



ISSN 1818-8575

4/2010

# ВІСНИК БДПУ



**Серія 3**

ФІЗИКА

МАТЕМАТИКА

ІНФОРМАТИКА

БІОЛОГІЯ

ГЕОГРАФІЯ

УДК 532.62

*Д.А. Сильванович, студент 5 курса физического факультета БГПУ;  
Е.П. Зарецкая, кандидат физико-математических наук, ведущий научный  
сотрудник ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»;  
В.Ф. Гременок, доктор физико-математических наук, главный научный  
сотрудник ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»;  
И.С. Ташлыков, доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры экспериментальной физики БГПУ*

## **МОРФОЛОГИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК CuInSe<sub>2</sub>, НАНЕСЕННЫХ НА СТЕКЛЯННУЮ И МОЛИБДЕНОВУЮ ПОДЛОЖКИ**

**В**ведение. Одним из основных составляющих в конструкции солнечных элементов (СЭ) является поглощающий слой, в котором происходит преобразование солнечного света в электрическую энергию. В качестве данного слоя могут выступать различные материалы. В настоящее время прямозонный полупроводник CuInSe<sub>2</sub> (CIS) с шириной запрещенной зоны 1.02 эВ и коэффициентом оптического поглощения свыше  $10^5 \text{ см}^{-1}$  в видимой и ближней ИК-области спектра является одним из широко используемых многокомпонентных материалов для конструирования высокоэффективных тонкопленочных СЭ. Коэффициент полезного действия таких СЭ по имеющимся сообщениям достиг 19,2 % [1]. Поэтому CIS-пленки признаны перспективными для создания тонкопленочных СЭ и ведутся исследования по улучшению характеристик данных пленок, в том числе с применением диагностики смачиваемости поверхности поглощающего слоя СЭ [2].

Целью данной работы является исследование топографии и смачиваемости CIS-пленок, получаемых методом отжига базовых интерметаллических слоев Cu-In в парах халькогена, и их зависимость от материала подложки.

**Методика эксперимента.** Тонкие пленки CuInSe<sub>2</sub> были получены методом отжига базовых слоев Cu-In в парах селена (Se), физико-химическая основа которого заключается в реакционной диффузии селена в интерметаллические слои [3]. Образцы № 1 и № 2 были осаждены на стеклянную под-

ложку, а образцы № 3 и № 4 – на стекло с подслоем молибдена, соответственно.

Селенизация металлических слоев Cu и In проводилась в кварцевой трубе, разогреваемой в реакторной зоне промышленной диффузионной печи СДО 125/3-15. Процессы селенизации протекали в атмосфере инертного газа (азота), подаваемого по технологической магистрали.

Источниками селена служили гранулы, массой около 60 мг каждая, помещавшиеся в пазы специальной лодочки. В целях достижения однородности соединения CuInSe<sub>2</sub> на всей площади подложки, зависящей от плотности и давления паров халькогена, варьировалась масса селена, его расположение в пазах лодочки, а также использовались лодочки разных конструкций, с разными крышками, различным диаметром и количеством отверстий в них. Менялось также расстояние между источниками халькогена и подложкой.

Предложенная система позволяла создавать и поддерживать необходимое парциальное давление паров Se вблизи подложки с металлической пленкой Cu-In для формирования слоя CuInSe<sub>2</sub>.

Перед проведением процесса реакционной диффузии контейнер с базовыми слоями выдерживался в сильном потоке азота для создания инертной атмосферы (подготовительная стадия). Далее контейнер с базовыми слоями помещался в реактор диффузионной печи. Диффузионная печь разогревалась на двух смежных рабочих зонах до температур, соответствующих стадиям синтеза.

Процесс проводился по схеме ступенчатого температурного нагрева, которая представлена на рисунке 1. Первая стадия, проводящаяся при температуре 260 °С, обеспечивала насыщение базовых металлических слоев Cu-In необходимым количеством селена. На второй стадии, проводящейся при температуре 400 °С, происходил синтез соединения  $\text{CuInSe}_2$ . Третья стадия (температура 540 °С) способствовала процессам рекристаллизации и формированию однофазного состава слоев. Общее время синтеза и рекристаллизации изменялось от 120 до 180 мин в зависимости от температуры рекристаллизации и времени охлаждения.

Для исследования морфологии поверхности CIS пленок применялся метод атомно-силовой микроскопии (AFM), используя многофункциональный сканирующий микроскоп NT 206 в контактном режиме [4].

Смачивание поверхности CIS-пленок определялось, используя методику равновесного краевого угла смачивания (РКУС) [5] с обработкой результатов при помощи программы Angel.

**Результаты и обсуждение.** Результаты исследований представлены в таблице, а также на рисунках 2, 3.

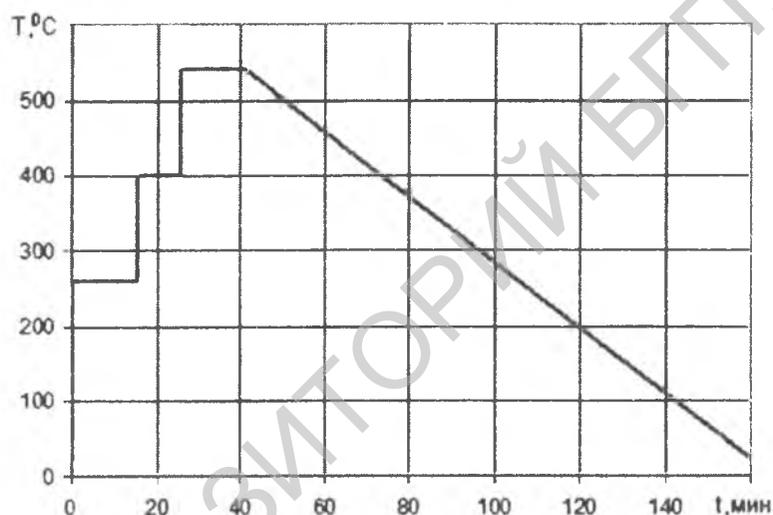
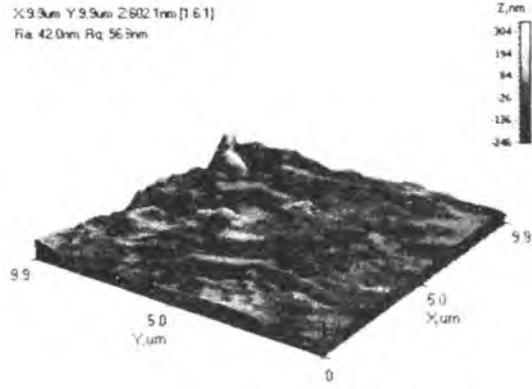
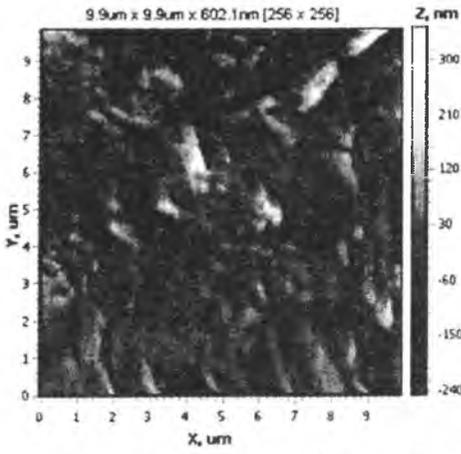


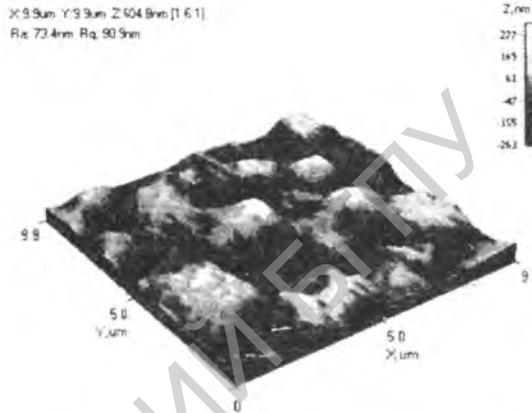
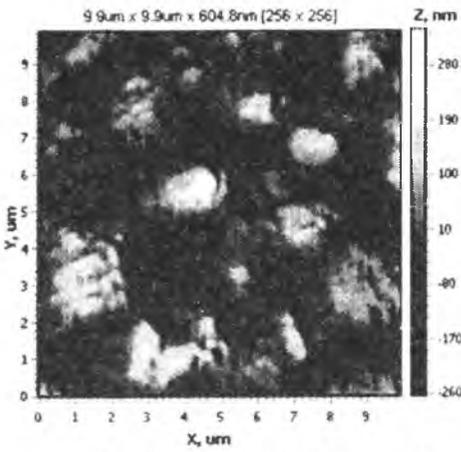
Рисунок 1 – Типичный график изменения температуры со временем при синтезе халькопиритного соединения  $\text{CuInSe}_2$

Таблица – Характеристики поверхности CIS-пленок

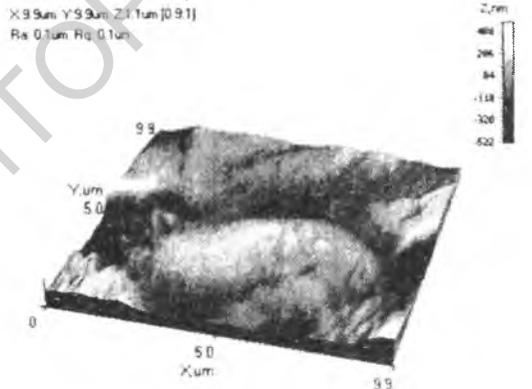
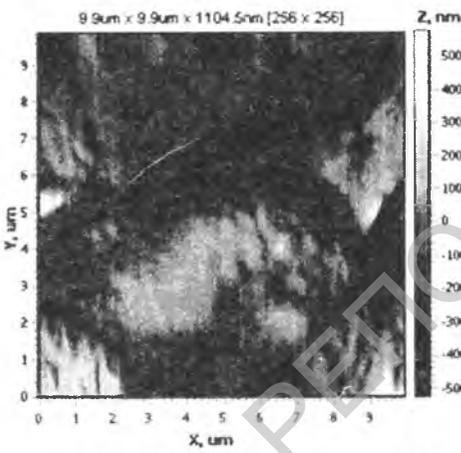
Параметры	Номер образца			
	1	2	3	4
Номинальная площадь, $\text{мкм}^2$	98.276	98.276	98.281	98.281
Полная площадь, $\text{мкм}^2$	100.693	101.249	102.034	115.702
Отношение номинальной к полной площади	0.976	0.971	0.963	0.849
Средняя шероховатость, нм	41.972	73.443	99.954	329.780
Среднеквадратичная шероховатость, нм	56.818	90.886	131.226	381.890
Размер зерна, $\text{мкм}$	1.2x1.6	2.0x2.4	1.8x2.2	1.4x1.7
Высота зерна, нм	110	330	180	230
РКУС, град.	108	135	128	106
Погрешность в определении РКУС, град.	1,3	0,8	0,9	1,3



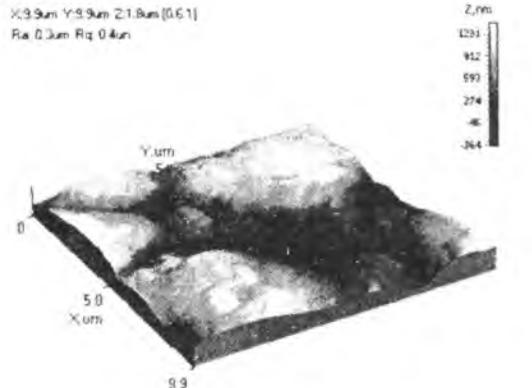
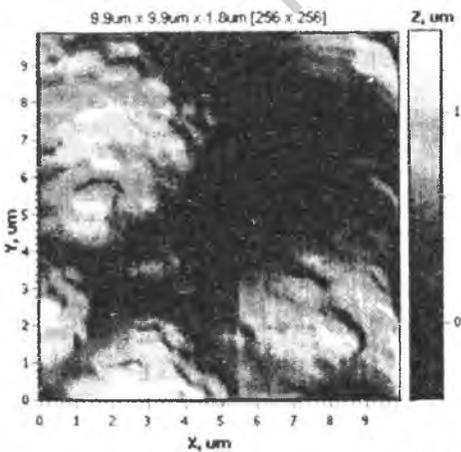
a)



b)



c)



d)

Рисунок 2 – Топографія поверхності:  
a) образца № 1, b) образца № 2, c) образца № 3, d) образца № 4



Рисунок 3 – Изображения капель воды на поверхности: а) образца № 1, б) образца № 2, с) образца № 3, d) образца № 4

Близкое к единице значение отношения номинальной к полной площади (0.976) наблюдается для поверхности образца № 1, при этом поверхность характеризуется минимальным значением размеров зерен (1.2x1.6 мкм) и их высоты (110 нм). Шероховатость поверхности этого образца имеет минимальное значение среди изученных образцов и равна 41.972 нм.

Для поверхности образца № 2 наблюдается максимальное значение размеров и высоты зерен (2.0x2.4 мкм и 330 нм, соответственно), при этом отношение номинальной к полной площади принимает близкое значение к единице, также как и у образца № 1. Шероховатость имеет наименьшее значение.

Образец № 3 характеризуется шероховатостью 99.954 нм. Размер зерен имеет одно из максимальных значений 1.8x2.2 мкм. Высота составляет 180 нм.

Наименьшее значение отношения минимальной площади к полной наблюдается у образца № 4 (0.849), при этом средняя шероховатость и среднеквадратичная шероховатость поверхности наибольшая.

Средняя шероховатость поверхности у всех образцов изменяется от 42 до 330 нм, при этом зерна имеют различные размеры и высоту у всех образцов. Можно выделить два типа зерен: мелкие зерна (1 и 3 образцы), и крупные (2, 4). Во всех образцах зерна плотно упакованы. В образцах под номерами 3 и 4 видно, что зерна образуют крупные структуры. В образце № 1 зерна крупных конгломератов не образуют, размещаются равномерно. В образце № 4 крупные зерна располагаются равномерно и имеют направление роста, перпендикулярное плоскости подложки.

Измеренный равновесный угол смачивания изменяется в интервале 106°–135°, что свидетельствует о не смачиваемости поверхности данных образцов, что отражается визуально наблюдаемыми формами капель дистиллированной воды, нанесенных на поверхность изучаемых образцов (рисунок 3).

**Заключение.** Выполненные исследования показали, что морфология CIS пленок, получаемых при одинаковых условиях, зави-

сит от материала подложки, на которую наносится пленка, средняя шероховатость изменяется от 42 до 330 нм. Вместе с тем, поверхности изученных пленок не смачиваются дистиллированной водой. Величина РКУС зависит от зерен сформированных пленок, так поверхности образцов № 2 и № 3 с наибольшими размерами зерна характеризуются максимальными (135° и 128°) значениями равновесного краевого угла смачивания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ramanathan, K. Contreras, M.A. Perkins, C.L. Asher, S. Ha-soon, F.S. Keane, J. Young, D. Romero, M. Metzger, W. Noufi, R. Wada, J. Duda. A. Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2003. – № 11. – P. 225–229.
2. Lokhande, C.D. Borkschat, A. Triptsch, H. Contact angle measurements: an empirical diagnostic method for evaluation of thin film solar cell absorbers (CuInS<sub>2</sub>) // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – Vol. 79. – P. 293–304.
3. Zaretskaya, E. Gremenok, V. Riede, V. Schmitz, W. Bente, K. Zalesski, V. Ermakov, O. Raman spectroscopy of CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by selenization // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1989–1993.
4. Суслев, А.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А.А. Суслев, С.А. Чижик // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1997. – Т. 2, № 3. – С. 78–89.
5. Ташлыков, И.С. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий / И.С. Ташлыков, С.М. Барайшук // Известия вузов. Сер. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 1. – С. 30–35.

#### SUMMARY

Polycrystalline semiconductor CuInSe<sub>2</sub> (CIS) is currently one of widely used multicomponent materials for designing of highly effective thin-film solar elements. In the given work results of research of topography and wettability CIS films, receivable by a method bakeout base intermetallic layers Cu-In in steams Se are presented. It is established, that morphology CIS of the films received in identical conditions depends on a substrate material on which the film is put. Thus the average roughness changes from 42 to 330 nanometers. Equilibrium corner of wetting is measured from 106 to 135°, that testifies to the waterproof nature of a surface of the studied samples. The surface of samples with the greatest sizes of grain are characterised by the maximum values of an equilibrium corner of wetting by water.

Поступила в редакцию 15.10.2010 г.