

## ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ $\text{CuInSe}_2$ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ НА ГИБКИЕ ПОДЛОЖКИ

Д. А. Сильванович, И. С. Ташлыков

Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», Минск, Беларусь

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования морфологии и смачиваемости поверхности тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$ , осажденных на гибких подложках методом термического осаждения. Показано, что поверхность пленок неоднородна, а шероховатость имеет различные значения (от 332 нм до 410 нм). Установлена гидрофильность поверхности исследуемых образцов.

**Ключевые слова:** тонкие пленки; ТСЭ; CIS; ACM; шероховатость; смачиваемость; РКУС.

### Введение

Среди халькопиритных полупроводников соединение  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) представляет значительный интерес в качестве поглощающего слоя для солнечных элементов вследствие подходящей ширины запрещенной зоны (1–2,4 эВ), высокого коэффициента оптического поглощения ( $3 \times 10^5$ – $6 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ ), высокой эффективности (20%) и радиационной стойкости [1–5]. Данные особенности этого материала дают возможность для изготовления недорогих, стабильных в эксплуатации и высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ).

Хорошо изучены солнечные элементы, получаемые на стеклянных подложках. Но одной из проблем создания высокоэффективных ТСЭ на стекле является появление Na в CIS-пленках вследствие его диффузии из подложки в осаждаемую пленку [6–8]. Поэтому актуальным является изучение свойств ТСЭ на гибких подложках (пластик, Si, нержавеющая сталь и др.), в том числе и свойств поверхности CIS-пленок: шероховатости, смачиваемости. Недостаток данных о взаимном влиянии морфологии и смачиваемости поверхности CIS-пленок на таких подложках требует дополнительного детального изучения.

В работе представлены данные о морфологии и смачиваемости поверхности тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$ , осажденных на пластмассовых подложках методом термического осаждения интерметаллических слоев с последующим их отжигом в парах халькогена.

### Материалы и методы исследования

Образцы были получены методом термического осаждения слоев Cu-In на пластмассовые подложки с последующим отжигом в парах селена, физико-химическая

основа которого заключается в реакционной диффузии селена в данные слои [9]. Процесс селенизации проводился в три этапа при разных температурах: первый этап – насыщение слоев Cu-In необходимым количеством Se (260 °C); второй – синтез соединения CuInSe<sub>2</sub> (400 °C); третий этап должен способствовать процессам рекристаллизации и формированию однофазного состава слоев (540 °C с последующим снижением температуры до комнатной).

Для исследования морфологии поверхности использовался контактный режим атомно-силового микроскопа NT-206. Для получения характеристик топографии поверхности применялась программа обработки, визуализации и анализа изображений SurfaceXplorer 1.0.8.65.

Данные о гидрофильности поверхности образцов получали по измерениям равновесного краевого угла смачивания (РКУС) согласно методу, описанному в работе [10]. В роли смачивающей жидкости выступала бидистиллированная вода. Ошибка в измерении РКУС составляла ~1%.

### **Результаты и обсуждение**

При изучении поверхности тонких пленок CuInSe<sub>2</sub>, которые осаждались на пластиковые подложки, были получены данные о топографии поверхности и ее шероховатости. Топография поверхности образцов представлена на рис. 1, а ее характеристики отображены в таблице.

Вид поверхности CIS-пленок, представленный на рис. 1, а также условия осаждения позволяют говорить о том, что данный способ получения, несмотря на его простоту и преобладающее использование в режимах, отмеченных выше, не дает возможности получить однородную поверхность. Это же следует из недостаточной воспроизводимости свойств поверхности исследуемых образцов, полученных при использовании данного метода в указанных выше режимах. Обсуждая морфологию полученных пленок, отметим, что поверхность всех образцов характеризуется крупными структурами разной высоты. Т.к. эта особенность характерна для всех образцов, можно предположить, что вероятно данные зерна «просматриваются» от подложки, на которые осаждается пленка CIS, увеличивая их размеры. Кроме того, на поверхности этих холмов встречаются вкрапления разного размера в виде продолговатых в основании столбиков, ориентированных в разных направлениях или столбиков с основанием в виде круга.

В целом, поверхность представлена в виде ячеек-зерн с кругом в основании и закругленной или заостренной вершиной с преобладающим диаметром 0,1 мкм.

На профиле сечения, а также 3D-изображении поверхности CIS-пленок (рис. 1) видно, что описанные выше крупные зерна расположены не отдельно друг от друга, а

сливаются друг с другом. Возможно образование небольших каналов между зернами (образец 1 и 3). Причем, для поверхности образца 1 каналы выражены лучше (шире), чем для поверхности образца 3, и имеют места слияния друг с другом. Сросшиеся холмы, которыми представлена поверхность образца 2, располагаются плотнее, чем у предыдущего образца, при этом могут скапливаться в виде кольца.

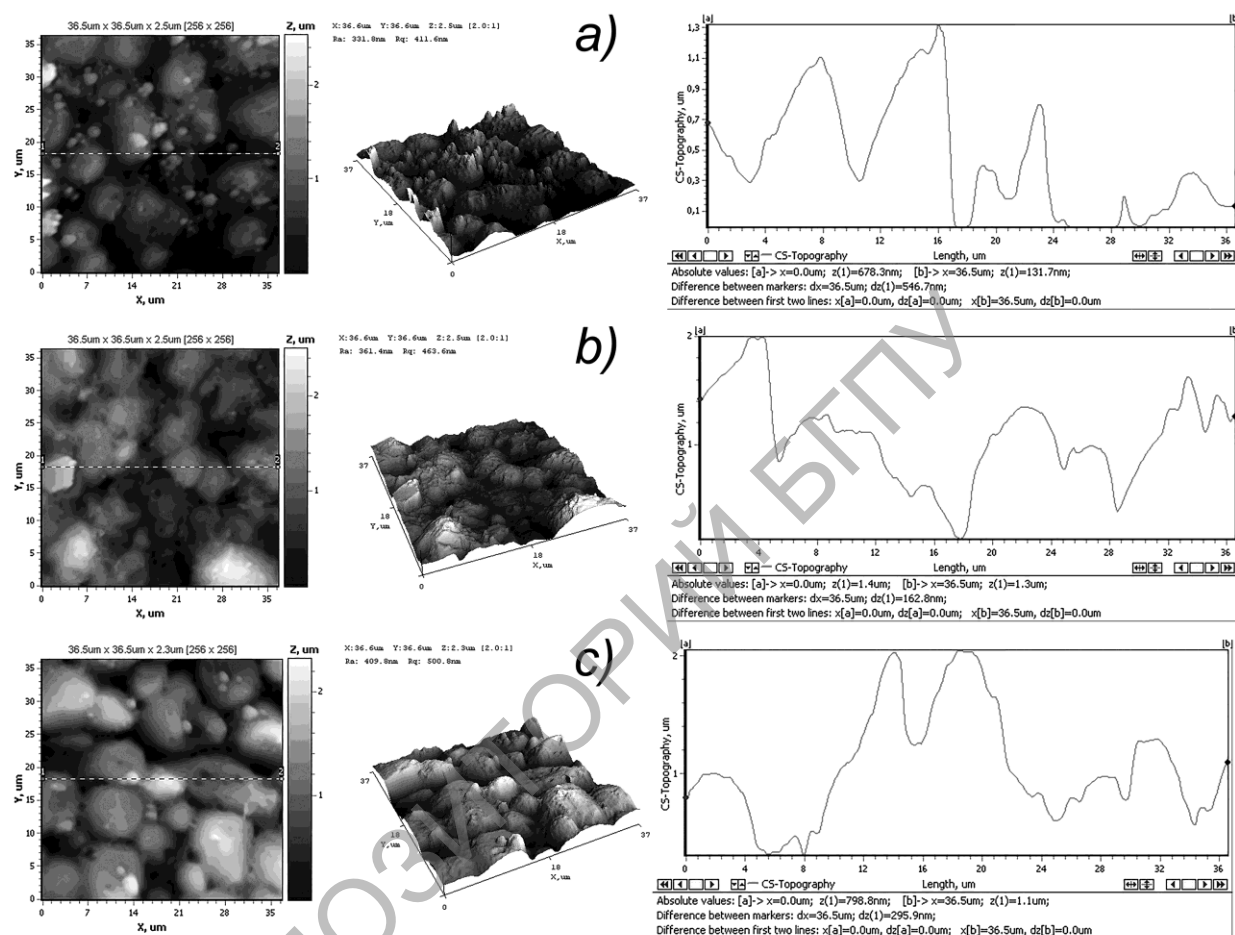


Рис. 1. Топография и профиль сечения поверхности CIS пленок для: *a* – образца 1; *b* – образца 2; *c* – образца 3, осажденных на гибкие подложки.

Таблица. Характеристики поверхности CIS пленок

Характеристики	Номер образца		
	1	2	3
Проективная площадь $S_N$ , мкм <sup>2</sup>	1330,57	1330,57	1330,57
Полная площадь $S_F$ , мкм <sup>2</sup>	1490,13	1436,05	1466,12
$S_N/S_F$	0,89	0,93	0,91
Шероховатость, нм	331,78	361,42	409,76
РКУС, град.	61,8	72,6	88,7

Для изучения механизма смачивания поверхности пленок определялась форма капли воды (рис. 2.), а также измерялся РКУС (таблица). На основании полученных результатов установлено, что поверхность обладает гидрофильными свойствами и при уменьшении шероховатости данные свойства проявляются в большей степени.

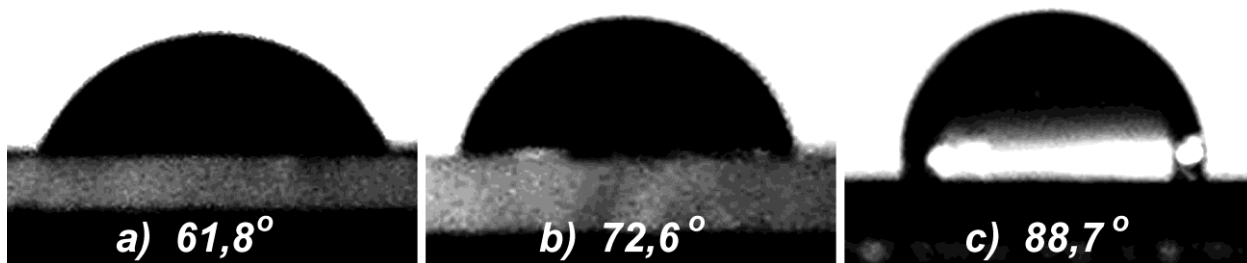


Рис. 2. Форма капли воды на поверхности: *a* – образца 1; *b* – образца 2; *c* – образца 3

На рис. 3 представлен график зависимости РКУС от шероховатости. Как видно из графика, зависимость является линейной – с увеличением шероховатости поверхности CIS-пленок растет и РКУС, что свидетельствует о гомогенном механизме смачиваемости поверхности, подтверждаемом формулой Дерягина-Венцеля [11].

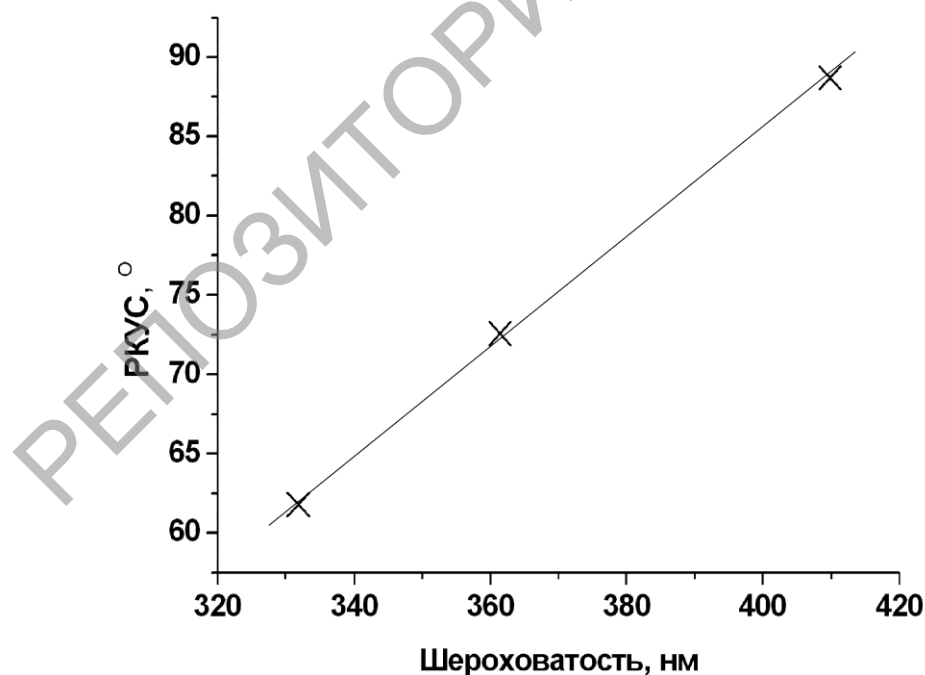


Рис. 3. Влияние шероховатости поверхности CIS-пленок на значение равновесного краевого угла смачивания

## Заключение

Проведенные исследования морфологии и смачиваемости поверхности пленок  $\text{CuInSe}_2$ , которые были получены термическим осаждением слоев  $\text{Cu-In}$  с последующим их отжигом в парах  $\text{Se}$  на пластиковых подложках, показали, что режимы, использованные в данном методе, не позволяют добиться однородности получаемых структур, а также обеспечивать воспроизводимость результатов. Установлено, что наносимая пленка укрупняет неоднородности подложки, образуя крупные зерна с четко выраженными границами (образец 1 и 3). Выявлен гомогенный механизм смачивания поверхности CIS-пленок бидистиллированной водой. Поверхность обладает гидрофильными свойствами, которые ослабевают с ростом шероховатости поверхности. Установлен гомогенный механизм смачивания водой пленок CIS, осажденных на пластиковые подложки, определена зависимость смачиваемости поверхности пленок от их шероховатости, что позволяет сделать вывод о возможности формирования CIS-пленок с заданными равновесными углами смачивания водой и о возможности управления смачиваемостью поверхности изменением их шероховатости.

#### **Список использованных источников**

1. Якушев, М.В. Структурные, оптические и электронные свойства многокомпонентных халькогенидов металлов групп I и III для тонкопленочных фотопреобразователей солнечной энергии: автореф. дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / М.В. Якушев; Уральский федеральный ун-т. – Екатеринбург, 2011. – 45 с.
2. Kazmerski, L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // Renewable and sustainable energy reviews. – 1997. – Vol. 1, № 1, 2. – P. 71–170.
3. Contreras, M.A. Progress toward 20% efficiency in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  polycrystalline thin film solar cells / M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 1999. – Vol. 7, № 4. – P. 311–316.
4. Herberholz, J.R. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules / J.R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H.W. Schock, B. Dimmer // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1997. – Vol. 49, № 1–4. – P. 227–237.
5. Repins, I. 19,9 %-efficient  $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$  solar cell with 81,2% fill factor / I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2008. – Vol. 16. – P. 235–239.
6. Braunger, D. Influence of sodium on the growth of polycrystalline  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin films / D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, H.W. Schock // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 161–166.
7. Caballero, R. Influence of Na on  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$  interface / R. Caballero, C.A. Kaufmann,

- T. Eisenbarth, A. Grimm, I. Lauermann, T. Unold, R. Klenk, H.W. Schock // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96: 092104.
8. Eisenbarth, T. Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells / T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, H.W. Schock // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107: 034509.
9. Zaretskaya, E. Raman spectroscopy of CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by selenization / E. Zaretskaya, V. Gremenok, V. Riede, W. Schmitz, K. Bente, V. Zalesski, O. Ermakov // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1989–1993.
10. Elkin, B. Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by polymerization on smooth substrates / B. Elkin, J. Myer, B. Schindler, U. Vohrer // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 116–119. – P.836–840.
11. Callies, M. On water repellency / M. Callies, D. Quere // Soft Matter. – 2005. – Vol. 1. – P. 55–61.

## **THE TOPOGRAPHY OF THE SURFACE CuInSe<sub>2</sub> FILMS DEPOSITION ON FLEXIBLE SUBSTRATES**

**D.A. Silvanovich, I.S. Tashlykov**

Belarusian State Pedagogical University named by Maxim Tank, Minsk, Belarus

**Abstract.** In the paper the results of the morphology and wettability of CuInSe<sub>2</sub> thin films surface deposited on flexible substrate by thermal deposition. It was shown that the surface is inhomogeneous, roughness takes on different values. Hydrophilic nature of the samples surface was determined.

**Keywords:** thin films; thin-film solar cells; CIS; AFM; roughness; wettability; equilibrium contact angle

### **Дополнительные сведения**

Дмитрий Александрович Сильванович, Dmitry Silvanovich, dmitrysilvanovich@gmail.com

Игорь Серафимович Ташлыков, Igor Tashlykov, tashl@bspu.unibel.by

Корреспондентский почтовый адрес и телефон для контактов с авторами статьи:  
ул. Советская, 18, 220050, Минск, Беларусь, тел. +37517-327-89-19, +37529-517-48-88