

На правах рукописи



Гаджиев Тимур Мажлумович

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК CuInSe_2 , ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДАМИ БРИДЖМЕНА И ДВУХЗОННОЙ СЕЛЕНИЗАЦИИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Махачкала – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: **Каллаев Сулейман Нурулисламович**, доктор физико-математических наук, ФГБУН «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского научного центра РАН

Официальные оппоненты: **Каргин Николай Иванович**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»»
Матиев Ахмет Хасанович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ингушский государственный университет».

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Защита состоится 25 апреля 2018 года в 14-30 на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.134.02 на базе ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ и ФГБУН «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского научного центра Российской академии наук по адресу: 367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94, ИФ ДНЦ РАН, актовЫй зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ИФ ДНЦ РАН и на сайте по адресу:
http://www.dagphys.ru/upload/files/dissovet/gadzhiev_t_m/Dissertation.pdf

Автореферат разослан «_____» _____ 2018 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Алиев А.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов. [1,2]

Многокомпонентные полупроводниковые соединения CuInSe_2 вызывают особый интерес исследователей с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в солнечных элементах [3,4]. Этот интерес обусловлен следующими причинами: оптимальная оптическая ширина запрещенной зоны, рекордная поглощательная способность солнечного излучения, высокие значения КПД, высокая стабильность электрофизических характеристик, возможность изготовления на гибкой подложке и низкая себестоимость.

Основными причинами, ограничивающих эффективность CuInSe_2 технологий являются многокомпонентность химического состава соединений, отсутствие достоверной информации об электронной структуре и физике дефектов. Традиционным для соединений CuInSe_2 является легирование собственными дефектами, которые создаются путем отклонения элементного состава от идеальной стехиометрии. Механизм автолегирования и природа основных собственных дефектов точно не установлены. Сложность контроля над степенью автолегирования заключается еще и в том, что простое изменение отношения элементного состава соединений CuInSe_2 приводит не только к количественному изменению концентрации элементов, но также к появлению компенсирующих дефектов.

Многочисленные исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств кристаллов, и пленок CuInSe_2 показали большой разброс данных, как по значениям, так и по температурным зависимостям. Такая ситуация обусловлена предысторией изготовления образцов, различиями в технологических режимах выращивания исследуемого материала.

К моменту постановки задачи настоящей работы достигнуты определенные успехи в разработке технологии получения кристаллов CuInSe_2 , однако оставались открытыми вопросы, связанные с технологическими параметрами получения и с физическими свойствами материала. Недостаточно экспериментальных данных по развитию технологии получения пленок CuInSe_2 методом селенизации металлических предшественников, признанной на сегодняшний день наиболее перспективной для использования в крупномасштабном производстве солнечных батарей.

Цель работы – исследование 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.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**.

1. Разработка технологического процесса выращивания кристаллов видоизмененным (трехзонным) методом Бриджмена и получения пленок CuInSe_2 методом селенизации с использованием газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен).

2. Исследование морфологии поверхности, химического состава и рентгеноструктурного анализа для установления взаимосвязи между технологическими параметрами получения и механизмов синтеза кристаллов, и пленок CuInSe_2 .

3. Исследование зависимостей электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперных характеристик структур In/(кристалл, пленка) CuInSe_2 в интервале температур $77 \leq T \leq 300$ К для выяснения природы собственных дефектов и их влияния на транспортные свойства.

4. Исследование спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс, в области энергий квантов падающего излучения $0,9 < h\nu < 1,5$ эВ, в интервале температур $100 \leq T \leq 300$ К структур In/(кристалл, пленка) CuInSe_2 для установления характера фотоактивного поглощения и обнаружения возможности управления спектральным положением длинноволнового края за счет изменения технологических параметров процесса получения.

Объекты исследования

В соответствии с поставленной целью и задачами исследования выбраны следующие объекты: кристаллические и пленочные образцы трехкомпонентных соединений CuInSe_2 . Основные объекты исследования: кристаллы и пленки CuInSe_2 получены лично автором.

Научная новизна результатов исследования:

– усовершенствована технология выращивания кристаллов CuInSe_2 трехзонным методом Бриджмена. Разработан метод получения пленок CuInSe_2 (патент RU № 2354006), создана установка, предназначенная для проведения процессов термодиффузионного синтеза в потоке газа-носителя реакционной компоненты (селенизации) (патент RU № 116614) и получены пленки CuInSe_2 ;

– показано, что вольтамперные характеристики структур In/кристалл p- CuInSe_2 и In/пленка p- CuInSe_2 при $T = 300$ К имеют диодный тип. Напряжение отсечки структур In/кристалл p- CuInSe_2 $U_c = 0,95$ В, коэффициент выпрямления $\beta = 1,4$ и для структур In/пленка p- CuInSe_2 $U_c = 0,445$ В, коэффициент выпрямления $\beta = 1,73$;

– показано, что не зависимо от типа проводимости в кристаллах и пленках CuInSe_2 в интервале температур $77 \leq T \leq 300$ К температурная зависимость электропроводности $\sigma_{p,n}$ имеет активационный характер. По тангенсам углов наклона зависимости $\ln\sigma \sim f(10^3/T)$ для кристаллов CuInSe_2 вычислены энергии активации $\Delta E_{1p} = 0,009$ эВ, $\Delta E_{2p} = 0,012$ эВ, $\Delta E_{3p} = 0,022$ эВ для p-типа и $\Delta E_{1n} = 0,005$ эВ, $\Delta E_{2n} = 0,022$ эВ для n-типа. Для пленок, полученных при $T_{\text{сел.}} = 360$ °С – $\Delta E_1(360) = 0,005$ эВ; $\Delta E_1(380) = 0,005$ эВ и $\Delta E_2(380) = 0,082$ эВ при $T_{\text{сел.}} = 380$ °С и $\Delta E_1(400) = 0,082$ эВ, $\Delta E_2(400) = 0,32$ эВ при $T_{\text{сел.}} = 400$ °С.

– установлено, что максимальные значения подвижности в кристаллах CuInSe_2 $\mu_n = 260 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_p = 120 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ наблюдаются при температурах $T_n = 120 \text{ К}$ и $T_p = 150 \text{ К}$, ниже и выше которых имеют место участки с уменьшением значений. На температурную зависимость подвижности носителей заряда в области $100 \leq T \leq 300 \text{ К}$ в кристаллах оказывает влияние рассеяние на тепловых колебаниях атомов или ионов кристаллической решетки и на атомах или ионах собственных дефектов. 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 $T_{\text{сел.}} = 400 \text{ }^\circ\text{С}$.

– экспериментально выявлено, что с увеличением энергии фотонов при $0,9 < h\nu < 1,5 \text{ эВ}$ фототок проводимости и короткого замыкания в поверхностно-барьерных структурах $\text{In}/\text{кристалл } p\text{-CuInSe}_2$ и $\text{In}/\text{пленка } p\text{-CuInSe}_2$ резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризующему крутизной $S \approx 40 - 50 \text{ эВ}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны, оцененная из спектральной зависимости фотоэдс при $T = 100 \text{ К}$, составляет величину $\Delta E_g = 1,01 \text{ эВ}$. Для температурной зависимости тока фотопроводимости и фотоэдс можно выделить две области: роста при $100 \leq T \leq 150 \text{ К}$ и уменьшения при $200 \leq T \leq 300 \text{ К}$. Энергии активации гашения, вычисленные из тангенсов углов наклона $\lg I_{\text{фп}} \sim f(10^3/T)$ и $\lg U_{\text{фэдс}} \sim f(10^3/T)$, совпадают и равны $\Delta E_{\text{гаш.}} = 0,009 \text{ эВ}$.

Практическая значимость работы:

- представлена технология выращивания кристаллов CuInSe_2 трехзонным методом Бриджмена;
- разработана методика и создан опытный образец экспериментальной высоковакуумной термодиффузионной установки, предназначенной для получения многокомпонентных полупроводниковых материалов с участием газа-носителя реакционной компоненты;
- полученные результаты комплексных исследований кристаллов и пленок CuInSe_2 могут быть использованы при разработке технологии создания фотопреобразовательных устройств.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Трехзонный метод Бриджмена позволяет получать однородные, гомогенные, малодефектные кристаллы CuInSe_2 стехио- и нестехиометрического состава.

2. В кристаллах CuInSe_2 стехиометрического состава имеют место дефекты: вакансии меди ($V_{\text{Cu}}^{-/0}$), вакансии индия ($V_{\text{In}}^{-/0}$) и медно-индиевые антиструктурные дефекты ($\text{Cu}_{\text{In}}^{-/0}$), а в кристаллах с недостатком селена дефекты типа вакансия селена ($V_{\text{Se}}^{+/0}$) и медь в междоузлии ($\text{Cu}_i^{0/+}$).

3. В кристаллах стехиометрического состава оптическая ширина запрещенной зоны (с учетом $\partial E_g / \partial T$ при $T = 0$) составляет величину $\Delta E_g = 1,025 \text{ эВ}$, что близко к теоретическому значению ($\Delta E_{g \text{ теор.}} = 1,04 \text{ эВ}$).

4. Метод селенизации в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен) и двухзонная высоковакуумная термодиффузионная установка, которые обеспечивают синтез пленок CuInSe_2 с близкими физическими свойствами к кристаллическим образцам.

5. В области температур селенизации $300 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380$ °С пленка CuInSe_2 формируется с образованием центров селенизации, представляющих микроскопические образования соединения Cu_2Se и In_2Se_3 . При температурах селенизации $T_{\text{сел.}} = 400$ °С формируется поликристаллическая фаза с дырочным типом проводимости.

Степень достоверности результатов. 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.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на:

- Международной конференции «Оптика, оптоэлектроника и технологии» (Ульяновск, 2001);
- VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007);
- X Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2007);
- VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии» (Кисловодск, 2008);
- Всероссийской научно-практической конференции «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты» (Махачкала, 2008);
- Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Физика полупроводников и наноструктур» (Махачкала, 2009);
- II Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем и поверхностей (LDS-2) » (Ростов-на-Дону, 2010г).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 26 работ: 5 статей в рецензируемых научных журналах, 5 статей в журналах входящих в перечень ВАК РФ, из которых 3 работы индексируются международными системами цитирования Scopus, 14 в сборниках конференций и 2 патента РФ.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом многолетних исследований, проведенных автором в лаборатории «Оптических

явлений в конденсированных средах» Института физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, с привлечением оборудования и специалистов аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

Постановка задачи исследования, участие в экспериментах, выбор основных методов исследований, анализ и окончательная интерпретация полученных результатов, написание научных статей, формулировка защищаемых положений и выводов диссертации выполнены **лично** автором.

В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, которые вошли в сформулированные защищаемые положения и выводы. Научным руководителем Каллаевым С.Н. оказана помощь в анализе полученных результатов экспериментов и подготовке статей к публикациям. Особую благодарность автор выражает Билалову Б.А. и Алиеву А.Р. за постоянное внимание к диссертационной работе.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов по работе. Содержит 145 страниц машинописного текста, включая 6 таблиц, 62 рисунка и список литературы в количестве 173 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы работы, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, основные научные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов работы, личный вклад автора, раскрыта структура работы, дана краткая характеристика каждой главы.

В первой главе проведен обзор литературных данных по теме диссертации. Представлены особенности кристаллической и зонной структуры полупроводникового соединения CuInSe_2 . Описаны диаграммы состояний систем Cu-In, Cu-Se, In-Se, Cu-In-Se, методы выращивания кристаллов и получения пленок CuInSe_2 . Определены критерии выбора материала подложки и электрических контактов. Рассмотрены основные результаты исследований морфологии, химического, структурного анализа, электрофизических и фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Анализ литературных данных показал, что на момент постановки задачи, кристаллы синтезировали и выращивали в основном с применением ампульной техники двухзонным методом Бриджмена. Большой разброс таких основных технологических параметров роста кристалла, как температура горячей зоны ($988 \leq T_{\text{пл.}} \leq 1200$ °С) и высокий градиент температуры в зоне кристаллизации ($dT/dx \approx 40$ °С/см), позволяли получать пористые слитки CuInSe_2 невысокого качества с раковинами, трещинами и треугольными гранями роста в теле кристалла, наличие которых объяснялось фазовыми превращениями в процессе выращивания. Несмотря на большое количество работ, не достаточно представлены технологические аспекты получения пленок CuInSe_2 методом

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 данных по химическому составу и структуре образцов кристаллов и пленок CuInSe₂. Отсутствует достоверная информация о связи типа проводимости кристаллов и пленок CuInSe₂ с условиями технологических процессов, концентрацией халькогена и исходным соотношением Cu/In металлических компонентов.

Большой разброс в экспериментальных данных по электропроводности и подвижности носителей заряда, как по значениям, так и относительно качественного вида температурных зависимостей, основных фотоэлектрических параметров, таких как крутизна длинноволнового экспоненциального края фоточувствительности и энергетического положения излома спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс, в первую очередь, связывается с предисторией образцов.

Вторая глава методическая, в ней описываются установки и подбор технологических режимов выращивания кристаллов CuInSe₂ трехзонным методом Бриджмена и получения пленок CuInSe₂ методом двухэтапной селенизации.

Установка, предназначенная для выращивания кристаллов CuInSe₂, представляет собой вертикально расположенную трехзонную печь на основе планарных нагревательных модулей. В качестве рабочего объема установки использовали кварцевую цилиндрическую трубу диаметром 40 мм. Верхние и нижние резистивные нагревательные модули имеют кольцеобразную форму длиной 400 мм. В центральной зоне, где требуется высокая точность регулирования, используется нагревательный модуль длиной 50 мм. Для регулирования температуры в верхней и нижней тепловых зонах были использованы высокоточные регуляторы температуры ВРТ-2, а для градиентной зоны – регуляторы температуры РИФ-101.

В процессе выращивания кристалла ампула с расплавом опускается из верхней тепловой зоны в нижнюю со скоростью 1 мм/ч. Материал в ампулу загружался в первом случае исходя из стехиометрического состава, а во втором с недостатком Se – 0,05 ат.%. После загрузки материала, ампула вакуумировалась до остаточного давления $p_{\text{ост}} \approx 10^{-4}$ Па и запаивалась.

Рост температур в зонах производился с выдержками при $T = 150$ °С, 250 °С, 550 °С в течении 3 часов для образования селенидов меди и индия. Средние размеры вырезанных образцов составляли 3×3×7 мм.

Установка для проведения процесса получения пленки CuInSe₂ методом двухэтапной селенизации представляет собой вакуумно-плотный кварцевый реактор, совмещенный с системой высоковакуумной откачки и подачи газа, помещенный в двухзонную горизонтальную печь (рисунок 1).

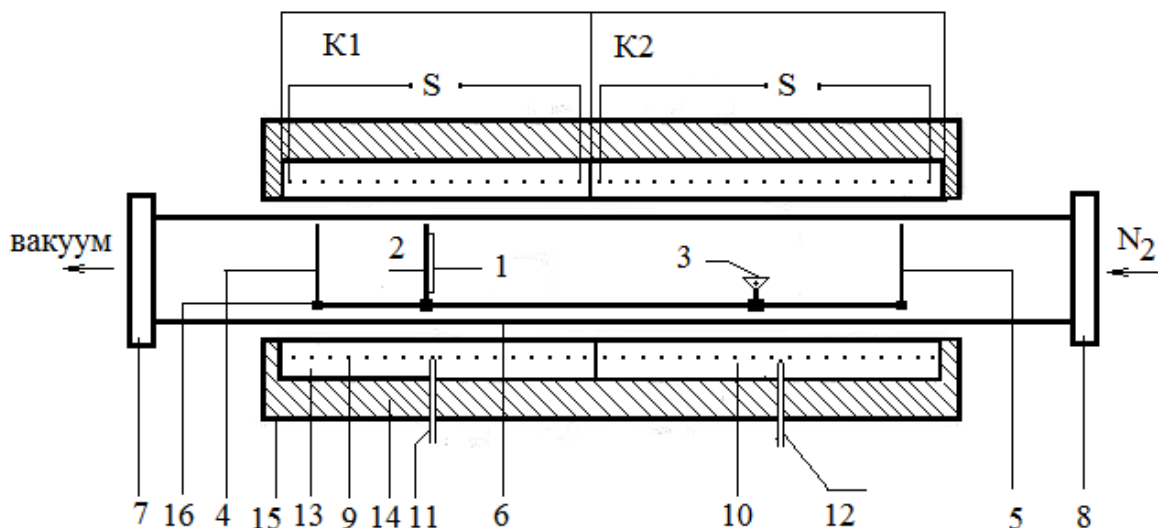


Рисунок 1 – Схема рабочего объема экспериментальной термодиффузионной установки для получения пленок CuInSe_2 методом двухэтапной селенизации.

В качестве источников тепла используются кольцеобразные электрические нагреватели, изготовленные из фехральной проволоки диаметром 3 мм. Для регулирования температуры в тепловых зонах были использованы одноканальные программные ПИД-регуляторы ОВЕН ТРМ-251.

Высоковакуумная система (рисунок 2) при использовании форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ и диффузионного насоса НВДМ-160 обеспечивает получение рабочего давления $6,67 \cdot 10^{-3}$ Па.

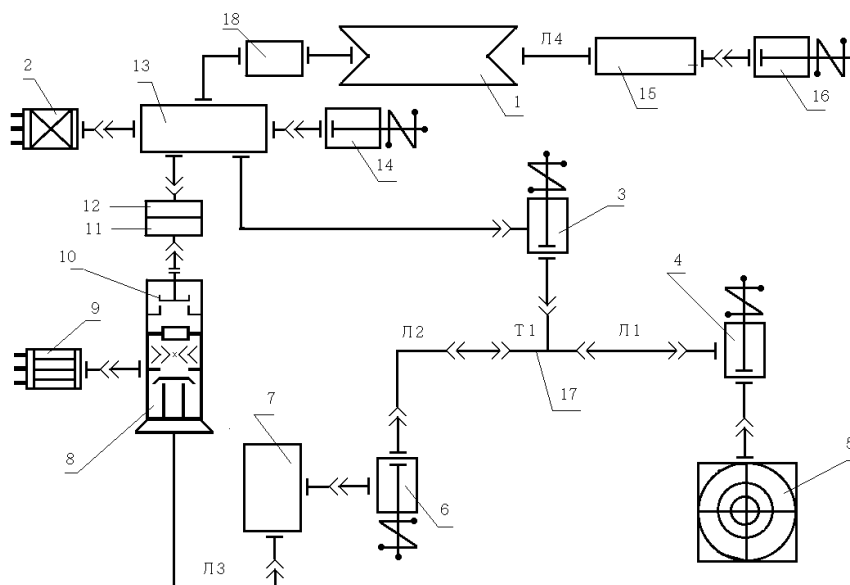


Рисунок 2 – Схема высоковакуумной системы

Предварительный медно-индиевый слой на подложках из стекла, получали магнетронным распылением Cu-In мишени стехиометрического состава. Мишень готовилась сплавлением металлических компонентов Cu и In чистотой 99,999 ат.%, взятых в стехиометрическом соотношении, в

графитизированной особо чистой ампуле, с последующим раздроблением в порошок фракции 0,1 мкм и прессованием. Диаметр мишени 70 мм, при толщине 3 мм. Стеклоподложки до проведения процессов напыления подвергались тщательной очистке. Напыление производилось магнетронным распылением на модернизированной вакуумной установке на базе ВУП-4. Остаточное давление в вакуумной камере $p = 10^{-4}$ Па, а рабочее $p = 10^{-2}$ Па (распыляющий газ-аргон чистотой 99,999 ат.%). Температура подложки $T_{\text{подл.}} = 150$ °С. Ток разряда $I_{\text{разр.}} = 100$ мА. Время напыления $t = 300$ с.

Затем проводили процесс двухэтапной селенизации Cu-In предшественников в потоке газа носителя (азот) реакционной компоненты (селен). Температура в зоне селенизации варьировалась в пределах $300 \leq T_{\text{сел.}} \leq 400$ °С. Температура в зоне источника селена оставалась постоянной и составляла величину $T_{\text{ист.}} = 150$ °С. Для предотвращения процессов реиспарения бинарных селенидов меди и индия давление в рабочем объеме плавно увеличивали подачей азота до 10^{-1} Па. Время проведения процесса селенизации 1 ч.

В третьей главе приведены результаты исследований морфологии, химического состава, структуры кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Общая длина ампулы составляет 120 мм, при диаметре 14 мм (рисунок 3).

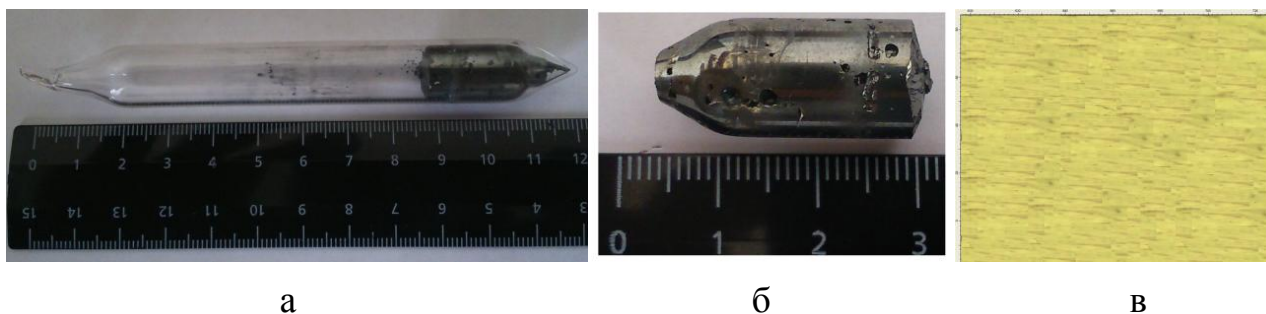


Рисунок 3 – Фотография: а – ампулы с выращенным материалом; б – выращенного материала; в – поверхности кристалла CuInSe_2 (увеличение – $\times 500$).

На стенках ампулы не наблюдается осажденный материал, и не обнаружены процессы реиспарения синтезированных соединений. Длина слитка составляет 30 мм, при диаметре 10 мм. Цвет черный, поверхность блестящая. На участках слитка граничащих с ампулой наблюдается наличие микропор диаметром до 2 мм и глубиной 1 мм. Поверхность концевой части слитка сплошная без видимых визуальных дефектов. На поверхности вырезанного образца микротрещин, скоплений дефектов не наблюдается. Также не наблюдается выделений вторичных фаз. Отсутствие выпуклостей или вогнутостей в концевой части слитка указывает на согласованность скоростей роста материала и перемещения ампулы. Отсутствие микротрещин указывает на однородность и гомогенность полученного материала.

На пленке, полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} \leq 330 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается сплошная, почти однородная с малыми очаговыми включениями картина (рисунок 4).

Рельеф поверхности, пленок полученных в температурном интервале селенизации $330 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380 \text{ }^\circ\text{C}$, изменяется за счет появления менее плотных включений. Размеры основной массы включений варьируются в пределах 0,05–2,5 мкм. Присутствуют конгломераты длиной 5–7 мкм. Сливание в конгломераты происходит при диаметре микровключений более 0,5 мкм. С ростом температуры селенизации наблюдается увеличение объема включений.

Поверхность пленки, полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, визуально более темная, плотная, с хаотично расположенными порами в виде точек.

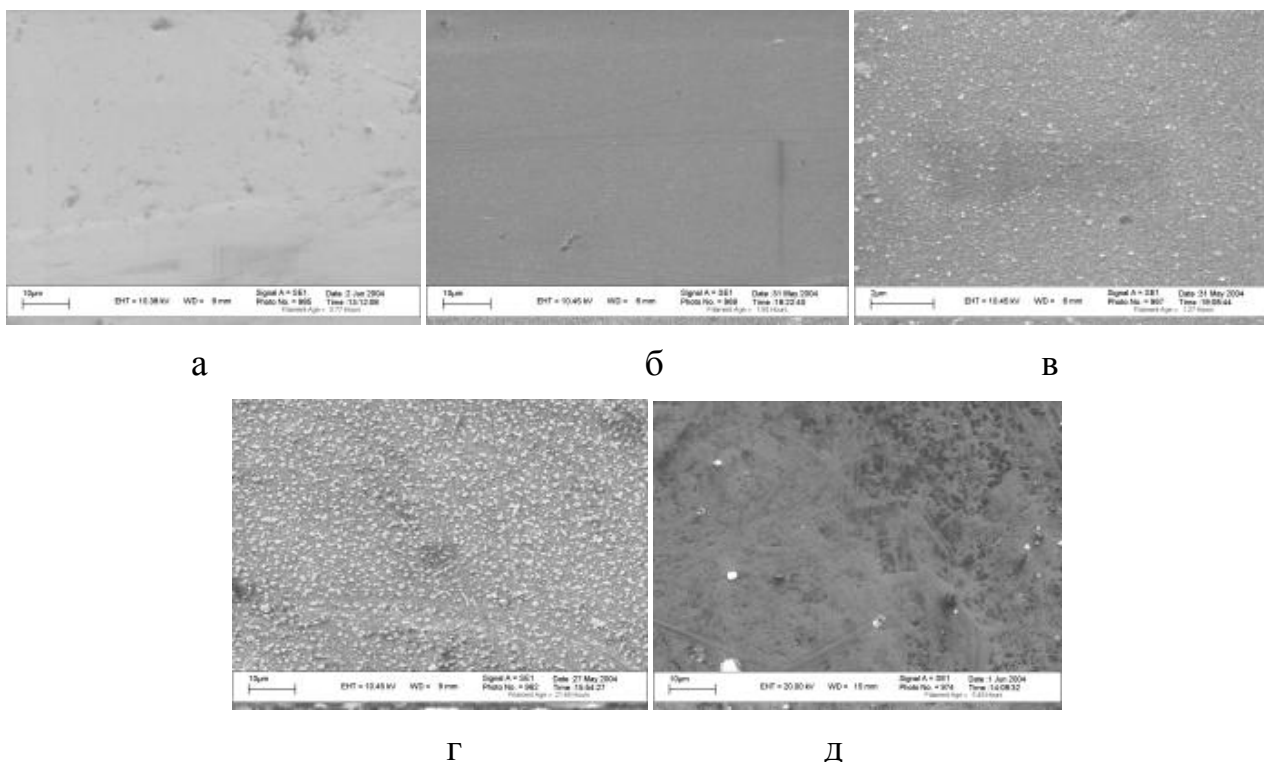


Рисунок 4 – Микрофотографии пленок CuInSe_2 полученных при температурах селенизации: а – $300 \text{ }^\circ\text{C}$. б – $330 \text{ }^\circ\text{C}$, в – $360 \text{ }^\circ\text{C}$, г – $380 \text{ }^\circ\text{C}$, д – $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение $\times 1700$.

Полученные результаты статистического анализа распределения поверхностной плотности микровключений от размеров в пленках позволяют утверждать, что в температурном интервале $330 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380 \text{ }^\circ\text{C}$, распределение плотности поверхностного микровключений по размерам подчиняется логнормальному закону при $L > 0$:

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

где a и σ (среднее квадратическое, стандартное отклонение) – параметры логнормального распределения, $n(L)$ – число микровключений размером L , S –

площадь пленки, $f(L) = 0$ при $L \rightarrow 0$. Экстраполяцией линейного участка зависимости $L_{\text{кр}} \sim f(T_{\text{сел.}})$ определена возможная температурная область $T_{\text{сел.}} \geq 290^\circ\text{C}$ возникновения микровключений.

С ростом температуры селенизации происходит увеличение толщин пленок в пределах 0,9 – 2 мкм.

Химический анализ кристаллов проводился в трех различных точках образца. Состав кристаллов соответствует составу закладки материала.

Концентрация меди и индия в пленках CuInSe_2 варьировалась в разных точках в пределах $24,99 \leq c_{\text{Cu}} \leq 25,03$ ат.% и $25,02 \leq c_{\text{In}} \leq 25,05$ ат.% соответственно. В интервале температур селенизации $300 \leq T_{\text{сел.}} \leq 400^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение концентрации селена с ростом температуры.

На штрих-рентгенограмме кристалла наблюдаются только линии (112) и (336), принадлежащие одной ориентации кристалла (рисунок 5). 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).

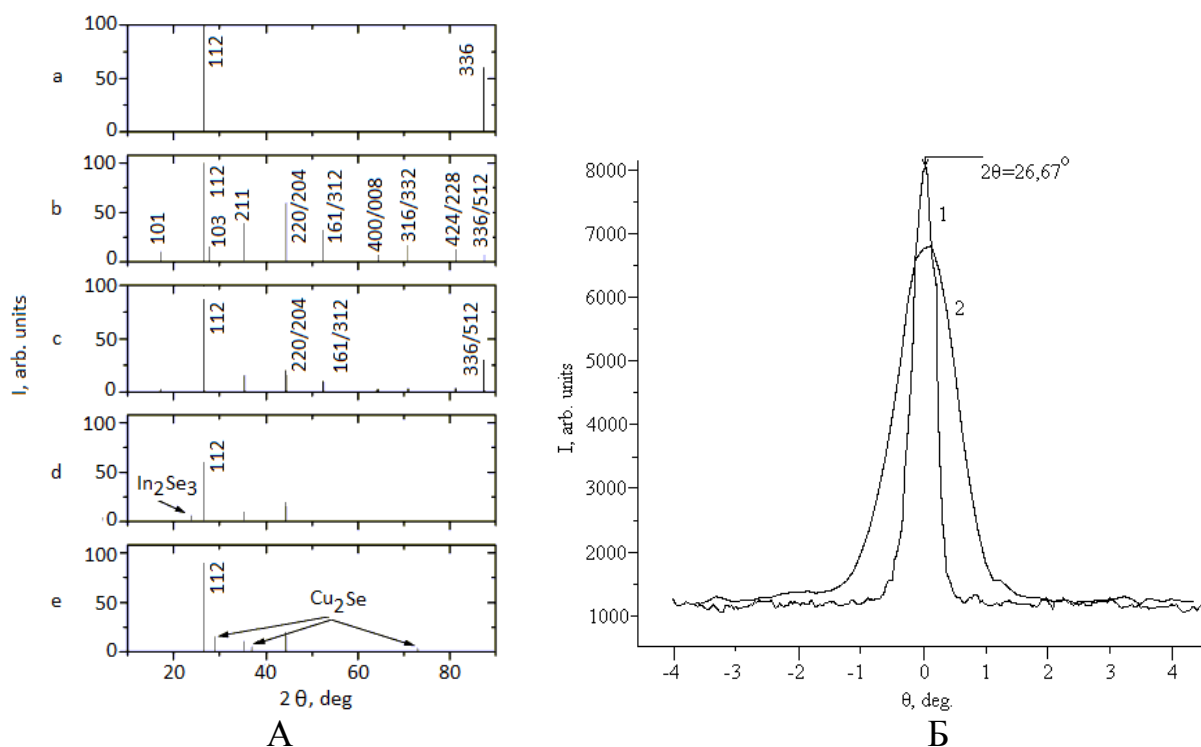


Рисунок 5 – А – штрих-рентгенограммы: а – кристалла CuInSe_2 , б – порошка полученного из кристалла CuInSe_2 , с, d, e – пленок CuInSe_2 полученных при различных температурах селенизации (с – $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$, d – $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$, e – $T_{\text{сел.}} = 360^\circ\text{C}$). Б – кривые качания кристалла стехиометрического состава (1) и пленки CuInSe_2 полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ (2)

По вычисленным межплоскостным расстояниям рассчитаны параметры элементарной ячейки для синтезированного кристалла стехиометрического состава $a = 5,783 \text{ \AA}$ и $c = 11,60 \text{ \AA}$, что согласуется с данными картотеки JCPDS.

Для пленки, полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$, 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 CuInSe_2 полученных при температурах селенизации $330 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380^\circ\text{C}$ наблюдаются рефлексии, не относящиеся к структуре CuInSe_2 . Рентгенофазовый анализ показал принадлежность этих линий к селенидам меди и индия.

Полуширина кривой качания для кристалла составляет величину $\delta = 0,5^\circ$, а для пленки $\delta = 1,3^\circ$, что свидетельствует о высоком качестве полученных кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Таким образом, исследования морфологии и структуры синтезированных объемных кристаллов и пленок CuInSe_2 показали:

- при оптимизированных условиях выращивания трехзонным методом Бриджмена формируются однородные, однофазные, совершенные кристаллы CuInSe_2 ;
- рост пленок CuInSe_2 реализуется по механизму Странски-Крастанова, включающий в себя образование центров селенизации, представляющих из себя микроскопические соединения селенидов меди и индия, коалесценцию таких центров в зерна и росту зерен. При температуре селенизации 400°C происходит слияние всех зерен.
- пленки CuInSe_2 полученные при $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ являются поликристаллическими, ориентированными пленками стехиометрического состава.

В четвертой главе представлены результаты исследований электрофизических свойств кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Для кристалла стехиометрического состава CuInSe_2 и для пленки полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ знак термоэдс при комнатной температуре положителен, т. е. основными носителями заряда являются дырки, а для кристалла CuInSe_2 с недостатком селена, и для пленок полученных при температурах селенизации $T_{\text{сел.}} = 360, 380^\circ\text{C}$ знак термоэдс при комнатной температуре отрицателен, следственно основными носителями заряда являются электроны. Тип проводимости определяется доминирующим влиянием дырок или электронов (степенью компенсации) в модели самокомпенсированного полупроводникового соединения, где возможно одновременное существование как акцепторных, так и донорных энергетических уровней. Значения электропроводности и подвижности носителей при комнатной температуре для кристаллов и пленок CuInSe_2 согласуются с данными литературы.

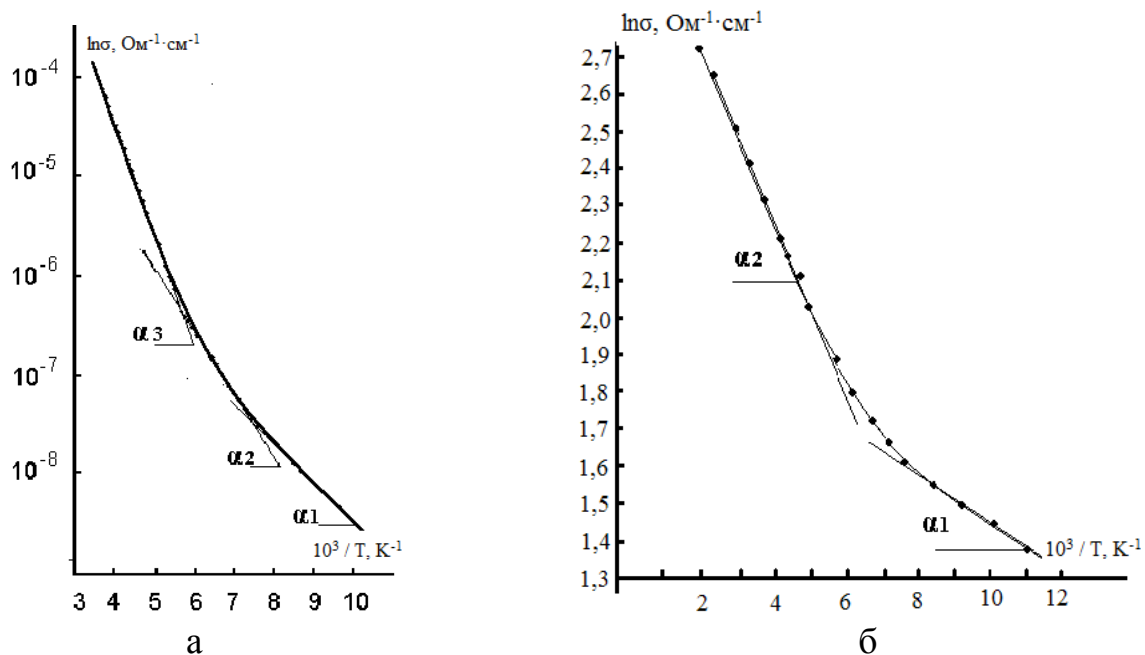


Рисунок 6 – Температурная зависимость электропроводности кристалла р-типа (а) и n-типа (б) проводимости CuInSe_2 .

По тангенсам α_1, α_2 и α_3 углов наклона зависимости $\ln\sigma \sim f(10^3/T)$ вычислены энергии активации проводимости $\Delta E_{1p} = 0,009$ эВ, $\Delta E_{2p} = 0,012$ эВ, $\Delta E_{3p} = 0,022$ эВ для р-типа кристалла CuInSe_2 (рисунок 6 а). Для n-типа кристалла вычисленные энергии активации проводимости равны $\Delta E_{1n} = 0,005$ эВ, $\Delta E_{2n} = 0,022$ эВ (рисунок 6 б). Отметим, что уровни E_{1p} и E_{3p} обнаружены впервые.

На основании данных авторов работы [4] можно предположить, что акцепторный уровень ΔE_{1p} соответствует дефектам $V_{\text{Cu}}^{-/0}$ – вакансиям меди; ΔE_{2p} – $V_{\text{In}}^{-/0}$ – вакансиям индия; ΔE_{3p} – $\text{Cu}_{\text{In}}^{-/0}$ – медно-индиевым антиструктурным дефектам. Донорные уровни ΔE_{1n} и ΔE_{2n} соответствует дефектам типа вакансия селена $V_{\text{Se}}^{+/0}$ и дефектам типа медь в междоузлии $\text{Cu}_i^{0/+}$ соответственно.

При низких температурах селенизации зависимость $\sigma(T)$ пленок имеет металлический характер.

С повышением температуры селенизации характерным для кривых $\sigma(T)$ является полупроводниковый ход с энергией активации $\Delta E_1(360) = 0,005$ эВ для пленки полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 360$ °С, $\Delta E_1(380) = 0,005$ эВ и $\Delta E_2(380) = 0,082$ эВ при $T_{\text{сел.}} = 380$ °С и $\Delta E_1(400) = 0,082$ эВ, $\Delta E_2(400) = 0,320$ эВ при $T_{\text{сел.}} = 400$ °С (рисунок 7).

Можно предположить, что для пленок CuInSe_2 уровни с энергией активации $\Delta E_1(360)$ и $\Delta E_1(380)$ – соответствует дефектам типа вакансия селена $V_{\text{Se}}^{+/0}$, $\Delta E_2(380)$ – дефектам типа медь в междоузлии $\text{Cu}_i^{0/+}$; $\Delta E_1(400)$ – дефектам типа вакансия индия $V_{\text{In}}^{-/0}$, $\Delta E_2(400)$ – антиструктурным дефектам $\text{Cu}_{\text{In}}^{-/0}$. Наличие уровней с малыми энергиями активаций $\Delta E < 0,01$ эВ в поликристаллах связано с энергией активации межкристаллитных прослоек.

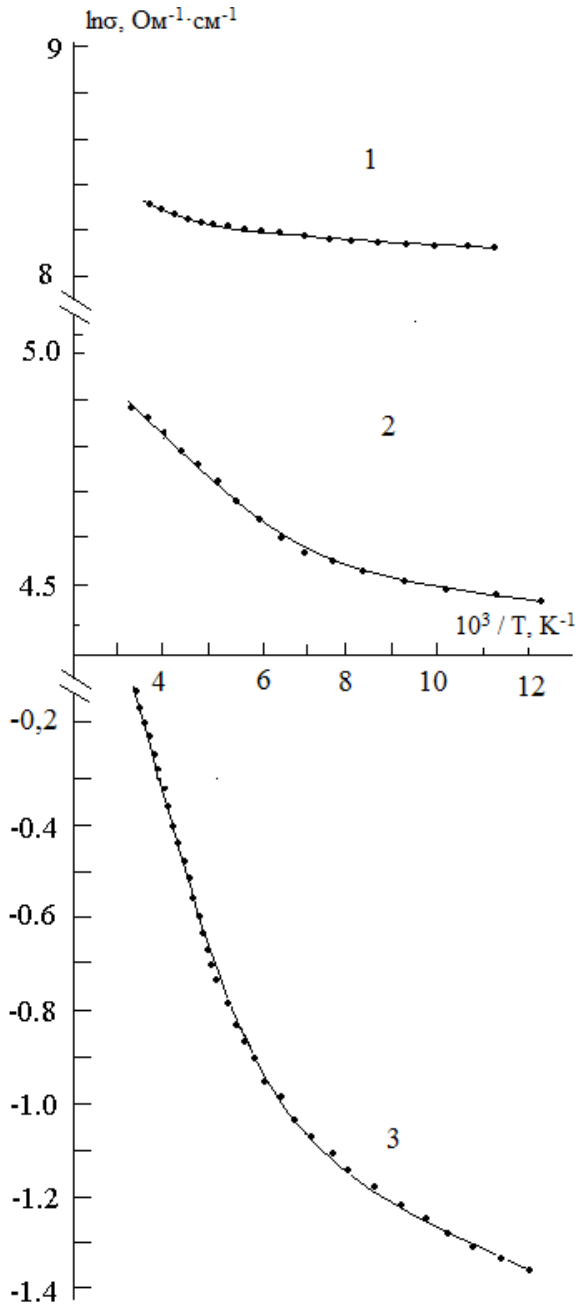


Рисунок 7 – Температурная зависимость электропроводности пленок CuInSe_2 , полученных при различных температурах селенизации (1 – 360°C , 2 – 380°C , 3 – 400°C).

Исходя из этого, можно предположить, что в пленках, полученных при температурах селенизации $T_{\text{сел.}} < 400^\circ\text{C}$, возможно присутствие межкристаллитных границ влияющих на электрические свойства пленок CuInSe_2 .

Максимальные значения подвижности носителей заряда $\mu_n = 260 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_p = 120 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в кристаллах наблюдаются при температурах $T_n = 120 \text{ К}$ и $T_p = 150 \text{ К}$ (рисунок 8 а). Значения подвижности носителей заряда во всех исследованных пленках меньше, чем в кристаллах CuInSe_2 (рисунок 8 б). В пленке, полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$, значения подвижности проходят через максимум $16 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при температуре 200 К . В области комнатных температур подвижность носителей заряда, составляла величину $\mu = 9 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и уменьшается с повышением температуры по степенному закону. В пленке,

полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$, значения подвижности носителей заряда проходят через широкий максимум при 170 К . Величина подвижности носителей заряда при этой температуре равна $8 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Рост значений подвижности электронов и дырок в кристаллах CuInSe_2 в области температур $T < T_n, T_p$ (T_n, T_p – температуры при которых наблюдаются максимальные значения подвижности электронов и дырок соответственно) обусловлено совокупным действием уменьшения рассеяния на ионах собственных дефектов и рассеянии на дефектах решетки. Уменьшение подвижности носителей заряда при температурах $T > T_n, T_p$ свидетельствует об увеличении рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях решетки. Влияние границ зерен, может уменьшать и величину подвижности носителей заряда, и изменять характер температурной зависимости в пленках CuInSe_2 .

В наклонах зависимости $\ln \mu \sim f(1/T)$ в области температур измерений $200 \leq T \leq 250$ К для пленки полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 380$ °С отчетливо выделяется рассеяние на границах зерен, где графики спрямляются.

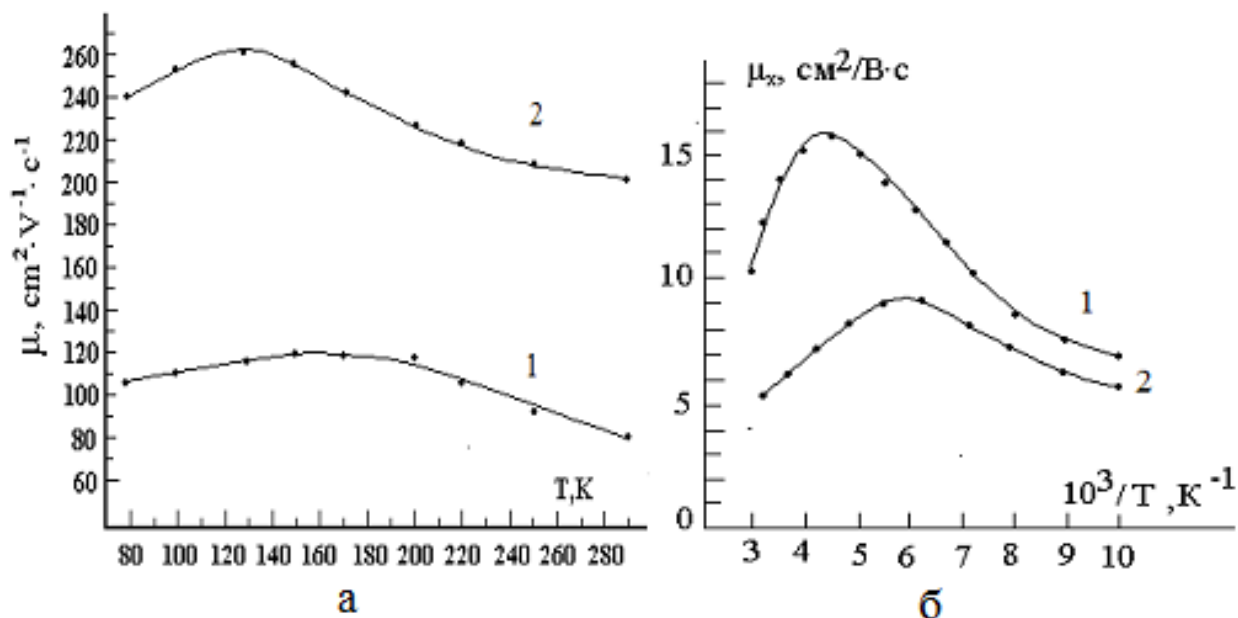
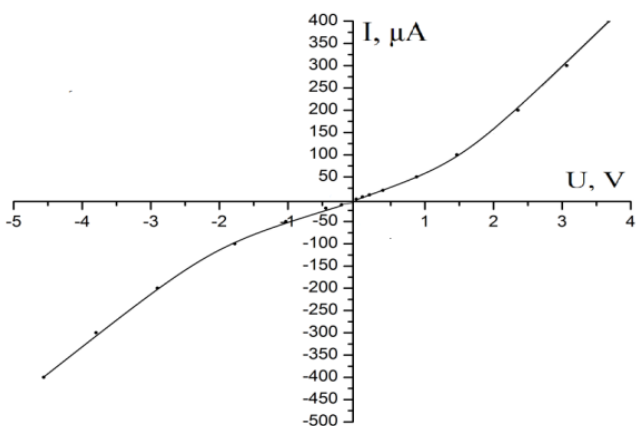


Рисунок 8 – Графики зависимости подвижности носителей заряда в кристаллах (а) и пленках (б) CuInSe_2 (1 – р-тип проводимости, 2 – п-тип проводимости).

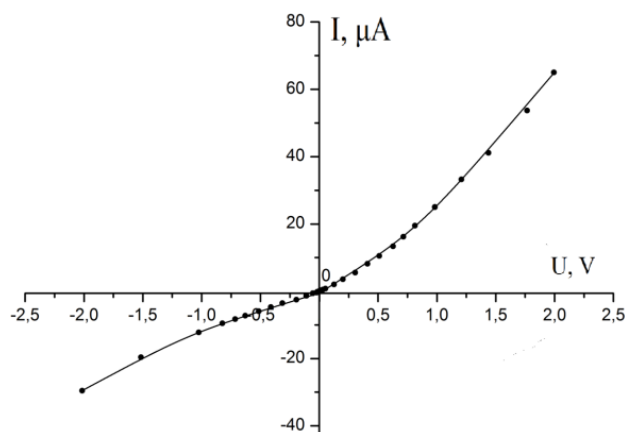
В области значений температур исследований меньше 170 К, температурный ход подвижности носителей заряда близок к рассчитанному в модели рассеяния на ионах примеси и на точечных дефектах, величина подвижности носителей заряда при этом более чем на порядок меньше расчетных. В этом случае необходимо учитывать рассеяние на дефектных комплексах и усиление компенсации. Проявление мелких акцепторных уровней дает основание считать, что доминирующими собственными дефектами в данном случае являются вакансии меди для пленок, полученных при температуре селенизации $330 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380$ °С. Уменьшение значений подвижности носителей заряда при температурах измерений в области большей максимальных значений обусловлено увеличением рассеяния на тепловых колебаниях решетки.

Вольтамперные характеристики структур In/p-кристалл CuInSe_2 при $T = 300$ К имеют диодный тип (рисунок 9 а).

Напряжение отсечки $U_c = 0,95$ В, коэффициент выпрямления $\beta = 1,4$. Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/p-пленка CuInSe_2 при $T = 300$ К также имеют диодный тип (рисунок 9 б). Напряжение отсечки $U_c = 0,445$ В, коэффициент выпрямления $\beta = 1,73$.



а



б

Рисунок 9 – Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/p-кристалл CuInSe_2 (а) и In/p-пленка CuInSe_2 (б) при $T = 300 \text{ K}$.

В пятой главе представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок CuInSe_2 .

С увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0,95 \text{ эВ}$ ток фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах In/кристалл p- CuInSe_2 резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому крутизной $S = \Delta(\ln I_{\text{фп}}) / \Delta(h\nu) = 50 \text{ эВ}^{-1}$ (рисунок 10 а). Экспоненциальный рост тока фотопроводимости завершается вблизи $h\nu \approx 1,01 - 1,03 \text{ эВ}$. Оценка ширины запрещенной зоны из зависимости $(I_{\text{фп}} \cdot h\nu)^2 \sim f(h\nu)$ экстраполяцией линейного участка к нулю, приводит к значению $\Delta E_g = 0,97 \text{ эВ}$. При $T = 300 \text{ K}$ ширина запрещенной зоны составляет величину $\Delta E_g = 0,946 \text{ эВ}$. Коэффициент температурной зависимости ширины запрещенной зоны $\partial E_g / \partial T \approx -1,5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$.

На спектральной зависимости фотоэдс структуры In/p-кристалл CuInSe_2 при $T = 100 \text{ K}$ наблюдаются экспоненциальный рост в области $0,98 < h\nu < 1,01 \text{ эВ}$ и незначительное уменьшение в высокоэнергетической области $h\nu > 1,05 \text{ эВ}$. Ширина запрещенной зоны при $T = 100 \text{ K}$ составляет величину $\Delta E_g = 1,01 \text{ эВ}$. Крутизна длинноволнового края $S = \Delta(\ln U_{\text{фэдс}}) / \Delta(h\nu) = 40 \text{ эВ}^{-1}$ (рисунок 10б).

Отсутствие структур на длинноволновом крае спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс указывает на отсутствие в объеме полупроводника протяженных или скоплению собственных дефектов. Точечные дефекты, определенные из температурной зависимости темного тока влияют на спектр фотопроводимости незначительным смещением в длинноволновую область. При $1 \leq h\nu \leq 1,03 \text{ эВ}$ фотоэдс увеличивается по характерному для прямых переходов квадратичному закону. С учетом $\partial E_g / \partial T$ при $T = 0 \text{ K}$ $E_g = 1,025 \text{ эВ}$, что близко к теоретическому значению, т.е. наряду с отсутствием протяженных дефектов количество точечных мало.

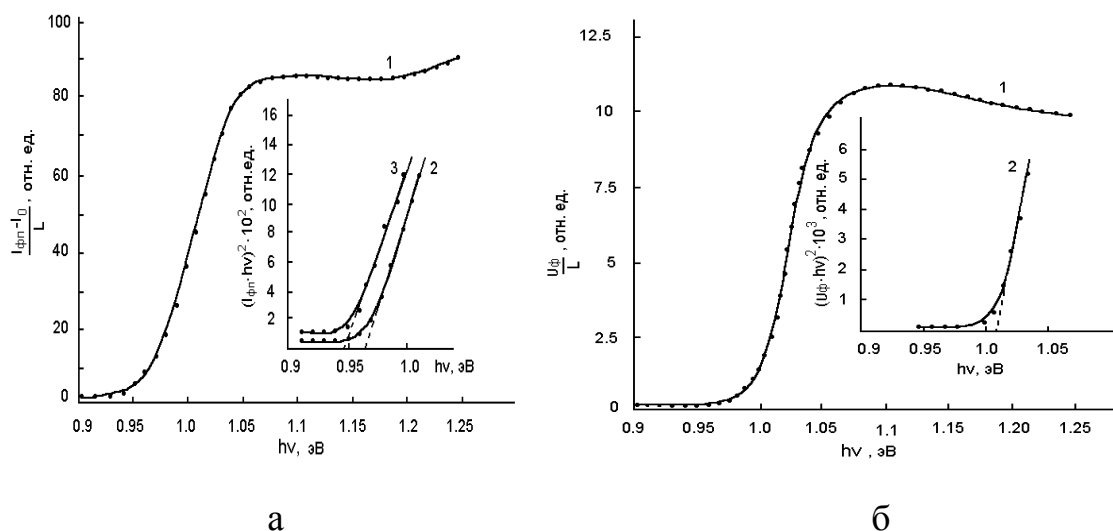


Рисунок 10 – Спектральная зависимость тока фотопроводимости (а): 1,2 – $T = 100 \text{ K}$, 3 – $T = 300 \text{ K}$ (а) и фотоэдс (б) структур In/кристалл p-CuInSe₂.

Температурные зависимости фотопроводимости и фотоэдс коррелируют с температурной зависимостью подвижности носителей заряда $\mu(T)$. Энергии активации гашения, вычисленные из тангенсов углов наклона температурных зависимостей тока фотопроводимости и фотоэдс совпадают и равны $E_{\text{гаш}} = 0,009 \text{ эВ}$, т.е. собственные дефекты – вакансии меди определяют уменьшение фотопроводимости и фотоэдс в кристаллах CuInSe₂.

С увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0,85 \text{ эВ}$ ток фотопроводимости и фотоэдс в поверхностно-барьерных структурах In/p-пленка CuInSe₂ резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому крутизной $S = 30 \text{ эВ}^{-1}$. Экспоненциальный рост тока фотопроводимости завершается вблизи $h\nu \approx 1,0 \text{ эВ}$. Наблюдаются наличие структур на спектральных зависимостях фотопроводимости пленок при $h\nu < \Delta E_g$, причем на спектральных зависимостях фотоэдс такие структуры отсутствуют. Максимумы спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для пленок р-типа наблюдаются при $h\nu \approx 1,05 \text{ эВ}$, которые близки к максимумам спектральных зависимостей для кристалла. В пленках, полученных при температуре селенизации $T_{\text{сел.}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ максимумы находятся в области $h\nu \approx 0,96 - 0,98 \text{ эВ}$. Высокие значения крутизны длинноволнового края отвечают прямым межзонным переходам в CuInSe₂. Экспоненциальный рост тока фотопроводимости и фотоэдс для структуры In/пленка-p-CuInSe₂ согласуются со значением энергии прямых межзонных переходов в диселениде меди и индия. Определенная, по максимумам спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для пленок р-типа, ширина запрещенной зоны близка по значению к ширине запрещенной зоны кристалла CuInSe₂.

Значения оптической ширины запрещенной зоны в пленках близки к соответствующим значениям в кристаллах, определяя тем самым применимость данной технологии получения качественного материала.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сформулировать основные результаты и выводы:

1. Экспериментально показана возможность получения однородных, гомогенных, малодефектных кристаллов CuInSe_2 стехио-и нестехиометрического состава трехзонным методом Бриджмена из элементарных компонентов.
2. Разработан метод получения пленок CuInSe_2 двухстадийной селенизацией Cu/In предшественников. Создана технологическая установка, предназначенная для проведения процессов термодиффузионного синтеза в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен).
3. Выявлен механизм образования пленки CuInSe_2 при температурах селенизации $330 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380$ °C с участием термодиффузионных центров, представляющих микроскопические образования соединения $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3$, которые впоследствии выступают в роли агента селенизации.
4. Обнаружены собственные дефекты вакансий меди с энергией активации $\Delta E = 0,009$ эВ, дефекты обусловленные атомами замещения In_{Cu} с энергией активации $\Delta E = 0,022$ эВ, дефекты вакансий селена с энергией активации $\Delta E = 0,005$ эВ.
5. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны в полученных кристаллах и пленках CuInSe_2 близка к теоретическим значениям, тем самым подтверждается применимость данных методик к получению рабочего тела преобразователей солнечной энергии.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

- исследование влияния соотношения Cu/In на электрофизические и фотоэлектрические характеристики пленок CuInSe_2 ;
- разработка технологии фотостимулированных процессов получения пленок CuInSe_2 и исследование морфологии, структуры, электрофизических и фотоэлектрических свойств;
- комплексное исследование влияния легирующего элемента Ga на структуру, электрофизические и оптические свойства пленок CuInSe_2 ;
- проведения измерений спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$) в широкой области температур, для установления взаимосвязи между механизмами дефектообразования, и их влияния на оптическую ширину запрещенной зоны.

Цитируемая литература

1. Sims R.E.H. Renewable energy: a response to climate change / R.E.H Sims // Solar Energy. – 2004. – V. 76. – P. 9–17.
2. Sen Z. Solar energy in progress and future research trends / Z. Sen // Progress in Energy & Combustion Science. – 2004. – V. 30. – P. 367–416.

3. McNelis B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – V. 1. – P. 713–739.
4. Jackson P. Properties of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7% / P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. Magorian, F. and M. Powalla // Physica status solidi (RRL). – 2015. – V. 9. – P. 28–31

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Работы, опубликованные в перечне периодических научных изданий, рекомендованных ВАК РФ:

1. Сафаралиев Г.К. Подвижность носителей заряда и термоэдс в кристаллах CuInSe₂. / Г.К. Сафаралиев, Б.А. Билалов, **Т.М. Гаджиев** // Вестник Дагестанского государственного университета. Естественные науки. –2003. – №4. – С.5–7.
2. **Гаджиев Т.М.** Свойства пленок CuInSe₂ полученных методами селенизации и квазиравновесного осаждения. / **Т.М. Гаджиев**, А.А. Бабаев, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Неорганические материалы. – 2008. –Т.44.– №12. – С.1436–1440.
3. **Гаджиев Т.М.** Влияние галлия на электрофизические свойства и фотоотклик пленок CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. / **Т.М. Гаджиев**, А.А. Бабаев, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Неорганические материалы.– 2012. – Т.48. – №3. – С.280–284.
4. **Гаджиев Т.М.** Установка и подбор технологических режимов получения тонких пленок CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. / **Т.М. Гаджиев**, А.М. Асхабов, М.А. Алиев, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Вестник Дагестанского научного центра РАН. Естественные науки. – 2013.– №50. – С.13–18.
5. **Гаджиев Т. М.** Установка для термодиффузионного синтеза многокомпонентных полупроводниковых соединений / **Т. М. Гаджиев**, С. Н. Каллаев, Р. М. Гаджиева, М. А. Алиев, А. Р. Алиев // Приборы и техника эксперимента. – 2016. – № 2. – С. 146–151.
6. Пат. 2354006 Российской Федерации, МПК H01L31/18/ Способ получения тонкой пленки диселенида меди и индия CuInSe₂ / Билалов Б.А., Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К.; заявитель и патентообладатель ООО «АККОРД». – 2007139207/28; заявл. 22.10.2007.; опубл. 27.04.2009, Бюл. №12.–5с.
7. Пат. 116614 Российской Федерации, МПК F27B5/04/ Вакуумная трубчатая печь, / Гаджиев Т.М., Гаджиева Р.М., Арсланов Р.К., Куруцов М.Г., Зубаилов И.Г.; заявитель и патентообладатель Гаджиев Т.М. –2011151922/02; заявл.19.12.2011; опубл. 27.05.2012, Бюл. №15.–5с.

Публикации в других изданиях:

1. **Гаджиев Т.М.** Фотоэлектрические свойства кристаллов CuInSe_2 / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева // «Оптика, оптоэлектроника и технологии». Сб. трудов международной конференции. Ульяновск. – 2001. – С.83–86.
2. **Гаджиев Т.М.** Способ нанесения тонких пленок CuInSe_2 / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Информационный листок №19 –024 – 01 Дагестанский центр научно – технической информации. – 2001. – С. 4
3. **Гаджиев Т.М.** Определение качества монокристаллов халькоперита CuInSe_2 по температурным зависимостям термоэдс / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Информационный листок. № 19 – 079 – 02. Дагестанский центр научно – технической информации. – 2002. – С.4
4. **Гаджиев Т.М.** Электрические и фотоэлектрические свойства монокристалла CuInSe_2 / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // «Молодежь и наука Дагестана». Сб. материалов региональной научно–практической конференции. – Махачкала, 2002. – С. 100–102.
5. **Гаджиев Т.М.** Электрические и фотоэлектрические свойства монокристалла CuInSe_2 / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Вестник молодых ученых Дагестана. – 2002 г . – № 2. – С.151–152.
6. **Gadjiev T.M.** Features of the Thermo electrical Power in CuInSe_2 Monocrystals / **T.M. Gadjiev**, P.P. Phohlachev, A.A. Babaev, I.K. Kamilov, R.M. Gadjieva // Abstract of the Fifteenth Symposium on Thermo physical Properties. – Boulder. USA, 2003. – P. 415.
7. Бабаев А.А. Фотовольтаический эффект в монокристаллах p – CuInSe_2 / А.А. Бабаев, **Т.М. Гаджиев**, И.К. Камилов, Р.М. Гаджиева // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы (ISPM–9). Сб. докладов 9^{го} Межд. Симпозиума. – Украина. Харьков, 2003. – С.55–58.
8. Сафаралиев Г.К. Влияние интегральной подсветки на спектры фотопроводимости монокристаллов p- CuInSe_2 / Г.К. Сафаралиев, Б.А. Билалов, **Т.М. Гаджиев** // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии Сб. трудов III международной научной конференции. – Кисловодск, 2003. – С. 186–187.
9. Сафаралиев Г.К. Технология получения и рентгеноструктурные исследования тонких пленок CuInSe_2 / Г.К. Сафаралиев, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, **Т.М. Гаджиев**, Ш.О. Шахшаев // Химия твердого тела и современные микро – и нанотехнологии. Сб. трудов IV международной научной конференции. – Кисловодск, 2004. – С. 400–402.
10. **Gadjiev T.M.** Features of the thermo electrical power in CuInSe_2 monocrystals / **T.M. Gadjiev**, P.P. Khokhlachev, A.A. Babaev, I.K. Kamilov, R.M. Gadjieva // International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC–14). – Denver. Colorado. USA, 2004. – P.38.
11. **Гаджиев Т.М.** Получение методом селенизации и электрофизические свойства пленок CuInSe_2 в интервале температур 77–400 К / **Т.М. Гаджиев**,

- Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Сб. трудов международной конференции. – Махачкала, 2005. – С. 329–331.
12. **Гаджиев Т.М.** Теплопроводность пленок CuInSe_2 , полученных методом селенизации / **Т.М. Гаджиев**, И.К. Камиллов, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // *Fizika.*– 2007. –№ 13.–Т. 2.– С.74–76.
 13. **Гаджиев Т.М.** Технология получения и рентгеноструктурные исследования монокристаллов и тонких пленок CuInSe_2 . / **Т.М. Гаджиев**, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев, Ш.О. Шахшаев, Дж.Х. Магомедова // *Химия твердого тела и современные микро – и нанотехнологии.* Сб. трудов VII международной научной конференции. – Кисловодск, 2007. – С. 357–360.
 14. **Гаджиев Т.М.** Фоточувствительность и структурные свойства пленок CuInSe_2 полученных методами селенизации или квазиравновесного осаждения / **Т.М. Гаджиев**, А.А. Бабаев, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // *Упорядочение в минералах и сплавах.* Сб. трудов 10 международного симпозиума. – Ростов – на – Дону, 2007. – С.25–27.
 15. **Гаджиев Т.М.** Транспортные и оптические свойства пленок CuInSe_2 полученных методом селенизации / **Т.М. Гаджиев**, А.А. Бабаев, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // *Химия твердого тела и современные микро – и нанотехнологии.* Сб. трудов VIII международной научной конференции. – Кисловодск, 2008 . – С.361–363.
 16. Бабаев А.А. Фотопроводимость и фотовольтаический эффект кристаллов $p - \text{CuInSe}_2$ / А.А. Бабаев, **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев, Б.А. Билалов // *Межвузовский сборник научных трудов «Твердотельная электроника и микроэлектроника»:* ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет». – 2008. – № 7. – С.19–27.
 17. **Гаджиев Т.М.** Температурная зависимость подвижности носителей заряда в пленках CuInSe_2 / **Т.М. Гаджиев**, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев, М.А. Гитикчиев, Э.А. Магомадалиев // *Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты.* Сб. трудов всероссийской научно-практической конференции. – Махачкала, 2008. – С.25–28.
 18. **Гаджиев Т.М.** Технология получения и ВАХ пленок CuInGaSe_2 , полученных методом селенизации / **Т.М. Гаджиев**, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // *Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто-и наноэлектроника.* Сб. докладов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, – Махачкала, 2009. – С.79–83.
 19. **Гаджиев Т.М.** Механизмы рассеяния носителей заряда в пленках CuInSe_2 субмикронной толщины / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев. // *Физика низкоразмерных систем и поверхностей (LDS – 2).* Сб. трудов II международного междисциплинарного симпозиума. – Ростов-на-Дону, 2010. – С. 58–59.

