

УДК 539.216.2: 620.187

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-61–70

Т. М. Гаджиев^{1, 3}, А. Р. Алиев^{1, 2}, М. А. Алиев¹, Ш. А. Юсуфов³, Г. Д. Кардашова^{2, 3}, С. С.-С. Ахтаев⁴, Х. Т. Гаджиева²

Получение тонких плёнок CuInSe_2 методом многоэтапной селенизации и исследование морфологии их поверхностей

¹ ФГБУН «Институт физики им. Х. И. Амирханова» ДФИЦ РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94; gadjiev_timur@mail.ru

² ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. Гаджиева, 43а; amilaliev@rambler.ru

³ ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70; gulya-ka11@yandex.ru

⁴ ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М. Д. Миллионщикова»; Россия, 364051, г. Грозный, пр. им. Х. А. Исаева, 100; sssahataev@yandex.ru

Аннотация. Разработана технология получения тонких плёнок CuInSe_2 методом многоэтапной селенизации. В температурном интервале $T_{\text{сел.}} = 200\div 550$ °С получены образцы и исследована морфология их поверхностей. Показано, что с ростом температуры селенизации происходит трансформация поверхностей плёнок. При $T_{\text{сел.}} = 350\div 400$ °С рельеф пленки сглаживается, становясь практически однородным. Выполнен расчёт распределения плотности поверхностных микровключений по размерам с использованием математической модели. Определена минимальная температура ≈ 180 °С, при которой можно наблюдать образование микровключений. Данное значение близко к температуре образования соединения Cu_2Se .

Ключевые слова: солнечные элементы, плёнка, технология, халькопирит, вакуум, селенизация, температура, поверхность, микрозерна.

Введение

Для удовлетворения растущего спроса на экологически чистую фотоэлектрическую солнечную энергию необходимо разработать стратегию повышения эффективности солнечных элементов. Тандемные солнечные элементы на основе поглощающих тонкопленочных слоев $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaGe}_2$ являются основными конкурентами кремниевых элементов и пользуются в настоящее время большим коммерческим спросом [1; 2]. Повышение коммерческого спроса на фотопреобразовательные приборы напрямую зависит от развития технологических основ получения поглощающего материала, которое приводит к повышению эффективности, снижению стоимости и стабильности таких устройств. Для тандемных фотопреобразовательных устройств может быть достигнута эффективность в 25–26 % за счет использования гетеропереходов двух соединений – $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaGe}_2$, имеющих оптимальные ширины оптических запрещенных зон около 1 эВ (CuInSe_2) и 1.68 эВ (CuGaSe_2), что делает их перспективными для применения в будущем [3; 4]. Остаются открытыми вопросы, связанные с развитием технологических основ получения тонкопленочных слоев, направленных на уменьшение кри-

сталлических дефектов, связанных с механизмами теплового воздействия, возникающего из-за различной температуры получения верхнего и нижнего соединений [5]. Метод селенизации – это технология получения тонких плёнок селенидов металлов путём взаимодействия предварительно нанесённого прекурсорного слоя с парами селена при повышенной температуре. Наблюдается разброс данных экспериментов по определению области температур получения тонких плёнок CuInSe_2 методом селенизации металлических прекурсоров. Этот метод признан сегодня наиболее перспективным. Он используется для крупномасштабного производства солнечных батарей [6–9].

Минимальная температура, при которой происходит взаимодействие индия (In) с селеном (Se), равна $156\text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Основная фаза $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ в системе In-Se выше $201\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в различные полиморфные формы практически стехиометрического состава – In_4Se_3 , InSe , $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, In_6Se_7 , In_5Se_7 , β , $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ вплоть до температуры $745\text{ }^\circ\text{C}$ [9, 10]. Давление «собственных» паров (In_2 , Se_3 , Se_2) над селенидами индия в температурном интервале $200\div 700\text{ }^\circ\text{C}$ составляет величину $p < 1\text{ Па}$ [11].

Соединения Cu_2Se образуются при температурах $112\div 137\text{ }^\circ\text{C}$ [12–14], CuSe – $377\div 400\text{ }^\circ\text{C}$ [16], CuSe_2 – $332\div 342\text{ }^\circ\text{C}$ [13; 14] соответственно. В работе [14] указаны три модификации соединения Cu_2Se , существующие при $51 \leq T \leq 120\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ и $\gamma\text{-Cu}_2\text{Se}$). Диселенид меди стабилен при давлениях $0.77\div 23.25\text{ кПа}$ и температурах $715\div 840\text{ К}$ [15]. Согласно работе [16] при температуре $150\div 310\text{ }^\circ\text{C}$ в системе Cu-In образуется фаза $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$.

Процессы селенизации Cu-In прекурсоров проводят в закрытых графитовых контейнерах или в трубчатых печах при температурах $250 \leq T_{\text{сел}} \leq 685\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме или в газовой среде (аргон, азот, H_2Se) [17–25].

С увеличением температуры селенизации происходил рост микрозерен и улучшалась структура пленок. В связи с высокой токсичностью H_2Se предпочтительно использовать в качестве агента-переносчика паров Se инертных газов, влияние давления которых неоднозначно [18; 21–24]. Образование летучих фаз [26] и потеря индия являются главными недостатками метода селенизации. Летучая фаза In_2Se присутствует в смеси фаз на начальной стадии. Реиспарение с поверхности пленки In_2Se приводит к обогащению медью верхнего слоя. Чтобы избежать нехватки индия при селенизации, используют многослойные структуры с разными порядками элементов (In/Cu/Se/In или Se/In/Cu/Se).

Селенизация металлических Cu-In плёнок в работе [9] происходит в замкнутой системе с газовой инертной средой. Во время селенизации пленок температура поддерживается в интервале $219\div 685\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные пленки имели структуру кристаллического халькопирита, однородный элементный состав по глубине и поверхности пленки с кристаллитами микронного размера.

Авторами [25] получены хорошо сформированные и плотноупакованные плёнки диселенида меди и индия в двухзонной печи при давлении селенсодержащего газа 10^{-1} Па и температуре селенизации $400\text{ }^\circ\text{C}$. При этом подвод селена в виде пара к поверхности заранее приготовленной порошковой медно-индиевой мишени осуществляется из первой области температуры во вторую.

В работе [27] слои-прекурсоры, содержащие измельченный сплав Cu-In, In_xSe и Se, наносили на Mo-подложки. Затем эти прекурсорные слои были селенизированы в атмосфере H_2 при различных температурах ($180, 210, 350, 400, 450, 500$ и $550\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 60 мин, а скорость нагрева составляла $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Однофазный CuInSe_2 образуется при $210\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе селенизации с преимущественной ориентацией вдоль плоскости

(112). При повышении температуры селенизации выше 210° улучшается кристалличность селенизированных пленок, но это не влияет на образование новых фаз.

Материал-прекурсор, представляющий собой смесь или сплав с заданной стехиометрией видов меди, индия и/или галлия, легированных натрием, на стеклянных подложках селенизируют с использованием рабочего газа в виде селенистого водорода или газообразного элементарного селена в смеси с N_2 в соотношении от 1:4 до 1:12 (предпочтительно около 1:10) при общем давлении около 650 Тор. При значениях температуры селенизации $425\div 525^\circ\text{C}$ исходный интерметаллический материал преобразуется в тонкоплёночную селенидную форму [28]. В целях экономии опыт проводится в системе циркуляции технологического газа.

Целью нашего исследования была разработка оригинальной технологии получения тонких пленок CuInSe_2 и исследование их морфологии поверхности для установления взаимосвязи физических свойств с условиями синтеза.

Методика эксперимента

Интерметаллические Cu-In плёнки предварительно осаждались на стеклянных подложках толщиной $d \approx 10^{-6}$ м. Работы проводились на магнетронном автоматизированном комплексе «ВАТТ АМК-МИ». Мишень Cu-In (Cu 99.99 ат. %, In 99.999 ат. %) распылялась на постоянном токе. Остаточное давление в вакуумной камере составляло $\approx 9 \cdot 10^{-5}$ Па. Давление аргона (рабочий газ) устанавливалось с помощью регулятора расхода газа РРГ-10 и измерялось вакуумметром Televac CC-10 (США).

В качестве подложки применялись стеклянные пластины *Corning* размерами 15×15 мм.

Тонкие плёнки CuInSe_2 получали в двухзонной экспериментальной установке [29–31] с использованием паров селена (реакционный компонент) и азота (газ-носитель).

Температурные режимы в зоне селенизации и испарения селена задавались при помощи пропорционально-интегрально-дифференциального регулятора «ОВЕН» ТРМ-251. Программирование прибора производилось с помощью программы «Конфигуратор ТРМ-251» через интерфейс RS-485 по протоколу *Modbus-RTU (Slave)*.

На рис. 1 представлен технологический режим получения тонкой плёнки CuInSe_2 . В области испарения селена температура держалась неизменной ($T_{\text{ист}} = 250^\circ\text{C}$) все время, пока продолжался синтез.

Первый и второй этапы – образование бинарных селенидов химических компонентов плёнки осуществлялись при давлении $P_{\text{II}} = 0.001$ Па для обеспечения высокой чистоты получаемой плёнки. На третьем этапе давление парогазовой смеси $\text{Se} + \text{N}_2$ увеличивали до 1 Па с целью уменьшения реиспарения бинарных синтезированных селенидов индия и меди с поверхности плёнки. На четвёртом этапе проводился рекристаллизационный отжиг полученной плёнки при давлении 10^5 Па. После этого плёнка охлаждалась в режиме выключенной печи до комнатной температуры.

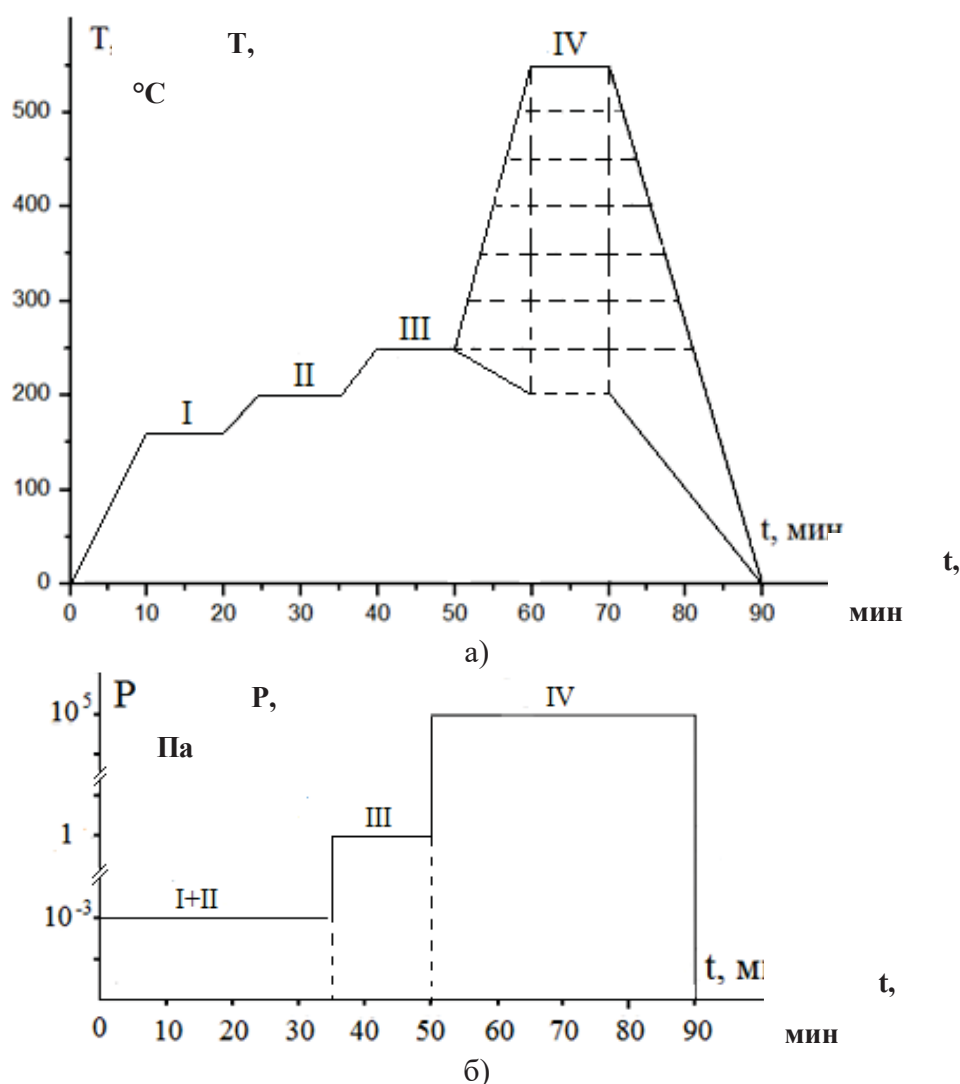


Рис. 1. Технологический режим получения тонкой плёнки CuInSe_2 : а – график изменения температуры селенизации; б – график изменения давления парогазовой реакционной смеси $\text{Se}+\text{N}_2$

Результаты и обсуждение

Морфологию поверхности синтезированных плёнок CuInSe_2 исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на установке РЭМ LEO-1450 в интервале увеличений $\times 1000 \div 3000$ и разрешающей способности $3.5 \cdot 10^{-9}$ м.

Все полученные плёнки отличались хорошей адгезией к поверхности стеклянных подложек и отсутствием видимых микропроколов. На поверхности плёнок, синтезированных при температуре селенизации 200 $^{\circ}\text{C}$, наблюдаются включения микроскопических размеров (≈ 0.2 мкм) квазисферической формы (рис. 2). С ростом температуры селенизации до 300 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение размеров микровключений до 1.2 мкм, их количества и наблюдается активное объединение в конгломераты. Форма микровключений трансформируется в удлиненную.

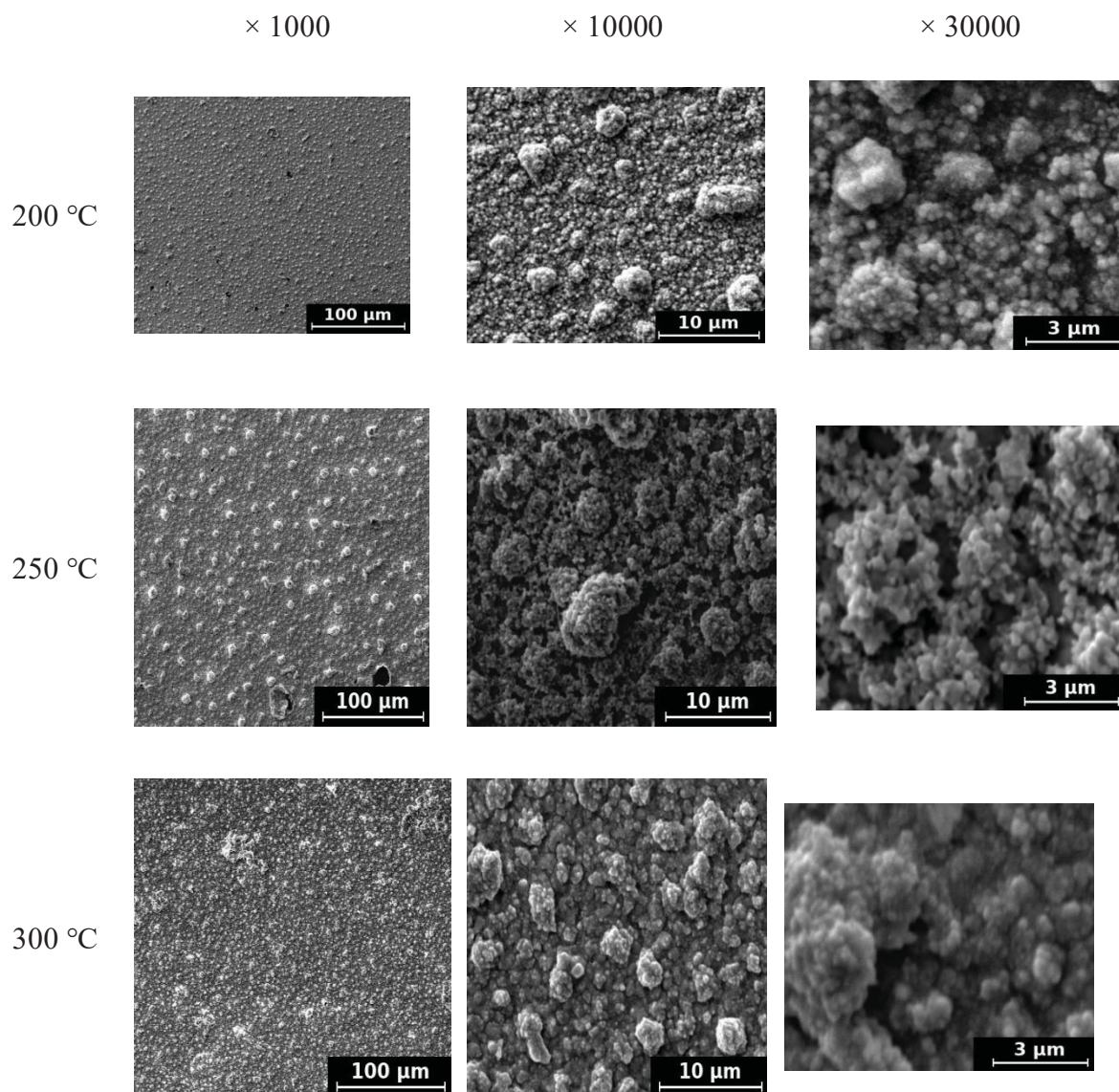
На поверхности плёнок, полученных при температурах селенизации 350–400 $^{\circ}\text{C}$, происходит дальнейшее увеличение размеров микрозёрен до значений 1.8 мкм, рельеф плёнки становится практически однородным. Дальнейшее повышение температур селени-

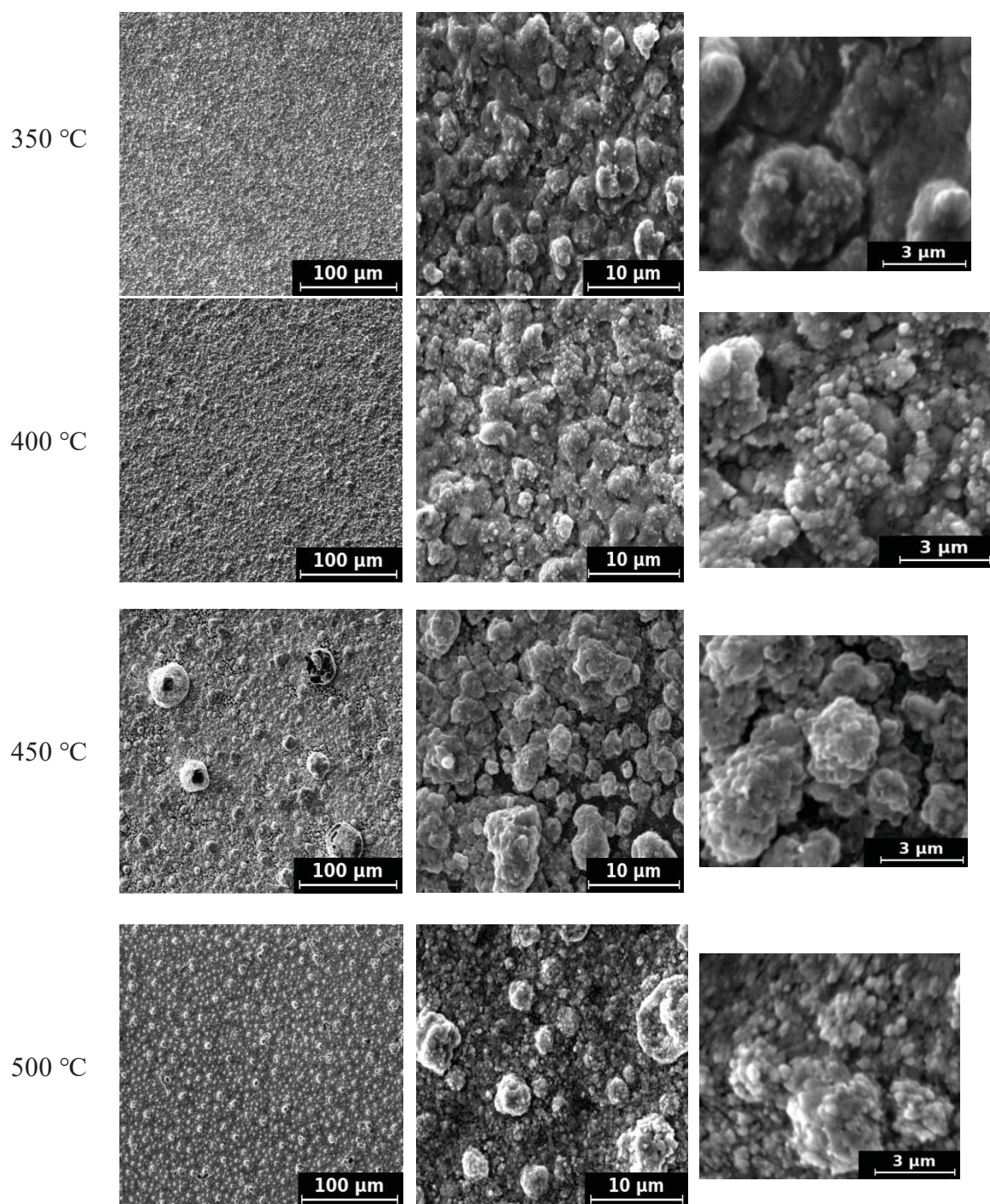
зации до $450\div 550$ °С приводит к уменьшению размеров микровключений до ≈ 0.95 мкм м, наблюдается деградация поверхности плёнки. Данные процессы, вероятно, связаны с ре-испарением материала плёнки, в результате которого поверхность микрозёрен приобретает вид усеченной полусферы. На поверхности крупных отдельных конгломератов присутствуют микропустоты, образующиеся в результате разрушения крупных зёрен.

Распределение плотности поверхностных микровключений по размерам подчиняется при $L > 0$ логнормальному закону:

$$f(L) = \frac{1}{L\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(L/a)}{2\sigma^2}\right),$$

где $f(L) \rightarrow \frac{n(L)}{S}$. Здесь S – площадь плёнки, σ и a (стандартное и среднеквадратиче-ские отклонения) – параметры логнормального распределения, $n(L)$ – число микровключений размером L , $f(L) = 0$ при $L \rightarrow 0$.





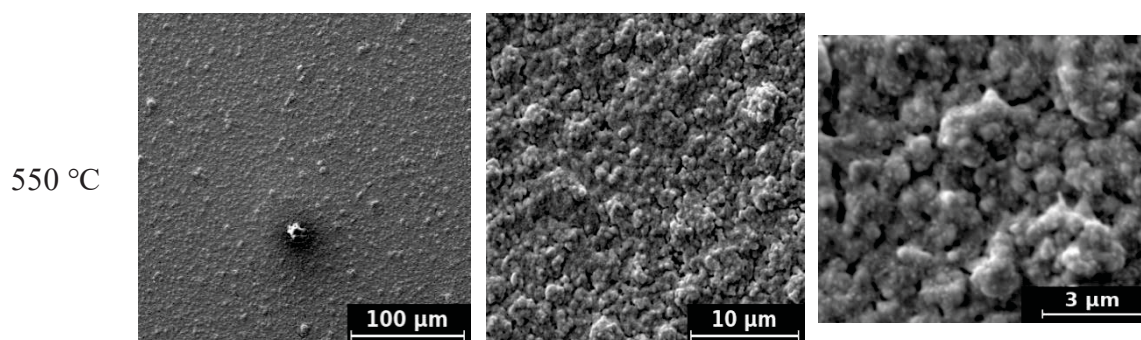


Рис. 2. Морфология поверхности плёнок CuInSe_2 полученных при температурах селенизации $200 \div 550$ °C. Увеличение: $\times 1000$, $\times 10000$, $\times 30000$

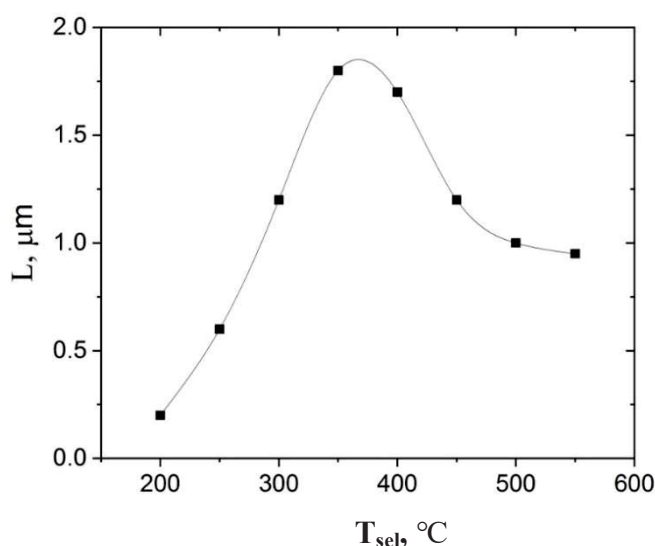


Рис. 3. Зависимость среднего размера микровключений от температуры селенизации

Из графика температурной зависимости среднего размера микровключений в плёнках CuInSe_2 , полученных при $T_{\text{сел}} = 200 \div 550$ °C (рис. 3) экстраполяцией прямой на ось ОХ, определили значение минимальной температуры селенизации ≈ 200 °C, при которой может наблюдаться образование микровключений. Следует отметить, что эта температура близка к температуре образования соединения Cu_2Se .

Выводы

Разработана новая технология получения плёнок CuInSe_2 методом многоэтапной селенизации. В интервале температур селенизации $200 \div 550$ °C получены тонкие плёнки и исследована морфология их поверхностей. Определена область температур селенизации для получения практически однородной плёнки. Показано, что при $T_{\text{сел}} \geq 450$ °C наблюдается деградация поверхности плёнки. Плёнки CuInSe_2 могут быть использованы при создании высокоэффективных фотоприёмников и фотоэлектрических преобразователей.

Работа выполнена по научной теме FMSW-2025-0022 Государственного задания Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, рег. № НИОКТР 125020501517-1.

Литература

1. Ramanujan, J. Copper indium gallium selenide based solar cells – a review / J. Ramanujan, U. Singh // *Energy and Environmental Science*. 2017. Vol. 10, Pp. 1306–1319.
2. Aissat, A. Development and simulation of a structure based on $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ semiconductors alloys for a new generation of photovoltaic cells / A. Aissat, M. Fathi, J. Vilcot // *Energy Procedia*. 2012. Vol. 18. – Pp. 197–204.
3. Song, J. Modeling and simulation of a $\text{CuGaSe}_2/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ tandem solar cell / J. Song, S. Li, C. Huang, T. Anderson, O. Crisalle // *World Conference on Photovoltaics Conversion*. 2003. Vol. 3. – Pp. 555–558.
4. Choi, I. Preparation of $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2$ two layers absorber film by metal–organic chemical vapor deposition / I. Choi, P. Yu // *Current Applied Physics*, 2009. Vol. 9. – Pp. 151–154.
5. Nanayakkara, S. Evaluating the economic viability of CdTe/CIS and CIGS/CIS tandem photovoltaic modules / S. Nanayakkara, K. Horowitz, A. Kanevce, M. Woodhouse, P. Basore // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2017. Vol. 25. – Pp. 271–279.
6. Rohom, A. B. The effect of pH and selenization on the properties of CuInSe_2 thin films prepared by electrodeposition technique for device applications A. B. / P. U. Rohom, N. B. Chaure // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19. – Pp. 201–210.
7. Gadjeiev, T. M. On the preparation of CuInSe_2 thin films via two-stage selenization / T. M. Gadjeiev, R. M. Gadjeieva, S. N. Kallaev et al. // *J. Surf. Investig.* 2016. Vol. 10. – Pp. 1197–1201.
8. Calixto, E. CuInSe_2 thin films formed by selenization of Cu–In precursors / E. Calixto, P. J. Sebastian // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. – Pp. 339–345.
9. Курдесов Ф. В., Залесский В. Б., Ковалевский В. И., Гременок В. Ф. Способ получения халькоперитных CuInSe_2 тонких пленок // Патент РФ № 2212080, 2001.
10. Okamoto, H. In–Se (Indium–Selenium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004. Vol. 25, no 2. – P. 201. – DOI: [org/10.1007/s11669-004-0031-y](https://doi.org/10.1007/s11669-004-0031-y)
11. Брежнев, Н. Ю. Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In–Se / Н. Ю. Брежнев, А. В. Косяков, А. В. Стейч, А. Ю. Завражнов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23, № 4. – С. 482–495.
12. Barker M. G. Inorganic chemistry of the main group elements. Vol. 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK, 2007. – 550 p.
13. Бабицына, А. А. Нестехиометрические халькогениды меди и серебра / А. А. Бабицына, Т. А. Емельянов, М. А. Черницына и др. // *Журнал неорганической химии*. 1975. Т. 20, № 11. – С. 3093–3096.
14. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. Cu (Copper) Binary Alloy Phase Diagrams // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1981. Vol. 2, no. 3. – Pp. 305–315.
15. Зломанов, В. П. Р–Т–диаграммы состояния систем металл–халькоген / В. П. Зломанов, А. В. Новоселова. – Москва: Наука, 1987. – 208 с.
16. Ниценко, А. В. Термическая неустойчивость селенидов примесных элементов в условиях дистилляции селена / А. В. Ниценко, Н. М. Бурабаева, Ф. Х. Тулеутай // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2019. Т. 10, № 1–3. – С. 237–243.

17. Weibke, F. Binary alloy phase diagrams / F. Weibke, H. Eggers // Z. Anorg. All. Chem. 1934. Bd. 220. – Pp. 273–292.
18. Deok Kim, S. Effect of selenization pressure on CuInSe_2 thin films selenized using co-sputtered Cu-In precursors / S. Deok Kim, H. Joon Kim, K. Hoon Yoon, J. Song // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2000. Vol. 62. – P. 35736.
19. Nekuda Malik, J. A. Atmospheric pressure synthesis of In_2Se_3 , Cu_2Se , and CuInSe_2 without external selenization from solution precursors / J. A. Nekuda Malik, M. F. A. M. van Hest, A. Miedaner et al. // Journal of Materials Research. 2009. Vol. 24. – Pp. 1375–1387.
20. Fangdan, Jiang. Effect of temperature on selenization process of metallic Cu–In alloy precursors / Jiang Fangdan, Feng Jiayou // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515, no. 4. – Pp. 1950–1955.
21. Yu, Tao. CuInSe_2 films prepared by a plasma-assisted selenization process in different working pressures / Tao Yu, Yi Zhang, Bao-Zhang Li, Wei-Long Jiang, He Wang, Cai Yong-An, Liu Wei, Li Feng-Yan, Sun Yun // Chin. Phys. Lett. 2010. Vol. 27, no. 2. – P. 028101.
22. Lakshmikumar S. T., Rastogi A. C. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. – P. 3585.
23. Guillen C., Herrero J. Phase evolution in low-pressure Se vapor selenization of ... // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. – P. 493.
24. Курдесов, Ф. В. Способ получения халькоперитных CuInSe_2 тонких пленок / Ф. В. Курдесов, В. Б. Залесский, В. И. Ковалевский, В. Ф. Гременок // Патент РФ № 2212080, 2001.
25. Cho, A. Non-vacuum processed CuInSe_2 thin films fabricated with a hybrid ink / A. Cho, S. Ahn, J. H. Yun, J. Gwak, S. K. Ahn, K. Shin, H. Song, K. Yoon // Solar Energy // Materials Si Solar Cells. 2013. Vol. 109. – Pp. 17–25.
26. Yao, N. Preparation of CuInSe_2 thin films by spin-coating and selenization / N. Yao, J. Ma, X. Zhu, Y. Iang, J. Jiang, J. Chu // Proc. SPIE9068, Eighth International Conference on thin Film Physics and Application. 2013. – Pp. 127–131.
27. Билалов, Б. А. Способ получения тонкой пленки диселенида меди и индия CuInSe_2 / Б. А. Билалов, Т. М. Гаджиев, Г. К. Сафаралиев // Патент РФ № 2354006. 2009.
28. Jingang, Xu. Fabrication of high-quality CuInSe_2 films by coating, compaction and selenization / Xu Jingang // Wang Yanlai, Nie Hongbo // Advanced materials research. 2013. Vol. 625. – Pp. 287–290.
29. Robert D. Weiting, Simi Valley. Method and system for recycling gas for selenization of thin film photovoltaic // Patent US 8, 728, 200 B1 Weiting (45), 2014.
30. Гаджиев, Т. М. Вакуумная трубчатая печь / Т. М. Гаджиев, Р. М. Гаджиева, Р. К. Арсланов, М. Г. Куруцов, И. Г. Зубаилов // Патент РФ № 116614 МПК F27B 5/04, F27B 5/14, опубл. 27.05.2012. – 10 с.
31. Гаджиев, Т. М. Устройство для натекания газа / Т. М. Гаджиев, Р. К. Арсланов, М. А. Алиев, Р. М. Гаджиева, А. М. Асхабов и др. // Патент РФ № 168325, МПК F17C 13/00, № 2016112029, заявл. 30.03.2016; опубл. 30.01.2017. Бюл. № 4. – 7 с.

Поступила в редакцию 29 мая 2026 г.

Принята 17 июня 2026 г.

UDC 539.216.2: 620.187

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-61-70

Obtaining CuInSe₂ Films via Multi-Stage Selenization and Investigation of Their Surface Morphology

T. M. Gadjiev^{1, 3}, A. R. Aliev^{1, 2}, M. A. Aliev¹, Sh. A. Yusufov³,
G. D. Kardashova^{2, 3}, S. S.-S. Ahtaev⁴, H. T. Gadjieva²

¹ Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94; gadjiev_timur@mail.ru

² Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; amilaliev@rambler.ru

³ Dagestan State Technical University; Russia, 367030, Makhachkala, Imam Shamil av., 70; gulya-ka11@yandex.ru

⁴ Grozny State Oil Technical University; Russia, 364051, Grozny, pr. Isaeva, 100; ssahtaev@yandex.ru

Abstract. A technology for obtaining CuInSe₂ films via multi-stage selenization has been developed during the research. The surface morphology of thin CuInSe₂ films was obtained and studied in the temperature range of $T_{sel} = 200 \div 550$ °C. It was shown that as the selenization temperature increases, the film surface undergoes transformation. At $T_{sel} = 350 \div 400$ °C, the film surface smooths out to a nearly homogeneous state. A mathematical calculation of the size distribution of surface micro-inclusions was performed. The minimum selenization temperature $T_{sel. min} \approx 180$ °C, at which the formation of micro-inclusions is observed was determined, which is close to the formation temperature of the Cu₂Se compound.

Keywords: solar cells, film, technology, chalcopyrite, vacuum, selenization, temperature, surface, micrograins.

Received 29 May, 2026

Accepted 17 June, 2026