.
20. Huang J., Hu G., Orkoulas G., Christofides P.D. Dependence of Film Surface Roughness on Surface Migration and Lattice Size in Thin Film Deposition. *American Control Conference*. IEEE, 2011, pp. 2957–2962.
21. Poruba A., Fejfar A., Remeš Z., Špringer J., Vaněček M., Kočka J., Shah A. Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 88, pp. 148–160. doi: 10.1063/1.373635.
22. Rowlands S.F., Livingstone J., Lund C.P. Optical modelling of thin film solar cells with textured interfaces using the effective medium approximation. *Solar Energy*, 2004, vol. 76, no. 1–3, pp. 301–307. doi:10.1016/j.solener.2003.09.003.
23. Springer J., Poruba A., Vanecek M. Improved three-dimensional optical model for thin-film silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, pp. 5329–5337. doi: 10.1063/1.1784555.
24. Zeman M., Van Swaaij R.A.C.M.M., Metselaar J.W., Schropp R.E.I. Optical modeling of a-Si:H solar cells with rough interfaces: Effect of back contact and interface roughness. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 88, pp. 6436–6443. doi:10.1063/1.1324690.
25. Krc J., Zeman M., Kluth O., Smole F. Experimental investigation and modelling of light scattering in a-Si:H solar cells deposited on glass/ZnO:Al substrates. *Material Research Society*, 2002, vol. 715, pp. A13.3.1–A13.3.6. doi: 10.1557/PROC-715-A13.3.
26. Leblanc F., Perrin J., Schmitt J. Numerical modeling of the optical properties of hydrogenated amorphous-silicon-based p-i-n solar cells deposited on rough transparent conducting oxide substrates. *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 75, p. 1074. doi: 10.1063/1.356489.
27. Sahraei N., Venkataraj S., Aberle A.G., Peters I.M. Investigation of the Optical Absorption of a-Si:H Solar Cells on Micro- and Nano-Textured Surfaces. *Energy Procedia*, 2013, vol. 33, pp. 166–172. doi:10.1016/j.egypro.2013.05.054.
28. Rykov A.S. *Scanning probe microscopy of semiconductor materials and nanostructures*. St. Petersburg, Nauka, 2001. 52 p. (in Russian)
29. Stanchik A.V., Bashkirov S.A., Gremenok V.F. Phase Analysis of Electrodeposited Cu-Zn-Sn Precursors for Solar Cells Based Cu₂ZnSnSe₄. *Fizicheskoe obrazovanie v vuzakh* [Physics in Higher Education], 2016, vol. 22, no. 1, pp. 137C–138C. (in Russian)

30. Gadelmawlaa E.S., Kourab M.M., Maksoudc T.M.A., Elewaa I.M., Soliman H.H. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, vol. 123, pp. 133–145. doi: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2.
31. Das S. *Growth, fabrication and characterization of $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ photovoltaic absorber and thin-film hetero-junction solar cells*. Columbia, 2014. 106 p.
32. Stanchik A.V., Bashkirov S.A., Yakovenko Y.S., Gremenok V.F., Tashlykov I.S. Morphology and Typology of Electro-deposited Cu-Zn-Sn Precursors for Solar Cells Based on $Cu_2ZnSnSe_4$. *Fizicheskoe obrazovanie v vuzakh* [Physics in Higher Education], 2016, vol. 22, no. 1, pp. 106C–107C. (in Russian)
33. Tashlykov I.S., Baraishuk S.M. Elemental composition, topography, and wettability of the surface of graphite modified by ion-assisted deposition of chromium coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 303–307. doi: 10.3103/S1067821208040172.
34. Tashlykov I., Baraishuk S., Mikkalkovich O., Antonovich I. Composition, structure and surface morphology of sili-con modified by ion dynamic mixing. *Przeglad Elektrotechniczny*, 2008, vol. 84, no 3, pp. 111–113.

Информация об авторах

Станчик Алёна Викторовна – аспирант, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: alena.stanchik@bk.ru

Барайшук Сергей Михайлович – кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой практической подготовки студентов, Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: bear_s@rambler.ru

Башкиров Семён Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: disput@yandex.by

Гременок Валерий Феликсович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики твердого тела, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: gremenok@ifftp.bas-net.by

Тиванов Михаил Сергеевич – кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой энергофизики, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: tivanov@bsu.by

Дергачева Маргарита Борисовна – доктор химических наук, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского (ул. Кунаева, 142, 050010, г. Алматы, Республика Казахстан). E-mail: m_dergacheva@mail.ru

Уразов Кажмухан Аманкелдиевич – аспирант, Казахстанско-Британский технический университет (ул. Толе би, 59 050010, г. Алматы, Республика Казахстан). E-mail: u_kazhm@mail.ru

Для цитирования

Исследование тонких пленок $Cu_2ZnSnSe_4$ методом атомно-силовой микроскопии / А. В. Станчик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2016. – № 4. – С. 67–75.

Information about the authors

Stanchik Alena Viktorovna – Postgraduate, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alena.stanchik@bk.ru

Baraishuk Sergey Mikhailovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Department of Practical Training of Students, Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bear_s@rambler.ru

Bashkirov Semen Aleksandrovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: disput@yandex.by

Gremenok Valery Feliksovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Solid State Physics, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gremenok@ifftp.bas-net.by

Tivanov Mikhail Sergeevich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Energy Physics Department, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tivanov@bsu.by

Dergacheva Margarita Borisovna – D. Sc. (Chemistry), Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry (142, Kuanev Str., 050010, Almaty, Kazakhstan). E-mail: m_dergacheva@mail.ru

Urazov Kazhmukhzan Amankeldievich – Postgraduate, Kazakh-British Technical University (59, Tole bi Str., 050010, Almaty, Kazakhstan). E-mail: u_kazhm@mail.ru

For citation

Stanchik A.V., Barajshuk S.M., Bashkirov S.A., Gremenok V.F., Tivanov M.S., Dergacheva M.B., Urazov K.A. Investigation of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by atomic force microscopy. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-matematychnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series], 2016, no. 4, pp. 67–75. (in Russian)