



Краткие сообщения / Brief reports
Оригинальная статья / Original article
УДК 546.682.23:537.32
DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2-199-204

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК AgInS_2

¹Магомед А. Абдуллаев, ²Джамиля А. Алхасова*

¹лаборатория оптических явлений в конденсированных средах,
Институт Физики, Дагестанский Научный Центр РАН,
Махачкала, Россия;

²лаборатория комплексного освоения возобновляемых источников энергии,
Институт проблем геотермии, Дагестанский Научный Центр РАН,
Махачкала, Россия, alkhassova.dzhamilya@mail.ru

Резюме. Цель. Получение пленок AgInS_2 и изучение их электрофизических и оптических свойств. **Методы.** Образцы тонких пленок AgInS_2 для измерений получали методом магнетронного распыления на постоянном токе. Структуру, фазовый и элементный состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α – излучение), микроскопа-микроанализатора LEO-1450 с приставкой EDS для рентгеновского микроанализа. Оптическое пропускание и поглощение исследовали на монохроматоре МДР-2 в интервале длин волн 400-800 нм с электрометром Keitley и ФД-10Г, спектральное разрешение ± 1 мэВ. Электропроводность, эффект Холла определяли четырехзондовым методом на омических индиевых контактах. Измерения проводили в интервале температур 77-400 К. **Результаты.** Методом магнетронного распыления получены пленки дисульфида индия и серебра толщиной до 1 мкм на кварцевых подложках. Показано, что повышение температуры подложки до $\sim 450^\circ\text{C}$ позволяет получить однофазные пленки со структурой халькопирита с шириной запрещенной зоны 1,88 эВ, с высоким ($>10^4\text{см}^{-1}$) коэффициентом поглощения. **Выводы.** Возможность получения пленок в широком интервале электрического сопротивления и вариации электрических параметров при неизменной стехиометрии представляет интерес для эффективных технологий фотопреобразования.

Ключевые слова: пленки AgInS_2 , метод магнетронного распыления, кристаллическая решетка, эффект Холла, электропроводность, коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны

Формат цитирования: Абдуллаев М.А., Алхасова Д.А. Получение и свойства пленок AgInS_2 // Юг России: экология, развитие. 2016. Т.11, N2. С.199-204. DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2-199-204

OBTAINING AND PROPERTIES OF AgInS_2 FILMS

¹Magomed A. Abdullaev, ²Dzhamilya A. Alkhasova*

¹Laboratory of optical phenomena in condensed medium, Institute of Physics,
Dagestan Scientific Center, RAS, Makhachkala, Russia;

²Laboratory of comprehensive development of renewable energy sources,
Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center, RAS,
Makhachkala, Russia, alkhassova.dzhamilya@mail.ru

Abstract. Aim. The aim is to obtain AgInS_2 films and study their electrical and optical properties. **Methods.** The samples of thin AgInS_2 films for measurements were obtained by the method of magnetron sputtering with direct current. The structure, phase and elemental composition were studied using DRON-2 X-ray diffractometer (CuK_α - radiation) and the microscope LEO-1450 with EDS attachment for X-ray microanalysis. The optical transmittance and absorption were examined using MDR-2 monochromator in the wavelength range of 400-800 nm with the Keitley electrometer and FD-10G; we applied the spectral resolution of ± 1 meV. The electrical conductivity, Hall effect was measured by the four-point probe method with indium ohmic contacts. Measurements were carried out in the temperature range of 77-400 K. **Findings.** We obtained indium disulfide and silver films with the thickness of up to 1 μm on quartz substrates by magnetron sputtering. It is shown that increasing the substrate temperature to about 450°C allows to obtain single phase film with a chalcopyrite structure with a band gap of 1.88 eV and high absorption coefficient ($>10^4\text{cm}^{-1}$). **Conclusions.** The possibility of obtaining films in a wide range of the electrical resistance and variation of the electrical parameters at constant stoichiometry is of interest for efficient technologies of phototransduction.



Keywords: AgInS₂ films, magnetron sputtering method, crystal lattice, Hall effect, electrical conductivity, absorption coefficient, band gap.

For citation: Abdullaev M.A., Alkhasova D.A. Obtaining and properties of AgInS₂ films. *South of Russia: ecology, development*. 2016, vol. 11, no. 2, pp. 199-204. (In Russian) DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2-199-204

ВВЕДЕНИЕ

Дисульфид индия серебра относится к группе полупроводников A^IB^{III}C₂^{VI}, которые перспективны в солнечной фотоэнергетике [1, 2]. Этот полупроводник интересен для применения в фотоэлементах концентрированного солнечного излучения, в каскадных структурах с градиентом ширины запрещенной зоны. Сочетание дисульфида индия серебра, и, например, диселенида индия меди с общей базой из CdS может привести к росту КПД до нескольких десятков процентов [3, 4]. AgInS₂ обладает высоким коэффициентом оптического поглощения ($>10^4 \text{ см}^{-1}$), высокой

радиационной стойкостью и малым рассеиванием кристаллических решеток полупроводников, обозначенных выше. В многослойных структурах можно регулировать параметры объемного заряда и эффективность разделения носителей, что приводит к активным исследованиям таких сочетаний. Объемные кристаллы и пленки AgInS₂ практически не исследованы.

Целью данной работы является получение пленок AgInS₂ и изучение их электрофизических и оптических свойств.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы тонких пленок AgInS₂ для измерений получали методом магнетронного распыления на постоянном токе. Распыляли кристаллические мишени, полученные из объемных слитков методом Бриджмена [5-7] из составляющих высокой чистоты в стехиометрии. Применяли двойные вакуумированные и запаянные кварцевые ампулы; внутренние ампулы графитизировали и откачивали до 10^{-3} Па. Ампулы нагревали медленно в вертикальной печи до температуры 950 °С. После выдержки температуру уменьшали со скоростью 2 °С/ч до температуры кристаллизации ~ 785 °С. Далее проводили вибрационное перемешивание, затем ампулы проводили через температурный градиент 35-40 °С и охлаждали в режиме выключенной печи.

Пленки получали с помощью магнетронного источника планарной конструкции. Расстояние между анодом и катодом 9 мм, между катодом и подложкой 34 мм. Рабочую камеру откачивали до давления $6 \cdot 10^{-3}$ Па и напускали газовую смесь Ar+H₂ с общим давлением 0,2 Па. Присутствие водорода приводит к заполнению сульфидных вакансий, и пленки получаются с более высоким сопротивлением. Парциальное давление водорода составляло $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па, что при напуске аргона до 0,2 Па соответствовало концентрации водорода 2 моль%. Давление водорода в рабочей камере устанавливали перед включением магнетрона с помощью ионизационной лампы ПМИ-2, после чего напускался аргон. До поджига плазмы:

$$p_{H_2} = \frac{kqp}{1 - k + kq}, \quad (1)$$

где k (отн. ед.) = $0,01CH_2$; $q = \frac{q_{H_2}}{0,2q_{H_2} + 0,8q_{Ar}} \approx 1,2$; $q_{Ar} = 1,56$; $q_{H_2} = 0,6$ [8].

Время распыления 1ч, толщина пленок ~ 0,5 мкм, напряжение электрического поля 200 В/см, рабочий ток 16 мА. При положительных смещениях напряжения на катоде с подложкой толщина пленок возрастает до 1 мкм.

Пленки наносились на кварцевые подложки размером 1х1х0,1 см, которые хими-

чески очищались. Для варьирования сопротивления часть пленок отжигали в парах сульфида или в вакууме при 380-400 °С в течение 15 минут. До и после отжига пленки имели зеркальную поверхность и хорошую адгезию.

Структуру, фазовый и элементный состав изучали с помощью рентгеновского ди-



фрактометра ДРОН-2 (CuK α – излучение), микроскопа-микроанализатора LEO-1450 с приставкой EDS для рентгеновского микроанализа.

Оптическое пропускание и поглощение исследовали на монохроматоре МДР-2 в интервале длин волн 400-800 нм с электро-

метром Keitley и ФД-10Г, спектральное разрешение ± 1 мэВ.

Электропроводность, эффект Холла определяли четырехзондовым методом на омических индиевых контактах. Измерения проводили в интервале температур 77-400 К. Параметры, определяющие электронную проводимость, находили из уравнения

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / (kT)), \quad (2)$$

где σ – электропроводность, E_a – энергия активации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена типичная дифрактограмма полученных пленок AgInS $_2$.

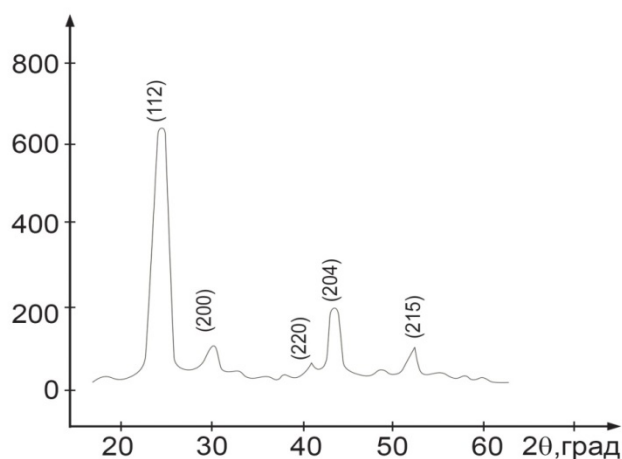


Рис.1. Дифрактограмма пленок AgInS $_2$
Fig.1. X-ray diffraction pattern of AgInS $_2$ films

Из анализа следует, что пленки однофазны и имеют кристаллическую решетку халькопирита с постоянными решетки $a=0,698$ нм и $c=0,665$ нм, которые согласуются с параметрами объемных кристаллов [9]. Дополнительные рефлексы халькопиритной фазы в объемной форме (200, 220, 204, 312, 215) в пленках проявляются с меньшей интенсивностью: 220, 312, 215. Структура пленок зависит от температуры подложки: ниже 340 °С наблюдается аморфная структура. Тип проводимости определяли методом Холла и термопробы $=10^{18}-10^{15}$ см $^{-3}$, электропроводность $15-10^{-3}$ Ом/см при 300 К.

На рис. 2 приведены температурные зависимости электропроводности ряда исследованных образцов.

Видно, что с уменьшением концентрации электронов наблюдается переход металлической проводимости к полупроводниковой. Область перехода металл-диэлектрик в

данном случае приходится на концентрации ниже 10^{18} см $^{-3}$, поскольку критерий $r \sim 3a$ выполняется при $n=2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Здесь a – борцовский радиус донора, равный $\hbar^2/4\pi^2 m e^2$;

$r = ((3/4\pi)(N_D - N_A)^{-1})^{1/3}$; \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; N_D , N_A – концентрации доноров и акцепторов; $m=0,095m_0$ – эффективная масса электрона в AgInS $_2$, определенная по термо-э.д.с.

В образцах 1 и 2 имеет место металлическая и полуметаллическая проводимость. В образцах 3 и 4, которые отличаются более высокой температурой подложки (450 и 500 °С), проводимость имеет полупроводниковый характер. С понижением температуры наблюдается вымораживание. Величина энергии активации находится в интервале 130-180 мэВ и возрастает с ростом температуры подложки. Значения подвижности возрастают в интервале температур 200-300 К по степенному закону. Ниже температур 150-



140 К в компенсированных образцах активационный закон (2) изменяется и наклон зависимостей $\sigma(T)$ уменьшается.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения и ширина запрещенной зоны при комнатной температуре.

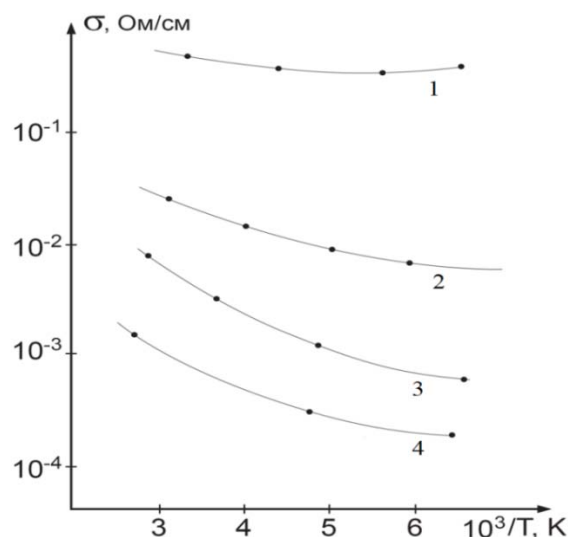


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности исследованных образцов AgInS₂: объемный кристалл (1), пленки (2-4)

Fig.2. Temperature dependence of the electrical conductivity of the AgInS₂ samples: bulk crystal (1), films (2-4)

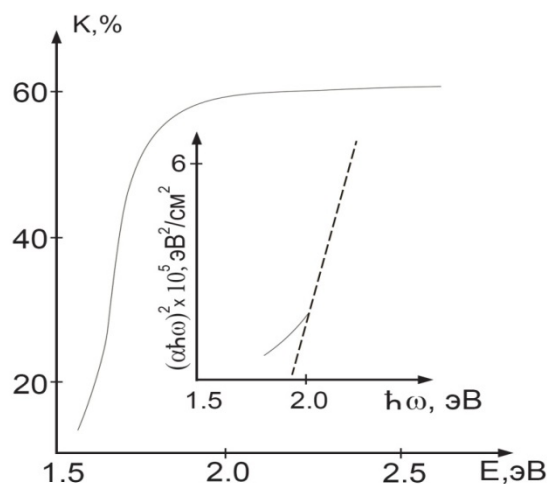


Рис.3. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения и ширина запрещенной зоны при комнатной температуре

Fig.3. The dependence of the absorption coefficient on the wavelength of incident radiation, and the band gap at room temperature

Как видно из рисунка наблюдается экспоненциальный урбаховский край, а ход коэффициента поглощения в интервале 10-60 % не имеет особенностей, что свидетельствует об однородности и однофазности пленки. Ширину запрещенной зоны при

$T=300$ К определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $[\alpha\hbar\omega]^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ (см. вставку на рис.3) до пересечения с осью абсцисс. Так как значения $[\alpha\hbar\omega]^2$ лежат на прямой линии в зависимости от $\hbar\omega$, можно заключить, что оптиче-



ские переходы прямозонные [10], а ширина запрещенной зоны равна 1,88 эВ и близка к

данном объемного кристалла AgInS_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления получены пленки дисульфида индия и серебра толщиной до 1 мкм на кварцевых подложках. Показано, что повышение температуры до $\sim 450^\circ\text{C}$ позволяет получить однофазные пленки со структурой халькопирита с шириной запрещенной зоны 1,88 эВ, с высоким ($>10^4\text{ см}^{-1}$) коэффициентом поглощения.

Возможность получения пленок в широком интервале электрического сопротивления и вариации электрических параметров при неизменной стехиометрии представляет интерес для эффективных технологий фотопреобразования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 440 с.
2. Алхасов А.Б. Возобновляемая энергетика. М.: Физматлит, 2010. 256 с.
3. Ariezo M. and Loferski J.J. Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC. 1978, 898 p.
4. Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б., Магомедова Дж.Х. Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя гетеропереходами $\text{CuInSe}_2\text{-AgInSe}_2\text{-CdS}$ // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. N3. С. 250-255.
5. Абдуллаев М.А., Амирханова Д.Х., Гаджиева Р.М., и др. Получение и исследование кристаллов и пленок CuInSe_2 // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. N5. С. 961-964.
6. Палчаева Ф.Д., Абдуллаев М.А., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Локализация электронов в диспергированных кристаллах AgInSe_2 при отжиге и компенсации // Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 2012. С. 105-108.
7. Абдуллаев М.А., Ахмедов А.К., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Свойства пленок AgInSe_2 , полученных методом магнетронного распыления // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. N10. С. 1114-1117.
8. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 328 с.
9. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Под ред. Новоселовой А.В., Лазарева В.Б. М.: Наука, 1979. 480 с.
10. Уханов Ю.Н. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 324 с.

REFERENCES

1. Chopra K., Das S. *Tonkoplennochnye solnechnye elementy* [Thin film solar cells]. Moscow, Mir Publ., 1986. 440 p.
2. Alkhasov A.B. *Vozobnovlyayemaya Energetika* [Renewable energy]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2010. 256 p. (In Russian)
3. Ariezo M. and Loferski J.J. Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC. 1978, 898 p.
4. Abdullayev M.A., Alkhasov A.B., Magomedova J.Kh. Preparation and properties of a cascade solar power inverter with two heterojunctions $\text{CuInSe}_2\text{-AgInSe}_2\text{-CdS}$. *Neorganicheskiye Materialy* [Inorganic materials]. 2014, vol. 50, no. 3, pp. 250-255. (In Russian)
5. Abdullayev M.A., Amirkhanova D.H., Gadzhiev R.M., et al. Preparation and study of the crystals and films CuInSe_2 . *Neorganicheskiye Materialy* [Inorganic Materials]. 1992, vol. 28, no. 5, pp. 961-964. (In Russian)
6. Palchayeva F.D., Abdullayev M.A., Magomedova J.Kh., Khokhlachov P.P. Localization of electrons in dispersed crystals AgInSe_2 during annealing and compensation. *Sbornik trudov mezhdunarodnoy konferentsii "Fazovye perekhody, kriticheskiye i nelineynye yavleniya v kondensirovannykh sredakh"* [Proceedings of the International Conference "Phase transitions, critical and nonlinear phenomena in condensed media"]. Makhachkala, 2012, pp. 105-108. (In Russian)
7. Abdullayev M.A., Akhmedov A.K., Magomedova J. Kh., Khokhlachov P.P. Properties of films AgInSe_2 obtained by magnetron sputtering. *Neorganicheskiye Materialy* [Inorganic materials]. 2012, vol. 48, no. 10, pp. 1114-1117. (In Russian)
8. Danilin B.S. *Primeneniye nizkotemperaturnoy plazmy dlya nanoseniya tonkikh plenok* [The use of low-temperature plasma for the deposition of thin films]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989. 328 p. (In Russian)



9. Novoselova A.V., Lazarev V.B., eds. *Fiziko-khimicheskiye svoystva poluprovodnikovyykh veshchestv* [The physicochemical properties of semiconductor substances]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 480 p. (In Russian)

10. Ukhonov Yu. N. *Opticheskiye svoystva poluprovodnikov* [Optical properties of semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 324 p. (In Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Магомед А. Абдуллаев – ведущий научный сотрудник Института физики ДНЦ РАН, доктор физико-математических наук, Махачкала, Россия, e-mail: magomed-dnzran@rambler.ru

Джамиля А. Алхасова* – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, Институт проблем геотермии, Дагестанский Научный Центр РАН.

Россия, 367030, Махачкала, пр. И. Шамиля, 39А, e-mail: alhasova.dzhamilya@mail.ru.

Критерии авторства

Магомед А. Абдуллаев – разработка научной концепции статьи, проведение экспериментальных исследований свойств пленочных гетеропереходов CdS-AgInS₂.

Джамиля А. Алхасова – обзор литературных источников по исследуемой проблеме, анализ полученных экспериментальных данных. Оба автора ответственны за обнаружение плагиата.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 17.12.2015

Принята в печать 18.01.2016

AUTHOR INFORMATION

Affiliations

Magomed A. Abdullaev – leading researcher at the Institute of Physics DSC RAS, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Makhachkala, Russia, e-mail: magomed-dnzran@rambler.ru

Dzhamilya A. Alkhasova* – senior researcher, Candidate of Technical Sciences, Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center of RAS 39A, I. Shamil prospekt, Makhachkala, 367030, Russia, e-mail: alhasova.dzhamilya@mail.ru.

Contribution

Magomed A. Abdullaev development of the concept of a scientific article, conducting experimental studies of the properties of CdS-AgInS₂ film heterojunction.

Dzhamilya A. Alkhasova review of the literature sources on the researched topic, the analysis of the experimental data.

Both authors are responsible for avoiding the plagiarism.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Received 17.12.2015

Accepted for publication 18.01.2016