



ISSN 1818-8575

2/2013

# ВЕСЦІ БДПУ

РЕДАКТОРИЙ БДПУ

**Серія 3**

ФІЗИКА

МАТЕМАТИКА

ІНФОРМАТИКА

БІОЛОГІЯ

ГЕОГРАФІЯ

**Д.А. Сильванович,**  
аспирант 2-го года обучения  
кафедры экспериментальной физики БГПУ;

**В.Ф. Гременок,**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий лабораторией физики твердого тела  
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»;

**И.С. Ташлыков,**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой экспериментальной физики БГПУ

## ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ТОПОГРАФИЮ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

**В**ведение. Тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) могут выступать в качестве новых альтернативных источников возобновляемой энергии [1–2]. Основными полупроводниковыми материалами для производства ТСЭ в настоящее время являются: аморфный кремний (a-Si) и теллурид кадмия (CdTe) [3]. Однако ТСЭ на основе этих материалов обладают некоторыми недостатками. Солнечные элементы (СЭ) на основе a-Si подвергаются сильной деградации при облучении их солнечным светом [4, с. 86], имеют сравнительно низкий коэффициент полезного действия (КПД) (~10 %) [5]. При производстве CdTe СЭ задействованы токсичные элементы Cd и Te [4, с. 93], поэтому особый интерес в качестве активного слоя фотопреобразователей вызывают полупроводниковые материалы халькопиритной структуры типа диселенид меди индия галлия –  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) [6–7], которые обладают рядом преимуществ. Среди них: ширина запрещенной зоны (1,04–1,68 эВ) хорошо согласуется с максимумом солнечного излучения (1,3–1,45 эВ), высокий коэффициент оптического поглощения ( $\alpha > 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), радиационная стойкость и стабильность эксплуатационных свойств [7–10].

За последние годы КПД ТСЭ на основе CIGS пленок вырос до ~ 20 % при получении

данной структуры методом соиспарения на стеклянную подложку [5]. Это происходит в результате диффузии Na в поглощающий слой из подложки в процессе нанесения на нее слоев CIGS, при этом концентрация Na в поглощающем слое может достигать ~0,1 ат.% [11]. Диффундирование Na приводит к увеличению выходного напряжения CIGS пленок и размера зерен. Данное мнение является доминирующим при объяснении повышения ТСЭ на основе CIGS пленок, осаждаемых на стеклянную подложку [12–17]. При этом развитие конструкций и технологий формирования ТСЭ на основе CIGS на жестких стеклянных подложках находится на достаточно хорошем уровне [3]. Однако низкая прочность, большой вес таких элементов требуют поиска новых материалов в качестве подложки для ТСЭ.

В данной работе приводятся результаты изучения топографии поверхности тонких пленок CIGS, полученных осаждением слоев Cu-In-Ga с последующим отжигом в парах Se на подложках из стекла, кремния и нержавеющей стали. Известно, что измерение равновесного краевого угла смачивания (РКУС) является эффективным средством диагностики качества поверхности тонких поглощающих пленок для солнечных элементов [18]. Следовательно, важно установить зависимость



РКУС от свойств поверхности, чтобы получать пленки с необходимыми параметрами.

**Методика эксперимента.** Тонкие пленки  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (с содержанием Ga 4–6 ат.%) были выращены на различных подложках методом термического осаждения слоев Cu-In-Ga с последующим отжигом в парах Se [19].

Исследования морфологии поверхности образцов пленок CIGS были проведены с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии: данные снимались в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе NT-206. Обработка полученных данных была осуществлена с использованием программы Surface Explorer.

Для получения данных о смачиваемости водой поверхности образцов применялся метод измерения равновесного краевого угла смачивания поверхности пленок дистиллированной водой с обработкой данных в программе Angel по методике, изложенной в [20]. Погрешность измерения РКУС составила менее 1 %.

**Результаты и обсуждение.** Данные о шероховатости, размерах зерен, равновесном угле смачивания водой поверхности пленок, нанесенных на разные подложки, указаны в таблице. На рисунке 1 представле-

ны 2- и 3-мерные изображения топографии поверхности образцов, а на рисунке 2 – изображения капель воды на поверхности изучаемых пленок.

Как следует из таблицы, значение шероховатости поверхности образцов меняется в зависимости от типа подложки: стеклянная – 77,8 нм (максимальное значение), кремниевая – 62,9 нм и нержавеющая сталь – 50,5 нм (минимальное значение).

При осаждении вещества на стеклянную подложку формируются пленки, содержащие зерна размером  $\sim 1,2 \times 1,3 \text{ мкм}^2$ . На кремниевой подложке формируются пленки с минимальными размерами зерен  $\sim 0,3 \times 0,4 \text{ мкм}^2$ . В процессе осаждения пленок на подложку из нержавеющей стали в них образуются зерна размером  $\sim 1,0 \times 1,2 \text{ мкм}^2$ . В целом, можно отметить, что изображения поверхности свидетельствуют об образовании конгломератов из зерен в пленках, осажденных на разные подложки (рисунок 1). Таким образом, материал подложки влияет не только на шероховатость поверхности осажденных пленок, но и на размеры зерен. Шероховатость поверхности и размеры зерен имеют максимальные значения для пленок, нанесенных на стеклянную подложку.

Таблица – Характеристики поверхности пленок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Параметры	Номер образца		
	1	2	3
Проективная площадь $S_N$ , $\text{мкм}^2$	98,3	98,3	98,3
Полная площадь $S_F$ , $\text{мкм}^2$	101,8	102,5	100,7
$S_N/S_F$	0,97	0,96	0,98
Шероховатость, нм	77,8	62,9	50,5
Средний размер кристаллитов, $\text{мкм}^2$	1,2x1,3	0,3x0,4	1,0x1,2
РКУС, град.	95,3	94,2	92,5
Подложка	стеклянная	кремниевая	нержавеющая сталь

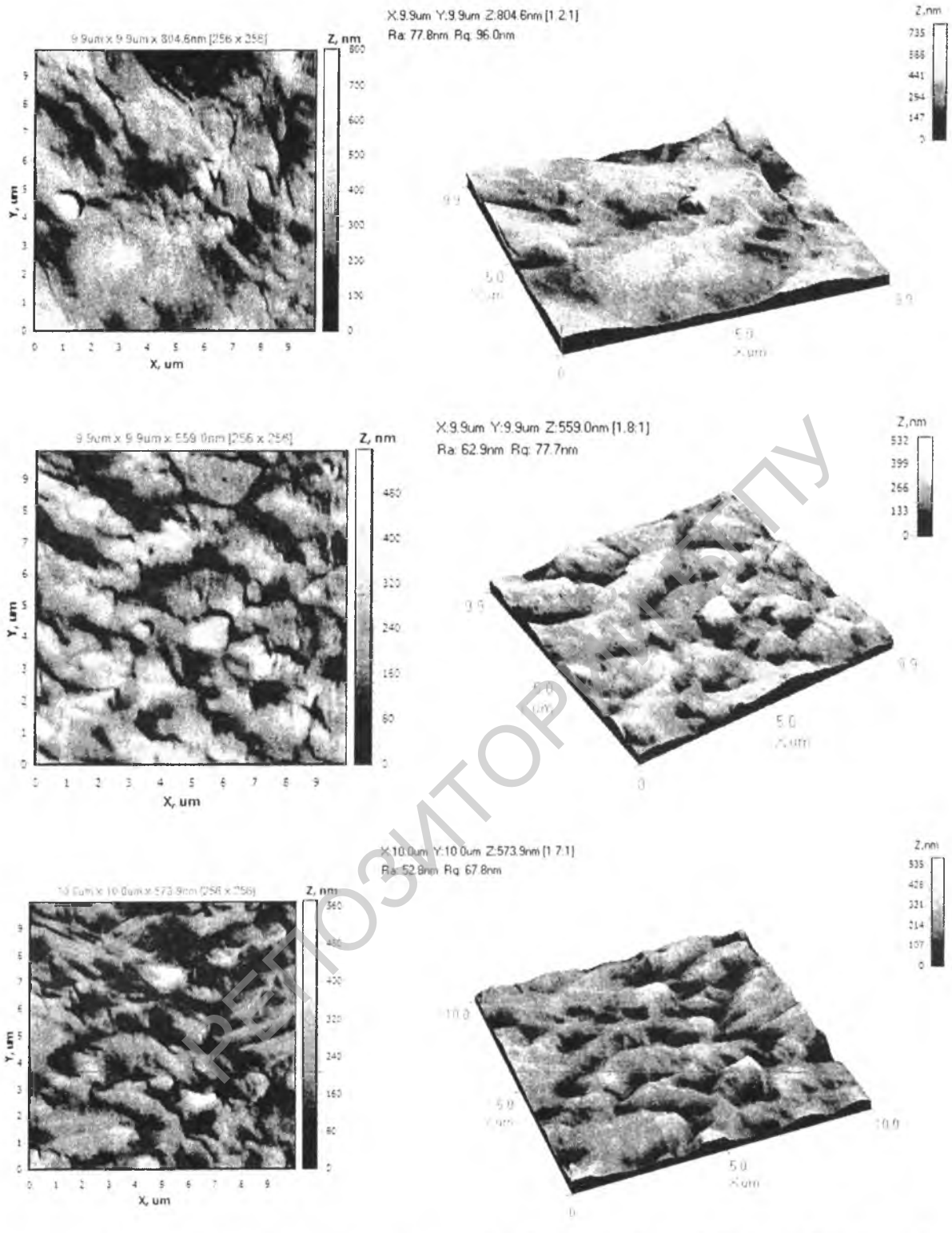


Рисунок 1 – Топография поверхности пленок  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ : а) образца 1; б) образца 2; в) образца 3

Измеренный равновесный краевой угол смачивания изменяется в интервале  $92,5^\circ - 95,3^\circ$ . Это свидетельствует о том, что поверхности всех пленок обладают гидрофобными свойствами, что отражается визуально в наблюдаемой форме капель дистиллированной воды, нанесенных на поверхность

изучаемых образцов (рисунок 2). Из представленных в таблице данных следует, что наименьшее значение РКУС ( $92,5^\circ$ ) получено для поверхности пленки, осажденной на подложку из нержавеющей стали, а наибольшее значение ( $95,3^\circ$ ) – для пленки на стеклянной подложке.



Рисунок 2 – Изображения капель воды на поверхности пленок  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ : а) образца 1; б) образца 2; в) образца 3

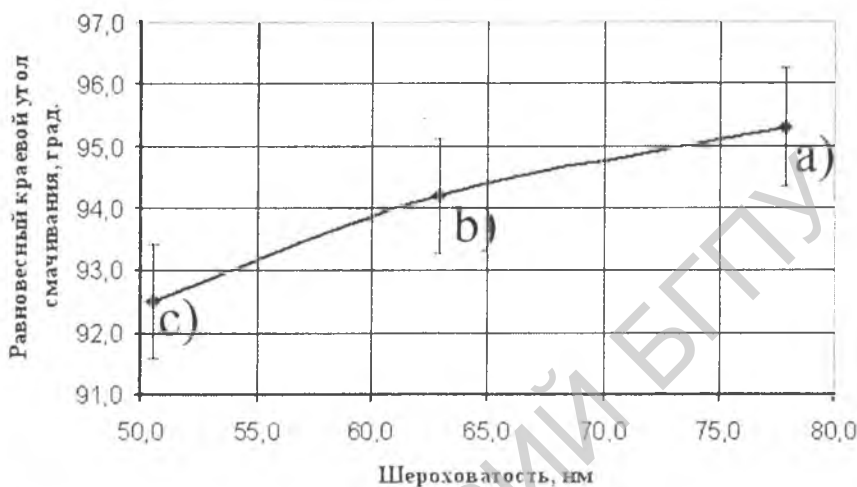


Рисунок 3 – График зависимости РКУС от шероховатости поверхности пленок  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ , нанесенных на подложки из: а) стекла; б) кремния; в) нержавеющей стали

При анализе данных, представленных в таблице в графиках – шероховатость – РКУС, построен график (рисунок 3), на котором отражена зависимость РКУС от шероховатости поверхности пленок. Из хода кривой следует, что с увеличением шероховатости поверхности осажденных пленок значение РКУС увеличивается с 92,5 до 95,3 градусов.

**Заклучение.** При исследовании морфологии и смачиваемости поверхности поглощающих слоев  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$  для СЭ установлено, что шероховатость поверхности пленок, размеры зерен зависят от типа подложки. Поверхность пленки, осажденной на стеклянную подложку, характеризуется максимальным значением шероховатости (77,8 нм) и размером зерен ( $1,2 \times 1,3 \text{ мкм}^2$ ), а поверхность пленки на подложке из нержавеющей стали – минимальным значением шероховатости (50,5 нм). Таким образом, равновесный краевой угол смачивания зависит от шероховатости пленок, при этом поверхности всех образцов обладают гидрофобными свойствами. Увеличение шероховатости поверхности ведет к росту гидрофобности поверхности пленок  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ . Однако не-

обходимо установить границы применения данного утверждения, что указывает на актуальность продолжения исследований в данном направлении.

Работа частично поддержана грантом БРФФИ № Ф110Б-028.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. CIGS absorbers and processes / S. Niki [at al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2010. – Vol. 18, № 6. – P. 453–466.
2. Optimization of CIGS-based PV device through antimony doping / M. Yuan [at al.] // Chem. Mat. – 2010. – Vol. 22, № 2. – P. 285–287.
3. Фоточувствительность тонкопленочных солнечных элементов  $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2/Mo$ , полученных на различных подложках / В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Ф. Гременок [и др.] // ФТП. – 2012. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 231–234.
4. Гременок, В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, В.Б. Залесский. – Минск: Издат. центр БГУ, 2007. – 221 с.
5. Solar cell efficiency tables (version 40) / M.A. Green [at al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2012. – Vol. 20, № 5. – P. 606–614.
6. Field modulation in Na-incorporated  $Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGS) polycrystalline films influenced by alloy-hardening and pair-annihilation

- probabilities / Y. Jeong [at al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – Vol. 6. – P. 581–587.
7. Якушев, М.В. Структурные, оптические и электронные свойства многокомпонентных халькогенидов металлов групп I и III для тонкопленочных фотопреобразователей солнечной энергии: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / М.В. Якушев; Уральский федеральный ун-т. – Екатеринбург, 2011. – 45 с.
  8. 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.
  9. Contreras, M.A. Progress toward 20 % efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin film solar cells / M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* – 1999. – Vol. 7, № 4. – P. 311–316.
  10. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules / J.R. Herberholz [at al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 1997. – Vol. 49, № 1–4. – P. 227–237.
  11. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films / D. Braunger [at al.] // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 361–362. – P. 161–166.
  12. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: investigation with x-ray photoelectron spectroscopy / D.W. Niles [at al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1997. – Vol. 15, № 6. – P. 3044–3050.
  13. Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> / R. Herberholz [at al.] // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 6. – P. 131–139.
  14. Rockett, A. The electronic effects of point defects in Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> / A. Rockett // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 361–362. – P. 330–337.
  15. Lammer, M. Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> deposition / M. Lammer, U. Klemm, M. Powalla // *Thin Solid Films.* – 2001. – Vol. 387, № 1–2. – P. 33–36.
  16. Ab initio calculation of intrinsic point defects in CuInSe<sub>2</sub> / C. Domain [at al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2003. – Vol. 64, № 9–10. – P. 1657–1663.
  17. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor / S.B. Zhang [at al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57, № 16. – P. 9642–9656.
  18. Lokhande, C.D. Contact angle measurements: an empirical diagnostic method for evaluation of thin film solar cell absorbers (CuInS<sub>2</sub>) / C.D. Lokhande, A. Borkschat, H. Triptsch // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2003. – Vol. 79, № 3. – P. 293–304.
  19. Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells by two-stage selenization processes using N<sub>2</sub> gas / V.F Gremenok [at al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2005. – Vol. 89, № 2–3. – P. 129–137.
  20. Ташлыков, И.С. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением покрытий / И.С. Ташлыков, С.М. Барайшук // *Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2008, № 1. – С. 30–35.

## SUMMARY

The results of experimental research of the topography and wettability of the surface of absorber layers for solar cells on the basis of thin film of CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> are produced in this paper. The samples were prepared by thermal deposition of base layers (Cu-In-Ga) to the substrates of glass, silicon and stainless steel with following anneal Se vapor.

It was determined, that surface roughness, grain size, as well as equilibrium contact angle of wettability of films depend on substrate material. It was determined, that by increasing of surface roughness its hydrophobicity goes up: at roughness in 50,5 nm contact angle of wettability is 92,5°, 62,9 nm – 94,2°, 77,8 nm – 95,3°.

Поступила в редакцию 20.02.2013 г.