

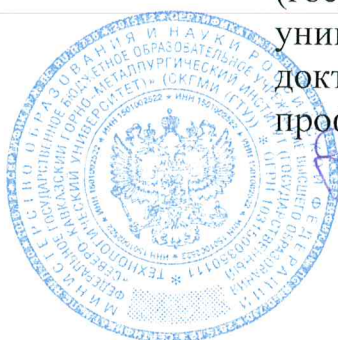
«Утверждаю»

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Северо-Кавказский горно-
металлургический институт
(государственный технологический
университет)»,

доктор сельскохозяйственных наук,
профессор

Р.Б. Темираев

«04» апреля 2018г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)» о диссертационной работе Гаджиева Тимура Мажлумовича «Структурные, электрические, фотоэлектрические свойства кристаллов и пленок CuInSe_2 , полученных методами Бриджмена и двухзонной селенизации», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Т. М. Гаджиева посвящена исследованию структурных, электрофизических и фотоэлектрических свойств для выявления возможности получения структурно- совершенных, малодефектных кристаллов CuInSe_2 трехзонным методом Бриджмена и пленок методом термодиффузионного синтеза в потоке газа- носителя реакционной компоненты. В качестве объектов исследования использовались кристаллические и пленочные образцы трехкомпонентного соединения. Особое внимание было уделено исследованию морфологии поверхности, структурных характеристик, исследованиям температурных зависимостей проводимости и подвижности носителей заряда. Представлены важные результаты изучения фотопроводимости и фото-э.д.с кристаллов и пленок

CuInSe_2 .

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности CuInSe_2) вызывают особый интерес исследователей с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в солнечных элементах. Причинами, ограничивающими применимость CuInSe_2 – технологий, являются отсутствие достоверной информации об электронной структуре и физике дефектов, а также недостаток экспериментальных данных из-за ограниченности экспериментальных методик для характеристики материала. Механизмы автолегирования и природа дефектов точно не установлены (изменение элементного состава соединений CuInSe_2 приводит к изменению концентрации носителей заряда и возникновению ряда собственных дефектов).

Многочисленные исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок CuInSe_2 показали большой разброс экспериментальных данных, как по значениям, так и по температурным зависимостям.

Такая ситуация обусловлена предысторией изготовления образцов, различиями в технологических режимах выращивания исследуемого материала, неточностью экспериментальных измерений из-за отсутствия учета влияния приконтактных областей образца, а также наличия поверхностного собственного окисла и т.д.

К моменту постановки задачи настоящей работы были достигнуты определенные успехи в разработке технологии получения кристаллов CuInSe_2 , однако оставались открытыми вопросы, вызванные связью технологических параметров получения и отклонениями от стехиометрии с физическими свойствами материала. Кроме того, недостаточно экспериментальных данных по развитию технологии получения пленок CuInSe_2 методом селенизации металлических прекурсоров, признанным на сегодняшний день наиболее перспективным методом для использования в крупномасштабном производстве солнечных батарей.

Таким образом, актуальность темы диссертации обуславливается необходимостью накопления экспериментальных данных по объектам

исследования полученных различными методами, отработки основных методик анализа и интерпретации получаемых результатов.

В диссертационной работе Т.М. Гаджиева применен комплексный подход при рассмотрении структурных, электрических и фотоэлектрических характеристик монокристаллов и пленок CuInSe_2 . Кроме того, определенный интерес представляют работы связанные с разработкой оригинальной технологии получения пленок CuInSe_2 .

Достоверность полученных результатов достигнута проведением комплексных исследований по апробированным методикам на специализированных установках (КР -спектрометре-микроскопе Senterra-585, рентгеновском флуоресцентном спектрометре СПАРК-1-2М, растровом электронном микроскопе- микроанализаторе LEO-1450, рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0, спектрально – вычислительном комплексе КСВУ-23), сравнительным анализом полученных результатов с данными других исследователей, а также сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими оценками.

Далее перейдем к анализу содержания диссертации Т.М. Гаджиева по главам.

Во введении показана актуальность темы диссертации и приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Сформулированы цель и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. Приведены положения, выносимые на защиту, кратко описано содержание разделов диссертации.

В первой главе представлены особенности кристаллической и зонной структур полупроводникового соединения CuInSe , диаграммы состояния бинарных соединений Cu-In , Cu-Se , In-Se и системы Cu-In-Se , обзор современного состояния исследований в области разработки методов выращивания кристаллов и получения пленок CuInSe_2 , выбора материала подложки и электрических контактов, изучения морфологии и кристаллов и пленок. Рассмотрены электрофизические и фотоэлектрические свойства

кристаллов и пленок CuInSe_2 в широком интервале температур.

Показано, что кристаллы синтезируют и выращивают в основном с применением ампульной техники одно-или двухзонным методом Бриджмена. Большой разброс таких основных технологических параметров роста кристалла как температура горячей зоны ($T_{\text{пл}} = 988\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$) и высокий градиент температуры в зоне кристаллизации ($dT/dx \approx 40\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$) позволяли получать пористые слитки CuInSe_2 невысокого качества с раковинами и трещинами, треугольными гранями роста в теле кристалла, наличие которых объяснялось фазовыми превращениями в процессе синтеза материала.

Несмотря на большое количество работ по получению пленок CuInSe_2 технологические аспекты синтеза методом селенизации не развиты. Это касается в первую очередь недостаточной информации о температурных областях селенизации. Не проведены систематические исследования механизмов роста пленок и их зависимости от температуры селенизации и концентрации халькогена при фиксированных соотношениях Cu/In металлических предшественников.

Наблюдается разброс химического состава образцов кристаллов и пленок CuInSe_2 в пределах $18,3\% \leq \text{Cu} \leq 23,4\%$, $24,9\% \leq \text{In} \leq 27,4\%$, $51,7\% \leq \text{Se} \leq 54,3\%$ и результатов рентгеноструктурного анализа, которые показали наличие в спектре кристаллов CuInSe_2 линий с максимальной интенсивностью, соответствующей кристаллографическим направлениям (110), (101), (112), (221).

Отсутствует достоверная информация о связи типа проводимости кристаллов и пленок CuInSe_2 с условиями технологических процессов, с концентрацией халькогена и соотношениями металлических компонент. Большой разброс экспериментальных данных исследований электропроводности и подвижности носителей заряда, как по значениям, так и относительно качественного вида температурных зависимостей, вероятно, связан с предысторией образцов. Также связан с предысторией образцов кристаллов и пленок CuInSe_2 разброс основных фотоэлектрических параметров таких, как крутизна длинноволнового экспоненциального края фоточувствительности и энергетического положения излома спектральных

зависимостей фотопроводимости и фотоэдс. Неоднозначны данные об установлении связи смещения длинноволнового края поглощения в область энергий фотонов $h\nu < E_g$ с механизмами образования дефектов.

Во второй главе описаны технические характеристики трехзонной установки, предназначенной для роста кристаллов CuInSe_2 методом Бриджмена и оригинальной высоковакуумной термодиффузионной установки для получения пленок CuInSe_2 . Представлены технологические особенности роста кристаллов CuInSe_2 трехзонным методом Бриджмена.

Впервые представлена технология получения пленок CuInSe_2 методом двухзонной двухэтапной селенизации.

В третьей главе представлена методика и результаты исследования поверхности, химического и рентгеноструктурного анализа кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Показано, что трехзонный метод Бриджмена обеспечивает получение однородных и гомогенных слитков. Не обнаружены процессы реиспарения синтезированного материала из зоны роста.

Рельеф поверхности пленок CuInSe_2 образован систематически расположенными микровключениями, причем в температурном интервале селенизации $T = 300\text{--}380$ °C распределение плотности поверхностных микровключений по размерам подчиняется логнормальному закону.

Химический состав кристаллов соответствует стехиометрическому составу закладки материала.

Концентрация меди и индия в пленках CuInSe_2 варьируется в разных точках пленки в пределах $24,99 \leq c_{\text{Cu}} \leq 25,03$ ат.% и $25,02 \leq c_{\text{In}} \leq 25,05$ ат.%. С ростом температуры селенизации наблюдается увеличение концентрации селена $9 \leq c_{\text{Se}} \leq 50$ ат.%. Анализ содержания химических элементов кристаллов и пленок CuInSe_2 показывает наличие в данных образцах характеристических линий, соответствующих только элементам Cu, In и Se.

На штрихрентгенограммах порошка CuInSe_2 присутствует характерная для халькопирита серия дифракционных линий (112), (220/204), (116/312), (400/008), (316/332), (422/228), (336/512). Рассчитаны параметры элементарной ячейки для синтезированного кристалла $a = 5,783$ Å и $c = 11,60$ Å. На

штрихрентгенограмме кристалла наблюдаются только линии (112) и (336), принадлежащие одной ориентации кристалла.

Для пленки, полученной при температуре подложки $T_{\text{сел}} = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$, выражены основные дифракционные линии структуры CuInSe_2 , а линии (112) и (336) имеют высокую интенсивность, что свидетельствует о преимущественной ориентации (текстуре) в направлении (112). Наблюдается тетрагональное расщепление дуплета (116/312), что характерно для упорядоченной структуры халькопирита. На дифрактограммах пленок с нарушенной стехиометрией при снижении температуры селенизации наблюдаются рефлексы, не относящиеся к структуре CuInSe_2 . Рентгенофазовый анализ показал принадлежность этих линий к селенидам меди и индия.

Согласно данным исследования морфологии, химического и рентгеноструктурного анализа рост пленок CuInSe_2 реализуется по механизму Странски–Крастанова. При температурах реакции $T_{\text{сел.}} \geq 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ наблюдается образование центров селенизации, представляющих из себя микроскопические образования соединения Cu_2Se и In_2Se_3 , которые впоследствии выступают в роли агента селенизации.

В четвертой главе представлена методика и результаты исследований температурной зависимости электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперных характеристик структур $\text{In/кристалл} - \text{CuInSe}_2$ и $\text{In/пленка} - \text{CuInSe}_2$.

Выявлено, что для кристалла CuInSe_2 , выращенного с загрузкой стехиометрического состава, и для пленки, полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$, знак термоэдс при комнатной температуре положителен, т. е. основными носителями заряда являются дырки, а для кристалла CuInSe_2 , выращенного с загрузкой состава с недостатком селена, и для пленок, полученных при температурах селенизации $T_{\text{сел.}} = 360$ и $380 \text{ } ^\circ\text{C}$, знак термоэдс при комнатной температуре отрицателен и, следовательно, основными носителями заряда являются электроны.

Значения коэффициента электропроводности для кристаллов и пленок CuInSe_2 при комнатной температуре находятся в согласии с известными

литературными данными. Вне зависимости от типа проводимости в области температур $77\text{K} \leq T \leq 120 - 150\text{ K}$ электропроводность имеет более слабую зависимость от температуры в отличие от температурной области выше 150 K . По тангенсам углов наклона зависимости $\ln\sigma \sim f(10^3/T)$ для кристаллов CuInSe_2 вычислены энергии активации проводимости: $E_{1p} = 0,009\text{ эВ}$, $E_{2p} = 0,012\text{ эВ}$, $E_{3p} = 0,022\text{ эВ}$ для p – типа и $E_{1n} = 0,005\text{эВ}$, $E_{2n} = 0,022\text{эВ}$ для n – типа проводимости кристалла.

Установлено, что при увеличении температуры селенизации от 300°C до 400°C электропроводность пленок CuInSe_2 уменьшается в $\sim 10^3$ раз. При низких температурах селенизации зависимость $\sigma(T)$ для пленок имеет металлический характер. Для пленок, полученных при $T_{\text{сел.}} \geq 360^\circ\text{C}$, для кривых $\ln\sigma \sim f(T)$ характерным является полупроводниковый ход с энергией активации $E_1(360) = 0,005\text{ эВ}$ для пленки, полученной при температуре $T_{\text{сел.}} = 360^\circ\text{C}$; $E_1(380) = 0,005\text{ эВ}$ и $E_2 = 0,082\text{эВ}$ при $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$; и $E_1(400) = 0,082\text{ эВ}$ и $E_2(400) = 0,32\text{эВ}$ при $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$.

Подвижность носителей заряда при комнатной температуре в кристалле n–типа проводимости в 2,5 раза выше, чем подвижность дырок. Максимальные значения подвижности $\mu_n = 260\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_p = 120\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ наблюдаются при температурах $T_n = 120\text{ K}$ и $T_p = 150\text{ K}$, ниже и выше которых наблюдаются участки с уменьшением значений подвижности.

Значения подвижности при комнатной температуре всех исследованных пленочных образцов меньше, чем в объемных кристаллах CuInSe_2 и достигают максимума $16\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в образцах, полученных при температуре селенизации равной 400°C .

Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/кристалл p – CuInSe_2 и In/p – пленка CuInSe_2 при $T = 300\text{ K}$ имеют диодный тип. Напряжение отсечки структур In/кристалл p – CuInSe_2 $U_c = 0.95\text{ В}$, коэффициент выпрямления $\beta = 1.4$ и для структур In/p – пленка CuInSe_2 $U_c = 0.445\text{ В}$, коэффициент выпрямления $\beta = 1.73$.

В пятой главе представлена методика и результаты исследований спектральных зависимостей фотопроводимости и фотовольтаического эффекта структур In/кристалл – CuInSe_2 и In/пленка – CuInSe_2 .

Установлено, что с увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0.95$ эВ фототок проводимости и короткого замыкания в поверхностно-барьерных структурах In/кристалл – p – CuInSe₂ резко возрастает по экспоненциальному закону, который завершается вблизи $h\nu \approx 1.01-1.03$ эВ. Спектральный контур фототока проводимости структур In/ кристалл p – CuInSe₂ при $h\nu < 0.95$ эВ, подчиняется закону Фаулера. С увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0.95$ эВ фототок проводимости в поверхностно-барьерных структурах резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому крутизной $S \approx 50$ эВ⁻¹.

Ширина запрещенной зоны при $T = 100$ К, оцененная из спектральной характеристики тока фотопроводимости $I_{ФП}$ для структуры In/кристалл p – CuInSe₂, $E_g = 0,97$ эВ. Коэффициент температурной зависимости ширины запрещенной зоны $\partial E_g / \partial T \approx -1,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

При $T = 100$ К наблюдается экспоненциальный рост фотоэдс в области $0,98 < h\nu < 1,01$ эВ и малое уменьшение фотоэдс в высокоэнергетической области $h\nu > 1,05$ эВ. Ширина запрещенной зоны при $T = 100$ К составляет величину $E_g = 1,01$ эВ. Крутизна длинноволнового края составляет величину $S = \Delta(\ln U_{ФЭДС}) / \Delta(h\nu) = 40$ эВ⁻¹.

Как для зависимости $\lg I_{ФП} \sim f(10^3/T)$, так и для температурной зависимости фотоэдс $\lg U_{ФЭДС} \sim f(10^3/T)$ можно выделить две области: роста при $T = 100-150$ К, и уменьшения при $T = 200-300$ К. Энергии активации гашения вычисленные из тангенсов углов наклона β_1 и β_2 совпадают и равны $E_{гаш.} = 0,009$ эВ.

Выявлено, что потенциальный барьер на границе металлического индия с поверхностью пленок CuInSe₂ позволяет обеспечить широкополосный фотовольтаический эффект. На спектральных зависимостях фотопроводимости и фотоэдс контакта In/пленка CuInSe₂ обнаруживает четкую коротковолновую границу $h\nu < 0,9$ эВ, что отвечает значению ширины запрещенной зоны CuInSe₂. Спектральный контур фототока короткого замыкания полученных структур при $h\nu < 0.85$ эВ, следует закону Фаулера, который позволяет связать длинноволновую фоточувствительность барьеров с фотоэмиссией, причем

определенная экстраполяцией длинноволновой части спектров к нулю высота барьера для различных структур лежит в интервале 0.7 – 0.85 эВ. С увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0.85$ эВ фототок проводимости и короткого замыкания резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому крутизной $S \approx 30$ эВ⁻¹, который заканчивается при $h\nu \approx 1.05$ эВ. Экспоненциальный рост тока фотопроводимости завершается вблизи $h\nu \approx 1.0$ эВ.

Наблюдается наличие структур на спектральных зависимостях фотопроводимости пленок при $h\nu < E_g$ и смещение в сторону больших энергий спектров фотоэдс относительно спектральных зависимостей фотопроводимости, которые указывают на большую дефектность пленок электронного типа относительно пленок p – CuInSe₂. Максимумы спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для пленок p – типа наблюдаются при $h\nu \approx 1.05$ эВ, которые близки с максимумами спектральных зависимостей для кристалла. В пленках, полученных при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$ максимумы наблюдаются в области $h\nu \approx 0.96 - 0.98$ эВ.

Таким образом, автором данной диссертации Т.М. Гаджиевым проведено серьезное и обширное исследование, которое можно считать вполне завершенным.

Вместе с тем, по данной диссертации у нас имеются замечания и пожелания:

1. Для проведения исследований степени отклонения от стехиометрии в работе автором использованы качественные методы, такие как изменение концентрации свободных носителей полученных при различных условиях синтеза монокристаллов и пленок, что совершенно правомерно, однако использование прямых количественных методов, основанных, например, на послойном исследовании поверхности зерен методом Оже - спектроскопии, было бы предпочтительнее. Проведение таких измерений позволит прогнозировать дефицит селена в синтезируемых образцах.
2. Для более детального исследования механизма сегрегации химических элементов данного соединения в область межзеренных границ представляется

целесообразным привлечение методов просвечивающей электронной микроскопии.

Существенно улучшили бы впечатление о работе приведение данных об элементном составе фаз на межзеренных границах.

3. Важным дополнением к проведенным структурным исследованиям кристаллов и пленок CuInSe_2 , по нашему мнению могло бы быть изучение спектров комбинационного рассеяния, которое позволяет выявить информацию о возможном молекулярном взаимодействии.

Сделанные замечания не умаляют достоинств данной работы и в значительной степени носят характер пожеланий.

Учитывая актуальность темы диссертации, новизну и практическую значимость ее результатов, а также наличие 5 публикаций в центральных журналах, представленных в перечне ВАК, считаем, что данная диссертационная работа «Структурные, электрические, фотоэлектрические свойства кристаллов и пленок CuInSe_2 , полученных методами Бриджмена и двухзонной селенизации» в полной мере отвечает требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней ВАК Министерства образования и науки РФ (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям по физико-математическим наукам, а ее автор Гаджиев Тимур Мажлумович вполне заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, профессором, заведующим кафедрой физики ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно- металлургический институт (государственный технологический университет)» Созаевым В.А. и доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой электронных приборов ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно- металлургический институт (государственный технологический университет)».

Рабочий адрес: 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, д. 44, корпус 4.

Созаев В.А.:

Тел.: +7(8672)407-432

e-mail: sozaeff@mail.ru

Рабочий адрес: 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, д. 44, корпус 5.

Козырев Е.Н.:

+7 (8672)407-443

e-mail: kozyrev@skgmi-gtu.ru

«28» марта 2018 года

Отзыв заслушан и одобрен на совместном заседании кафедры физики и кафедры электронных приборов ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)» (протокол № 5 от 19.03.2018).

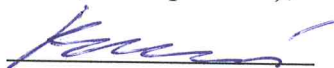
Заведующий кафедрой физики

ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский

горно-металлургический институт

(государственный технологический университет),

д.ф.-м.н., профессор



В.А. Созаев

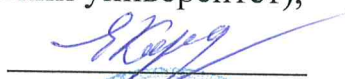
Заведующий кафедрой электронных приборов

ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский

горно-металлургический институт

(государственный технологический университет),

д.т.н., профессор



Е.Н.Козырев

Подпись Созаева В.А., и Козырева Е.Н. заверяю



Л.М. Базаева

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»