

Д. А. Сильванович,
аспирант кафедры общей физики БГПУ

ТОПОГРАФИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ОСАЖДЕННЫХ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Введение. Пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) используются в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных солнечных элементах (ТСЭ). Ученых привлекает данное полупроводниковое соединение халькопиритной структуры группы $\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{IV}}_2$ из-за ширины запрещенной зоны (1,04–1,68 эВ), хорошо согласующейся с максимумом солнечного излучения (1,3–1,45 эВ), высокого коэффициента оптического поглощения ($\alpha > 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$), радиационной стойкости и стабильности эксплуатационных свойств [1–4]. Данные особенности позволяют использовать CIGS системы в высококачественных дешевых солнечных модулях [3; 5].

Хорошо изученным является процесс изготовления ТСЭ на стеклянной подложке. Однако проблема диффузии Na из подложки в поглощающий слой солнечного элемента [6] остается нерешенной на сегодняшний день, что приводит к деградации свойств ТСЭ [7–8]. Альтернативной заменой стеклянной подложки является подложка из других материалов (например, кремния).

При создании ТСЭ на поглощающий слой осаждаются буферный слой, лицевой контакт, антиотражающее покрытие. Поэтому необходимо при создании высокоэффективных ТСЭ обеспечить высокую степень адгезии между слоями, одним из факторов которой, как известно [9], является смачиваемость водой поверхности исследуемых структур. Смачиваемость поверхности оценивают по экспериментально измеренному равновесному краевому углу смачивания (РКУС). Известно [9], что измерение РКУС является эффективным средством диагностики качества поверхности тонких поглощающих пленок для солнечных элементов. Так как на смачиваемость влияют характеристики структуры поверхности [10–14], важным представляется установление зависимости РКУС от морфологии поверхности, чтобы, используя экспериментально определенную модель смачивания поверхности, выбирать пленки с необходимыми параметрами структуры.

В работе представлены результаты изучения морфологии поверхности тонких пленок

CIGS, полученных методом термического осаждения на кремниевой подложке с Мо-тыльным контактом и без него. Молибденовый слой, который наносится на подложку, выступает в качестве тыльного контакта для ТСЭ на основе CIGS пленок. Это обусловлено его хорошей адгезией к подложке, приемлемыми электрическими свойствами и стабильностью при высоких температурах [15–16].

Методика эксперимента. Слои Cu-In-Ga на поверхности исходных (образец 1) и покрытых слоем молибдена (образец 2) кремниевых подложках после осаждения в парах аргона при остаточном давлении $\approx 2,7 \cdot 10^{-2}$ Па помещались в специальную кварцевую трубу. Далее производился отжиг данных слоев в парах селена в два этапа: первый – насыщение исходных пленок Cu-In-Ga селеном и реакции начала образования соединений (250–300 °С) с повышением температуры в конце этапа (400–520 °С); второй – формирование $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ слоя и рекристаллизация с последующим остыванием в выключенной печи [17].

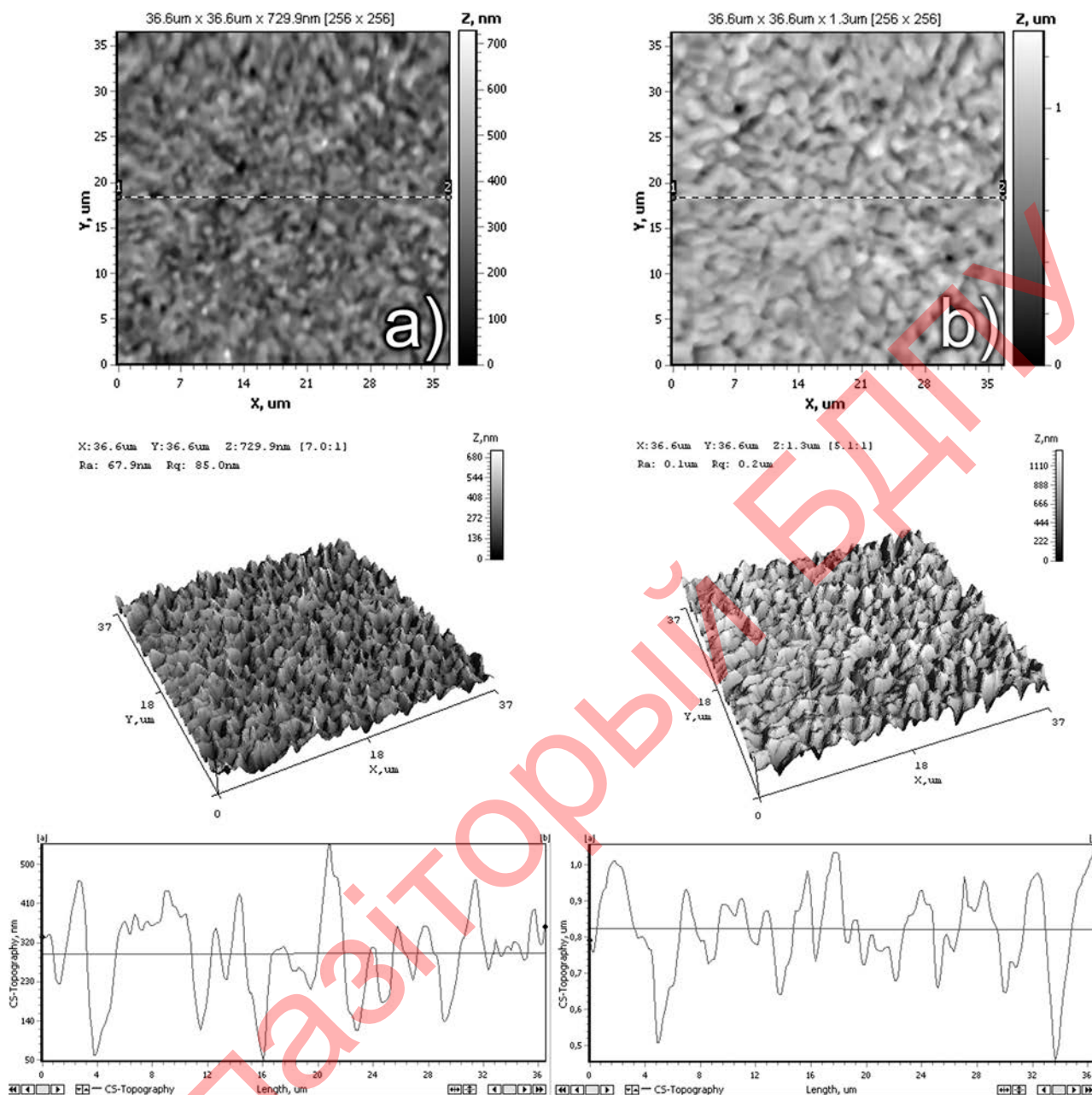
Информация о структуре поверхности, ее шероховатости была получена методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ): данные снимались в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе NT-206. Обработка их была осуществлена с помощью программы Surface Explorer.

Для получения сведений о смачиваемости водой поверхности образцов использовался метод измерения равновесного краевого угла смачивания поверхности пленок дистиллированной водой с обработкой данных по программе Angel, используя методику, изложенную в [18]. Погрешность измерения РКУС составляла $< 1\%$.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены типичные изображения микро-рельефа (2D- и 3D-снимки), а также диаграммы неровностей поверхности CIGS пленок. В таблице 1 приведены характеристики поверхности исследуемых образцов.

X: 36.6 um Y: 36.6 um Z: 729.9 nm [7.0:1]
 Ra: 67.9 nm Rq: 85.0 nm

X: 36.6 um Y: 36.6 um Z: 1.3 um [5.1:1]
 Ra: 0.1 um Rq: 0.2 um



— CS Topography Length, um
 Absolute values: [a]-> x = 0.0 um; z(1) = 331.8 nm;
 [b]-> x = 36.5 um; z(1) = 354.8 nm;
 Difference between markers: dx = 36.5 um; dz(1) = 23.0 nm;
 Difference between first two lines: x[a] = 0.0 um, dz[a] = 0.0 nm;
 x[b] = 36.5 um, dz[b] = 0.0 nm x[a] = 0.0 um,

— CS Topography Length, um
 Absolute values: [a]-> x = 0.0 um; z(1) = 0.8 um;
 [b]-> x = 36.5 um; z(1) = 1.1 um;
 Difference between markers: dx = 36.5 um; dz(1) = 0.3 um;
 Difference between first two lines:
 dz[a] = 0.0 um; x[b] = 36.5 um, dz[b] = 0.0 um

Рисунок 1 – Топографія поверхні плінок Cu(In,Ga)Se₂: а) зразка 1, б) зразка 2

Таблиця 1 – Характеристики поверхні плінок Cu(In,Ga)Se₂

Параметры	Номер образца	
	1	2
Проективная площадь S_N , мкм ²	1341,02	1341,02
Полная площадь S_F , мкм ²	1377,38	1442,42
$1/r = S_N/S_F$	0,97	0,93
Шероховатость, нм	67,92	120,92
Среднеквадратичная шероховатость, нм	84,98	153,01
Максимальный перепад высот, мкм	0,5	0,6
РКУС, град.	91,9	102,6
Подложка	кремний	Мо/кремний

Поверхность образца 1 характеризуется пикообразными небольшими структурами, которые могут образовывать продолговатые «хребты», сплавляясь между собой. Из диаграммы неровностей и снимков поверхности видно, что плотность размещения данных кристаллитов различна, то есть имеет место разная шероховатость отдельных участков поверхности. Из этого можно сделать вывод, что пленки не однородны по своей структуре. Шероховатость поверхности составляет ~ 67,92 нм при перепаде высот в ~ 0,5 мкм.

Микроструктура поверхности образца 2 представлена высокими кристаллитами, которые чаще образуют крупные конгломераты. На диаграмме неровностей заметно, что структуры располагаются чаще, чем на рисунке 1а. Также следует отметить отсутствие больших «ям» между пиками. Несмотря на это, периодичности в расположении пиков не установлено, что свидетельствует о неоднородности микрорельефа поверхности образцов, осажденных как на молибденовом подслое, так и без него.

Таким образом, можно сделать вывод, что метод, используемый для осаждения тонких пленок, позволяет получить образцы с неоднородной по структуре поверхностью, что может сказаться на процессе осаждения последующих пленок при изготовлении ТСЭ.

Перепад высот для поверхности образца 2 составляет ~ 0,6 мкм. Шероховатость поверхности образца 2 составляет ~ 120,92 нм. Данное значение в 1,78 раза превышает значение шероховатости поверхности пленки, сформированной на кремнии без подслоя молибдена (~ 67,92 нм). Можно предположить, что при осаждении поглощающего слоя на кремниевую подложку с подслоем молибдена происходит не заполнение пор предшествующей пленки, а, наоборот – в процессе осаждения микронеоднородности молибденовой пленки являются островками роста новой структуры с последующим утолщением предыдущих неоднородностей, что подтверждается видом изображения поверхности пленки и диаграммы неровностей (рисунок 1).

На рисунке 2 представлены изображения капелек дистиллированной воды, осажденных на поверхность пленок CIGS. Форма капель и измеренные значения РКУС свидетельствуют о гидрофобных свойствах поверхности CIGS пленок на Mo подслое и без него. Как следует из данных, приведенных в таблице 1, с ростом шероховатости возрастает и РКУС (увеличивается гидрофобность поверхности). Таким образом, установлено, что уровень шероховатости влияет на смачиваемость поверхности пленок CIGS.



Рисунок 2 – Изображения капель воды на поверхности пленок Cu(In,Ga)Se₂: а) образца 1, б) образца 2

Рядом авторов [19–21] выделяется два механизма смачивания: гетерогенный механизм (состояние Касси–Бакстера) – из-за неоднородностей поверхности капля жидкости удерживается на их вершинах, а воздух (или другая жидкость) захватывается внутрь впадин рельефа; гомогенный механизм (состояние Венцеля–Дерягина) – капля жидкости контактирует со всей поверхностью. Состояние Касси–Бакстера термодинамически устойчиво при условии [11]:

$$\Theta_{\text{крит}} > \Theta_0, \quad (1)$$

где Θ_0 – РКУС для гладкой твердой поверхности; $\Theta_{\text{крит}}$ – критическое значение РКУС, при котором будет устойчиво состояние Касси–Бакстера.

Если ввести следующие обозначения: f – проекция площади контакта капли на реальную поверхность; r – отношение полной (S_F) площади к проективной (S_N), которое рассчитывается по формуле [11]:

$$r = \frac{S_F}{S_N}, \quad (2)$$

тогда, на основании [11], получим

$$\Theta_{\text{крит}} = \arccos\left(\frac{f-1}{r-f}\right). \quad (3)$$

Если (1) не выполняется, то реализуется устойчивое состояние Венцеля–Дерягина и соответственно гомогенный механизм смачивания. Для такого состояния Θ_0 рассчитывается по формуле, исходя из [11]

$$\Theta_0 = \arccos\left(\frac{1}{r} \cdot \cos \Theta\right). \quad (4)$$

Таким образом, зная r (таблица 1), подставив f , можно определить механизм смачивания (таблица 2) [11].

Таблица 2 – Параметры морфологии и смачиваемости поверхности пленок CIGS

	r	f	$\Theta_{\text{крит}}$, град	Θ , град	Θ_0 , град
Образец 1	1,027	0,6737	22,6	91,9	91,8
Образец 2	1,076	0,6759	35,8	102,6	101,7

Из данных, приведенных в таблице 2, следует, что поверхности пленок CIGS, осажденных на кремниевую подложку с подслоем молибдена (образец 2) и без него (образец 1), присущ гомогенный механизм смачивания, то есть реализуется состояние Венцеля–Дерягина [11]. Полученные углы смачивания для гладкой поверхности (Θ_0) незначительно отличаются от РКУС для реальной поверхности данных образцов. Это свидетельствует о незначительном вкладе шероховатости в адгезию изучаемых пленок. Однако тот факт, что поверхность обладает гидрофобными свойствами, может стать причиной отслаивания последующих слоев, из которых формируется ТСЭ, и соответственно приводит к ухудшению эффективности ТСЭ.

Заключение. При исследовании морфологии CIGS пленок было установлено, что пленки являются неоднородными по структуре, образованы в основном продолговатыми кристаллитами. При этом обнаружено, что на кремнии с подслоем Мо формируются пленки с большим значением шероховатости (120,92 нм), чем без подслоя молибдена (67,92 нм). Предположительно это связано с наслоением наносимой CIGS пленки на неоднородности подложки и Мо пленки, которое приводит к увеличению как ширины, так и высоты предшествующих неоднородностей. При этом количество пиков и их частота на единицу площади увеличиваются при нанесении CIGS пленки на молибденовый подслой, а также наблюдается тенденция выравнивания пиков по высоте.

Установлено, что поверхность исследуемых образцов обладает гидрофобными свойствами ($91,9^\circ$ – CIGS и $102,6^\circ$ – CIGS/Mo), что может негативно сказаться на адгезии впоследствии наносимых пленок при изготовлении ТСЭ, а также на эффективности ТСЭ в целом. Экспериментально определено, что механизм смачивания пленок CIGS, осажденных на кремниевую подложку с Мо подслоем и без него, является гомогенным (состояние Венцеля–Дерягина), при этом шероховатость вносит определенный вклад в значение РКУС (значение РКУС, измеренное в работе: – $91,8^\circ$ для CIGS пленки без подслоя Мо и $101,7^\circ$ – для CIGS пленки с подслоем Мо).

Работа частично поддержана грантом Министерства образования Республики Беларусь № 20130411 (тема: 749).

ЛИТЕРАТУРА

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 Cu(In,Ga)Se₂ 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 ZnO/CdS/CuInGaSe₂ 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 Cu(In,Ga)Se₂ 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 Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface / R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, A. Grimm, I. Laueremann, 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)Se₂ thin film solar cells / T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann, H. W. Schock // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107: 034509.
9. Lokhande, C. D. Contact angle measurements: an empirical diagnostic method for evaluation of thin film solar cell absorbers (CuInS₂) / C. D. Lokhande, A. Borkschat, H. Triptsch // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2003. – Vol. 79, № 3. – P. 293–304.
10. Vinogradova, O.I. Wetting, roughness and flow boundary conditions / O. I. Vinogradova, A. V. Belyaev // J. Phys.: Cond. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 18: 184104.
11. Quere, D. Wetting and roughness / D. Quere // Annu. Rev. Mater. Res. – 2008. – Vol. 38. – P. 71–99.
12. Quere, D. Non-sticking drops / D. Quere // Rep. Prog. Phys. – 2005. – Vol. 68. – P. 2495–2532.
13. Bico, J. Wetting of textured surfaces / J. Bico, U. Thiele, D. Quere // Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 2002. – Vol. 206. – P. 41–46.

14. Callies, M. On water repellency / M. Callies, D. Quere // *Soft Matter*. – 2005. – Vol. 1. – P. 55–61.
15. Orgassa, K. Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells / K. Orgassa, H.W. Schock, J. Werner // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 431. – P. 387–391.
16. Shafarman, W. Direct current-voltage measurements of the Mo/CuInSe₂ contact on operating solar cells / W. Shafarman, J. Phillips // *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, USA*. – 1996. – P. 917–919.
17. Gremenok, V. F. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by two-stage selenization processes using N₂ gas / V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zaleski, K. Bente, W. Schmitz, R. W. Martin, H. Moller // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2005. – Vol. 89, № 2–3. – P. 129–137.
18. 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.
19. Cassie, A.B.D. Contact angles / A.B.D. Cassie // *Discuss. Faraday Soc.* – 1948. – Vol. 3. – P. 11–16.
20. Wenzel, R. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R. Wenzel // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – Vol. 28, № 8. – P. 988–994.
21. Дерягин, Б. В. О зависимости краевого угла от микрорельефа или шероховатости смачиваемой поверхности / Б. В. Дерягин // *Доклады АН СССР*. – 1946. – Т. 51, № 5. – С. 357–360.

SUMMARY

It has been determined that the films are inhomogeneous. It has been obtained that silicon substrate by Mo sublayer is characterized by a large value of the surface roughness (120,92 nm), and Si without the sublayer of molybdenum has roughness about 67,92 nm. Therefore substrate material has an influence on the wettability of surface.

It has been determined that the samples surface has hydrophobic properties (the equilibrium contact angle was 91,9° – CIGS and 102,6° – CIGS/Mo). It has been determined experimentally that wettability mechanism of CIGS films deposited on silicon substrate with and without Mo sublayer is homogeneous (Wenzel-Deryagina condition).

Поступила в редакцию 09.05.2014 г.