

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК Cu_2O МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРАХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2025 г. А. В. Саенко*, В. В. Жейц, З. Е. Вакулов, В. А. Смирнов

Южный федеральный университет, Таганрог, Россия

*E-mail: avsaenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 25.10.2024 г.

После доработки 20.02.2025 г.

Принята к публикации 20.02.2025 г.

Проведено осаждение пленок Cu_2O методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления в бескислородной среде при комнатной температуре. Исследовано влияние мощности и давления в камере на скорость осаждения, структурные и оптические свойства пленок Cu_2O . Показано, что зависимость скорости осаждения пленок Cu_2O от мощности распыления имеет практически линейный характер и незначительно возрастает при увеличении давления аргона в камере. Получено, что все пленки Cu_2O имеют преимущественно нанокристаллическую структуру, состоящую из столбчатых зерен, средний размер которых возрастает от 10 до 30 нм при увеличении мощности распыления от 25 до 100 Вт и давления в камере от $3 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ мбар. При этом пленки Cu_2O имеют относительно гладкую поверхность со средней шероховатостью в диапазоне от 4.5 до 5.9 нм. Установлено, что для осаждения пленок Cu_2O с наибольшим размером зерен и низкой шероховатостью поверхности оптимальной является мощность распыления 75 Вт и давление в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Показано, что при данном режиме магнетронного напыления пленка Cu_2O имеет два основных дифракционных пика, которым соответствуют ориентации кристаллических плоскостей (111) и (200) для кубической фазы Cu_2O , а также высокое оптическое поглощение до порядка 600 нм и ширину запрещенной зоны 2.18 эВ. Проведено изготовление макетов солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ методом магнетронного распыления при комнатной температуре и исследованы их вольт-амперные характеристики. Полученные результаты могут быть использованы при разработке структур и технологических процессов формирования солнечных элементов на стеклянной и гибкой подложках с помощью метода магнетронного распыления.

Ключевые слова: пленки оксида меди, магнетронное напыление, мощность распыления, давление в камере, кристаллическая структура, солнечный элемент

DOI: 10.31857/S0544126925010071, **EDN:** GHZFLY

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся исследования в области оксидных полупроводников для их применения в гетероструктурах солнечных элементов, поскольку они обладают перспективными структурными, электрофизическими и оптическими свойствами, широко распространены и безопасны для окружающей среды, а также не требуют сложных технологических процессов осаждения, что делает их многообещающими материалами для создания потенциально недорогих и эффективных солнечных элементов [1–3]. Кроме того, большой интерес с практической точки зрения связан с формированием оксидных солнечных элементов на гибкой полимерной подложке (полиэтилентерефталат), поскольку такие солнечные элементы

имеют существенно меньший вес и легко монтируются на любой поверхности [4]. В качестве фотоактивного слоя для поглощения солнечного излучения оксидных гетероструктур широко исследуются оксиды меди (Cu_2O , CuO), которые являются полупроводниками p -типа проводимости с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 1.2 до 2.5 эВ и обладают относительно высоким коэффициентом спектрального поглощения (10^4 – 10^5 см^{-1}) [3–9]. Однако максимальная эффективность солнечных элементов на основе Cu_2O пока составляет менее 5%, а на основе CuO – менее 1%, что существенно ниже теоретического максимума порядка 20% и связано с качеством осаждаемых оксидных пленок, в частности наличием вторичных фаз (в пленке Cu_2O наличие фазы CuO) и высокой

шероховатости поверхности, а также наличием дефектов на межфазных гетерограницах [2, 7–11]. Для достижения высокой эффективности преобразования солнечной энергии оксидные полупроводники должны иметь большие кристаллические зерна, высокую подвижность носителей заряда и низкое удельное сопротивление. Так низкая эффективность солнечных элементов на основе CuO связана с небольшой концентрацией основных носителей заряда и их подвижностью ($0.1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), а также высокой скоростью рекомбинации на поверхностных и объемных дефектах [5–8]. Таким образом, одной из основных причин низкой эффективности солнечных элементов на основе оксидов меди является небольшой размер кристаллических зерен в пленке и шероховатая поверхность гетерограницы *p-n*-перехода, что приводит к низкой эффективности разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар и высокой концентрации центров рекомбинации.

При осаждении пленок оксидных полупроводников широко используются такие методы, как магнетронное распыление на постоянном токе (DC) и в высокочастотном режиме (RF), химическое осаждение из газовой фазы (CVD), электрохимическое осаждение (ECD), импульсное лазерное осаждение (PLD) и золь-гель метод (центрифугирование) [4, 10–23]. Метод магнетронного распыления имеет такие преимущества, как возможность точного управления параметрами растущей пленки в процессе осаждения, долговременная стабильность процесса и отсутствие нагрева подложки до высоких температур [10]. При осаждении пленок оксидов металлов выделяют две разновидности магнетронного распыления, которые включают распыление металлической мишени в среде реактивного газа (кислород) или керамической мишени в атмосфере преимущественно инертного газа (аргон). При этом распыление керамической мишени характеризуется высокой стабильностью процесса и высоким качеством получаемых пленок, в отличие от реактивного распыления (низкая стабильность процесса и сложность его контроля), что является перспективным для снижения окисления и деградации отдельных слоев формируемых оксидных гетероструктур солнечных элементов [24]. Кроме того, одним из факторов уменьшения стоимости изготовления солнечных элементов является снижение температуры технологического процесса, что делает магнетронное распыление в бескислородной среде при комнатной температуре интересным методом для осаждения пленок оксидных полупроводников, в том числе на гибкие полимерные подложки [10, 11, 19]. При этом вследствие большого количества технологических параметров, таких как мощность распыления, давление и состав газа в камере, режим работы магнетрона, температура подложки, актуальной задачей является осаждение пленок оксидных полупроводников с контролируемой структурой и свойствами.

В данной работе проведены исследования влияния мощности и давления в камере при высокочастотном (ВЧ) магнетронном распылении керамической мишени в бескислородной среде при комнатной температуре ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) на скорость осаждения, структурные и оптические свойства пленок Cu_2O для применения в гетероструктурах солнечных элементов на стеклянной и гибкой подложках. Кроме того, на основе полученных результатов были изготовлены макеты солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и исследованы их вольт-амперные характеристики.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки Cu_2O были получены на стеклянных подложках при ВЧ магнетронном распылении в бескислородной среде при комнатной температуре на установке VSE-PVD-DESK-PRO (ООО «АкадемВак»). Перед осаждением пленки Cu_2O подложки очищались в ультразвуковой ванне поочередно в течение 5 мин в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде для удаления органических загрязнений. Распыляемая мишень представляла собой керамическую мишень Cu_2O (ООО «Гирмет») чистотой 99.9%, диаметром 50 мм и толщиной 6 мм. Вакуумная камера перед осаждением откачивалась до базового давления менее $8\cdot10^{-5}$ мбар и заполнялась газообразным аргоном высокой чистоты (99.998%). Мишень предварительно распылялась в течение не менее 5 мин для удаления поверхностных загрязнений и достижения оптимальных условий осаждения. При осаждении расстояние между мишенью и подложкой было порядка 70 мм. Мощность распыления изменялась от 25 до 100 Вт. Рабочее давление аргона в вакуумной камере варьировалось от $3\cdot10^{-3}$ до $7\cdot10^{-3}$ мбар. Толщина пленок Cu_2O регулировалась временем осаждения от 4 до 55 мин в зависимости от давления аргона в вакуумной камере и составляла порядка 90–110 нм.

Толщина полученных пленок Cu_2O измерялась на профилометре Alpha-Step D-100 (KLA-Tencor), который позволяет осуществлять сканирование поверхности образцов для анализа высоты ступеньки. Структурные свойства пленок исследовались методами сканирующей (растровой) электронной микроскопии (РЭМ) на установке Nova Nanolab 600 (FEI Company) и рентгеновской дифракции на установке XRD-7000 (Shimadzu). Исследование шероховатости поверхности пленок выполнялось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на нанолаборатории NTEGRA (НТ-МДТ). Обработка АСМ-изображений осуществлялась с использованием программного комплекса Nova Image Analysis. Химический состав пленок Cu_2O определялся рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) на спектрометре K-Alpha

(Thermo Scientific) с применением монохроматического $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$ излучения (энергия фотонов 1486.6 эВ, размер пятна 400 мкм). Коэффициент пропускания пленок Cu_2O в ультрафиолетовой и видимой области спектра (300–800 нм) определялся на спектрофотометре UV–VIS Evolution-300 (Thermo) при использовании стеклянной подложки без пленки в качестве эталонного образца. Электрофизические параметры пленок Cu_2O , такие как удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда, измерялись четырехзондовым методом ЭДС Холла на установке Ecopia HMS-3000 (Ecopia Co.).

После оптимизации режима магнетронного напыления пленок Cu_2O были изготовлены макеты солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ с фотоактивной областью 1 см², где в качестве подложки использовалась стеклянная пластина (Sigma-Aldrich) с нанесенным слоем ITO (7 Ом/□). В качестве широкозонного окна (буферного слоя *n*-типа проводимости) осаждалась пленка ZnO толщиной порядка 50 нм, а в качестве поглощающего слоя *p*-типа проводимости пленка Cu_2O толщиной порядка 1300 нм методом ВЧ магнетронного распыления при мощности 75 Вт, давлении аргона в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар и комнатной температуре. В качестве тыльного электрода наносилась пленка Ag толщиной 100 нм методом магнетронного распыления в импульсном режиме со средней частотой 100 кГц при комнатной температуре [10, 21, 25]. Вольт-амперные характеристики полученных гетероструктур солнечных

элементов измерялись с помощью разработанного устройства на основе емкостного метода, а также комплекса National Instruments PXI-1004 при освещении галогенной лампой с интенсивностью излучения 100 мВт/см².

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости скорости осаждения пленок Cu_2O от мощности и давления в камере при ВЧ магнетронном распылении, которые имеют практически линейный характер. При увеличении мощности распыления от 25 до 100 Вт скорость осаждения возрастает с 1.7–2.5 до 21.8–25.9 нм/мин. При увеличении давления аргона в камере от $3 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ мбар при мощности распыления 75 Вт скорость осаждения возрастает с 14.3 до 16.1 нм/мин. Это связано с увеличением количества бомбардирующих мишень ионов аргона и их кинетической энергии (более высокая плотность плазмы), приводя к возрастанию количества выбитых атомов из мишени, переходу их в газовую фазу и осаждению на поверхности подложки [11, 25]. Это показывает, что количество атомов, распыляемых из мишени, практически пропорционально мощности магнетронного распыления.

На рис. 2 показаны РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок Cu_2O при мощности магнетронного распыления от 25 до 100 Вт и давлении в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар, которые имеют однородную зернистую структуру без трещин и пор.

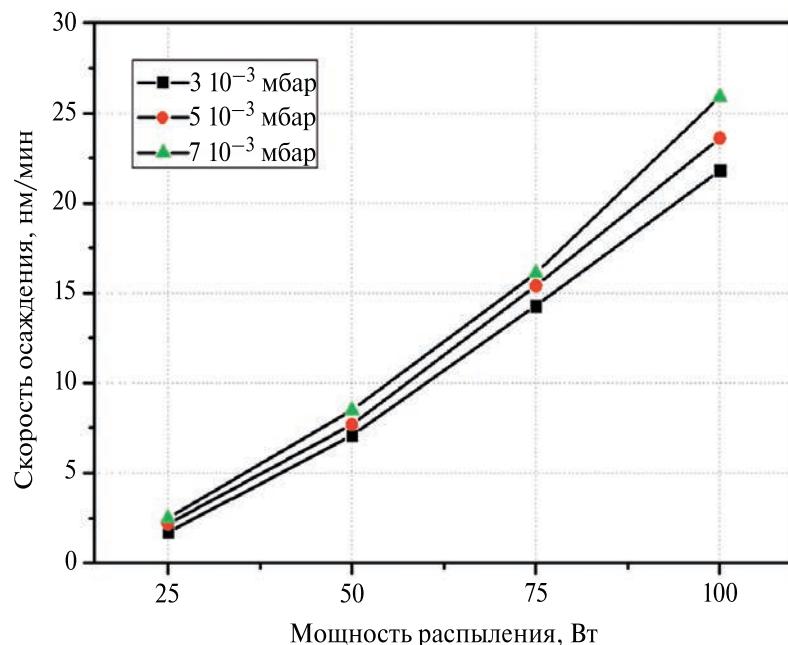


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения пленок Cu_2O от мощности и давления в камере при RF магнетронном распылении

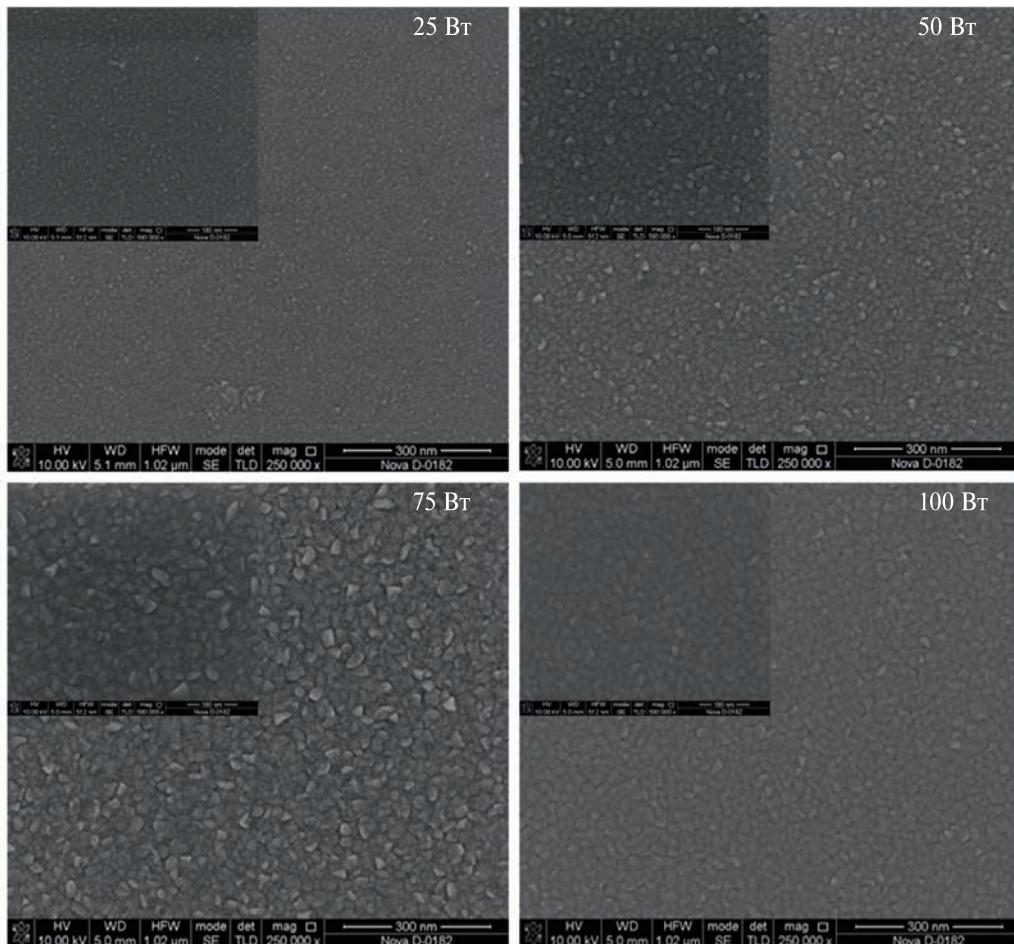


Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок Cu₂O при мощности магнетронного распыления от 25 до 100 Вт (давление 5·10⁻³ мбар)

При этом осажденная при мощности распыления 25 Вт пленка Cu₂O состоит из зерен размером порядка 10 нм. Возрастание мощности распыления до 50 и 75 Вт приводит к увеличению среднего размера зерен до порядка 20 и 30 нм соответственно, что связано с более высокой скоростью осаждения (рис. 1) и более высокой плотностью образования зародышей кристаллической фазы [15, 22, 26]. Однако при мощности распыления 100 Вт дальнейшего роста зерен не происходит, а напротив их размер даже уменьшается до порядка 20–25 нм предположительно из-за более высокой скорости распыления, что приводит к существенно большей плотности зародышей и может быть причиной более мелких зерен [10].

На рис. 3 показаны РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок Cu₂O при давлении в камере от 3·10⁻³ до 7·10⁻³ мбар и мощности магнетронного распыления 75 Вт, а также поперечный скол пленки Cu₂O толщиной 92 нм. При давлении в камере 3·10⁻³ мбар зернистая морфология поверхности слабо выражена, а при 5·10⁻³ и 7·10⁻³

мбар имеет практически одинаковый средний размер зерен порядка 30 нм. На поперечном сколе пленок Cu₂O проявляется столбчатая структура с направлением перпендикулярным к плоскости подложки, которая часто наблюдается при низкотемпературном магнетронном осаждении оксидных полупроводников, что является следствием малой подвижности осаждаемых частиц на поверхности подложки [11, 24, 25].

На рис. 4 представлено АСМ-изображение поверхности пленки Cu₂O при мощности магнетронного распыления 75 Вт и давлении в камере 5·10⁻³ мбар, а также зависимость шероховатости поверхности пленки Cu₂O от мощности распыления. Все пленки Cu₂O имеют относительно гладкую поверхность со средней шероховатостью в диапазоне от 4.5 до 5.9 нм при мощности распыления от 25 до 100 Вт. Увеличение шероховатости поверхности объясняется присутствием в пленке зерен большего размера из-за возрастания мощности магнетронного распыления, что придает осаждаемым атомам необходимую кинетическую энергию для

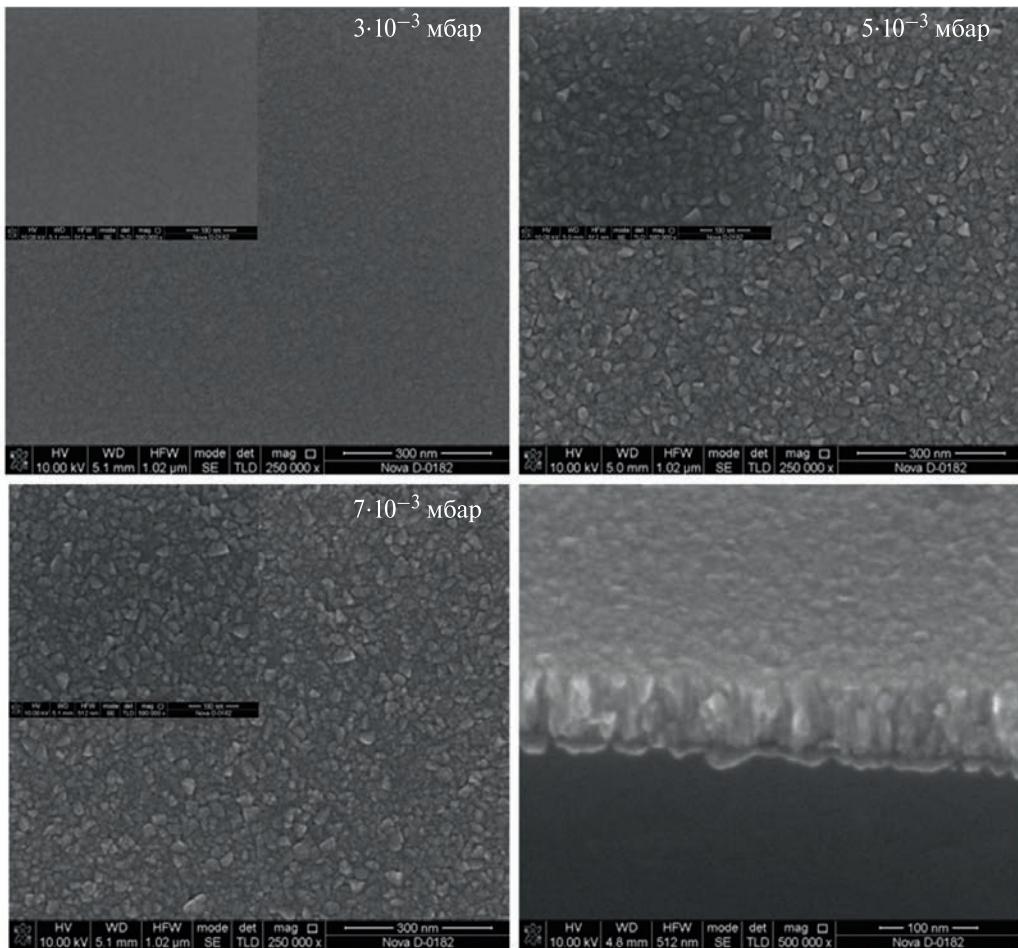


Рис. 3. РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок Cu₂O при давлении в камере от 3·10⁻³ до 7·10⁻³ мбар (мощность 75 Вт) и поперечный скол толщиной 92 нм

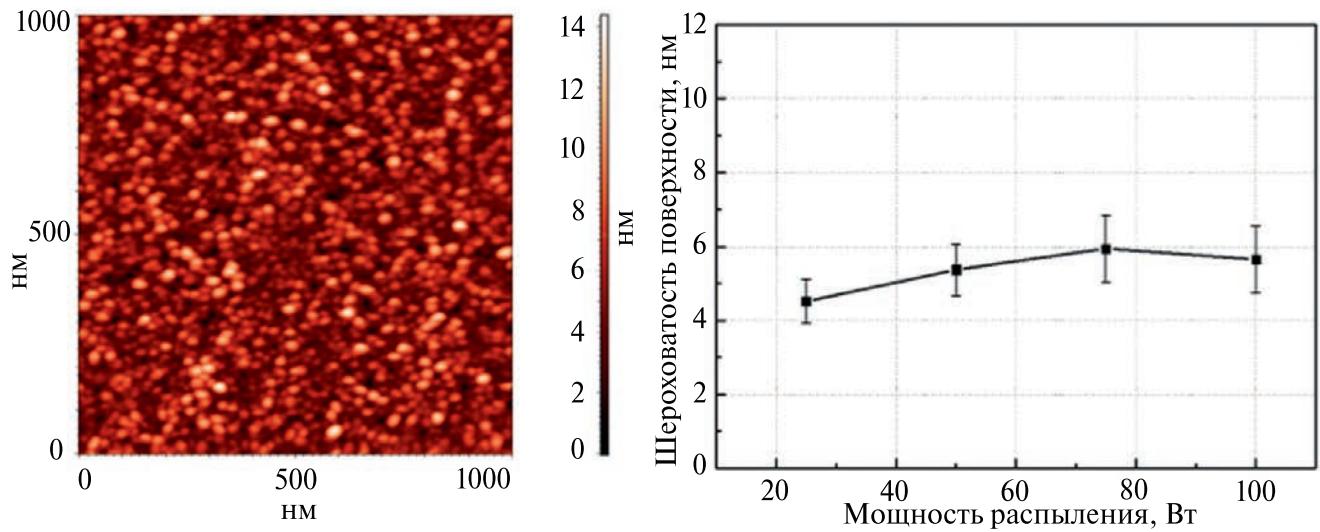


Рис. 4. ACM-изображение поверхности пленки Cu₂O (мощность 75 Вт, давление 5·10⁻³ мбар) и зависимость шероховатости поверхности от мощности распыления

роста [11, 19, 26]. Таким образом, для осаждения пленок Cu_2O с наибольшим размером зерен и низкой шероховатостью поверхности оптимальной является мощность магнетронного распыления 75 Вт и давление в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар.

Измерения методом ЭДС Холла показали, что полученные пленки Cu_2O имеют *p*-тип проводимости и удельное сопротивление порядка 10^2 – 10^3 Ом·см, которое согласуется с литературными данными [10, 14, 19, 26]. Дырочный тип проводимости пленок обусловлен наличием вакансий меди (V_{Cu}), которые являются акцепторами [2, 14, 16]. Концентрация и подвижность носителей заряда в пленке Cu_2O , полученной при мощности магнетронного распыления 75 Вт и давлении в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар, составила $2.4 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ и 6.93 см $^2/\text{В}\cdot\text{с}$ соответственно, которые являются перспективными значениями для создания структур солнечных элементов и согласуются с результатами численного моделирования [2, 27, 28].

На рис. 5 представлена рентгеновская дифрактограмма нанокристаллической структуры пленки Cu_2O , полученной при мощности магнетронного распыления 75 Вт и давлении в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Метод рентгеновской дифракции использовался для исследования кристаллической структуры и состава пленки Cu_2O (длина волны рентгеновского излучения 1.54051 Å). Пленка имеет два основных дифракционных пика на значениях угла 36.6° и 42.4°, которым соответствуют ориентации кристаллических плоскостей (111) и (200) для кубической фазы Cu_2O и преимущественному направлению роста кристаллитов (столбчатых зерен) перпендикулярно поверхности подложки [10, 15–19]. При этом на дифрактограмме не наблюдается вторичных фаз, таких как CuO или Cu , что

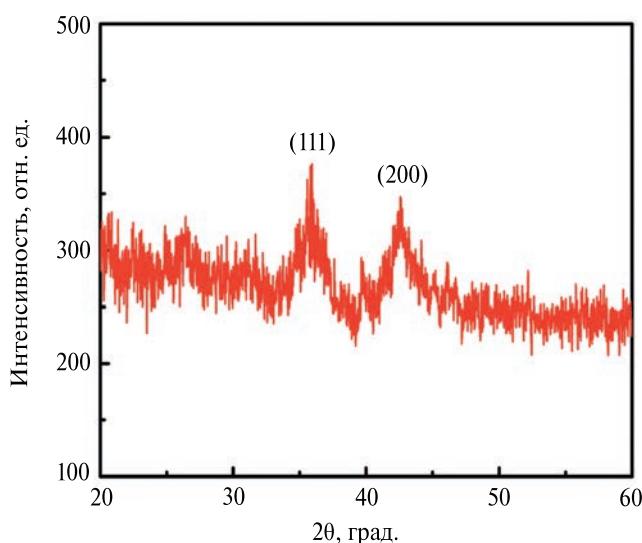


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма пленки Cu_2O (мощность 75 Вт, давление $5 \cdot 10^{-3}$ мбар)

является предпочтительным для создания структур солнечных элементов.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовался для подтверждения химического состояния элементов в пленке Cu_2O . На рис. 6 представлен обзорный РФЭС-спектр и спектры высокого разрешения уровней меди и кислорода пленки Cu_2O , полученной при мощности распыления 75 Вт и давлении в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр получен в диапазоне энергий связи 0–1350 эВ, который позволяет определить все элементы, присутствующие на поверхности пленок Cu_2O . Спектры высокого разрешения отдельных элементов получены для более точного определения положения пиков. Согласно обзорному спектру на поверхности пленок Cu_2O присутствуют медь, кислород и углерод. Наличие пика углерода C1s (284.5 эВ) свидетельствует о его адсорбции на поверхности пленки из окружающей атмосферы [14]. Спектр высокого разрешения уровня Cu2p показывает, что интенсивные фотоэлектронные пики, относящиеся к $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$, наблюдаются при 932.4 и 952.3 эВ и соответствуют степени окисления Cu^+ фазы Cu_2O [10, 12, 15, 20]. Кроме того, существенных пиков с энергией связи в диапазоне 933.7–934.8 эВ не наблюдается, что подтверждает отсутствие степени окисления Cu^{2+} вторичной фазы CuO [14, 17, 18]. При этом между $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$ наблюдаются небольшие сателлитные пики с энергией связи в диапазоне 940–946 эВ, а также одиничный сателлитный пик при 962.3 эВ, что соответствует дублетным состояниям степени окисления Cu^{2+} фазы CuO [15, 17]. Наличие фазы CuO на поверхности пленок Cu_2O неизбежно связано с окислением Cu_2O до CuO , поскольку фаза CuO является наиболее стабильной в условиях окружающей среды [14–17]. На спектре уровня O1s присутствует асимметричный пик с плечом при более высоких энергиях связи, который соответствует кислороду (O^{2-}) кристаллической решетки Cu_2O при 530.0 эВ и кислороду (O_i), адсорбированному на поверхности и входящему в состав поверхностных гидроксильных групп при 531.2 эВ [12, 20, 21]. Таким образом, результаты РФЭС подтверждают химический состав пленки Cu_2O , полученной методом магнетронного распыления (мощность 75 Вт и давление $5 \cdot 10^{-3}$ мбар) при комнатной температуре в бескислородной среде, которая состоит в основном из фазы Cu_2O .

Оптические свойства пленки Cu_2O исследовались с помощью измерения коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 300–800 нм. На рис. 7 представлен спектр пропускания пленки Cu_2O , полученной при мощности магнетронного распыления 75 Вт и давлении в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Пленка Cu_2O имеет высокое оптическое поглощение до порядка 600 нм и пропускание 52–67% в диапазоне длин волн 600–800 нм, что может свидетельствовать о высоком фотоотклике плен-

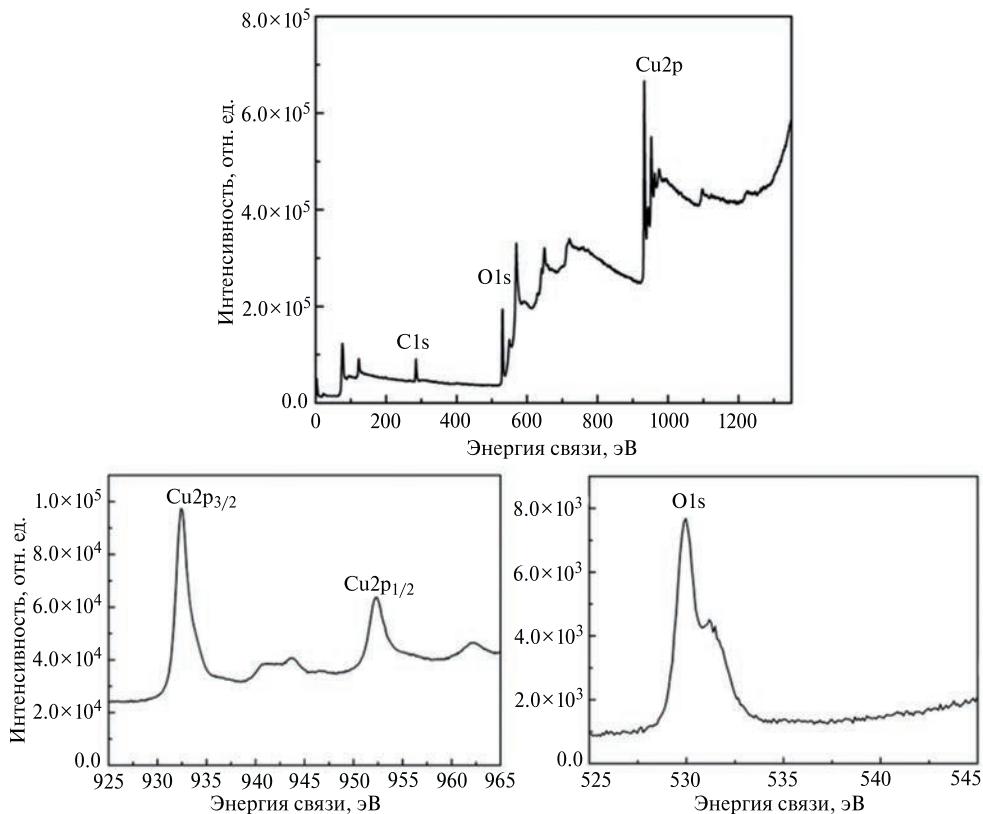


Рис. 6. Обзорный РФЭС-спектр и спектры высокого разрешения уровней меди и кислорода пленки Cu₂O (мощность 75 Вт, давление 5·10⁻³ мбар)

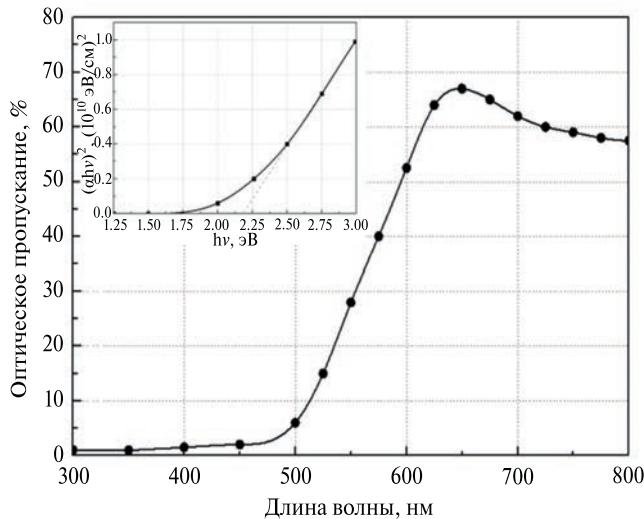


Рис. 7. Спектр пропускания и определение ширины запрещенной зоны пленки Cu₂O (мощность 75 Вт, давление 5·10⁻³ мбар)

ки в видимой области спектра, обусловленной переходами электронов из валентной зоны в зону

проводимости [10, 13, 14]. На вставке рис. 7 также приведена зависимость $(ahv)^2 = f(hv)$, где a является коэффициентом поглощения, $a h v$ – энергией фотонов. Ширина запрещенной зоны пленки Cu₂O определялась экстраполяцией прямолинейного участка на ось энергий и составила порядка 2.18 эВ. Это подтверждает возможность использования пленки Cu₂O в качестве поглощающего слоя в структурах солнечных элементов.

Для исследования возможности применения полученных пленок Cu₂O в структурах солнечных элементов были изготовлены макеты гетероструктур стекло/ITO/ZnO/Cu₂O/Ag методом магнетронного распыления в бескислородной среде при комнатной температуре и исследованы их вольт-амперные характеристики. На рис. 8 представлены схематичная структура, изготовленные экспериментальные макеты солнечных элементов и измеренная наилучшая вольт-амперная характеристика, соответствующая оптимальному режиму ВЧ магнетронного напыления пленки Cu₂O (мощность 75 Вт, давление 5·10⁻³ мбар) толщиной порядка 1300 нм. При этом в процессе формирования гетероструктуры буферный слой ZnO толщиной порядка 50 нм осаждался также методом ВЧ магнетронного распыления, а для создания омических контактов к пленкам Cu₂O и ITO

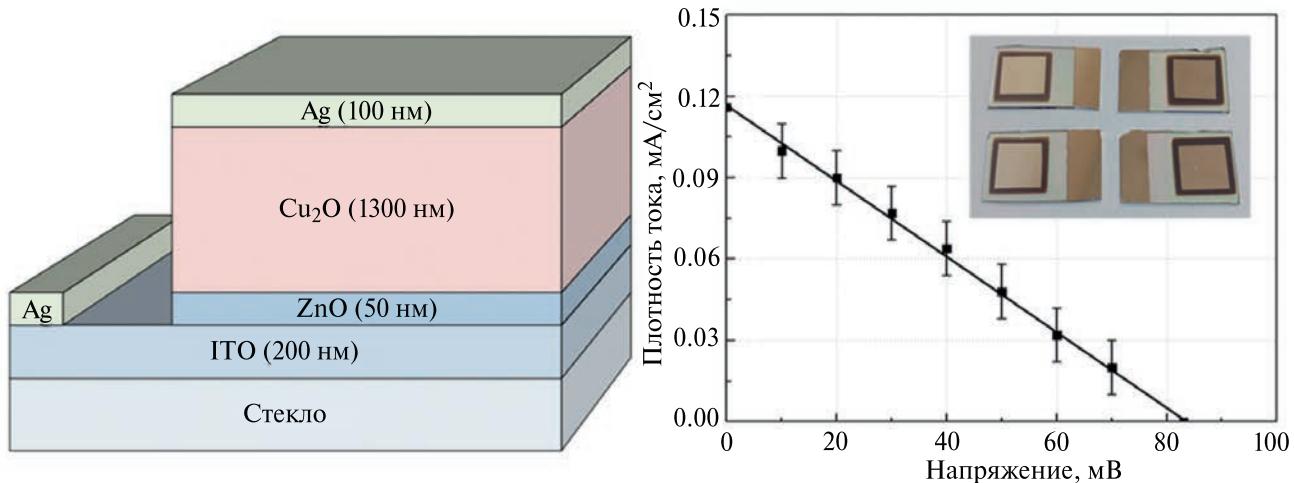


Рис. 8. Схематичная структура, экспериментальные макеты и вольт-амперная характеристика солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$

использовалось осаждение слоя Ag толщиной 100 нм методом магнетронного распыления в импульсном режиме со средней частотой 100 кГц [10, 21, 25].

Полученные фотоэлектрические значения плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода составили $0.116 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и 83 мВ соответственно, что согласуется с литературными экспериментальными данными для подобных структур солнечных элементов [1–10, 18–23]. Полученные результаты показывают, что пленка Cu_2O с большим размером зерен имеет наилучшие фотоэлектрические параметры в следствие более эффективного разделения фотогенерированных носителей заряда и соответственно возрастания величины генерируемого фототока. При этом по сравнению с результатами численного моделирования, представленными в литературных источниках [2, 16, 28], полученные значения фотоэлектрических параметров являются относительно невысокими, что предположительно может быть связано с неоптимальной толщиной пленки Cu_2O , небольшими размерами зерен (порядка 30 нм), относительно высоким удельным сопротивлением пленки Cu_2O (10^2 – $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и наличием дефектов на межфазных границах, что способствует возрастанию скорости рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар [3–7, 11, 18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени получены пленки Cu_2O в бескислородной среде при комнатной температуре. Исследовано влияние мощности и давления в камере при магнетронном распылении на скорость осаждения, структурные и оптические свойства пленок Cu_2O .

Показано, что зависимость скорости осаждения пленок Cu_2O от мощности распыления в бескислородной среде при комнатной температуре имеет практически линейный характер и незначительно возрастает при увеличении давления аргона в камере. Получено, что все пленки Cu_2O имеют преимущественно нанокристаллическую структуру, состоящую из столбчатых зерен, средний размер которых возрастает от 10 до 30 нм при увеличении мощности распыления от 25 до 100 Вт и давления аргона в камере от $3 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ мбар. Пленки Cu_2O имеют относительно гладкую поверхность со средней шероховатостью в диапазоне от 4.5 до 5.9 нм при мощности распыления от 25 до 100 Вт. Таким образом, для осаждения пленок Cu_2O с наибольшим размером зерен и низкой шероховатостью поверхности оптимальной является мощность магнетронного распыления 75 Вт и давление в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар.

Показано, что при данном режиме магнетронного напыления пленка Cu_2O имеет два основных дифракционных пика на значениях угла 36.6° и 42.4°, которым соответствуют ориентации кристаллических плоскостей (111) и (200) для кубической фазы Cu_2O . Кроме того, результаты РФЭС подтверждают химический состав пленки, которая состоит в основном из фазы Cu_2O , что является предпочтительным для создания структур солнечных элементов. Показано, что пленка Cu_2O имеет высокое оптическое поглощение до порядка 600 нм и пропускание 52–67 % в диапазоне длин волн 600–800 нм, а также ширину запрещенной зоны 2.18 эВ, концентрацию и подвижность носителей заряда $2.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $6.93 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ соответственно. Проведено изготовление макетов солнечных элементов на основе гетероперехода $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ методом магнетронного распыления при комнатной температуре и исследованы их вольт-амперные характеристики.

Полученные фотоэлектрические значения плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода составили порядка 0.116 мА/см² и 83 мВ соответственно. Данные результаты могут быть использованы при разработке структур и технологических процессов формирования солнечных элементов на стеклянной и гибкой подложках с помощью метода магнетронного распыления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00827, <https://rscf.ru/project/23-29-00827/> в Южном федеральном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lakshmanan A., Zachariah C. Alex, Meher S.R. Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics // Materials Today Sustainability. 2022. V. 20. P. 100244. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100244>
2. Saenko A.V., Bilyk G.E., Smirnov V.A. Study of the Photovoltaic Parameters of Inorganic Solar Cells Based on Cu₂O and CuO // Russian Microelectronics. 2024. V. 53(4). P. 319–328. <https://doi.org/10.1134/S1063739724600407>
3. Zhigang Zang, Wensi Cai, Yong Zhou. Metal Oxide Semiconductors for Solar Cells // Metal Oxide Semiconductors: Synthesis, Properties, and Devices. 2023. Chapter 6. P. 171–210. <https://doi.org/10.1002/9783527842551.ch6>
4. Subhash Chander, Surya Kant Tripathi. Recent advancement in efficient metal oxide-based flexible perovskite solar cells: a short review // Materials Advances. 2022. V. 3. P. 7198–7211. <https://doi.org/10.1039/D2MA00700B>
5. Sinuo Chen, Lichun Wang, Chunlan Zhou, Jinli Yang. A review of Cu₂O solar cell // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2023. V. 15. P. 062701. <https://doi.org/10.1063/5.0167383>
6. Sven Ruhle, Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, Arie Zaban. All-Oxide Photovoltaics // Journal of Physical Chemistry Letters. 2012. V. 3. P. 3755–3764. <https://doi.org/10.1021/jz3017039>
7. Amador Perez-Tomas. Functional Oxides for Photoneuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // Advanced Materials Interfaces. 2019. V. 6. P. 1900471. <https://doi.org/10.1002/admi.201900471>
8. Saenko A.V., Bilyk G.E., Malyukov S.P. Research of the photoelectric parameters of ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2023. V. 16(31). P. 221–226. <https://doi.org/10.18721/JPM.163.139>
9. Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu. Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells // The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells. 2018. V. 8. P. 267–356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165-9.00008-9>
10. Lakshmanan A., Zachariah C. Alex, Meher S.R. Cu₂O thin films grown by magnetron sputtering as solar cell absorber layers // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. V. 148. P. 106818. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106818>
11. Kudryashov D.A., Gudovskikh A.S., Babichev A.V., Filimonov A.V., Mozharov A.M., Agekyan V.F., Borisov E.V., Serov A.Yu., Filosofov N.G. Nanoscale Cu₂O Films: Radio-Frequency Magnetron Sputtering and Structural and Optical Studies // Semiconductors. 2017. V. 51(1). P. 110–114. <https://doi.org/10.1134/S1063782617010110>
12. Al-Kuhaili M.F. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O) // Vacuum. 2008. V. 82. P. 623–629. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.004>
13. Binghao Wang, Zhiqiang Chen, Feng Zhao. Cu₂O Heterojunction Solar Cell with Photovoltaic Properties Enhanced by a Ti Buffer Layer // Sustainability. 2023. V. 15. P. 10876. <https://doi.org/10.3390/su151410876>
14. FeiFan Yang, WenBo Peng, YiJian Zhou, Rong Li, GuoJiao Xiang, JinMing Zhang YueLiu, JiaHui Zhang, Yang Zhao, Hui Wang. Thermal optimization of defected Cu₂O photon-absorbing layer and the steady p-Cu₂O/n-Si photovoltaic application // Vacuum. 2022. V. 198. P. 110876. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110876>
15. Jun-A Kim, Jung-Hwan Park, Sang-Geon Park, Chang-Sik Son, Young-Guk Son, Dong-Hyun Hwang. Effect of Substrate Temperature on Variations in the Structural and Optical Properties of Cu₂O Thin Films Deposited via RF Magnetron Sputtering // Crystals. 2023. V. 13. P. 643. <https://doi.org/10.3390/cryst13040643>
16. Dolai S., Das S., Hussain S., Bhar R., Pal A.K.. Cuprous oxide (Cu₂O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique // Vacuum. 2017. V. 141. P. 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.033>
17. Qiang Yu, Huawei Zhao, Yuhong Zhao, Yue Zhao. The study of optical-electrical properties of ZnO/Cu₂O(CuO)/Si heterojunctions // Physica B: Condensed Matter. 2024. V. 690. P. 416253. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416253>
18. Zhigang Zang. Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films // Applied Physics Letters. 2018. V. 112. P. 042106. <https://doi.org/10.1063/1.5017002>
19. Shijeesh M.R., Jayaraj M.K. Low temperature fabrication of Cu_xO thin-film transistors and investigation on the origin of low field effect mobility //

- Journal of Applied Physics. 2018. V. 123. P. 161538. <https://doi.org/10.1063/1.4991812>
20. *Marwa Abd-Ellah, Joseph P. Thomas, Lei Zhang, Kam Tong Leung*. Enhancement of solar cell performance of $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-ZnO}$ -nanotube and nanorod heterojunction devices // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016. V. 152. P. 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.022>
21. *Teoman Ozdal, Hamide Kavak*. Fabrication and characterization of $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterostructures for solar cells applications // Superlattices and Microstructures. 2020. V. 146. P. 106679. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106679>
22. *Grzegorz Wisz, Paulina Sawicka-Chudy, Maciej Sibinski, Dariusz Ploch, Mariusz Bester, Marian Cholewa, Janusz Wozny, Rostyslav Yavorskyi, Lyubomyr Nykyrui, Marta Ruszala*. $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ Photovoltaic Nanostuctures Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1328. <https://doi.org/10.3390/nano12081328>
23. *Grzegorz Wisz, Paulina Sawicka-Chudy, Andrzej Wal, Maciej Sibinski, Piotr Potera, Rostyslaw Yavorsky, Lyubomyr Nykyrui, Dariusz Ploch, Mariusz Bester, Marian Cholewa, Olena M. Chernikova*. Structure Defects and Photovoltaic Properties of $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CuO}$ Solar Cells Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering // Applied Sciences. 2023. V. 13. P. 3613. <https://doi.org/10.3390/app13063613>
24. *Abduev A.K., Akhmedov A.K., Asvarov A.S., Muslimov A.E., Kanevsky V.M.* ZnO -based transparent conductive layers obtained by the magnetron sputtering of a composite cermet $\text{ZnO}:\text{Ga}$ – Zn target: part 2 // Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15. P. 121127. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010031>
25. *Saenko A.V., Vakulov Z.E., Klimin V.S., Bilyk G.E., Malyukov S.P.* Effect of Magnetron Sputtering Power on ITO Film Deposition at Room Temperature // Russian Microelectronics. 2023. V. 52(4). P. 297302. <https://doi.org/10.1134/S1063739723700452>
26. *Laurentiu Fara, Irinela Chilibon, Ornulf Nordseth, Dan Craciunescu, Dan Savastru, Cristina Vasiliu, Laurentiu Baschir, Silvian Fara, Raj Kumar, Edouard Monakhov, James P. Connolly*. Complex Investigation of High Efficiency and Reliable Heterojunction Solar Cell Based on an Improved Cu_2O Absorber Layer // Energies. 2020. V. 13. P. 4667. <https://doi.org/10.3390/en13184667>
27. *Saenko A.V., Bilyk G.E., Malyukov S.P.* Modeling of an oxide solar cell based on a $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction // Applied Physics. 2023. № 4. P. 66–77. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2023-4-66-77>
28. *Bin Sun, Hao Chen, Kang Yan, Xiao-Dong Feng*. Numerical investigation of the Cu_2O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer // Optical Materials. 2022. V. 131. P. 112642. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112642>

STUDY OF DEPOSITION MODES OF Cu_2O FILMS BY RF MAGNETRON SPUTTERING FOR APPLICATION IN SOLAR CELL STRUCTURES

© 2025 A. V. Saenko*, V. V. Zheits, Z. E. Vakulov, V. A. Smirnov

Southern Federal University, Taganrog, 347928 Russia

**E-mail: avsaenko@sfedu.ru*

The deposition of Cu_2O films was carried out by radio-frequency (RF) magnetron sputtering in an oxygen-free environment at room temperature. The effect of the power and pressure in the chamber on the deposition rate, structural and optical properties of Cu_2O films was studied. It was shown that the dependence of the Cu_2O film deposition rate on the sputtering power is almost linear and increases slightly with increasing argon pressure in the chamber. It was found that all Cu_2O films have a predominantly nanocrystalline structure consisting of columnar grains, the average size of which increases from 10 to 30 nm with an increase in the sputtering power from 25 to 100 W and in the chamber pressure from $3 \cdot 10^{-3}$ to $7 \cdot 10^{-3}$ mbar. At the same time, the Cu_2O films have a relatively smooth surface with an average roughness in the range from 4.5 to 5.9 nm. It has been established that the optimal sputtering power for deposition of Cu_2O films with the largest grain size and low surface roughness is 75 W and chamber pressure of $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. It has been shown that under this magnetron sputtering mode, the Cu_2O film has two main diffraction peaks, which correspond to the orientations of the crystal planes (111) and (200) for the cubic Cu_2O phase, as well as high optical absorption of up to about 600 nm and a band gap of 2.18 eV. The models of solar cells based on the $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction were manufactured by magnetron sputtering at room temperature and their current-voltage characteristics were studied. The obtained results can be used in the development of structures and technological processes for the formation of solar cells on glass and flexible substrates using the magnetron sputtering method.

Keywords: copper oxide films, magnetron sputtering, sputtering power, chamber pressure, crystal structure, solar cell

REFERENCES

1. Lakshmanan A., Zachariah C. Alex, Meher S.R. Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics // Materials Today Sustainability. 2022. V. 20. P. 100244. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100244>
2. Saenko A.V., Bilyk G.E., Smirnov V.A. Study of the Photovoltaic Parameters of Inorganic Solar Cells Based on Cu₂O and CuO // Russian Microelectronics. 2024. V. 53(4). P. 319–328. <https://doi.org/10.1134/S1063739724600407>
3. Zhigang Zang, Wensi Cai, Yong Zhou. Metal Oxide Semiconductors for Solar Cells // Metal Oxide Semiconductors: Synthesis, Properties, and Devices. 2023. Chapter 6. P. 171–210. <https://doi.org/10.1002/9783527842551.ch6>
4. Subhash Chander, Surya Kant Tripathi. Recent advancement in efficient metal oxide-based flexible perovskite solar cells: a short review // Materials Advances. 2022. V. 3. P. 7198–7211. <https://doi.org/10.1039/D2MA00700B>
5. Sinuo Chen, Lichun Wang, Chunlan Zhou, Jinli Yang. A review of Cu₂O solar cell // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2023. V. 15. P. 062701. <https://doi.org/10.1063/5.0167383>
6. Sven Ruhle, Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, Arie Zaban. All-Oxide Photovoltaics // Journal of Physical Chemistry Letters. 2012. V. 3. P. 3755–3764. <https://doi.org/10.1021/jz3017039>
7. Amador Perez-Tomas. Functional Oxides for Photo-neuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // Advanced Materials Interfaces. 2019. V. 6. P. 1900471. <https://doi.org/10.1002/admi.201900471>
8. Saenko A.V., Bilyk G.E., Malyukov S.P. Research of the photoelectric parameters of ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2023. V. 16(31). P. 221–226. <https://doi.org/10.18721/JPM.163.139>
9. Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu. Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells // The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells. 2018. V. 8. P. 267–356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165-9.00008-9>
10. Lakshmanan A., Zachariah C. Alex, Meher S.R. Cu₂O thin films grown by magnetron sputtering as solar cell absorber layers // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. V. 148. P. 106818. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106818>
11. Kudryashov D.A., Gudovskikh A.S., Babichev A.V., Filimonov A.V., Mozharov A.M., Agekyan V.F., Borisov E.V., Serov A.Yu., Filosofov N.G. Nanoscale Cu₂O Films: Radio-Frequency Magnetron Sputtering and Structural and Optical Studies // Semiconductors. 2017. V. 51(1). P. 110–114. <https://doi.org/10.1134/S1063782617010110>
12. Al-Kuhaili M.F. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O) // Vacuum. 2008. V. 82. P. 623–629. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.004>
13. Binghao Wang, Zhiqiang Chen, Feng Zhao. Cu₂O Heterojunction Solar Cell with Photovoltaic Properties Enhanced by a Ti Buffer Layer // Sustainability. 2023. V. 15. P. 10876. <https://doi.org/10.3390/su151410876>
14. FeiFan Yang, WenBo Peng, YiJian Zhou, Rong Li, Guo-Jiao Xiang, JinMing Zhang, YueLiu, JiaHui Zhang, Yang Zhao, Hui Wang. Thermal optimization of defected Cu₂O photon-absorbing layer and the steady *p*-Cu₂O/*n*-Si photovoltaic application // Vacuum. 2022. V. 198. P. 110876. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110876>
15. Jun-A Kim, Jung-Hwan Park, Sang-Geon Park, Chang-Sik Son, Young-Guk Son, Dong-Hyun Hwang. Effect of Substrate Temperature on Variations in the Structural and Optical Properties of Cu₂O Thin Films Deposited via RF Magnetron Sputtering // Crystals. 2023. V. 13. P. 643. <https://doi.org/10.3390/cryst13040643>
16. Dolai S., Das S., Hussain S., Bhar R., Pal A.K. Cuprous oxide (Cu₂O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique // Vacuum. 2017. V. 141. P. 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.033>
17. Qiang Yu, Huawei Zhao, Yuhong Zhao, Yue Zhao. The study of optical-electrical properties of ZnO/Cu₂O(-CuO)/Si heterojunctions // Physica B: Condensed Matter. 2024. V. 690. P. 416253. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416253>
18. Zhigang Zang. Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films // Applied Physics Letters. 2018. V. 112. P. 042106. <https://doi.org/10.1063/1.5017002>
19. Shijeesh M.R., Jayaraj M.K. Low temperature fabrication of Cu_xO thin-film transistors and investigation on the origin of low field effect mobility // Journal of Applied Physics. 2018. V. 123. P. 161538. <https://doi.org/10.1063/1.4991812>
20. Marwa Abd-Ellah, Joseph P. Thomas, Lei Zhang, Kam Tong Leung. Enhancement of solar cell performance of *p*-Cu₂O/*n*-ZnO-nanotube and nanorod heterojunction devices // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016. V. 152. P. 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.022>
21. Teoman Ozdal, Hamide Kavak. Fabrication and characterization of ZnO/Cu₂O heterostructures for solar cells applications // Superlattices and Microstructures. 2020. V. 146. P. 106679. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106679>
22. Grzegorz Wisz, Paulina Sawicka-Chudy, Maciej Sibinski, Dariusz Ploch, Mariusz Bester, Marian Cholewa, Janusz Wozny, Rostyslav Yavorskyi, Lyubomyr Nykyryu, Marta Ruszala. TiO₂/CuO/Cu₂O Photovoltaic Nanostructures Prepared by DC Reactive Magnetron

- Sputtering // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 1328. <https://doi.org/10.3390/nano12081328>
23. *Grzegorz Wisz, Paulina Sawicka-Chudy, Andrzej Wal, Maciej Sibinski, Piotr Potera, Rostyslaw Yavorsky, Lyubomyr Nykyruy, Dariusz Ploch, Mariusz Bester, Marian Cholewa, Olena M. Chernikova*. Structure Defects and Photovoltaic Properties of TiO₂:ZnO/CuO Solar Cells Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. P. 3613. <https://doi.org/10.3390/app13063613>
24. *Abduev A.K., Ahmedov A.K., Asvarov A.S., Muslimov A.E., Kanevsky V.M.* ZnO-based transparent conductive layers obtained by the magnetron sputtering of a composite cermet ZnO:Ga–Zn target: part 2 // *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021. V. 15. P. 121–127. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010031>
25. *Saenko A.V., Vakulov Z.E., Klimin V.S., Bilyk G.E., Malyukov S.P.* Effect of Magnetron Sputtering Power on ITO Film Deposition at Room Temperature // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52(4). P. 297–302. <https://doi.org/10.1134/S1063739723700452>
26. *Laurentiu Fara, Irinela Chilibon, Ornulf Nordseth, Dan Craciunescu, Dan Savastru, Cristina Vasiliu, Laurentiu Baschir, Silvian Fara, Raj Kumar, Edouard Monakhov, James P. Connolly*. Complex Investigation of High Efficiency and Reliable Heterojunction Solar Cell Based on an Improved Cu₂O Absorber Layer // *Energies*. 2020. V. 13. P. 4667. <https://doi.org/10.3390/en13184667>
27. *Saenko A.V., Bilyk G.E., Malyukov S.P.* Modeling of an oxide solar cell based on a ZnO/Cu₂O heterojunction // *Applied Physics*. 2023. № 4. P. 66–77. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2023-4-66-77>
28. *Bin Sun, Hao Chen, Kang Yan, Xiao-Dong Feng*. Numerical investigation of the Cu₂O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer // *Optical Materials*. 2022. V. 131. P. 112642. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112642>