

## СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{CuInSe}_2$ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ И ИХ СВОЙСТВА

© 2010 Ю. В. Герасименко, А. А. Максименко, С. Н. Салтыков,  
А. Н. Харин, А. М. Ховив, Д. А. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 14.06.2010 г.

**Аннотация.** Тонкие пленки трехкомпонентного полупроводникового соединения  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) были синтезированы методом магнетронного распыления предварительно подготовленной мишени материала системы  $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ . Проведено исследование фазового состава, оптических свойств и электропроводности в зависимости от температуры отжига. Показано, что в полученных пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Определены значения энергии прямого перехода, показана положительная зависимость проводимости от температуры отжига тонких пленок.

**Ключевые слова:** тонкая пленка, магнетронное распыление, кристаллизация, отжиг.

### ВВЕДЕНИЕ

Внимание, уделяемое фотоэлектрическим тонкопленочным преобразователям на основе полупроводникового соединения  $\text{CuInSe}_2$ , продиктовано высоким коэффициентом полезного действия поликристаллических пленок [1, 2], а также наивысшей среди используемых в настоящее время ФП (фотоэлектрических преобразователей), стабильностью выходных характеристик к воздействию потоков фотонов и электронов [3, 4].

Цель работы — установить влияние температуры отжига на фазовый состав, оптические свойства и электропроводимость тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных при магнетронном распылении синтезированной мишени  $\text{CuInSe}_2$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки системы  $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$  толщиной 0,6 мкм получали методом магнетронного распыления [5] предварительно синтезированной мишени на установке УВН-71П при остаточном давлении в камере  $P = 3 \times 10^{-3}$  Па. Возбуждение разряда производилось при напряжении  $U = 500$  В и токе  $I = 0,5$  А.

Синтез материала мишени системы  $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$  для магнетронного распыления состава 1:1:2 осуществляли методом сплавления исходных компонент в соответствующих стехиометрических соотношениях в вакуумированных ( $\sim 10^{-3}$  Па) и запаянных кварцевых ампулах с применением вибраци-

онного перемешивания. Для исключения повреждения ампулы избыточным давлением паров Se скорость нагрева составляла  $\sim 30$  К/час. При температуре 1470 К ампула выдерживали в течение 2 часов с вибрационным перемешиванием расплава, после чего медленно охлаждали вместе с печью. Полученный слиток разрезали кольцевой алмазной пилой (толщина пропила 0,3 мм) на диски толщиной 3 мм.

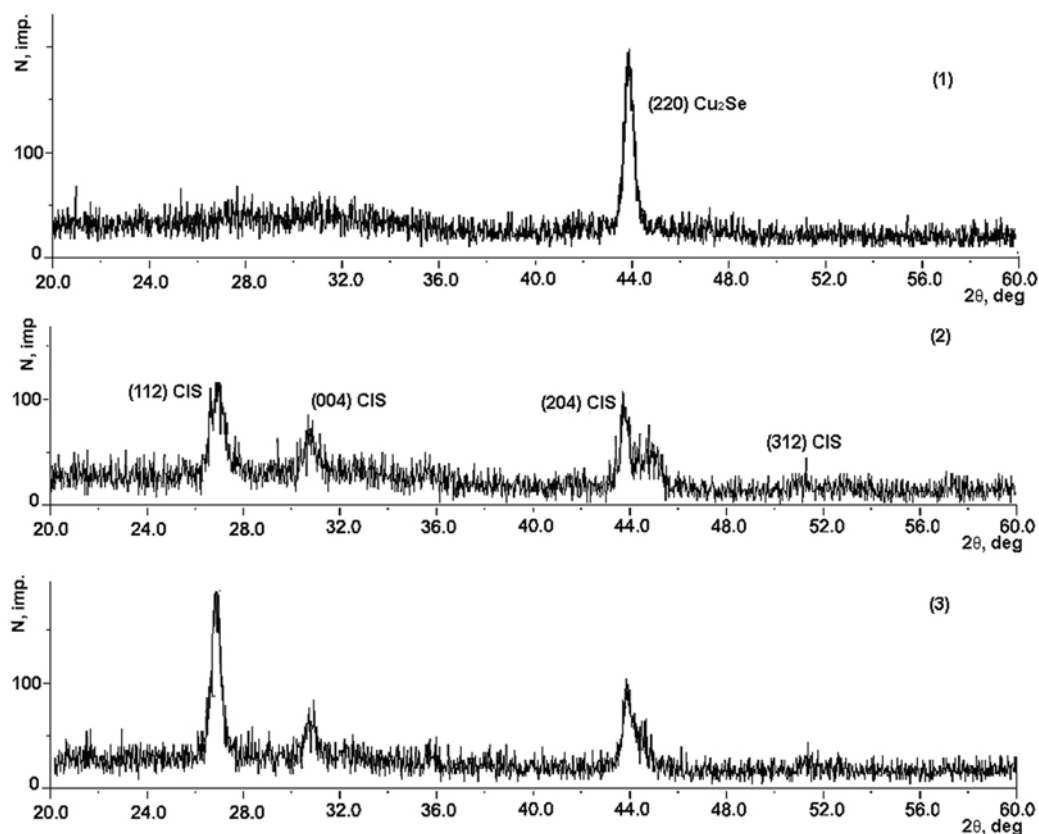
В качестве подложки использовали пластины кварца марки КУ-1, которые очищали в хромовой смеси с последующим промыванием в деионизованной воде. Полученные образцы проходили фотонный отжиг в вакууме при  $T = 520 - 720$  К.

Исследование фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA (медное излучение,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406$  Å), расшифровка дифрактограмм проводилась, согласно данным ICDD [6]. Спектры пропускания были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2550 в диапазоне длин волн 190—900 нм, в качестве эталона использовали пластины кварца. Исследование рельефа поверхности осуществляли методом АСМ на микроскопе Solver P47 [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК

В результате магнетронного распыления мишени предварительно синтезированного материала  $\text{CuInSe}_2$  на кварцевую подложку без предваритель-



**Рис. 1.** Рентгенограммы пленок, полученных при магнетронном распылении мишени  $\text{CuInSe}_2$  на кварцевую подложку, без предварительного нагрева (1) и прошедших термическую обработку в вакууме при  $T=620$  К (2) и  $T=720$  К (3)

ного нагрева были получены рентгено-аморфные пленки с включениями кристаллической фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , что подтверждается результатами РФА, представленными на рис. 1.

Из анализа рентгенодифрактометрических данных температура отжига, при которой начинается процесс кристаллизации основной фазы  $\text{CuInSe}_2$ , составляет 570 К. Повышение температуры до 670 К приводит к увеличению содержания кристаллической фазы CIS в объеме пленки, при этом доля вторичной фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  уменьшается. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 720 К не сопровождается значительным изменением содержания основной фазы  $\text{CuInSe}_2$ .

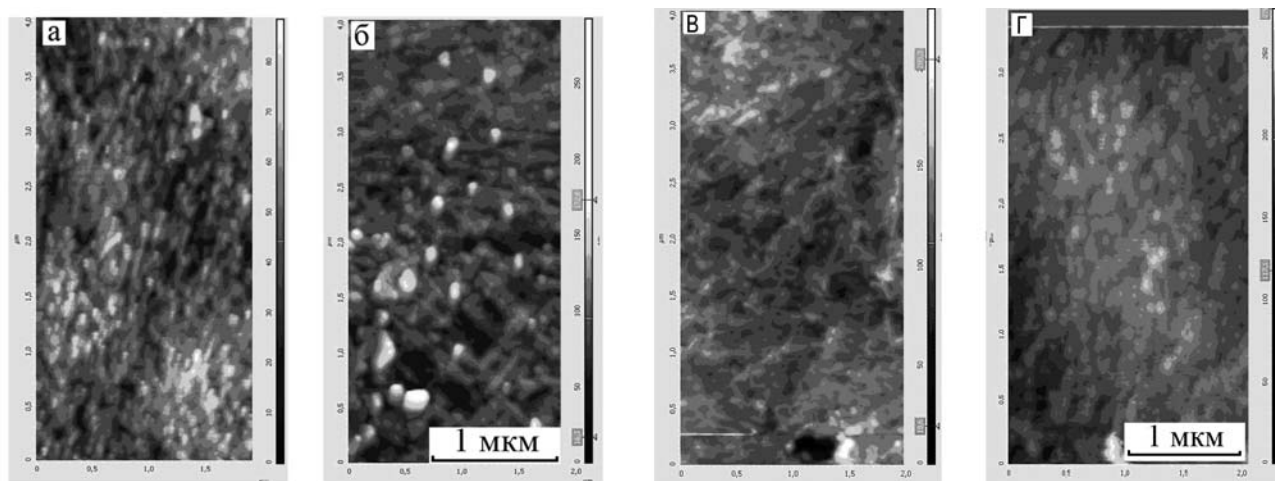
#### **ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ**

В результате магнетронного распыления мишени предварительно синтезированного материала  $\text{CuInSe}_2$  на подложку при  $T=300$  К были получены пленки, в которых присутствуют две высокодисперсные фазы: рентгеноаморфная  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  с латеральным размером кристаллитов  $\sim 50$  нм, шероховатость пленки составляет 50 нм (рис. 2).

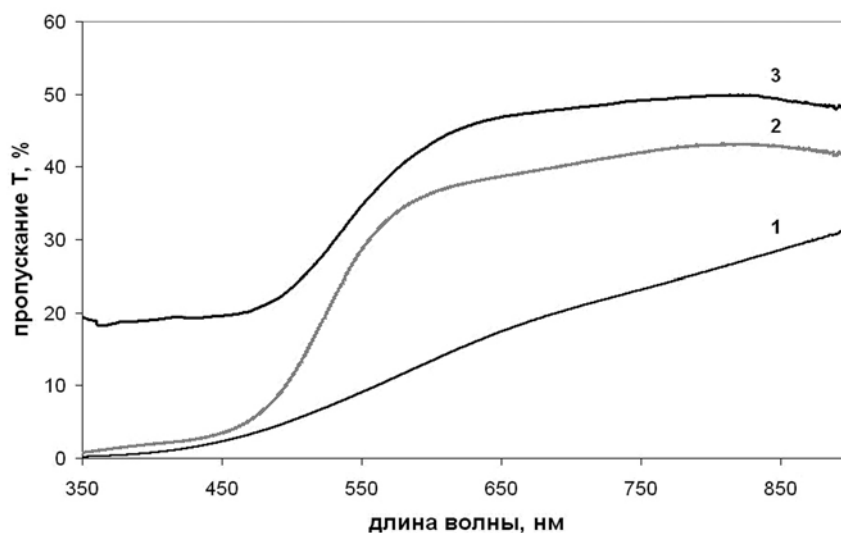
При температуре отжига 520 К происходит рекристаллизация фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , размер кристаллитов составляет 50—100 нм, шероховатость поверхности возрастает до 120 нм. Температура отжига, при которой начинается процесс кристаллизации фазы  $\text{CuInSe}_2$ , составляет 570 К, поверхность пленки становится более однородной, шероховатость поверхности уменьшается до 50 нм. Повышение температуры до 670 К приводит к увеличению содержания кристаллической фазы CIS в объеме пленки, при этом доля вторичной фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  уменьшается. Размер кристаллитов составляет  $\sim 100$  нм, шероховатость пленок составляет 20 нм.

#### **ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Спектры пропускания тонких пленок CIS на кварцевой подложке исходного образца ( $T=300$  К) и образцов после отжига при температурах 620 и 720 К представлены на рис. 3. Полоса пропускания для образцов в исследуемом диапазоне расположена в области от 500 до 900 нм. Коэффициент пропускания исходного образца повышается с увеличением длины волны во всем исследуемом диапазоне. Для образцов после отжига коэффициент



**Рис. 2.** АСМ-сканы поверхности пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при магнетронном распылении на подложку без предварительного нагрева (а) и пленок прошедших термическую обработку в вакууме при температурах  $T=520$  (б),  $T=570$  (в) и  $T=670$  К (г)



**Рис. 3.** Спектры пропускания пленок  $\text{CuInSe}_2$  на кварцевой подложке исходного образца (1) и прошедших термическую обработку в вакууме при  $T=620$  К (2) и  $T=720$  К (3)

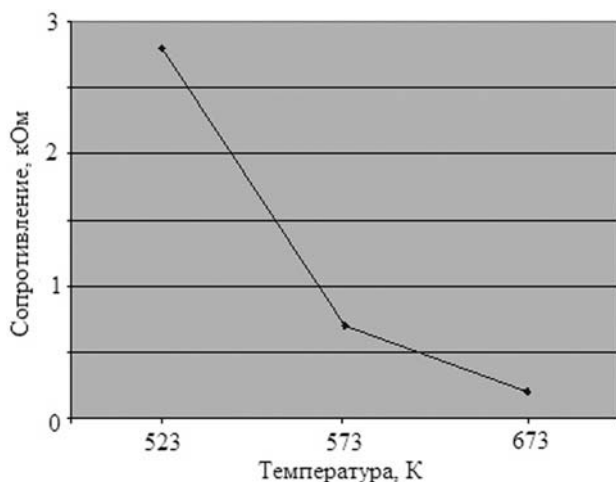
пропускания достигает наибольшего значения в области от 600 до 900 нм и составляет 40 и 50% для  $T=620$  К (кривая 2) и  $T=720$  К (кривая 3) соответственно. Установлено, что повышение температуры отжига пленок сопровождается увеличением прозрачности в исследуемом спектральном диапазоне.

Анализ зависимостей оптической плотности  $D(h\nu)$  показал, что сложную структуру имеет только график, отвечающий образцу с температурой отжига 620 К. Наблюдаемый сложный край является суперпозицией краев поглощения фаз, входящих в состав пленки.

Оптическая плотность  $D(h\nu)$  гетерогенной системы представляет собой сумму парциальных вкладов  $D_i$ , входящих в нее фаз,  $D(h\nu) = \sum D_i(h\nu)$ . В

результате анализа степенных зависимостей  $(D \cdot h\nu)^{1/n}$  от энергии квантов были определены тип и энергии переходов. Показано, что оба соответствующих перехода являются прямыми разрешенными с энергиями  $E_{gd} = 2.3$  и  $E_{gd} = 2.6$  эВ. Энергии прямых переходов, составляющие  $E_{gd} = 2.3$  и  $E_{gd} = 2.6$  эВ, соответствуют ширинам запрещенных зон кристаллических фаз, входящих в состав пленки, которые могут быть интерпретированы как основная фаза  $\text{CuInSe}_2$  и вторичная фаза  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , соответственно.

Аналогично были определены энергии переходов для исходного и отожженного при 720 К образцов, которые составили  $E_{gd} = 2.5$  и  $E_{gd} = 2.1$  эВ, соответственно.



**Рис. 4.** Зависимость поверхностного сопротивления тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом магнетронного распыления, от температуры отжига

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

На рис. 4 представлена зависимость поверхностного сопротивления тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$  от температуры отжига. Как следует из графической зависимости, увеличение температуры отжига образцов сопровождается уменьшением поверхностного сопротивления с величины 2.75 до 0.2 кОм.

Из результатов рентгенофазового анализа рассматриваемых образцов были сделаны выводы, что при температуре отжига, составляющей 573 К, начинается кристаллизация основной фазы  $\text{CuInSe}_2$  и до температуры 673 К ее содержание в объеме пленки увеличивается, что приводит к увеличению проводимости пленки.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ позволяет утверждать, что в полученных пленках поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных

переходов, а определенные значения энергии прямого перехода соответствуют величине ширины запрещенной зоны фаз  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $E_{\text{gd}}=2.5$  эВ) в исходном образце,  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_{\text{gd}}=2.3$  эВ) и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $E_{\text{gd}}=2.6$  эВ) в пленке после отжига при  $T=620$  К и  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_{\text{gd}}=2.1$  эВ) в пленке после отжига при  $T=720$  К. Это подтверждается данными, полученными методом рентгеновской дифракции: в исходном образце в кристаллическом состоянии находится селенид меди  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , фотонный отжиг сопровождается кристаллизацией фазы  $\text{CuInSe}_2$ , и при температурах 670—720 К доля вторичной фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  становится незначительной. С увеличением температуры отжига проводимость тонких пленок растет, что объясняется увеличением доли основной фазы  $\text{CuInSe}_2$  в объеме образца.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Федерального агентства по образованию (ГК № П 1159) и поддержана грантом РФФИ 09-03-97572-Р\_центр\_а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, H.-J., Wang, L., Yang, D.-R., et al. // J. of Synthetic Crystals. 2010. V. 39. № 3. P. 573—577.
2. Klaer, Reiner Klenka, Hans-Werner Schock. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 15. P. 5929—5933.
3. Schok H. W., Shah A. // 14 European Photovoltaic Solar Energy Conf. Proceeding of the conference. Barcelona (Spain), 1997. P. 2000—2005.
4. Baetzner D. L., Romeo A., Zogg H., Tiwari A. N. // Proceedings of 29th IEEE Photovoltaic Special Conference (Glasgow, UK), 2000. P. 2100.
5. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
6. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.
7. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004.

*Герасименко Юлия Владимировна* — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

*Максименко Александр Александрович* — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Gerasimenko Yuliya V.* — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of chair of «General and Inorganic Chemistry», Voronezh State University; tel: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

*Maksimenko Alexandr A.* — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Салтыков Сергей Николаевич* — к.х.н., докторант Воронежского государственного университета, доцент кафедры Химии Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@mail.ru

*Харин Алексей Николаевич* — к.ф.-м.н., директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 207548, e-mail: a\_kharin@mail.ru

*Ховив Дмитрий Александрович* — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

*Ховив Александр Михайлович* — д. ф.-мат. н., д.х.н., профессор, первый проректор Воронежского государственного университета; тел: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru

*Saltykov Sergey N.* — PhD (chemistry), person working for doctor's degree of Voronezh State University, senior lecturer of Lipetsk State Technical University; tel.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@mail.ru

*Kharin Alexey N.* — PhD (physical and mathematical sciences), director of the Center of Collective using the scientific equipment Voronezh State University; tel.: (4732) 207548, e-mail: a\_kharin@mail.ru

*Khoviv Dmitry A.* — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, chair «Material Science and Industry of Nanosystems», Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: dkhoviv@inbox.ru

*Khoviv Aleksander M.* — grand PhD, professor, first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@vsu.ru