УДК 537.311

# ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК МОЛИБДЕНА, ОСАЖДЕННЫХ НА ПЕРЛИТОВЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Л.А. АРУТЮНЯН<sup>1\*</sup>, С.Г. ПЕТРОСЯН<sup>1,2</sup>, К.Э. АВДЖЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения <sup>2</sup>Российско-Армянский (Славянский) университет, Ереван, Армения

\*e-mail: hlevon1989@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 февраля 2015 г.)

Приведены результаты исследования физических характеристик пленок молибдена, осажденных с помощью магнетронного распыления на перлитовых стеклокерамических подложках в аргоновой среде. Установлено, что пленки, полученные при температуре подложки выше 250°С, обладают хорошей адгезией и характеризуются прочностью сцепления более 30 МПа. При оптимальных технологических условиях осаждения полученные пленки имеют высокую степень текстурированности с размерами кристаллитов ~100 нм и являются относительно низкоомными ( $5 \times 10^{-4}$  Ом см) при малых скоростях роста; они могут использоваться в качестве нижнего контакта для тонкопленочных солнечных элементов на основе многокомпонентных соединений меди со структурой халькопирита.

#### 1. Введение

В последние годы достигнут значительный прогресс в создании высокоэффективных, дешевых тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) на основе полупроводниковых соединений Cu(In,Ga)Se(S)<sub>2</sub> (CIGS), способных конкурировать с кремниевыми элементами как по кпд преобразования солнечной энергии в электрическую, так и по себестоимости производства солнечных модулей [1,2].

Стандартная структура такого СЭ – Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO обычно осаждается на подложках из специального стекла [3]. Весьма часто в качестве нижнего контакта используется осажденный магнетронным или ионноплазменным напылением на подложку тонкий слой молибдена (~1 мкм), образующий стабильный омический контакт с поглощающим слоем СЭ *p*-CIGS [1]. Структурные, электрические и механические свойства слоя Мо в сильной степени зависят от параметров процесса осаждения и могут значительно влиять на характеристики СЭ [8,9]. Выполняя роль нижнего контакта в СЭ, слой Мо должен удовлетворять определенным требованиям: обладать хорошей адгезией к подложке, иметь высокую проводимость и коэффициент термического расширения, близкий по величине к коэффициенту термического расширения подложки и CIGS, быть химически инертным по отношению к Cu, In, Ga и оставаться стабильным при термических обработках слоев СЭ. Известно, что удельная проводимость, размеры и плотность упаковки зерен слоя Мо взаимосвязаны и могут меняться в зависимости от режимов осаждения [7,8]. Однако оказывается, что увеличение размера зерен и плотности их упаковки не всегда приводит к росту эффективности СЭ, так как чрезмерное увеличение плотности слоя Мо препятствует диффузии ионов натрия из подложки в поглощающий слой СЭ, что, как известно, благоприятно влияет на микроструктуру поглощающего слоя и электрические параметры СЭ [8,9].

В настоящее время большой интерес представляет создание тонкопленочных СЭ на альтернативных, в том числе, керамических или стеклокерамических подложках, позволяющих не только снизить себестоимость СЭ, но и успешно интегрировать их в конструкцию строительных элементов домов и сооружений [4-7]. В частности, в [3] были созданы СЭ CIGS на специально синтезированных перлитовых стеклокерамических подложках (ПСКП), которые показали кпд более 10%.

Целью данной работы было исследование влияния технологических режимов магнетронного распыления (тока и напряжения распыления, давления рабочего газа и температуры подложки) на свойства тонких слоев чистого Мо, осажденных на ПСКП.

#### 2. Методика эксперимента

Пленки Мо на перлитовой подложке были получены в аргонной (Ar) среде из плоской мишени диаметром 15 см и толщиной 0.7 см с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы (MPC) на постоянном токе при параллельном расположении мишени и подложки. Вакуумная система предварительно откачивалась до  $10^{-2}$  мТорр. Подложки ( $12 \times 12 \times 1 \text{ мм}^3$ ) были очищены с помощью ультразвуковой ванны последовательно в ацетоне, изопропаноле и деионизированной воде с последующей сушкой струей сжатого газообразного азота. Перед осаждением пленок был произведен непродолжительный (15 мин) отжиг подложки в вакууме при  $10^{-2}$  мТорр и температуре 100°С. Пленки были осаждены при оптимальных для МРС условиях рабочего напряжения (250 B) и рабочего тока (0.8 A) в температурном интервале подложки от  $30^{\circ}$ С до  $400^{\circ}$ С и при следующих технологических условиях: расстояние мишень – подложка 7 см, рабочее давление в интервале 7-20 мТорр.

Адгезия полученных пленок предварительно качественно была оценена в ячейке электроосаждения IPC (система позволяет иметь интервал поляризационного тока от 1  $\mu$ A до 1 A и поляризационного напряжения от –5 V до 5 V) в кислотной ванне (pH ~ 2), предназначенной для гальванического нанесения медного покрытия. Количественная характеристика адгезии была получена методом отрыва с применением клеевых соединений и пайки.

Кристаллическая структура полученных пленок была исследована методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения Cu $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5418$  Å). Электрическое сопротивление полученных пленок измерялось с помощью четырехзондового метода. Толщина пленок была измерена на профилометре AMBIOS XP-2.

#### 3. Результаты и их обсуждение

В настоящее время для нанесения тонких пленок различного функционального назначения широко применяются MPC, которые в зависимости от степени ионного воздействия на подложку делятся на сбалансированные и несбалансированные. В отличие от сбалансированных, где расстояние от плазменной области разряда до поверхности катода составляет 3–4 см, в несбалансированных MPC плазма газового разряда свободно движется вдоль силовых линий магнитного поля к подложке. Это приводит к повышенной концентрации заряженных частиц около неё, к чистке подложки и, как следствие, к улучшению адгезии. Для получения воспроизводимых по качеству покрытий в наших экспериментах контролировались температура подложки и уровень давления аргона при постоянном рабочем напряжении и токе.

Как уже было сказано выше, адгезия пленок Мо на ПСКП сначала была проверена в медно-хлоридной ванне в гальваностатическом режиме (плотность тока 0.1 A/cm<sup>2</sup>) с использованием системы электроосаждения IPC. Исследования показали, что пленки, полученные при температуре подложки ниже 200°С, обладают плохой адгезией (отделяются, спадая на дно ванны) независимо от степени рабочего давления Ar. Полученные при температуре подложки выше 250°С пленки обладали хорошей адгезией, причем на их поверхности при вышеуказанной плотности тока образуются пленки меди. Этот результат представляется важным, так как показывает, что полученные структуры Мо/ПСКП



Рис.1. Рентгенограмма структуры Мо/ПСКМ (толщина пленки Мо – 500 нм).

могут быть использованы для получения слоев CIGS методом электроосаждения из растворов [11].

Структурные, электрические и количественные адгезионные исследования были проведены на пленках, осажденных при температуре выше 250°С. На рис.1 приведена рентгенограмма полученной структуры Мо/ПСКП (температура подложки 300°С), которая на фоне рефлексов от подложки показывает высокую степень текстурированности пленки Мо. Используя формулу Дебая– Шеррера  $D = k\lambda/\beta \cos\theta$  ( $\beta$  – полуширина рефлекса,  $\theta$  – угол рефлекса,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения и D – размер кристаллита) по рефлексу (110) проведена оценка размера кристаллитов в пленке, который составил ~100 нм.

Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными на стеклянной подложке другими авторами. Например, в работе [10] было показано, что при магнетронном распылении размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера для рефлекса (110) в зависимости от рабочего давления Ar может находиться в диапазоне от 70 до 380 нм.

На рис.2 приведен график зависимости скорости роста пленки Мо/ПСКП от величины давления рабочего газа Ar при температуре подложки 300°С. Видно, что скорость роста пленок растет с увеличением степени рабочего давления Ar. Далее были измерены сопротивления осажденных пленок с помощью четырехзондового метода. Исходя из геометрии расположения зондов и толщины пленок, полученные результаты были пересчитаны на удельное сопротивление.



Рис.2. Зависимость скорости роста пленки Мо/ПСКП от рабочего давления Аг.

На рис.3 приведен график зависимости удельного сопротивления пленки Мо от скорости роста при температуре подложки 300°С. Из графика видно, что относительно низкоомные (~5×10<sup>-4</sup> Ом см) пленки получаются только при малых скоростях роста.



Рис.3. Зависимость удельного сопротивления пленки Мо/ПСКП от скорости роста.

Удельные сопротивления пленок Мо имеют значения, по порядку соответствующие значениям удельных сопротивлений таких прозрачных и проводящих контактных слоев, как ITO, FTO [12] и ZnO [13], и отличаются не более, чем на порядок от слоев Мо, выращенных на стандартных стеклянных подложках ( $1.3 \times 10^{-5}$  Ом см [14],  $1.2 \times 10^{-5}$  Ом см [15] и  $9.7 \times 10^{-6}$  Ом см [16]).

Для количественного определения прочности сцепления пленки с подложкой был использован метод прямого отрыва (к поверхности пленки приклеивалась медная фольга с размерами 2×2 мм<sup>2</sup>) с заранее припаянной проволокой, на которую прикладывалось растягивающее усилие. Проведенная таким способом оценка показывает, что прочность сцепления не ниже 30 МПа.

#### 4. Заключение

Используя несбалансированную MPC на постоянном токе в аргонной среде на перлитовой стеклокерамической подложке осаждены пленки Мо с толщинами 0.5–1 мкм. На основе проведенных структурных, адгезионных и электрических исследований установлено, что полученные при температуре выше 250°C пленки обладают хорошей адгезией и имеют прочность сцепления не ниже 30 МПа, имеют высокую степень текстурированности с размерами кристаллитов ~100 нм и являются относительно низкоомными (5×10<sup>-4</sup> Ом см), если они осаждены при малых скоростях роста и при рабочем вакууме не выше 7.5 мТорр.

Таким образом, можно заключить, что структура Мо/ПСКП по своим физическим характеристикам может быть применима в качестве подложки при создании тонкопленочных солнечных элементов на основе CIGS методом вакуумного соиспарения или электроосаждения из растворов.

Авторы выражают благодарность Э.Р. Аракеловой и С.Л. Григорян за помощь в измерениях рентгенограмм пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. U. Rau, H.-W. Schock. Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Appl., 369, Elsevier (2003).
- 2. L. Kazmerski. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1, 71 (1997).
- 3. S.G. Petrosyan, V.H. Babayan, A.S. Musayelyan, L.A. Harutiunyan, V.B. Zalesski, et al. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 62, 30103 (2013).
- 4. D. Iencinella, E. Centurioni, G. Busana. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 206 (2009).
- A. Slaoui, S. Bourdais, G. Beaucarne, J. Poortmans. Solar Energy Materials and Solar Cells, 71, 245 (2002).
- 6. S. Janz, S. Reber, H. Habenicht, H. Lautenschiager, C. Schetter. IEEE, 2, 1403 (2006).
- C.-H. Huang, H.L. Cheng, W.E. Chang, M.Y. Huang, Y.-J. Chien. Semicond. Sci. Technol, 27, 115020 (2012).
- 8. V. Mohanakrishnaswamy, H. Sankaranarayyanan, S. Pethe, C.S. Ferekides, D.L. Morel. PV Spec. Conf. IEEE, 422, (2005).
- 9. P.S. Vasekar, N.G. Dhere. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 69 (2009).
- 10. H. Khatri, S. Marsillac. J. Phys.: Condens.Matter, 20, 055206 (2008).
- 11. V.S. Saji, I.-H. Choi, C.-W. Lee. Solar Energy 85, 2666 (2011).
- H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, H. Morkoc. Superlattices and Microstructures, 48, 458 (2010).
- 13. M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, C. Sun, L.S. Wen. J. Vac. Sci. Technol. A, 19, 963 (2001).
- 14. J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, et al. Thin Solid Films, 260, 26 (1995).
- K.H. Yoon, S.K. Kim, R.B.V. Chalapathy, et al. J. Korean Physical Society, 45, 1114 (2004).
- C.-H. Huang, H.-L. Cheng, W.-E. Chang, et al. Semicond. Sci. Technol., 27, 115020 (2012).

## PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MOLYBDENUM FILMS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING ON PERLITE GLASS-CERAMIC SUBSTRATES

### L.A. HARUTYUNYAN, S.G. PETROSYAN, K.E. AVJYAN

The results of the study of the physical characteristics of molybdenum films deposited by magnetron sputtering on perlite glass-ceramic substrates in an argon environment are presented. It is found that the films prepared at a substrate temperature higher than 250°C, have good adhesion and bonding strength characterized by more than 30 MPa. Under optimal deposition conditions, the obtained films have a high degree of texturing with crystallite sizes of about 100 nm, have relatively low resistivity ( $5 \times 10^{-4}$  Ohm cm) at low growth rate; they can be used as a back contact for thin film solar cells based on the copper multicomponent compounds with chalcopyrite structure.