

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики им. Х.И. Амирханова  
Дагестанского научного центра Российской академии наук**

---

*на правах рукописи*

*Гаджиев Тимур Мажлумович*

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК  $\text{CuInSe}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ  
МЕТОДАМИ БРИДЖМЕНА И ДВУХЗОННОЙ СЕЛЕНИЗАЦИИ**

специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Каллаев С.Н.

Махачкала – 2017 г.

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Получение, морфология, структура, электрофизические и фотоэлектрические свойства кристаллов и пленок CuInSe<sub>2</sub> (литературный обзор).....</b>	<b>16</b>
1.1 Особенности кристаллической и зонной структур полупроводникового соединения CuInSe .....	16
1.2 Диаграммы состояния бинарных соединений Cu–In, Cu–Se, In–Se и системы Cu–In–Se .....	19
1.3 Методы выращивания кристаллов и получения пленок CuInSe <sub>2</sub> . Выбор материала подложки и электрических контактов.....	23
1.4 Морфология, химический анализ, структура кристаллов и пленок CuInSe <sub>2</sub> .....	40
1.5 Электрофизические и фотоэлектрические свойства кристаллов и пленок CuInSe <sub>2</sub> .....	46
<b>Выводы по главе 1.....</b>	<b>58</b>
<b>Глава 2. Установки и подбор технологических режимов получения кристаллов трехзонным методом бриджмена и пленок CuInSe<sub>2</sub> методом двухзонной двухэтапной селенизации.....</b>	<b>61</b>
2.1 Трехзонная установка, предназначенная для роста кристаллов CuInSe <sub>2</sub> методом Бриджмена.....	61
2.2 Высоковакуумная термодиффузионная установка для получения пленок CuInSe <sub>2</sub> .....	64
2.3 Технология роста кристаллов CuInSe <sub>2</sub> трехзонным методом Бриджмена.....	68
2.4 Технология получения пленок CuInSe <sub>2</sub> методом двухзонной двухэтапной селенизации.....	69
<b>Глава 3. Морфология поверхности, химический и рентгеноструктурный анализ кристаллов и пленок CuInSe<sub>2</sub>.....</b>	<b>71</b>
3.1 Методика исследования поверхности, химического и рентгеноструктурного анализа кристаллов и пленок CuInSe <sub>2</sub> .....	71
3.2 Морфология кристаллов и пленок CuInSe <sub>2</sub> .....	72

3.3 Химический и рентгеноструктурный анализ кристаллов $\text{CuInSe}_2$ и пленок $\text{CuInSe}_2$ .....	80
3.4 Обсуждение результатов исследования морфологии поверхности, химического и рентгеноструктурного анализа кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$	85
<b>Выводы по главе 3</b> .....	88
<b>Глава 4. Электрофизические свойства кристаллов и пленок <math>\text{CuInSe}_2</math>.</b> .....	91
4.1 Методика исследования электрофизических свойств кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$ .....	91
4.2 Результаты исследований электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперных характеристик структур In/кристалл – $\text{CuInSe}_2$ и In/пленка– $\text{CuInSe}_2$ . ....	93
4.3 Обсуждение результатов исследований электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперных характеристик структур In/кристалл – $\text{CuInSe}_2$ и In/пленка– $\text{CuInSe}_2$ . ....	100
<b>Выводы по главе 4</b> .....	111
<b>Глава 5. Фотоэлектрические свойства кристаллов и пленок <math>\text{CuInSe}_2</math>.</b> .....	113
5.1 Методика исследования фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$ .....	113
5.2 Результаты исследований фотопроводимости и фотовольтаического эффекта структур In/кристалл– $\text{CuInSe}_2$ и In/пленка – $\text{CuInSe}_2$ .....	115
5.3. Обсуждение результатов исследований фотопроводимости и фотовольтаического эффекта структур In/кристалл – $\text{CuInSe}_2$ и In/пленка – $\text{CuInSe}_2$ .....	121
<b>Выводы по главе 5</b> .....	124
<b>Основные результаты и выводы:</b> .....	127
<b>Литература</b> .....	128

## ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергия – перспективный, экологически безопасный источник энергии среди возобновляемых ресурсов [1, 2]. Интегральный поток солнечного излучения, входящего в атмосферу Земли, составляет величину  $2 \cdot 10^{17}$  Вт. В то время как суммарная установленная мощность всех электростанций мира не превышает  $3 \cdot 10^{12}$  Вт, т.е. почти в 100 тысяч раз меньше.

Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов.

Дальнейшее удешевление стоимости ватта пиковой мощности солнечного фотопреобразователя может быть достигнуто при использовании тонкопленочных технологий.

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности  $\text{CuInSe}_2$ ) 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  $\text{CuInSe}_2$  ( $\Delta E_g \approx 1,04$  эВ) [5,6];
- рекордная поглощательная способность солнечного излучения среди исследованных прямозонных полупроводников (показатель поглощения  $\alpha$  находится в области значений  $3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) [7];
- высокие значения КПД структур на основе  $\text{CuInSe}_2$  [8];
- высокая стабильность электрофизических характеристик [9];
- возможность изготовления на гибкой подложке;
- низкая себестоимость [10].

К недостаткам солнечных батарей и технологий на основе  $\text{CuInSe}_2$  можно отнести:

- необходимость точного контролирования технологических процессов, в том числе состава и толщин слоёв, из-за сложности состава  $\text{CuInSe}_2$ ;
- проблема получения однородного состава слоёв  $\text{CuInSe}_2$  на больших площадях;
- отсутствие единой общепринятой технологии и отсутствие стандартного технологического оборудования, что требует от каждого производителя  $\text{CuInSe}_2$  – батарей разработки и комплектации своей уникальной технологической линии.

Причинами, ограничивающими применимость  $\text{CuInSe}_2$  – 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  $\text{CuInSe}_2$  приводит к изменению концентрации носителей заряда и возникновению ряда собственных дефектов).

Многочисленные исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$ , 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  $\text{CuInSe}_2$  методом селенизации металлических

прекурсоров, признанным на сегодняшний день наиболее перспективным методом для использования в крупномасштабном производстве солнечных батарей.

**Цель работы** – исследование структурных, электрофизических и фотоэлектрических свойств для выявления возможности получения структурно-совершенных, малодефектных кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  трехзонным методом Бриджмена и пленок методом термодиффузионного синтеза в потоке газа-носителя реакционной компоненты.

**Для этого решались следующие задачи**

1. Разработка технологического процесса выращивания кристаллов видоизмененным (трехзонным) методом Бриджмена и получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$ .

3. Исследование зависимостей электропроводности, подвижности носителей заряды и вольтамперных характеристик структур  $\text{In}/(\text{кристалл, пленка}) \text{CuInSe}_2$  в интервале температур  $77 \leq T \leq 300 \text{ K}$  для выяснения природы собственных дефектов и их влияния на транспортные свойства.

4. Исследование спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс, в области энергий квантов падающего излучения  $0,9 < h\nu < 1,5 \text{ эВ}$ , в интервале температур  $100 \leq T \leq 300 \text{ K}$  структур  $\text{In}/(\text{кристалл, пленка}) \text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$ . Основные объекты исследования: кристаллы и пленки  $\text{CuInSe}_2$ , были получены лично автором.

### **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.

### **Научная новизна исследований:**

– усовершенствована технология выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  трехзонным методом Бриджмена. Разработан метод получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  (патент RU № 2354006), создана установка, предназначенная для проведения процессов термодиффузионного синтеза в потоке газа-носителя реакционной компоненты (селенизации) (патент RU № 116614) и получены пленки  $\text{CuInSe}_2$ ;

– показано, что вольтамперные характеристики структур In/кристалл p- $\text{CuInSe}_2$  и In/пленка p- $\text{CuInSe}_2$  при  $T = 300 \text{ K}$  имеют диодный тип. Напряжение отсечки структур In/кристалл p- $\text{CuInSe}_2$   $U_c = 0,95 \text{ В}$ , коэффициент выпрямления  $\beta = 1,4$  и для структур In/пленка p- $\text{CuInSe}_2$   $U_c = 0,445 \text{ В}$ , коэффициент выпрямления  $\beta = 1,73$ ;

– показано, что не зависимо от типа проводимости в кристаллах и пленках  $\text{CuInSe}_2$  в интервале температур  $77 \leq T \leq 300 \text{ K}$  температурная зависимость электропроводности  $\sigma_{p,n}$  имеет активационный характер. По тангенсам углов наклона зависимости  $\ln \sigma \sim f(10^3/T)$  для кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  вычислены энергии активации  $\Delta E_{1p} = 0,009 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{2p} = 0,012 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{3p} = 0,022 \text{ эВ}$  для p-типа и  $\Delta E_{1n} = 0,005 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{2n} = 0,022 \text{ эВ}$  для n-типа. Для пленок, полученных при  $T_{\text{сел.}} = 360 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $\Delta E_1(360) = 0,005 \text{ эВ}$ ;  $\Delta E_1(380) = 0,005 \text{ эВ}$  и  $\Delta E_2(380) = 0,082 \text{ эВ}$  при  $T_{\text{сел.}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\Delta E_1(400) = 0,082 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_2(400) = 0,32 \text{ эВ}$  при  $T_{\text{сел.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

– установлено, что максимальные значения подвижности в кристаллах  $\text{CuInSe}_2$   $\mu_n = 260 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$  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  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{In/кристалл p-CuInSe}_2$  и  $\text{In/пленка p-CuInSe}_2$  резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому 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  $\Delta E_{\text{гаш.}} = 0,009 \text{ эВ}$ .

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Трехзонный метод Бриджмена позволяет получать однородные, гомогенные, малодефектные кристаллы  $\text{CuInSe}_2$  стехио-и нестехиометрического состава.

2. В кристаллах  $\text{CuInSe}_2$  стехиометрического состава имеют место дефекты: вакансии меди ( $V_{\text{Cu}}^{-/0}$ ), вакансии индия ( $V_{\text{In}}^{-/0}$ ) и медно-индиевые антиструктурные дефекты ( $\text{CuIn}^{-/0}$ ), 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  $\Delta E_g = 1,025$  эВ, что близко к теоретическому значению ( $\Delta E_{g \text{ теор.}} = 1,04$  эВ).

4. Метод селенизации в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен) и двухзонная высоковакуумная термодиффузионная установка, которые обеспечивают синтез пленок  $\text{CuInSe}_2$  с близкими физическими свойствами к кристаллическим образцам.

5. В области температур селенизации  $300 \leq T_{\text{сел.}} \leq 380$  °С пленка  $\text{CuInSe}_2$  формируется с образованием центров селенизации, представляющих из себя микроскопические образования соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . При температурах селенизации  $T_{\text{сел.}} = 400$  °С формируется поликристаллическая фаза с дырочным типом проводимости.

#### **Практическая значимость работы:**

- представлена технология выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$  могут быть использованы при разработке технологии создания фотопреобразовательных устройств.

#### **Публикации.**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 2 патентах РФ и 24 научных работах, в том числе в изданиях рекомендованных ВАК РФ – 5 и в реферируемых изданиях – 5.

#### **Патенты РФ**

1. Пат. 2354006 Российской Федерации, МПК H01L31/18/ Способ получения тонкой пленки диселенида меди и индия  $\text{CuInSe}_2$  / 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.

2. 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 изданиях, рекомендованных ВАК РФ**

1. Сафаралиев Г.К. Подвижность носителей заряда и термоэдс в кристаллах  $\text{CuInSe}_2$ . / 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  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . / **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  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  / **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.

### Публикации в реферируемых изданиях.

6. **Гаджиев Т.М.** Способ нанесения тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$  / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Информационный листок №19–024–01 Дагестанский центр научно-технической информации. –2001. –С. 4
7. **Гаджиев Т.М.**, Гаджиева Р.М., Хохлачев П.П. Определение качества монокристаллов халькоперита  $\text{CuInSe}_2$  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
8. **Гаджиев Т.М.** Электрические и фотоэлектрические свойства монокристалла  $\text{CuInSe}_2$ . / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Вестник молодых ученых Дагестана. –2002 г . –№ 2. –С.151–152.
9. **Гаджиев Т.М.** Теплопроводность пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом селенизации. / **Т.М. Гаджиев**, И.К. Камилов, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Fizika. – 2007. –№ 13. –Т. 2. –С.74–76.
10. Бабаев А.А. Фотопроводимость и фотовольтаический эффект кристаллов р –  $\text{CuInSe}_2$ . / 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.

### Материалы конференций

1. **Гаджиев Т.М.** Фотоэлектрические свойства кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева // «Оптика, оптоэлектроника и технологии». Сб. трудов международной конференции. Ульяновск. – 2001. – С.83–86.
2. **Гаджиев Т.М.** Электрические и фотоэлектрические свойства монокристалла  $\text{CuInSe}_2$  / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // «Молодежь и наука Дагестана». Сб. материалов региональной научно–практической конференции. – Махачкала, 2002. – С. 100–102.

3. **Gadjiev T.M.** Features of the Thermoelectric Power in CuInSe<sub>2</sub> Monocrystals / **T.M. Gadjiev**, P.P. Phohlachev, A.A. Babaev, I.K. Kamilov, R.M. Gadjieva // Abstract of the Fifteenth Symposium on Thermophysic Properties. – Boulder. USA, 2003. – P. 415.
4. Бабаев А.А. Фотовольтаический эффект в монокристаллах p – CuInSe<sub>2</sub> / А.А. Бабаев, **Т.М. Гаджиев**, И.К. Камилов, Р.М. Гаджиева // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы (ISPM–9). Сб. докладов 9<sup>-го</sup> Межд. Симпозиума. – Украина. Харьков, 2003. – С.55–58.
5. Сафаралиев Г.К. Влияние интегральной подсветки на спектры фотопроводимости монокристаллов p – CuInSe<sub>2</sub> / 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.
6. Сафаралиев Г.К. Технология получения и рентгеноструктурные исследования тонких пленок CuInSe<sub>2</sub> / 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.
7. **Gadjiev T.M.** Features of the thermoelectrical power in CuInSe<sub>2</sub> 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.
8. **Гаджиев Т.М.** Получение методом селенизации и электрофизические свойства пленок CuInSe<sub>2</sub> 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.
9. **Гаджиев Т.М.** Технология получения и рентгеноструктурные исследования монокристаллов и тонких пленок CuInSe<sub>2</sub>. / **Т.М. Гаджиев**, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев, Ш.О. Шахшаев, Дж.Х. Магомедова // Химия

- твёрдого тела и современные микро – и нанотехнологии. Сб. трудов VII международной научной конференции. – Кисловодск, 2007. – С. 357–360.
10. **Гаджиев Т.М.** Фоточувствительность и структурные свойства плёнок  $\text{CuInSe}_2$  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.
  11. **Гаджиев Т.М.** Транспортные и оптические свойства плёнок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом селенизации / **Т.М. Гаджиев**, А.А. Бабаев, Б.А. Билалов, Р.М. Гаджиева, Дж. Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Химия твёрдого тела и современные микро – и нанотехнологии. Сб. трудов VIII международной научной конференции. – Кисловодск, 2008. – С.361–363.
  12. **Гаджиев Т.М.** Температурная зависимость подвижности носителей заряда в плёнках  $\text{CuInSe}_2$  / **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.
  13. **Гаджиев Т.М.** Технология получения и ВАХ плёнок  $\text{CuInGaSe}_2$ , 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.
  14. **Гаджиев Т.М.** Механизмы рассеяния носителей заряда в плёнках  $\text{CuInSe}_2$  субмикронной толщины / **Т.М. Гаджиев**, Р.М. Гаджиева, Д.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.

### **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).

### **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.

# **ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК $\text{CuInSe}_2$ . (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

## **1.1 Особенности кристаллической и зонной структур полупроводникового соединения $\text{CuInSe}_2$ .**

Полупроводники  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  относятся к полновалентным химическим соединениям и являются ближайшими электронными и кристаллографическими аналогами полупроводниковых материалов типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  [11–13]. Химическая формула отвечает природному минералу  $\text{CuFeS}_2$  со структурой халькопирита, элементарную ячейку которого можно представить как удвоенную по высоте элементарную ячейку сфалерита (цинковая обманка)[14]. Атомы металлов образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится атом халькогена (рисунок 1).

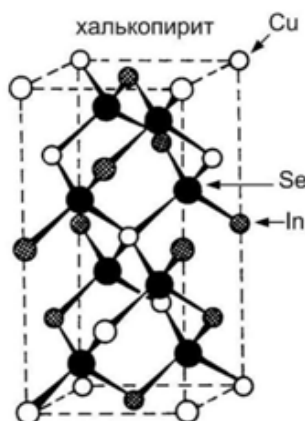


Рисунок 1 – Структура сфалерита

Соединения  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ , обладают тремя структурными особенностями:



1. Структура халькопирита содержит две катионные подрешетки, что приводит к различным длинам химических связей между атомами металлов с одной стороны и атомами халькогена с другой.

2. В идеальной тетрагональной ячейке халькопирита осевое отношение  $c/a = 2,0$ .

3. Атомы анионов (VI группа) в решетке халькопирита смещаются из симметричного положения в тетраэдре ( $1/4, 1/4, 1/8$ ), характерного для решетки сфалерита вдоль осей  $x$  и  $y$  на величину  $\sigma_x = (4x - 1) \cdot 100 \%$ . Позиционный параметр ( $\sigma_x$ ) для неискаженной решетки (сфалерит) принимает значения  $0,25$ . Смещение анионов является основным аспектом некубического положения атомов элементарной ячейки.

Добавив координаты эквивалентных положений к координатам указанных положений атомов, получим 16 атомов в ячейке. Значение координаты  $x$  близко к  $1/4$  и меняется в пределах этого класса от соединения к соединению. В элементарной ячейке халькопирита каждый атом I и III групп окружен четырьмя атомами VI группы, в то время как ближайшими соседями атома VI группы являются по два атома I и III групп. Тетраэдрические связи в такой структуре деформированы. Различие длин связей I–VI и III–VI делает невозможным равенство всех валентных углов идеальному для тетраэдрической связи ( $109^\circ 28'$ ), что приводит к тетрагональному искажению решетки  $\delta = (-0,79) - (+10,7) \%$  и смещению аниона III группы в ячейке по направлению к атому VI группы,  $\sigma_x = (-24,0) - (+20,0) \%$  [11]. Расчет величины  $x$  для кристаллов соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  обнаруживает расхождение с экспериментальными данными [15, 16], которое объясняется участием  $d$  – электронов атома I группы в образовании химической связи. Основная особенность кристаллографического строения соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  состоит в том, что кристаллы обладают в большинстве случаев сжатой вдоль оси четвертого порядка кристаллической решеткой.

Силы межатомного взаимодействия определяют кристаллографическое строение полупроводников  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ , механизм роста, огранку и габитус

монокристаллов. В случае свободного роста кристаллов наиболее развитой оказывается плоскость (112), имеющая наименьшую поверхностную энергию.

Теоретические расчеты, проведенные на основе теории групп [17, 18], показывают, что понижение симметрии кристаллической решетки приводит к следующим изменениям зонной структуры полупроводников  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ :

- 1) зона Бриллюэна халькопирита, помещенная в пространство волновых векторов сфалерита, оказывается в 4 раза меньше зоны Бриллюэна сфалерита;
- 2) количество энергетических ветвей (уровней) в халькопирите становится в 4 раза больше, чем в сфалерите;
- 3) законы дисперсии энергетических зон изменяются в окрестности критических точек зоны Бриллюэна халькопирита.

На рисунке 2 представлена модель энергетической зонной структуры соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ , объясняющая обнаруженные особенности, и схема оптических переходов, полученная из поляризационных измерений спектров электроотражения [19–24].

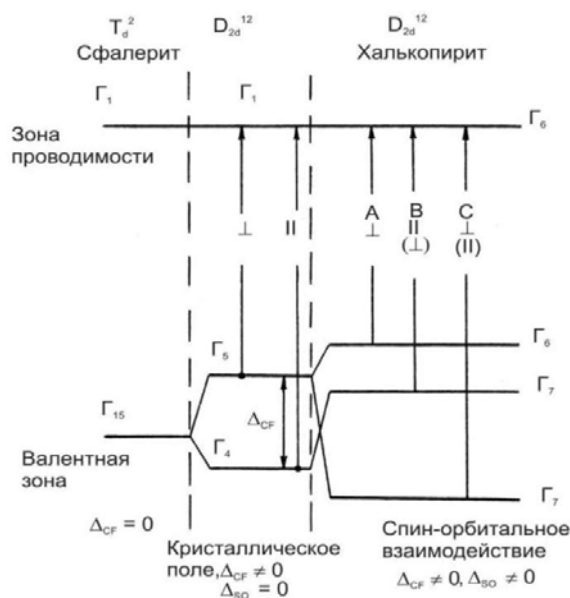


Рисунок 2 – Энергетическая зонная структура соединения  $CuInSe_2$  в рамках квазикубической модели и правила отбора межзонных оптических переходов в центре зоны Бриллюэна

Видно, что при переходе от структуры сфалерита к структуре халькопирита валентная зона сфалерита с симметрией  $\Gamma_{15}$  расщепляется в халькопирите

некубическим кристаллическим полем на невырожденный уровень  $\Gamma_4$  и лежащий выше двукратно вырожденный уровень  $\Gamma_5$ .

## 1.2 Диаграммы состояния бинарных соединений Cu–In, Cu–Se, In–Se и системы Cu–In–Se.

В системе Cu–In установлено существование семи фаз: (Cu), (In),  $\beta, \eta, \gamma, \delta$ ,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  [25–29]. Согласно работе [25] фаза  $\gamma$  плавится конгруэнтно при температуре 684 °C и содержании 29,35 ат.% In. Уточненные значения температуры плавления и концентрации In представлены в работе [26] (685 °C и 29,1 ат.% In) и в работе [27] (682,3 °C и 29,56 ат.% In).

Фаза  $\delta$  образуется в твердом состоянии при переходе  $\gamma \leftrightarrow \delta$  при содержании 29,5 ат.% In и температуре 631 °C [26] или 30,15 ат.% In и 630 °C [27]. Область гомогенности фазы  $\delta$  находится в интервале концентраций 28,9–30,6 ат.% In. Согласно работе [25], при температуре 150–310 °C образуется фаза  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . По данным работы [28], солидус (Cu) при температурах 1054, 989, 973, 906, 852, 789 и 719 °C проходит соответственно через концентрации In 0,34; 1,06; 2,72; 3,93; 6,30; 7,91 и 9,18 ат.%. При перитектической температуре растворимость In в Cu составляет 9,3 ат.%. Согласно работе [29], растворимость In в Cu при перитектической температуре 710 °C равна 10,06 ат.%, а при эвтектоидной температуре 574 °C – 10,9 ат.%. Представленная в работе [30] диаграмма состояния Cu–Se ограничена содержанием Se от 0 до 40 ат.%, на ней показана монотектическая реакция при температуре 1107 °C, эвтектическое превращение  $\text{Ж} \leftrightarrow (\text{Cu}) + \text{Cu}_2\text{Se}$  при температуре 1063 °C и содержании Se в эвтектической точке – 1,8 ат.%, а

также конгруэнтное образование при 1120 °С соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . В дальнейшем тот же участок диаграммы исследован в работе [29], и полученные результаты хорошо согласуются с данными [30]. В полном концентрационном интервале диаграмма состояния  $\text{Cu-Se}$  была построена в работе [31] по результатам дифференциального термического, рентгеновского, микроструктурного анализов и измерения микротвердости.

В системе существуют четыре соединения:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{CuSe}$ ; и  $\text{CuSe}_2$  [30, 31, 33]. Соединение  $\text{Cu}_2\text{Se}$  плавится конгруэнтно при температуре 1130 °С [32, 33], 1120 °С [31], 1144 °С [34]. Полиморфное превращение этого соединения имеет место при температуре 123 °С [33], либо оно начинается при 162 °С [32, 34]. Область гомогенности соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  расположена в интервале концентраций 33,3–36,6 ат.% Se [32], а по данным работы [33] области гомогенности на основе соединений  $\alpha\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  и  $\beta\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  находятся в пределах 33,3–33,8 и 33,3–36,4 ат.% Se соответственно. При увеличении содержания Se соединение  $\beta\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  становится устойчивым при комнатной температуре.

Двухфазная область  $\alpha + \beta$  соединения  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $2,01 \geq 2-x > 1,82$ ) при нагреве расположена в интервале температур 130–141 °С, либо 135–142 °С для  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $2,00 \geq 2-x > 1,72$ ). Соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  образуются по перитектическим реакциям при температурах 112 °С [33] (175 °С [32], 135 °С [34]),  $\text{CuSe} - 377$  °С [33] (400 °С [32], 382 °С [34]),  $\text{CuSe}_2 - 332$  °С [33] (342 °С [34]) соответственно. Соединение  $\text{Cu}_2\text{Se}$  согласно данным работ [32, 34] имеет две модификации:  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  при температуре ниже 80 °С и  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  при температуре выше 80 °С. Однако в работе [33] указаны три модификации соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , существующие при температурах ниже 51 °С ( $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ ), в интервале 51–120 °С ( $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ ) и выше 120 °С ( $\gamma\text{-Cu}_2\text{Se}$ ).

В системе  $\text{In-Se}$  установлено существование четырех соединений:  $\text{In}_2\text{Se}$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{In}_5\text{Se}_6$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Соединения  $\text{InSe}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  плавятся конгруэнтно при температурах 660 и 900 °С соответственно. Соединения  $\text{In}_2\text{Se}$  и  $\text{In}_5\text{Se}_6$  образуются по перитектическим реакциям соответственно при 540 и 660 °С.

В области сплавов, богатых In, имеет место несмешиваемость в жидком

состоянии. В работах [35–37] обнаружены полиморфные превращения у соединений  $\text{In}_5\text{Se}_6$  ( $\alpha \leftrightarrow \beta$  при 550 °C) и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $\alpha \leftrightarrow \beta$  при 200 °C,  $\beta \leftrightarrow \gamma$  при 650 °C,  $\gamma \leftrightarrow \delta$  при 750 °C). Наличие полиморфного превращения у соединения  $\text{In}_5\text{Se}_6$  в работе [38] не было подтверждено.

В тройной системе Cu–In–Se наиболее изученным является соединение  $\text{CuInSe}_2$ , которое существует на разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в интервале концентраций 30–70 % (мол.)  $\text{In}_2\text{Se}_3$  изучена в работе [39]. В твердом состоянии образуются фазы переменного состава  $\gamma$  и  $\epsilon$  соответственно с межкатионным (структура халькопирита) и катион–вакансионным упорядочениями. Стехиометрический состав  $\text{CuInSe}_2$  расположен на краю гомогенности  $\gamma$ -фазы. По данным [40] в системе  $(\text{CuInSe}_2)_{3(1-x)}-(\text{In}_2\text{Se}_3)_{2x}$  в области концентраций  $x \sim 0$ –0,07 сплавы являются однофазными. Взаимодействие в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ –Se системе по разрезам  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSe}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{CuInSe}_2$ –Se исследовано в работе [41]. На основе результатов исследования кристаллов, опубликованных в работах [39, 40], построена диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  (рисунок 3). Разрез  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ –Se квазибинарный, поэтому треугольник  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ –Se в системе Cu–In–Se является простым. В сплавах системы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  ниже 1015 °C в области составов от 40 до 80% (мол.)  $\text{In}_2\text{Se}_3$  из жидкости кристаллизуется  $\delta$  – твердый раствор, который образует эвтектические смеси с  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Температуры плавления эвтектик соответственно 915 °C и 895 °C. При понижении температуры происходит упорядочение  $\delta$ -твердого раствора с образованием двух твердых растворов:  $\gamma$  на основе  $\text{CuInSe}_2$  при 830 °C и  $\sigma$  на основе  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  при 900 °C. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  описана в работе [42], согласно данным, которой соединение  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  плавится при температуре 990 K, а  $\text{Cu}_5\text{InSe}_4$  разлагается при  $T \approx 780$  °C на  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{CuInSe}_2$ . По мнению авторов работы [41] промежуточные фазы составов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ ,  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$  и  $\text{CuIn}_{11}\text{Se}_{14}$  не существуют, поскольку все образцы, соответствующие им по составу, были двухфазными. Разрез  $\text{CuInSe}_2$ –Se является квазибинарным.

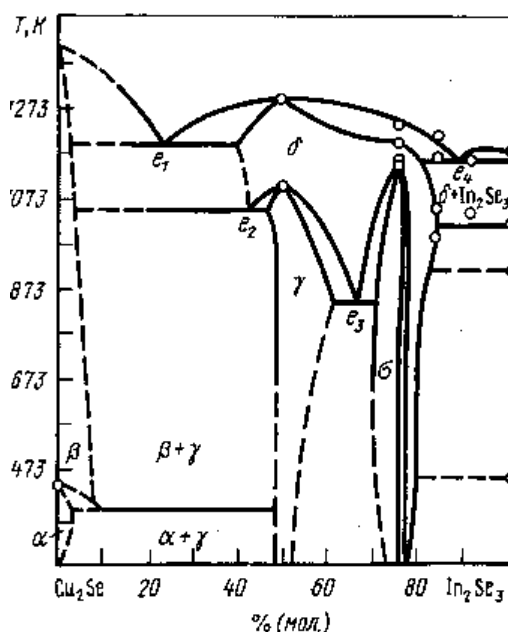


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ .

При температуре  $860^\circ\text{C}$  имеет место равновесие  $\delta + L = \gamma$ . Область  $\delta$  – твердых растворов простирается в литых образцах до состава 50 % (мол.) Se. В отожженных образцах эта область сужается до 30 % (мол.) Se. Кристаллизация сплавов в этой системе заканчивается при температуре  $205^\circ\text{C}$ . В сплавах сечения  $\text{CuSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  из жидкости, содержащей от 40 до 70 % (мол.)  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , вначале кристаллизуется  $\delta$  – твердый раствор [41]. Система  $\text{CuSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  неквазибинарная, образцы сплавов, отвечающие составам  $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{Se}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{In}_2\text{Se}_6$ , неоднородны. Фаза CuSe образуется по перитектической реакции  $\text{Cu}_2\text{Se} + L = \text{CuSe}$  при  $400^\circ\text{C}$  и претерпевает полиморфное превращение при  $80^\circ\text{C}$ .

В работе [44] из сравнительного анализа с данными работы [43], на основе исследований взаимной диффузии кристаллических слитков  $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$  при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч, кроме всех фаз, характерных для  $\text{CuInSe}_2$ , выявлено наличие в диффузионной области дополнительной фазы  $\text{In}_6\text{Se}_7$ , что указывает на модифицированный механизм взаимной диффузии. Также установлен факт первичности по времени образования фазы CuSe.

### 1.3 Методы выращивания кристаллов и получения пленок CuInSe<sub>2</sub>.

#### Выбор материала подложки и электрических контактов.

Актуальность синтеза и получения кристаллов соединений, образующихся в  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  системах, определяется их значимостью для научных и практических целей.

При осуществлении синтеза соединений следует учитывать ряд факторов, влияющих на образование продукта реакции. Это, прежде всего, химические и физические свойства исходных веществ, самих продуктов реакции, а также изменения, происходящие в процессе синтеза с повышением температуры. Знание этих параметров определяет условия синтеза. Состав продуктов реакции непосредственно зависит от чистоты исходных веществ и их соотношения. Поэтому очень важным этапом процесса синтеза является предохранение исходных компонентов от загрязнения примесями во время предварительных операций (подготовка контейнеров, взвешивание, компоновка и др.).

Когда речь идет о синтезе с участием элементарных компонентов, необходимо принимать во внимание высокую химическую активность металлов, значительную экзотермичность процесса взаимодействия их с халькогенами, увеличивающих опасность взрыва.

Большую химическую активность могут проявлять и другие элементы, а также продукты реакции при высоких температурах. Поэтому в отдельных случаях кварцевые контейнеры следует пассивировать, например путем графитизации.

Для перераспределения давления летучих компонентов и локализации реакции очень важно наличие необходимого температурного градиента в зоне синтеза.

Выбор оптимальных условий синтеза требует учета и такого фактора, как агрегатное состояние компонентов, а при использовании твердых веществ —

степени их дисперсности. С повышением температуры синтеза увеличивается скорость реакции, улучшается гомогенизация продуктов синтеза. Вместе с тем увеличивается и опасность взрыва в результате слишком бурного протекания реакции. В этой связи прямой синтез обычно проводят при медленном повышении температуры с соответствующими поэтапными выдержками. Важное место отводится также выбору способов и технологических режимов синтеза, поэтому необходимо знание характера фазовой диаграммы состояния тройной системы и образования самого соединения.

Научной основой при выборе методов выращивания кристаллов являются диаграммы состояния соответствующих систем, а в случае их отсутствия физико-химические свойства соединений.

Для успешного решения задач, связанных с ростом качественных кристаллов, необходим учет ряда принципиальных в технологическом плане вопросов. Это получение исходной шихты контролируемого состава, выбор материала и формы ростовых контейнеров, осуществление процесса образования зародышей, подбор градиента температуры и оптимальной скорости роста кристаллов, учет наличия или отсутствия полиморфных превращений, коэффициента термического расширения кристаллов, влияния температуры и времени отжига, а также скорости охлаждения на размеры и качество выращиваемых кристаллов.

В применении к соединениям, образующимся в системах  $A^I B^III C^{VI}_2$ , используют следующие методы получения кристаллов: 1) выращивание из расплава; 2) выращивание из раствора в расплаве; 3) выращивание из парогазовой фазы.

Сплавлением элементарных компонентов (стехиометрическое соотношение) кристаллы  $CuInSe_2$  получали авторы [45–47]. Синтез проводился в хорошо откачанных кварцевых ампулах при многократном перемешивании и встряхивании расплава. Синтез соединений продолжался не менее 5 часов.

Ампулы с материалом вытягивались из печи со скоростью 3 см/час. Нагрев проводился скоростью 2–3 °C/с и выдержкой при  $T = 200$  °C в течение 4 часов, после чего температуру повышали до 1050 °C. В области температур 220–320 °C выделяемая теплота соответствует взаимодействию жидкого индия и жидкого



или газообразного селена [48]. В работе [49] объемные кристаллы получали непосредственным сплавлением исходных компонентов (с чистотой не менее 99,999 масс.%) в стехиометрическом соотношении. Синтез осуществляли ступенчатым нагреванием с выдержкой при температурах, близких к температурам плавления элементов. После выдержки 10–12 часов при  $T = 1152\text{ }^{\circ}\text{C}$  ампулу охлаждали со скоростью  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$  до температуры кристаллизации  $T = 990\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Крупноблочные кристаллы  $\text{CuInSe}_2$  получали путем программированного по времени в течение 24 часов охлаждения от температуры плавления  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ампулированных и вакуумированных исходных компонентов высокой чистоты [50]. Для получения образцов с повторяемыми параметрами авторы [51] порошок из предварительно сплавленного материала с избытком Se подвергали обработке давлением  $10^8\text{ Па}$  в течение 5 часов и отжигу в вакуумированной ампуле при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и времени 2 часов.

Твердые растворы  $\text{CuInSe}_2$  синтезировали из элементов In (Ин–000), Se (ОСЧ 17–3), Cu (электролитическая) в эвакуированных ( $10^{-1}\text{ Па}$ ) кварцевых ампулах при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которые подвергались длительному отжигу при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 500 часов [52].

В [53] методом Бриджмена получены кристаллические булы диаметром 10 и длиной 55 мм. Расплав до кристаллизации выдерживали около суток при температуре  $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выбор метода снижения температуры проводили с учетом фазового перехода в  $\text{CuInSe}_2$  ( $988\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и задавали путем программирования.

В работе [54] стартовые исходные компоненты помещали в кварцевую ампулу, которая затем вакуумировалась (остаточное давление  $10^{-5}\text{ Па}$ ). С целью проведения процессов гомогенизации материала ампулу выдерживали при  $T = 1047\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов. Затем осуществляли рост кристалла в двухзонной установке Бриджмена со скоростью протяжки материала  $0,7\text{ мм}/\text{час}$ . Температура горячей зоны составляла  $T = 988\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а холодной  $T = 897\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температурный градиент  $dT/dx = 40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ . После окончания роста температуру программируемо снижали в области  $897\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 745\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ , а в области  $745\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 297\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ .

В работе [55] исходный материал помещали в вакуумированную ( $10^{-2}$  Па) кварцевую ампулу с избытком селена над стехиометрическим составом в количестве 1 моль.%. Авторы в работе [56] с целью выращивания объемных кристаллов ампулу с материалом извлекали со скоростью 3 мм/час. Температура в горячей зоне поддерживалась на  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше точки плавления материала, а в холодной  $T = 897\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Охлаждение печи в интервале  $797\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 627\text{ }^{\circ}\text{C}$  проводили со скоростью  $10\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$ , ниже  $627\text{ }^{\circ}\text{C}$  ампулу охлаждали в режиме выключенной печи. Для получения кристаллов с контролируемым типом проводимости авторы работы [57] добавляли избыток индия или селена в количестве до 0,5 ат.%. В работе [58] поликристаллические слитки  $\text{CuInSe}_2$  выращивались направленной кристаллизацией расплава, близкого к стехиометрии тройного соединения, при вертикальном расположении кварцевого тигля (диаметр 10 мм). Авторы [59] синтез веществ осуществляли путем сплавления соответствующих количеств особо чистых исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах ( $10^{-3}$  Па) при нагреве до температур  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  с применением вибрационного перемешивания, а кристаллы  $\text{CuInSe}_2$  выращивались вертикальным методом Бриджмена. После кристаллизации слитки медленно охлаждались до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и подвергались термообработке в течение  $\sim 50$  ч при температуре  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дополнительный отжиг образцов в среде азота при  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  применяли авторы работы [60]. Для получения кристаллов высокого качества со стехиометрическим соотношением, близким к расчетным, в работе [61] в шихту добавляли избыток селена в количестве 0,5 ат.%, и проводили дополнительный отжиг в атмосфере избыточного селена в течение 120 часов. В работе [62] представлена технология получения кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  методом Бриджмена. В качестве дополнительного тигля во избежание попадания в материал примеси из горячего кварца применялись вставки из нитрида бора. Элементы Cu, In и Se закладывали в соотношении 1:1:2. Кварцевую ампулу вакуумировали до остаточного давления  $10^{-3}$  Па, после чего проводили отжиг при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  с целью «связывания» селена с металлами во избежание взрыва ампулы. Сплавление материала выполняли при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов, после чего проводили процесс роста кристаллов. Скорость протяжки ампулы составляла 5 мм/час, а

температурный градиент  $70\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ . После выращивания кристаллов печь остужали до температуры  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ .

Авторы работы [63] в течение 17 дней проводили рост кристалла со скоростью протяжки  $\sim 1,33\text{ мм}/\text{час}$ , вакуумированной ( $10^{-3}\text{ Па}$ ) ампулы с материалом. Предварительно выполнялось сплавление материала при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 48 часов. В работе [64] ампулу с загруженным материалом помещали в установку Бриджмена, после чего температуру поднимали до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов, и проводили выдержку материала в течение еще 10 часов для гомогенизации материала. Температура горячей зоны составляла  $T = 1015\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кристалл выдерживали при температуре  $T = 986\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч во избежание растрескивания. Отжиг кристалла производили при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 8 часов. Полученные кристаллы были диаметром 13 мм и длиной 30 мм.

Вакуумированную двойную кварцевую ампулу применяли в процессе выращивания кристаллов методом Бриджмена авторы работы [65]. Ампулу из нитрида бора применяли в работе [66] при выращивании кристаллов методом Бриджмена. Составные элементы соединения Cu, In и Se загружались в ампулу в соотношении  $1:1:(2+x)$ , где  $x$  варьировался от 0 до 0.4.

Выращивание кристаллов с помощью химических транспортных реакций проводили авторы работы [67]. Получены однородные кристаллические пластинки  $\text{CuInSe}_2$  размерами  $2 \times 3 \times 1\text{ мм}^3$ . Носителем служил йод в количестве  $5\text{--}10\text{ мг}/\text{см}^3$ , температура в зоне источника составляла  $777\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а в зоне кристаллизации  $787\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выход кристаллов средний.

В работе [68] в качестве шихты использовали  $\text{CuInSe}_x$ , где  $4 \leq x \leq 8$ , ее нагревали до  $T_{\text{max}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  до полного разложения на кристаллический  $\text{CuInSe}_2$  и стеклообразный Se с последующим осаждением последнего в холодном конце камеры, температуру которого поддерживали при  $T_{\text{min}} < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В работе [69] авторы сообщали о синтезе кристаллических двумерных наноллистов  $\text{CuInSe}_2$  с помощью твердотельной химической реакции между Cu и кристаллическими  $\text{In}_2\text{Se}_3$  наноллистами.

Основываясь на том, что проекция изотермы ликвидуса при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  выходит

из области расслаивания расплава системы Cu–In–Se в однофазную область и интенсивно понижается при увеличении концентрации металлов, авторы в работе [70] проводили кристаллизацию методом движущегося растворителя. В качестве растворителя использовался индий. Получили кристаллы без трещин, обогащенные металлической составляющей соединения.

Методом термодиффузии селена в Cu–In слиток при температуре реакции  $T = 450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и времени диффузии  $7 \leq t \leq 120$  часов в работе [71] получили поликристаллические образцы с управляемыми электрическими свойствами. В работе [72] рост кристаллов проводили в вакуумированной ( $10^{-3}$  Па) кварцевой ампуле, помещенной в вертикальную двухзонную печь, причем в первой зоне находился сплав медь–индий, а во второй селен. Температура в зоне с селеном поддерживалась в области  $320\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а в зоне образования соединения  $900\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температурный градиент составлял величину  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ . Ампулу извлекали из печи со скоростью 3 мм/день. Выход продукта в виде кристалла  $\text{CuInSe}_2$  был равен 3 граммам.

В настоящее время наиболее перспективные образцы халькопиритных пленок получают двумя основными методами: одновременное соиспарение составных элементов соединения и нанесение Cu – In металлических предшественников с последующей селенизацией в селенсодержащих парах ( $\text{H}_2\text{Se}$  или элементарный Se). Однако, несмотря на значительный прогресс в повышении эффективности преобразования солнечных элементов на основе многокомпонентных соединений меди, тонкопленочная технология, пригодная для их промышленного производства, не разработана. Основной проблемой является получение высококачественной пленки поглощающего слоя с помощью достаточно простого и воспроизводимого метода.

Сущность метода соиспарения заключается в одновременном нанесении на подложку всех составных элементов соединения. Причем возможен как одностадийный, так и двухстадийный процесс, что определяется температурой подложки во время нанесения элементов [73–76].

При нанесении  $\text{CuInSe}_2$  поглощающих пленок одностадийным соиспарением осаждение элементов может осуществляться как термическим испарением, так и из молекулярных пучков [73, 76, 77]. Осаждение часто выполняется в условиях сверхвысокого вакуума с использованием молекулярно – лучевой эпитаксии. Процесс включает осаждение  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при относительно низкой температуре подложки (около 300–350 °C), затем следуют испарения Cu и Se при более высокой температуре (500–560 °C) с тем, чтобы в результате получить обогащенную медью пленку. После осаждения еще некоторого дополнительного количества  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в конечном результате получается пленка, состав которой несколько обеднен медью. Обработка в парах селена выполняется в процессе охлаждения.

Однако при реализации данного метода на практике возникают следующие трудности:

- 1) необходимость точного контроля скорости осаждения составных элементов для получения соединения заданного стехиометрического состава;
- 2) ухудшение параметров при увеличении площади наносимых пленок.

Двухстадийное соиспарение [74, 75] на первой стадии предусматривает нанесение всех составных элементов на холодную подложку (соиспарение), а на второй стадии – высокотемпературное воздействие с целью получения требуемого соединения (отжиг).

На первой стадии процесса возможно нанесение элементов не в едином цикле, а последовательно, слоями, при этом по толщине слоев можно судить о количестве нанесенного вещества.

Это позволяет приблизиться к оптимальным стехиометрическим соотношениям без сложной системы одновременного контроля скоростей осаждения всех наносимых элементов соединения.

На второй стадии процесса, отложенные слои термически отжигаются в течение нескольких минут при температурах 450–550 °C в вакууме или газе, причем время термообработки может быть оптимизировано путем контроля сопротивления нанесенных слоев.

В процессе быстрой термической обработки возможно испарение части селена, нанесенного на подложку. В силу этого, для образования соединения требуется либо нанесение избыточного количества селена, либо проведение отжига в селенсодержащей атмосфере (пары селена [78], либо  $\text{H}_2\text{Se}$ –Ag смесь [79]), чтобы скомпенсировать недостаток этого элемента в пленках.

Несмотря на неоспоримые преимущества данного метода в приготовлении высококачественного материала на небольших площадях, применение соиспарения для получения пленок больших площадей вызывает определенные проблемы. Это обусловлено тем, что соиспарение требует строгого контроля потоков пара с тем, чтобы получить заданные свойства пленки, такие как состав и текстура, особенно на подложках больших площадей.

Бинарные и тройные соединения можно также использовать в качестве исходных материалов для испарения [80–88]. Такой подход к данной технологической задаче является более простым, поскольку этот процесс легче контролировать, чем соиспарение из элементарных источников при условии, что данные соединения не разлагаются при нагреве, в результате чего состав полученной пленки будет отличаться от состава материала источника. Однако очень часто в ходе технологического процесса стехиометрия нарушается и, по крайней мере, Se теряется.

Разложения можно избежать очень быстрым нагревом до достаточно высоких температур так, чтобы испарить материал до того, как произойдет его разложение [87–89]. В работе [85] исследовали свойства пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных взрывным распылением мишени, спрессованной из частиц размером 25–60 мкм и отожженной в течение 1.5 ч. Испарение проводилось при давлении  $10^{-3}$  Па, температуре испарителя 1450 °С.

Пленки стехиометрического состава со структурой халькопирита формировались лишь при  $T_{\text{подл.}} = 490$  °С. Однако, наряду с основным материалом в пленках наблюдались бинарные соединения  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Основным недостатком метода является неконгруэнтный массоперенос вещества, обусловленный его диссоциацией при высоких температурах испарителя.

Авторы [86] получали двойные слои  $\text{In}_x\text{Se}_{(x-1)}/\text{Cu}_2\text{Se}$  из источников  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при комнатной температуре и отжигали их в парах Se при  $550^\circ\text{C}$  с тем, чтобы получить однофазные пленки  $\text{CuInSe}_2$ . После отжига небольшое количество  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и Se осаждали на поверхность пленки при комнатной температуре с целью получения слоя обогащенного индием. В результате испарения смеси  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se}$  таким методом и последующим отжигом полученной структуры при  $400^\circ\text{C}$  образовывались однофазные пленки. Пленки, полученные испарением смеси  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  были сильно обеднены медью.

Термическим напылением и взрывным испарением порошков при температуре подложки в интервале  $25 \leq T_{\text{подл.}} \leq 350^\circ\text{C}$  получали пленки  $\text{CuInSe}_2$  авторы работ [90, 91]. В обоих случаях полученные пленки были обеднены Se, если испарение не проводилось в атмосфере с дополнительным содержанием Se. Обнаружено, что синтез пленки происходит в результате образования бинарных селенидов. Масс-спектроскопические исследования в процессе испарения однофазного порошка  $\text{CuInSe}_2$  свидетельствует, что в потоке пара содержатся Se, Cu, In, InSe,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , InSe<sub>2</sub> [81]. На возможность синтеза пленок  $\text{CuInSe}_2$  конденсацией паровой фазы (In–Se) на пленки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  указывают авторы работы [92]. Недостатком метода термического испарения является малый размер зерна пленок и низкая воспроизводимость.

Под термином селенизации подразумевается термодиффузию Se в металлическую пленку Cu–In с образованием тройного соединения или восстановление стехиометрического состава предшественника полученного любым из вышеперечисленных методов. Различают одно-или двухстадийную селенизацию.

В двухстадийном процессе селенизации Cu и In могут наноситься на подложки множеством различных способов с последующим отжигом в селенсодержащих парах до образования халькопиритного соединения.

Метод двухстадийной селенизации включает два отдельных технологических цикла:

- 1 – получение слоев из элементов Cu, In (либо бинарных соединений),
- 2 – их непосредственную реакцию с халькогеном (селенизацию).

Основные преимущества такого подхода состоят в возможности получения слоев большой площади с однородным составом и одинаковой толщиной. Перспективность этого направления обусловлена также возможностью использования промышленных методов, как на стадии осаждения элементарных компонентов, так и на стадии их реакции с халькогеном.

Слои металлов (Cu, In) осаждаются либо одновременно в едином цикле, либо в определенной последовательности. Реакция компонентов с селеном проводится в замкнутом или квазизамкнутом объеме в атмосфере, содержащей  $\text{H}_2\text{Se} + \text{Ar}$ ,  $\text{Ar} + \text{Se}$  или  $\text{N}_2 + \text{Se}$ .

Использование селенистого водорода является нецелесообразным с технологической, а в особенности с экологической точки зрения, в связи с использованием дополнительного дорогостоящего оборудования для досжигания  $\text{H}_2\text{Se}$  и чрезвычайной опасностью для персонала (сильно токсичное вещество с предельно допустимой концентрацией в  $1.0 \text{ мг/м}^3$ , что требует соблюдения значительных мер предосторожности).

Селенизация в атмосфере паров селена является более сложной технической задачей в силу меньшей активности Se по сравнению с  $\text{H}_2\text{Se}$ . Кроме того, при селенизации в парах селена существует необходимость поддержания избыточного парциального давления паров Se, так как он является достаточно летучим при температурах, необходимых для нормального протекания химической реакции.

В работе [93] представлен процесс двухэтапной селенизации с использованием закрытого графитового контейнера. Предварительные пленки Cu–In были получены магнетронным распылением мишени, изготовленной из особо чистых Cu и In, на подложках из стекла или стекло-молибденовой пленки. Графитовый контейнер системы селенизации состоял из держателя образца и четырех тиглевых углублений для размещения в них элементного Se (рисунок 4).



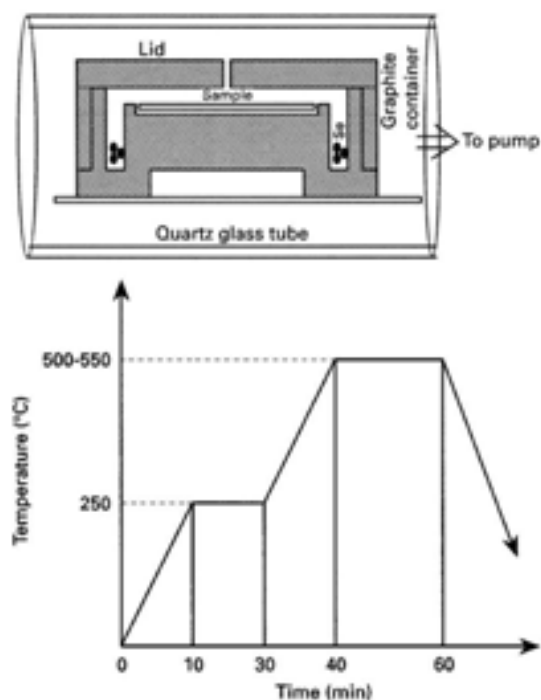


Рисунок 4 – Графитовый контейнер и температурный профиль для проведения двухэтапной селенизации.

Графитовый контейнер с подложкой-предшественником и несколькими гранулами селена загружались в кварцевую трубу печи, которая была эвакуирована в вакууме 1,3 Па. Температура  $T_1 = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  была достаточной для проведения процессов термодиффузии селена в металлический предшественник, а температура  $T_2 = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  – для формирования и перекристаллизации пленки. Общее время селенизации составило 70 мин.

В работе [94] также в закрытом графитовом боксе, заменив источник селена на селенистый водород, авторы провели селенизацию Cu–In прекурсоров с различным соотношением Cu/In, полученных методом магнетронного напыления при  $T_{\text{сел.}} \leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Показано, что однофазные пленки синтезируются при  $T_{\text{сел.}} \geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  с использованием чистого селенистого водорода, а при использовании смеси  $\text{H}_2\text{Se} + \text{Ar}$  эта температура смещается в область повышенных значений на величину  $\delta T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Авторы работы [95] Cu–In пленку предшественник формировали электролитическим осаждением на подложки стекло/Mo, стекло/ $\text{SnO}_2$  или Cu-фольгу.

Селенизацию Cu–In сплава проводили путем отжига в парах селена с использованием газа-транспортера (рисунок 5).

Источник селена находился в более низкотемпературной зоне для уменьшения давления паров. Во время транспорта пара селен–аргон давление газовой смеси поддерживалось постоянным при  $3 \cdot 10^2$  Па. Температура в зоне селенизации варьировалась в пределах  $300 \leq T \leq 550$  °С.

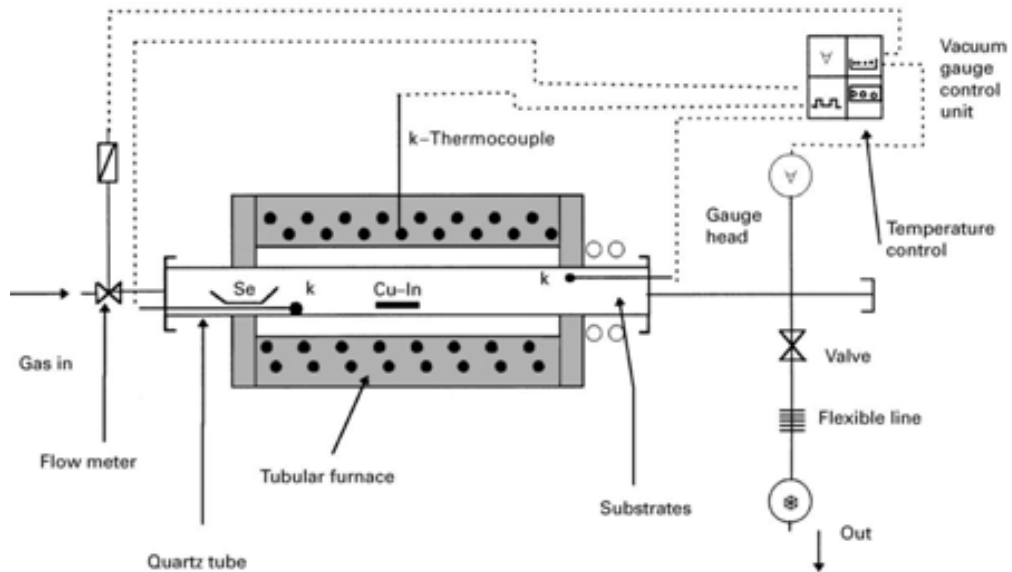


Рисунок 5 – Система селенизации с использованием газа-транспортера.

Невакуумная селенизация [96, 97] металлических пленок осуществляется при атмосферном давлении в квазизамкнутой системе с инертной газовой атмосферой, создаваемой непрерывным током инертного газа, при формировании паров селена из неограниченного на время реакции источника, помещенного в той же квазизамкнутой системе, при температурах селенизации  $T_{\text{сел.}} = 219\text{--}685$  °С в течение времени, необходимого для полной селенизации металлической пленки. На рисунке 6 представлена схема рабочей зоны диффузионной печи.

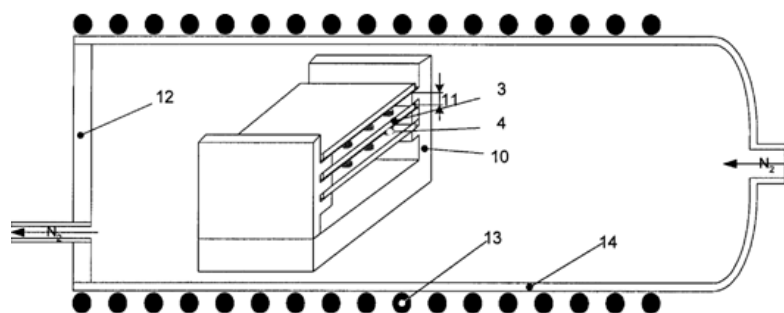
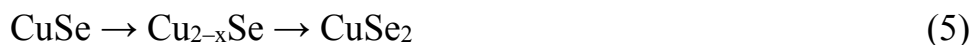


Рисунок 6 – Схема рабочей зоны диффузионной печи вместе с создаваемой квазизамкнутой системой

В квазизамкнутой системе протекают реакции селенизации через газовую фазу селена за счет его термической диффузии в металлическую пленку согласно уравнениям:



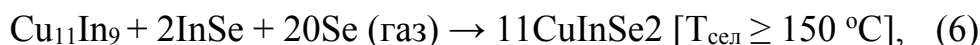
Образующийся  $\text{CuInSe}_2$  кристаллизуется по мере синтеза в поликристаллическую структуру. В работе [98] при селенизации  $\text{Cu-In}$ -слоев в течение 30 мин в атмосфере селена ( $175 \leq T_{\text{сел}} \leq 405$  °C) определена температура проявления фазы халькоперита  $\text{CuInSe}_2$  ( $T = 250$  °C), причем при  $T \geq 375$  °C пленки однофазны. С ростом температуры селенизации медная составляющая претерпевает фазовые изменения:



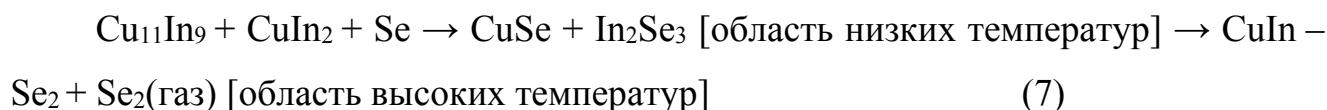
При  $T = 250\text{--}300$  °C начинает проявляться соединение  $\text{In}_2\text{Se}$ . Пленки стехиометрического состава получены при  $T_{\text{сел.}} = 450$  °C.

Авторы [99–101] подчеркивают необходимость наличия стабильной фазы  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  для формирования пленок  $\text{CuInSe}_2$  высокого структурного качеств.

Формирование однофазного соединения  $\text{CuInSe}_2$  происходит согласно механизму протекания реакции [100]:



или согласно данным работы [101]



при ограничении потерь In (в виде летучего соединения  $\text{In}_2\text{Se}$ ), достигающегося за счет избыточного давления селена.

В работе [102], исследуя пленки, полученные методом двухстадийной селенизации в графитовом боксе при температуре диффузии  $T_{\text{дифф}} = 250^\circ\text{C}$  и селенизации  $400 \leq T_{\text{сел.}} \leq 500^\circ\text{C}$ , различных по составу металлических предшественников ( $\text{Cu/In} = 11:9, 10:10, 9:11$ ) пришли к выводу, что максимально однородными и ориентированными являются пленки, полученные селенизацией Cu – In прекурсоров состава  $\text{Cu/In} = 11:9$  при  $T_{\text{сел.}} = 500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

Однако ключевой проблемой двухэтапного метода селенизации является потеря индия в связи с образованием летучих фаз [103]. Показано, что на первоначальном этапе в смеси фаз присутствует летучая фаза  $\text{In}_2\text{Se}$ , которая испаряется из расплава, что приводит к сдвигу состава и обогащению верхнего слоя медью. Для предотвращения потерь In применяются многослойные структуры с различными последовательностями компонентов ( $\text{Se/In/Cu/Se}$ ,  $\text{In/Cu/Se/In}$ ).

В последнее время наметилась тенденция получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  двухстадийной селенизацией Cu–In прекурсоров, полученных химическим путем из металлоорганических соединений в безвакуумной среде [104,105]. После получения Cu–In прекурсоров проводился поэтапный отжиг при  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $120^\circ\text{C}$ ;  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 мин времени каждый этап для удаления остаточных непрореагированных соединений [104]. Селенизацию проводили в предварительно вакуумированных установках ( $10^{-4}$  Па), в ячейке Кнудсена при температурах  $T_{\text{дифф.}} = 280^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{сел.}} = 530^\circ\text{C}$  в течение 60 минут. Установлено что в пленках наблюдаются два типа соединения  $\text{CuInSe}_2$ , формирование которых зависит от скорости селенизации. Тип 1 – собственно соединение  $\text{CuInSe}_2$  и тип 2 – соединение, полученное при малых скоростях селенизации (10; 50 Å/с) в котором присутствуют дополнительные фазы  $\text{CuSe}$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . В работе [105] показана возможность дополнительной обработки пленки  $\text{CuInSe}_2$  в процессе

селенизации из-за хлорирования продуктом побочного синтеза летучего соединения  $\text{InCl}_3$  через фазу  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , что может повлиять на температуру селенизации и качество полученных пленок.

Лучшие солнечные элементы получаются на подложках из натрий-содержащего стекла; хорошие характеристики имеют также солнечные элементы, синтезированные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложках и на подложках из боросиликатного стекла [82]. Основные параметры некоторых подложек приведены в работе [106].

Влияние на коэффициент полезного действия солнечного элемента со стороны подложки оказывают примеси щелочных металлов, содержащихся в стекле. При термической обработке стекла в процессе изготовления или при нанесении слоев солнечного элемента возможен его нагрев до температур выше  $400^\circ\text{C}$ , когда становится возможным термическое разложение оксида натрия:



Выделяющийся в результате разложения натрий остается в аморфной структуре стекла и впоследствии диффундирует в область тыльного контакта или в приконтактную плёнку, изменяя их структуру и свойства. Точный контроль содержания Na в стекле, а тем более его диффузии, при различных технологических операциях практически неосуществим, поэтому, как правило, трудно добиться хорошей воспроизводимости солнечных элементов на стеклянной подложке. Тем не менее, установлено [107], что примеси Na в определённых концентрациях повышают общий КПД солнечного элемента.

Стекло идеально подходит как подложка для изготовления лабораторных образцов солнечных элементов, так как:

- а) в силу своей аморфности стекло не влияет на результаты рентгеновских исследований слоев солнечного элемента;
- б) благодаря прозрачности стекла в видимой области спектра возможно проведение различного рода оптических измерений (например, определение спектра пропускания).

Материал электрических контактов к поглощающему слою на базе  $\text{CuInSe}_2$  должен удовлетворять следующим требованиям:

а) возможность омического контакта с поглощающим слоем, для чего необходимо выполнение условия [107]:

$$A_{\text{мет}} > A_{\text{погл.слой}} \quad (9)$$

где  $A_{\text{погл.слой}}$  — работа выхода для поглощающего слоя;  $A_{\text{мет}}$  — работа выхода для металла;

б) низкое удельное сопротивление;

в) минимальное термодиффузионное смешивание контактного материала с поглотителем в периоды термической обработки солнечного элемента;

г) химическая устойчивость к наносимым веществам (особенно к селену и сере).

В настоящее время в качестве омического контакта к  $\text{CuInSe}_2$  применяются такие металлы как индий, золото, серебро, цинк, никель и алюминий, что обусловлено хорошей адгезией и приемлемыми электрическими свойствами.

Барьеры Шоттки In/кристалл-p- $\text{CuInSe}_2$  отличаются явно выраженными диодными характеристиками. Коэффициент выпрямления при смещении 1,3 В достигает значений не меньше 200. В диапазоне прямых смещений  $0 < U < 0,2$  В наклон кривых ВАХ равен единице, что отвечает за туннелирование носителей тока или присуще току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости. [108,109].

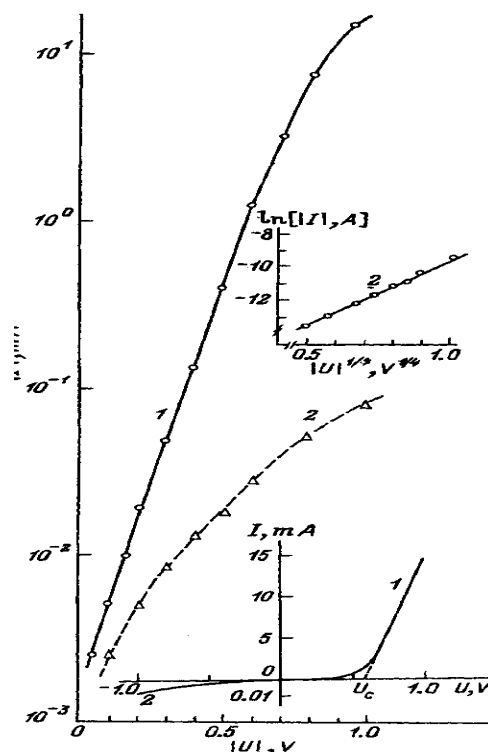


Рисунок 7 – Типичная темновая ВАХ диода Шоттки In/кристалл – p – CuInSe<sub>2</sub>

Типичная темновая ВАХ одного из полученных диодов Шоттки In/кристалл–p–CuInSe<sub>2</sub> приведена на рисунке 7 [110]. Пропускное направление всегда соответствует положительному знаку напряжения смещения на кристаллах p–CuInSe<sub>2</sub>, что отвечает предсказываемому теорией Шоттки для контакта металла с полупроводником p-типа проводимости и указывает на более высокое значение работы выхода электронов для p–CuInSe<sub>2</sub>, чем для металлического индия.

В обратном направлении ВАХ исследованных барьеров In/кристалл–p–CuInSe<sub>2</sub> до напряжений  $U \approx 1$  В следуют закону  $\ln I \sim (U)^{1/4}$ , что характерно для термоэмиссионного механизма токопрохождения.

Измерения ВАХ диодов Шоттки Zn/кристалл–p–CuInSe<sub>2</sub> показали, что барьеры обладают выпрямляющими свойствами (при напряжении 1В прямой ток превышает обратный в  $\sim 300$  раз.) [112].

ВАХ структур Sn/кристалл–p–CuInSe<sub>2</sub> при  $242 \leq T \leq 323$  К имеют ярко диодный тип (при напряжении 0,7 В прямой ток превышает обратный в  $\sim 500$  раз) [113].

Обратные ветви ВАХ характеризуются 2 участками:

1 – для смещений  $U < 0,3$  В,  $I \sim U^{0,6}$ , что соответствует генерационным процессам в ОПЗ.

2 – при обратных смещениях ( $U > 0,9$  В) наблюдается мягкий пробой.

Молибден (Mo) является наиболее распространенным металлом, используемым в качестве тылового контакта для солнечных элементов на базе  $\text{CuInSe}_2$ , в связи с низкими значениями переходного сопротивления ( $\leq 5 \cdot 10^{-5}$  Ом·см) и его относительной химической стабильностью.

Последние опыты по использованию в качестве тыльного контакта Ni и Ni-Mo [114, 115] показали целесообразность дальнейших исследований по усовершенствованию тылового контакта с целью повышения КПД солнечных элементов за счёт замены молибдена одним из предложенных выше материалов. Установлено [116], что никель и золото имеют меньшее контактное сопротивление, чем молибден ( $0,6$  Ом·см<sup>2</sup> и  $5$  Ом·см<sup>2</sup>), а их отжиг в атмосфере  $\text{H}_2$  позволяет снизить эту величину до  $0,02$  Ом·см<sup>2</sup>.

#### **1.4 Морфология, химический анализ, структура кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$**

Авторы работы [117] получили кристаллический материал в виде слитка, срез которого представлен на рисунке 8.

Сообщалось, что кристалл имел в своем теле поры, раковины и трещины, наличие которых объяснялось фазовыми превращениями в процессе синтеза материала. Пригодные для измерений образцы имели площадь поверхности  $\sim 1$  см<sup>2</sup> и толщиной 1 мм. Результаты рентгеноструктурного анализа показали



наличие в спектре линий, соответствующих кристаллографическим направлениям (110) и (112), причем последняя имела максимальную интенсивность.

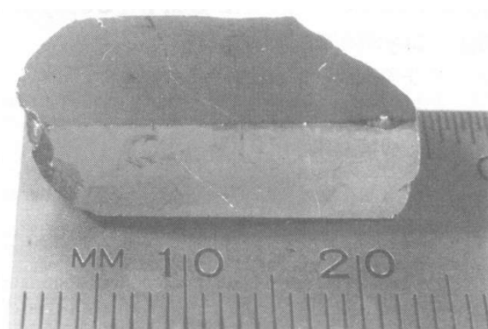


Рисунок 8 – Срез кристалла  $\text{CuInSe}_2$

Результаты по некоторым из 10 тройных слитков  $\text{CuInSe}_x$  ( $x$ : 2,2; 2,0; 1,8), выращенных методом Бриджмена, представлены авторами работы [62]. Исследование структуры сколов слитков указывает на наличие во всех кристаллах линий (112), (101) и (112) раздельной линии. Поверхности каждого слитка была получена на изогнутой внутренней стенке ампулы и, следовательно, имели несколько особенностей. Тем не менее, когда внешние полости присутствовали, они предоставляли возможность наблюдать в них рост кристаллов.

На рисунке 9 приведена такого вида полость, которая представляет собой равносторонние треугольники граней роста на (112) плоскости. Они приблизительно параллельны оси слитка, так что нормаль к (112) плоскости (221) будет перпендикулярной к этой оси. Это является не обязательным условием, так как угол между соседними к (112) плоскостям равен  $70,53^\circ$ .

К концу слитка материал заметно отличается от остальной части. Здесь присутствуют дополнительные фазы в шарообразной форме, причем такие фазы не наблюдаются в остальной части слитка. Исследование структуры порошкового материала из концевой области указывает на присутствие фазы  $\text{InSe}$ .

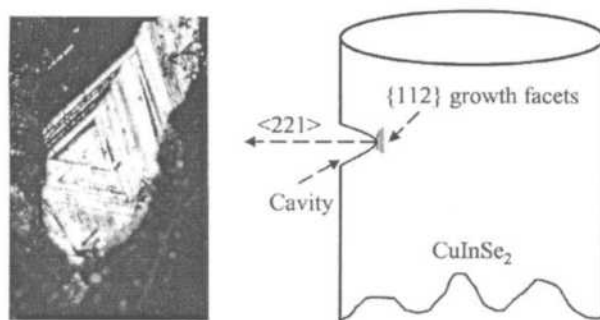


Рисунок 9 – Треугольные грани роста, в (112) плоскости, в слитке кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , выращенного методом Бриджмена.

На рисунке 10, согласно данным работе [63], показана рентгенограмма порошка, полученного из кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , которая подтверждает, что соединения  $\text{CuInSe}_2$  имеют тетрагональную структуру с одной фазой, а вычисленные постоянные решетки равны  $a = 5,798 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,650 \text{ \AA}$  и  $c/a = 2,00931$ . Химические составы были проанализированы с помощью микрозондового анализа, которые показали, что состав кристалла  $\text{CuInSe}_2$  соответствует стехиометрическому соотношению элементов 1:1:2.

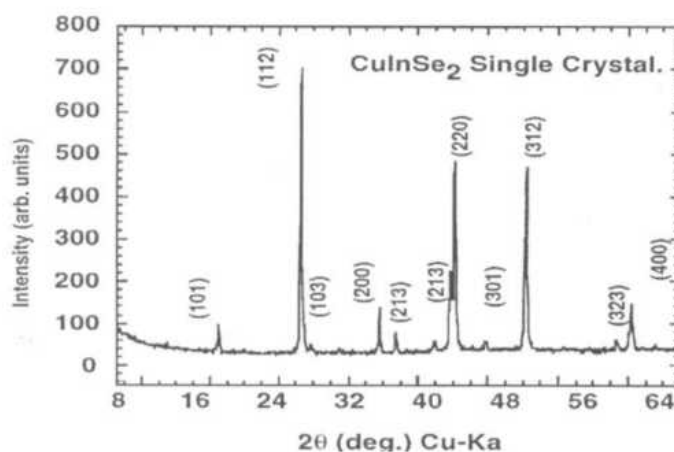


Рисунок 10 – Рентгеноструктурный анализ порошка кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , выращенного методом Бриджмена.

На рисунке 11 представлена типичная кривая рентгеновской дифракции кристалла  $\text{CuInSe}_2$  стехиометрического состава [61]. На рентгенограммах наблюдаются острые пики (112), (220) и (321) характерные для структуры халькопирита как основной фазы материала, причем аналогичные пики

наблюдаются для всех полученных образцов с вариациями состава (избыток или недостаток Se или In).

На рисунке 12 представлены фотографии кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , выращенного методом Бриджмена, средней длиной около 3 см и с диаметром 13 мм [64] .

Визуально форма слитка является твердой, без пор, что свидетельствует об очень хорошем качестве продукта.

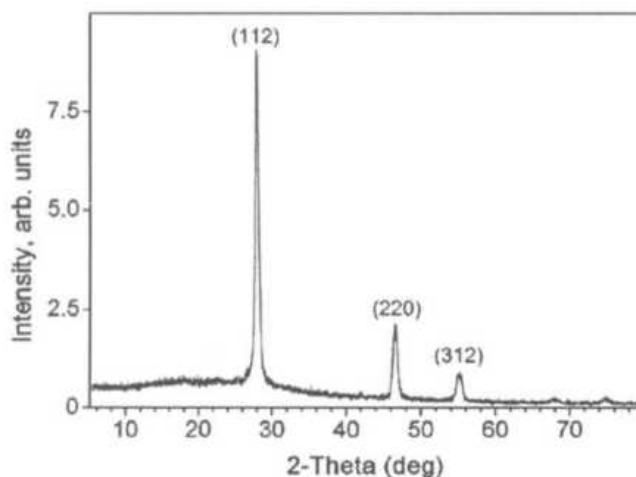


Рисунок 11 – Рентгеноструктурный анализ кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , выращенного методом Бриджмена.

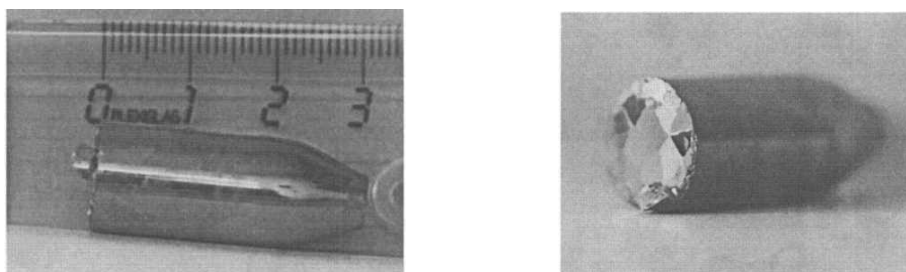


Рисунок 12 – Фотографии образцов кристалла  $\text{CuInSe}_2$  [104].

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что выращенный материал имеет структуру халькопирита с соотношением  $c/a \approx 2$ .

В дифрактограмме данных образцов явно выражено наличие ориентационных пиков кристалла (101), (112), (204,220), (116,312), (316, 332), (336, 512) и (336, 512), характерных для материала  $\text{CuInSe}_2$ .

Из рентгенограммы, представленной авторами работы [52], видно что кристаллическая структура образцов, полученных методом Бриджмена, относится к упорядоченной структуре халькоперита, что следует из наличия рефлексов типа

(112), (220/204), (116/321), (112), (316/332). Авторы работы [118] утверждают, что в кристаллах  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом Бриджмена, возможны на рентгенограммах наличие пиков, кроме основных, соответствующих соединению  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

На микрофотографии пленки предшественника  $\text{Cu-In}$  сплава, селенизированной при температуре  $250^\circ\text{C}$ , можно наблюдать полный охват сплава поверхности пленки [93] (рисунок 13).

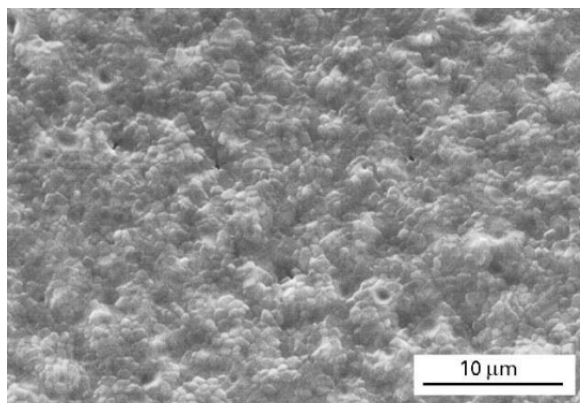


Рисунок 13 – Микрофотография пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T = 250^\circ\text{C}$ .

При проведении процессов селенизации пленок  $\text{CuInSe}_2$  происходит увеличение объема пленок, причем при селенизации выше  $500^\circ\text{C}$  объем пленки увеличивается в 3 раза.

Пленки обогащенных медью в основном состоят из крупных кристаллитов, образованных конгломератами малых по размеру кристаллов, а пленки почти стехиометрического состава и пленки, обогащенные индием, состоят из плотноупакованных кристаллов с размерами более 5 мкм.

Анализ дифрактограмм показал, что пленки, селенизированные при  $250^\circ\text{C}$  состояли из  $\text{CuSe}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . С увеличением температуры селенизации пленка  $\text{CuInSe}_2$  становится однофазной. Узкие и интенсивные пики подтверждают высокую кристалличность пленок. В обогащенных медью пленках наблюдаются пики (002), (110), (202) и (114), характерные для соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Для проведения процесса селенизации в работе [119] атомное соотношение в пленках–предшественника  $\text{Cu/In} = 0,88\text{--}1,10$  с общей толщиной около 1 мкм.

Эти показатели соотношений Cu/In были выбраны с целью получения почти стехиометрического состава пленок.

Структурные исследования пленки, селенизированной при  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , показывают наличие в пленках фаз  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  и  $\text{Cu}_x\text{Se}$  и  $\text{CuInSe}_2$  тройной фазы.

При увеличении температуры отжига до  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , эти двоичные фазы исчезают, и наблюдается более равномерное распределение зерен по размерам. Структурный анализ подтверждает образование однофазного  $\text{CuInSe}_2$  материала со структурой халькопирита. Об этом свидетельствует высокая интенсивность (112) дифракционной линии и наличие линий характерных для структуры халькопирита, а именно (101), (103) и (211). Предпочтительная ориентация (112) наблюдалась для пленок, отожженных выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Интенсивность линии (112) преимущественной ориентации, оцениваемой по отношению интенсивностей  $I_{(112)}/I_{(220; 204)}$ , увеличилась с 3,5 до 7,5, с ростом температуры рекристаллизации с  $400$  до  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Важно отметить, что более высокие температуры, очевидно, приводят к увеличению размера зерна в направлении, параллельном к подложке, и к улучшению микроструктуры пленок с образованием плотно упакованных зерен с размерами 2–5 мкм.

Согласно авторам работы [94], однофазные пленки  $\text{CuInSe}_2$  были получены методом селенизации при температуре селенизации выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Пленка, селенизированная в вакууме, имеет более крупные зерна и более гладкую поверхность, и относительно равномерное распределение размера зерна, чем пленки, селенизированные в атмосфере аргона.

Обогащенные индием ( $\text{Cu/In} \leq 0.69$ ) пленки состоят из мелких кристаллитов без развитой огранки. С ростом концентрации меди наблюдаются плотная поверхность состоящая из тетраэдрических кристаллитов диаметром 2–4 мкм [120]. Количественный химический анализ показал, что концентрация Se находится в пределах 49,89–54,11 ат. %.

Однофазные пленки  $\text{CuInSe}_2$  с  $\text{Cu/In} = 0,83\text{--}1,04$  имеют структуру халькопирита с серией линий (112), (220/204), (312/116) и наблюдается тетрагональное расщепление дублетов (116/312).

В работе [104] исследована структура пленок  $\text{CuInSe}_2$  при температурах селенизации  $T = 250\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ . Показано наличие характерных для структуры халькоперита рефлексов (112), (220/204), (312/116) только в пленках, полученных при  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ . Сравнительный анализ рефлекса 112 (максимального по интенсивности в пленках) с аналогичным рефлексом в кристалле показал, что он является менее интенсивным и резким.

### **1.5 Электрофизические и фотоэлектрические свойства кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$**

В настоящее время наблюдается значительный разброс данных экспериментальных исследований электропроводности  $\sigma$ , подвижности  $\mu$  и коэффициента термоэдс  $\alpha$  кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  как по значениям, так и относительно качественного вида температурных зависимостей.

В таблице 1. приведены значения удельного сопротивления и подвижности носителей заряда при комнатной температуре для нескольких кристаллических образцов согласно данным работы [117].

Образцы, вырезанные из разных участков одного и того же слитка, имели разный тип проводимости. Отжиг в избыточной атмосфере селена приводил к смене типа проводимости с электронного на дырочный, а также к неоднозначной оценке влияния отжига на значения электропроводности.

Таблица 1. Значения удельного сопротивления и подвижности для нескольких кристаллических образцов.

Тип проводимости	Дополнительная обработка	Проводимость, Ом·см	Подвижность, см <sup>2</sup> /В·с
p	—	0,374	18
p	—	0,603	12
n	—	0,060	516
n	—	0,049	920
p	Отжиг в атмосфере Se (0.1 атм.) при 900 °С в течен. 19,ч.	1,24	5
p	Отжиг в атмосфере Se (0,1 атм.– 0,01 атм.) при 900 °С в течен. 4ч.	0,302–24,19	15 – 19

В работе [121] сообщается о наличии трех (А, В, С) зон с различным соотношением металлических компонент в кристалле, выращенном методом Бриджмена.

В зоне А наблюдается близкое к стехиометрии соотношение металлов, с уменьшением содержания меди в зоне В и С. Характерно, что в зоне С авторы получили родственное соединение  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Результаты измерений эффекта Холла показали, что тип проводимости в зоне А – дырочный, в зоне В кристаллы имели как p-тип, так и n-тип в зависимости от места выреза кристаллического образца. Значения подвижности в зоне А варьируются в пределах величин 2 – 36 см<sup>2</sup>/В·с. Соединение  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , полученное в зоне С, обладает проводимостью n-типа с подвижностью около 200 см<sup>2</sup>/В·с.

Концентрация селена напрямую влияет на тип проводимости кристалла, в отличие от меди [62]. Особенно интересна концевая зона кристалла, полученного с недостатком селена, которая представляет собой сильно компенсированный материал электронного типа проводимости.

Электропроводность материала с ростом концентрации селена ( $\text{Se}_{1,8} \rightarrow \text{CuInSe}_2$ ) растет от значений 1,4 до 7,3 Ом·см, а затем уменьшается до значений 6,4 Ом·см при стехиометрическом соотношении  $\text{CuInSe}_{2,2}$ . С ростом концентрации меди электропроводность сначала растет до значений 53 Ом·см ( $\text{Cu}_{1,1}$ ) и соответственно уменьшается до 14 Ом·см для  $\text{Cu}_{1,3}$ .

Значения подвижности дырок в образцах, вырезанных из центральной части слитка, варьировались в пределах 25–50 см<sup>2</sup>/В·с для различных образцов [71]. Отжиг в вакуумированной ампуле, помещенной полностью в горячую зону печи при  $T = 500^\circ\text{C}$ , даже при времени отжига  $t = 96$  часов не приводит к изменению типа проводимости. Однако отжиг в случае помещения части ампулы в более холодную зону с образованием градиента температур, даже при температуре отжига  $T = 300^\circ\text{C}$  в течение  $t = 24$  ч. изменяет тип проводимости с дырочного на электронный. Авторы утверждают, что тип проводимости никаким образом не зависит от концентрации металлов, а на него напрямую влияет только акцепторная составляющая соединения (селен).

Показано, что тип проводимости при стехиометрическом составе селена, может варьироваться в зависимости от концентрационных соотношений металлов [59]. Увеличение концентрации индия приводит к смене типа носителей заряда (с дырочного на электронный), также уменьшаются и значения подвижности со значений 28 см<sup>2</sup>/В·с для стехиометрического состава до 6,8 см<sup>2</sup>/В·с (р-тип) и 17,1 см<sup>2</sup>/В·с (n-тип).

Авторы более поздней работы [64] показали некорректность связи типа проводимости кристаллов с химическим составом материала.

В работе [70] авторы предположили, что тип проводимости и электрофизические свойства связаны с собственными дефектами в кристаллах, которые в свою очередь ответственны за образование донорных или акцепторных уровней в запрещенной зоне  $\text{CuInSe}_2$ . Полагали, что к донорным дефектам относятся  $V_{\text{Se}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Cu}}$ , а к акцепторным –  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{In}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{In}}$ .

В работе [122] на базе молекулярно-статической квази-ионной модели кристалла  $\text{CuInSe}_2$  были вычислены энергии образования изолированных



дефектов. Наименьшие энергии образования имеют дефекты типа (In–Cu)–антиузельная пара (0,25), Cu–френкелевская пара (1,24), вакансии меди (2,3), Cu–дефект Френкеля (3,1), (In–Cu)–антиузельный дефект (3,6), вакансии селена (4,6) и вакансии In (7/4) (в скобках представлены энергии образования дефектов, эВ). Дефекты типа Se–дефект и In–дефект Френкеля имеют энергию образования более 10 эВ.

На основании комплексного исследования электрофизических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств, авторы работы [123] представили диаграмму возможного нахождения энергетических уровней собственных дефектов (рисунок 14).

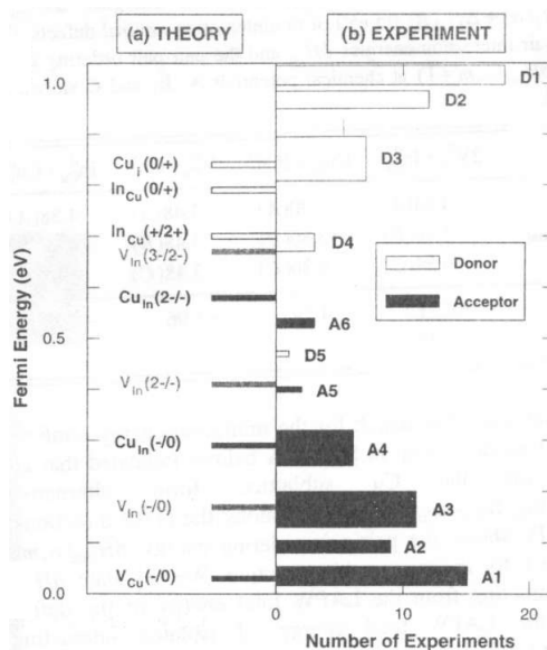


Рисунок 14 – Уровни собственных дефектов в CuInSe<sub>2</sub>: (a) теория и (b) эксперимент. Заполненные полосы указывают на акцепторные уровни, а пустые – донорные уровни.

Анализ литературных данных [49, 51–57, 59, 62, 63, 70, 72, 117, 124] показал, что значения электропроводности ( $\sigma$ ) при комнатной температуре варьируются в пределах  $0,005 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \leq \sigma_p \leq 53 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для дырочного типа CuInSe<sub>2</sub> и  $0,049 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \leq \sigma_n \leq 380 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для электронного типа проводимости.

Высокие значения электропроводности соответствуют образцам, полученным при изменении стехиометрического состава образцов или при дальнейшей обработке (отжиг в вакууме, парах селена, аргоне). Халькопирит  $\text{CuInSe}_2$  является полупроводниковым соединением «примесного» типа, в котором роль «примесных» центров играют центры, образованные собственными дефектами (автолегирование).

На рисунке 15 представлен типичный график температурной зависимости электропроводности кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , который представляет собой кривую, состоящую из двух областей с различными углами наклона. Число областей может варьироваться в различных образцах от одной [72] (прямая во всем интервале температур) до 7 [52].

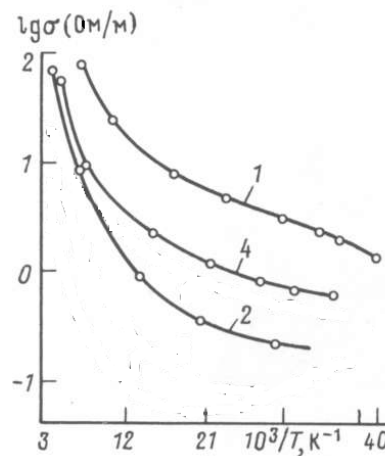


Рисунок 15 – Температурная зависимость электропроводности кристаллов n-типа (кривые 1, 4) и p-типа (кривая 2)  $\text{CuInSe}_2$  в координатах  $\ln \sigma \approx f(10^3/T)$  [49].

Такое поведение зависимости электропроводности от температуры объясняется, исходя из энергетической модели, в которой возможно одновременное существование в запрещенной зоне как донорных, так и акцепторных уровней, число которых может варьироваться.

Вычисленные значения тангенсов углов наклона зависимости  $\ln \sigma \approx f(10^3/T)$  представляют собой энергии активации проводимости уровней собственных дефектов. Значения энергий активаций находятся в пределах:

$$0,002 \leq \Delta E_{an} \leq 0,145 \text{ эВ} [54, 123] \text{ для донорного } \text{CuInSe}_2 \text{ и } 0,001 \leq \Delta E_{ap} \leq 0,4 \text{ эВ} [123].$$

Значения подвижностей носителей заряда ( $\mu$ ) при комнатной температуре в кристаллах варьируются в пределах  $5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с} \leq \mu_p \leq 220 \text{ см}^2/\text{В}$  для дырочного типа

$\text{CuInSe}_2$  и  $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s} \leq \mu_n \leq 910 \text{ cm}^2/\text{V}$  для электронного типа проводимости [49, 51–57, 59, 62, 63, 70, 72, 117]. На рисунке 16 представлены графики температурной зависимости подвижности носителей заряда кристалла  $\text{CuInSe}_2$  электронного и дырочного типа проводимости.

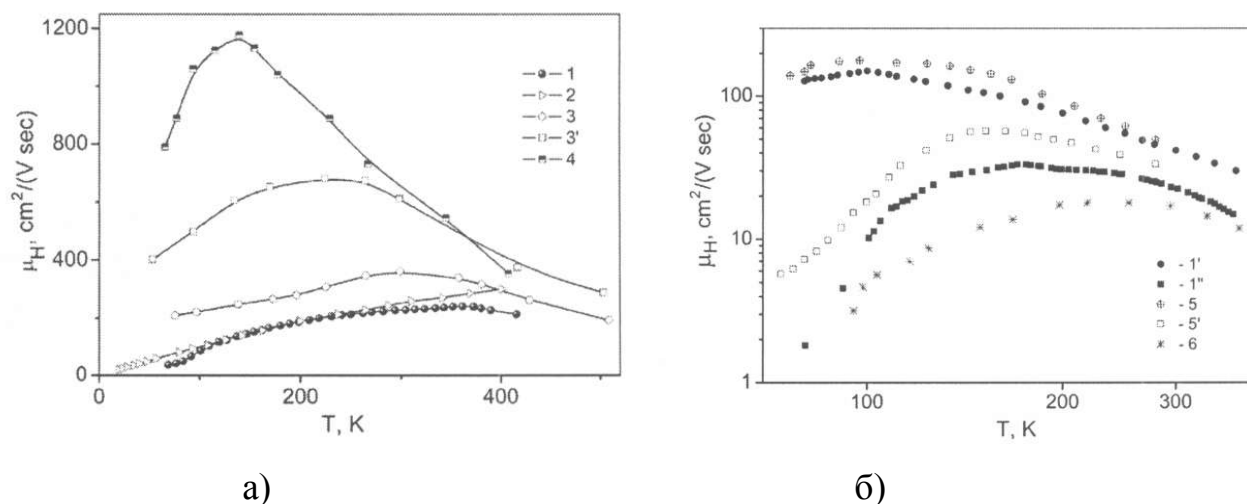


Рисунок 16 – Температурная зависимость подвижности носителей заряда:

а) n–тип кристаллов 1 – [49], 2 – [57], 3,3' – [125], 4 – [126],

б) p–тип кристаллов 1,1' – [49], 5,5' – [45], 6 – [126].

Максимальные значения подвижности наблюдаются при  $T \approx 100\text{--}230 \text{ K}$  вне зависимости от типа проводимости кристалла. Вид температурной зависимости авторами объясняется согласно модели, учитывающей влияние сочетания неполярного и полярного оптического фононного рассеяния в низкотемпературной области, ионизованного примесного рассеяния и рассеяния на тепловых колебаниях решетки в более высокотемпературных областях. После отжига в атмосфере селена значения подвижностей уменьшаются, что объясняется образованием дополнительных дефектов, которые могут увеличивать рассеяние.

Имеющиеся данные по термоэдс не однозначны и исследованы на поликристаллических или на крупноблочных образцах с мало воспроизводимыми параметрами.

В работе [52] наблюдается смена знака коэффициента термоэдс при  $T = 300 \text{ K}$ , что указывает на смену типа носителей заряда с дырочного на электронный, что объясняется температурной зависимостью электропроводности образцов или

температурной зависимостью подвижности носителей заряда. В работе [127] на основе данных [55], исходя из модели существования только одного акцепторного уровня вследствие сильного легирования образцов селеном, попытались объяснить характер зависимости коэффициента Зеебека от температуры. Качественно вид зависимости был связан со сложной энергетической структурой кристалла, а количественно (величина коэффициента) наблюдалась ошибка в  $10^3$  раз.

Получение пленок  $\text{CuInSe}_2$  p-типа проводимости имеет место, если область кристаллизации пленки обогащена Cu или наблюдается избыток селена, а n-типа – в случае обеднения медью, либо дефицита селена [128]. Пленки составов  $\text{Cu}_{27}\text{In}_{21}\text{Se}_{42}$  и  $\text{Cu}_{26}\text{In}_{25}\text{Se}_{49}$  обладали p-типом проводимости, тогда как образцы составов  $\text{Cu}_{25}\text{In}_{26}\text{Se}_{49}$  и  $\text{Cu}_9\text{In}_{37}\text{Se}_{54}$  – n-типом проводимости.

В литературе часто привязывают тип проводимости с соотношением Cu/In. При дефиците индия относительно меди  $\text{Cu/In} = 1.05$  для пленок характерен p-тип проводимости [129], а соответственно избыток  $\text{In}/(\text{In} + \text{Cu}) > 0,5$  приводит к синтезу пленок электронной проводимости [130].

В работе [131] получены пленки n-типа проводимости в области соотношений металлических компонент  $0,70 \leq \text{Cu/In} \leq 0,91$ , а в работе [132] при соотношении  $3,07 \leq \text{Cu/In} \leq 8,48$  p-типа проводимости соответственно. Однако в работе [120] в достаточно большой области вариации состава металлической компоненты  $0,52 \leq \text{Cu/In} \leq 1,29$  все пленки имели p-тип проводимости.

Ввиду того, что при помощи соотношения Cu/In не всегда адекватно удастся предсказать тип проводимости пленок. Приводят более обобщенный коэффициент  $dy = \{2\text{Se}/(\text{Cu}-3\text{In})\} - 1$ . Причем, при  $dy > 0$  полученные пленки имеют p-тип проводимости, а при  $dy \leq 0$  – n-тип проводимости [133]. Для пленок, полученных в [120,134], такой зависимости не наблюдалось. Подобное поведение связывают с возможностью образования на поверхности пленки дополнительных бинарных  $\text{Cu}_x\text{Se}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , и родственных тройных соединений  $\text{CuIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_8$ , которые влияют на тип проводимости пленки.

Анализ литературных данных [111, 120, 128–140] показал, что значения электропроводности ( $\sigma$ ) при комнатной температуре варьируются в пределах:

$1,93 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \leq \sigma_p \leq 264 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для пленок дырочного типа  $\text{CuInSe}_2$

$1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \leq \sigma_n \leq 6,73 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для электронного типа  $\text{CuInSe}_2$ .

Такого вида большие области расхождения были предположительно объяснены исходя из моделей, где учитывается взаимосвязь электропроводности с:

1) учетом соотношений  $\text{Cu/In}$  и  $\text{Se/ (Cu + In)}$ ;

2) рассеянием на границах зерен в пленках, размер которых зависит от соотношений  $\text{Cu/In}$ ;

3) доминирующим влиянием высокоомных  $\text{Cu}_x\text{Se}$  или низкоомных  $\text{In}_2\text{Se}_3$  бинарных соединений, образованных на поверхности пленки в процессе получения, или образованием родственных тройных соединений  $\text{CuIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_8$ .

Однако ни одна из моделей однозначно не позволяет описывать электрофизические свойства.

Типичный график температурной зависимости электропроводности пленок  $\text{CuInSe}_2$  представляет собой кривую, состоящую из двух областей с различными углами наклона. Число областей может варьироваться в различных образцах от одной [111, 137] до пяти [139].

Энергии активации, вычисленные из измерений температурной зависимости удельной проводимости  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$  пленок  $\text{CuInSe}_2$  ( $80 \leq T \leq 400 \text{ K}$ ) составляли величины для дырочного типа  $\Delta E_1 = 15\text{--}82 \text{ мэВ}$  и  $\Delta E_2 = 154\text{--}180 \text{ мэВ}$ , и для электронного типа  $\Delta E_1 = 18\text{--}70 \text{ мэВ}$  и  $\Delta E_2 = 220\text{--}400 \text{ мэВ}$  соответственно. Энергия активации  $\Delta E_1$  может быть приписана собственным дефектам типа вакансии меди  $V_{\text{Cu}}$ , а  $\Delta E_2$  – вакансии селена  $V_{\text{Se}}$  или дефекту замещения  $\text{In}_{\text{Cu}}$ .

Значения подвижности носителей заряда ( $\mu$ ) при комнатной температуре варьируются в пределах  $0,7 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с} \leq \mu_p \leq 20,4 \text{ см}^2/\text{В}$  для дырочного типа  $\text{CuInSe}_2$  и  $1,56 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с} \leq \mu_p \leq 34,76 \text{ см}^2/\text{В}$  для электронного типа проводимости [111, 120, 128–140]. На рисунке 19 представлены графики температурной зависимости подвижности носителей заряда пленок  $\text{CuInSe}_2$  электронного и дырочного типа проводимости.

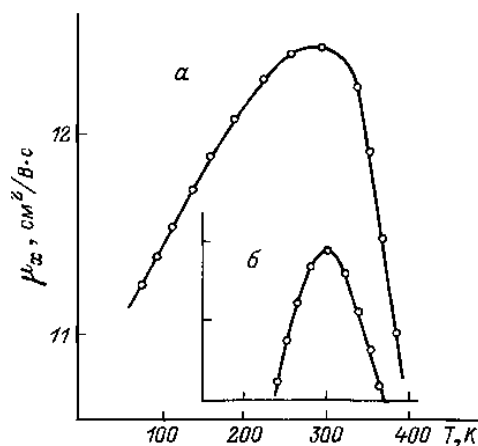


Рисунок 17 – Температурная зависимость подвижности носителей заряда р-типа (а) и n-типа (кривая б) пленок  $\text{CuInSe}_2$ .

Максимальные значения подвижности наблюдаются при  $T \approx 150\text{--}300$  К вне зависимости от типа проводимости кристалла. Вид температурной зависимости авторами объясняется исходя из модели, учитывающей влияние ионизованного примесного рассеяния, рассеяния на собственных дефектах и рассеяния на тепловых колебаниях решетки в более высокотемпературных областях. Влияние отжига в вакууме и в атмосфере селена на значения электропроводности и подвижности неоднозначно, что связывается с образованием дополнительных дефектов и фазовых комплексов которые могут влиять на электрофизические свойства.

Созданные на сегодняшний день фотопреобразователи на основе  $\text{CuInSe}_2$  можно разделить на 3 группы. В первую группу входят фотопреобразователи с гетеропереходом металл/ $\text{CuInSe}_2$ , во вторую группу входят гетеропереходы  $n\text{--CdS}/p\text{--CuInSe}_2$  (несоответствие параметров кристаллических решеток составляет малую величину – 1,2 %). Третью группу составляют безкадмиевые фотопреобразователи, где в качестве полупроводника, формирующего гетеропереход, использованы  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

При освещении барьеров Шоттки  $\text{Sn}/p\text{--CuInSe}_2$  наблюдается фотовольтаический эффект [141]. Крутизна длинноволнового экспоненциального края фоточувствительности  $S = 60 \text{ эВ}^{-1}$  соответствует прямым оптическим

переходам, а энергетическое положение излома при энергии фотонов  $h\nu = 1.04$  эВ согласуется со значением  $E_g$  для  $\text{CuInSe}_2$ , а значение полной ширины спектра  $n(h\nu)$  на полувысоте  $\delta_{1/2}$  равно не менее 2 эВ.

Длинноволновой край спектральной зависимости эффективности фотопреобразования для барьеров Шоттки  $\text{In/p-CuInSe}_2$   $(\eta h\nu)^2 \sim f(h\nu)$  при  $h\nu < 1$  эВ имеет экспоненциальный характер и характеризуется крутизной  $S = d(\ln \eta)/d(h\nu) \sim 50$  эВ $^{-1}$  (рисунок 18). Оцененная экстраполяцией кривой  $(\eta h\nu)^2$  до нуля ширина запрещенной зоны  $E_g = 0,98$  эВ согласуется с литературными данными. Коротковолновой спад зависимости  $(\eta h\nu)^2 \sim f(h\nu)$  практически не наблюдается, что говорит о хорошем качестве поверхности полупроводника и минимизации поверхностной рекомбинации, а значение полной ширины спектра  $n(h\nu)$  на полувысоте  $\delta_{1/2} > 2$  эВ. При освещении полученных контактов  $\text{In/p-CuInSe}_2$  воспроизводимо обнаруживается фотовольтаический эффект.

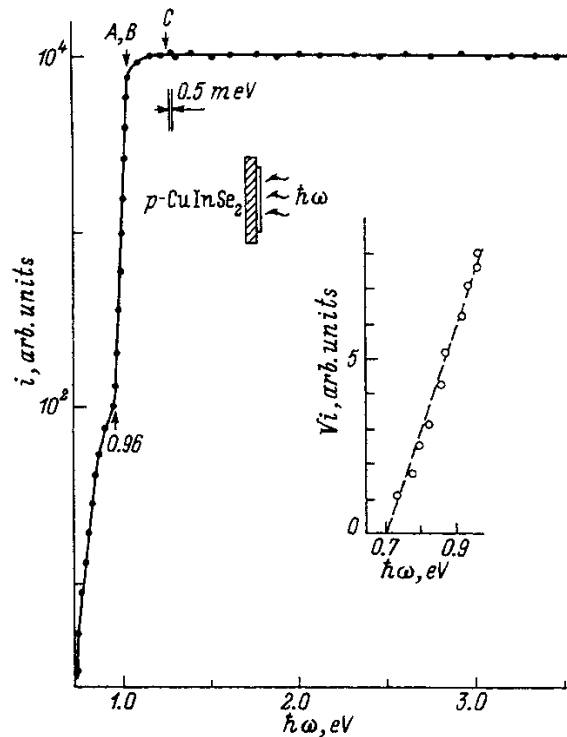


Рисунок 18 – Спектральная зависимость фототока короткого замыкания структуры  $\text{In/p-CuInSe}_2$  в неполяризованном излучении при 77–300 К. Стрелки А, В и С отвечают энергии межзонных переходов в  $\text{CuInSe}_2$  согласно [110].

Спектральный контур фототока короткого замыкания полученных структур при  $h\nu < 0,95$  эВ следует известному закону Фаулера. С увеличением энергии

фотонов при  $h\nu > 0,95$  эВ фототок короткого замыкания в поверхностно – барьерных структурах резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому крутизной  $S \approx 40\text{--}50$  эВ<sup>-1</sup>. Экспоненциальный рост фототока завершается вблизи  $h\nu \approx 1,03$  эВ. Фототок структур вплоть до  $h\nu \approx 1,3$  эВ возрастает по характерному для прямых разрешенных переходов квадратичному закону, а далее сохраняется практически постоянным.

Характерными особенностями спектральной зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  барьеров Шоттки Zn/кристалл p–CuInSe<sub>2</sub> являются:

- 1) резкий длинноволновый рост фоточувствительности при энергиях фотонов  $h\nu \geq 0,98$  эВ
- 2) наличие трех максимумов (при 1,025; 1,04; 1,2 эВ) в диапазоне максимальной фоточувствительности  $h\nu = 1\text{--}1,5$  эВ
- 3) выраженный ее коротковолновый спад.

Крутизна длинноволнового края фоточувствительности в полученных барьерах  $S = 70$  эВ<sup>-1</sup> [58]. Значение ширины запрещенной зоны (определенное экстраполяцией зависимости  $(\eta h\nu)^2 \rightarrow 0$ ) полупроводника  $E_g \approx 0,99$  эВ.

Длинноволновый край зависимости  $\eta(h\nu)$  гетероструктур a – Si:H/p–CuInSe<sub>2</sub> при  $T = 300$  К определяется фотоактивным поглощением в их узкозонной компоненте CuInSe<sub>2</sub> и при  $h\nu < 1$  эВ совпадает для двух разных геометрий их освещения [142].

Длинноволновый край фоточувствительности n'–n–структур – экспоненциальный, а его крутизна  $S = \partial(\ln\eta)/\partial(h\nu)$  сохраняется высокой и соответствует прямым межзонным переходам в CuInSe<sub>2</sub> [143].

Длинноволновой край фоточувствительности гетероконтакта p – CuInSe<sub>2</sub>/ (зеленый лист) экспоненциален и характеризуется крутизной  $S \approx 40$  эВ<sup>-1</sup>. Излом в спектре  $\eta$  при  $h\nu \approx 1.02$  эВ и спектральное положение длинноволнового края фоточувствительности позволяет отнести эти особенности к фотоактивному поглощению в CuInSe<sub>2</sub> [144].



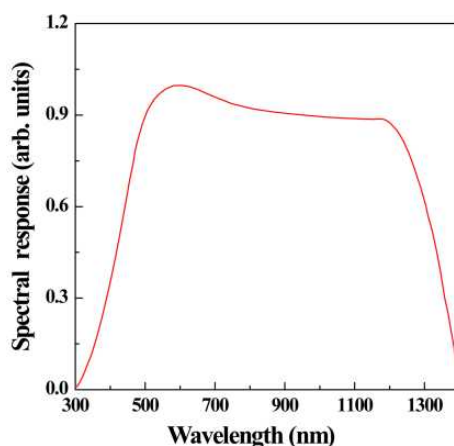


Рисунок 19 – Типичная спектральная зависимость фотоэдс тонкопленочной гетероструктуры n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub>.

На рисунке 19 представлена спектральная зависимость фотоэдс тонкопленочной гетероструктуры n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> [146]. Длинноволновой край спектральной зависимости коррелирует со значениями ширины запрещенной зоны CuInSe<sub>2</sub>, а второй максимум в коротковолновой области – с шириной запрещенной зоны CdS. Высокие значения крутизны длинноволнового края указывают, что межзонные переходы являются прямыми.

В работе [147] показано, что введение до 5 % цинка в состав гетерослоя CdS несколько улучшают параметры солнечных тонкопленочных элементов. Эффективность гетероперехода растет с ростом содержания цинка в пределах 4,8–5,2 %.

При освещении гетероструктуры в области поглощения CdS (длины волн 500–900 нм) в работе [148] наблюдается фотоэдс. При освещении гетероструктуры со стороны CdS чувствительность имеет максимум на длине волны 0,6 мкм. При освещении со стороны пленки CuInSe<sub>2</sub> фоточувствительность мала и проявляется только в области малых энергий.

Спектры фоточувствительности при освещении тонкопленочных CdS/CuInSe<sub>2</sub> структур неполяризованным излучением были широкополосными [149]. Длинноволновый край фототока гетероструктур воспроизводил спектральный

контур коэффициента оптического поглощения входящей в состав гетероструктуры пленки p-CuInSe<sub>2</sub>.

Показано, что диффузия CdS в CuInSe<sub>2</sub> может приводить к изменению свойств базового материала, что, в конечном счете, приводит к изменению параметров фотопреобразователей [150].

Из ряда полупроводниковых материалов наиболее перспективными для создания безкадмиевых гетеропереходов являются In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Zn(O,S) [150] и обладающими хорошими свойствами для изготовления просветляющих покрытий [151].

Ведутся исследования, направленные на получение пленочных структур, в которых в качестве поглощающего и барьерного слоев использованы пленки системы Cu-In-Se (пленки n-типа CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> можно синтезировать на поверхности дырочного CuInSe<sub>2</sub>) [152,153]. Существует возможность создания гетероперехода в едином технологическом режиме, что упрощает процесс получения фотопреобразователей. На эффективность фотопреобразования и характеристики фотопреобразователей на основе пленок CuInSe<sub>2</sub> положительное влияние оказывает применение пленок поглощающего слоя с возможно большим размером зерна, а отрицательное – наличие границ зерен.

## Выводы по главе 1

1. На момент постановки задачи настоящей работы большое внимание уделялось исследованию морфологии, химическому и рентгеноструктурному анализу, электрофизических, фотоэлектрических свойств кристаллов, и пленок CuInSe<sub>2</sub>.

2. 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 ( $T_{пл} = 988\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и высокий градиент температуры в зоне кристаллизации ( $dT/dx \approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ ) позволяли получать пористые слитки  $\text{CuInSe}_2$  невысокого качества с раковинами и трещинами, треугольными гранями роста в теле кристалла, наличие которых объяснялось фазовыми превращениями в процессе синтеза материала.

3. Несмотря на большое количество работ по получению пленок  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{Cu}/\text{In}$  металлических предшественников. Наблюдается разброс химического состава образцов кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$  линий с максимальной интенсивностью, соответствующей кристаллографическим направлениям (110), (101), (112), (221).

4. Отсутствует достоверная информация о связи типа проводимости кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$  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.

5. На основании анализа работ, выполненных по проблемам получения кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$ , исследований морфологии, химического и рентгеноструктурного анализа, электрофизических и фотоэлектрических свойств, определены следующие направления исследований:

- разработка технологического процесса, физических и технологических условий выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  трехзонным методом Бриджмена;
- разработка технологического процесса получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  методом селенизации  $\text{Cu/In}$  металлических предшественников с использованием газаносителя ( $\text{N}_2$ ) реакционной компоненты ( $\text{Se}$ );
- исследование зависимости морфологии, химического состава и структуры кристаллов от концентрации халькогена;
- определение областей температур селенизации и закономерностей кристаллизации пленок  $\text{CuInSe}_2$ ;
- исследование температурных зависимостей электропроводности, подвижности носителей заряда, спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для выяснения природы и влияния собственных дефектов на параметры кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$ .

Перечисленные актуальные направления позволили сформулировать цели и задачи настоящего исследования, изложенные во введении.

## **ГЛАВА 2. УСТАНОВКИ И ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТРЕХЗОННЫМ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА И ПЛЕНОК $\text{CuInSe}_2$ МЕТОДОМ ДВУХЗОННОЙ ДВУХЭТАПНОЙ СЕЛЕНИЗАЦИИ**

### **2.1 Трехзонная установка, предназначенная для роста кристаллов $\text{CuInSe}_2$ методом Бриджмена.**

Одним из широко используемых в настоящее время методов выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  является метод Бриджмена.

По мере повышения требований к однородности получаемых кристаллов и необходимости увеличения их размеров встает проблема разработки прецизионного термического оборудования, способного обеспечить создание, поддержание и контролируемые изменения температурного поля в рабочем объеме установки в течение достаточно длительного временного периода, необходимого для реализации технологического процесса. Одним из факторов, влияющих на структурное совершенство выращиваемых кристаллов, является форма фронта кристаллизации.

В качестве объекта для расчета рассматривается термическая установка для выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$ , методом Бриджмена в вертикальном варианте. Установка представляет собой трехзонную печь (рисунок 20).

Рабочий объем установки представляет собой кварцевую цилиндрическую трубу диаметром  $d = 40$  мм, ограниченную в радиальном направлении внутренними поверхностями кольцевых нагревательных элементов. Нагревательные модули М1 и М3 длиной  $l = 400$  мм имеют форму кольцеобразного резистивного нагревательного элемента, который совмещает функционал нагревательных элементов – обеспечение

температурного фона и подстройка мощности при управлении распределением температуры.

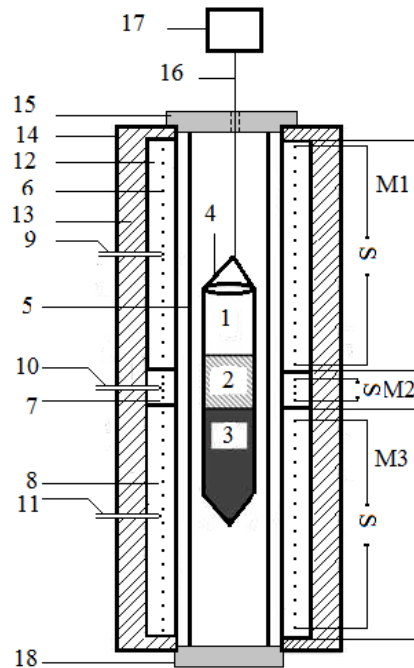


Рисунок 20 – Схема экспериментальной термической установки для выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  методом Бриджмена в вертикальном варианте: 1 – паровая фаза над расплавом рабочего вещества; 2 – расплав; 3 – кристалл; 4 – кварцевая ампула носитель материала; 5 – тепловыравнивающий вкладыш (кварцевая труба); 6, 7, 8 – нагревательные модули; 9, 10, 11 – платиновые термопары нагревательных модулей M1, M2, M3 соответственно; 12 – система крепления и термоизоляции нагревательных модулей; 13 – термоизолирующая область (асбестовая крошка); 14 – корпус установки; 15, 18 – термоизолирующие втулки верхняя и нижняя соответственно; 16 – кварцевая нить; 17 – механизм подачи кварцевой ампулы.

В центральной зоне, где требуется повышенная точность и динамичность работы, используется модуль M2 с длиной  $l = 50$  мм.

В соответствии с назначением установки ее рабочий объем разделен на три тепловые зоны:

1 – тепловая зона M1 (предназначена для плавления рабочего вещества, поддержания его в жидком состоянии, создание условий, предотвращающих

образование вихревых потоков и отгона легколетучих элементов соединения из концевой части ампулы вследствие образования обратного градиента температуры);

2 – градиентная зона М2 (происходит рост кристалла);

3 – нижняя тепловая зона М3 (поддерживается температурный режим, обеспечивающий теплоотвод от кристалла, и обеспечиваются условия стабилизирующего отжига).

Таблица 2. Электрофизические свойства нагревательных элементов трехзонной установки роста кристаллов методом Бриджмена

Зона	Длина материала нагревателя, м	Шаг намотки нагревателя, мм	Электрическое сопротивление, Ом	$U_{\max}$ при $T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ , В	$I_{\max}$ при $T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ , А
М1	19	1	18,2	220	12
М2	2,5	1	2,4	30	12
М3	19	1	18,2	220	12

Для измерения температуры нагревателей и управления температурным полем установки использовались платино-платинородиевые термопары. В качестве источников тепла используются кольцеобразные электрические нагреватели, изготовленные из нихромовой проволоки диаметром  $D = 1,2$  мм. Для уменьшения температурного разброса между витками нагревателей использован тепловыравнивающий вкладыш (кварцевая труба). Для питания и регулирования температуры в зоне М1 и М3 были использованы высокоточные регуляторы температуры ВРТ-2, а для зоны М2 – регуляторы температуры РИФ-101. Используемые контуры регулирования температуры обеспечивают точность регулирования температуры в зонах до  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Наблюдаются характерные для тепловых печей спады температуры на обоих концах (рисунок 21). Ширины температурных зон и значения температурного градиента в зоне кристаллизации позволяют вести процесс выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$ . Незначительное уменьшение температур зон

относительно уставочных температур возможно из-за влияния на температурное распределение тепловыравнивающего вкладыша.

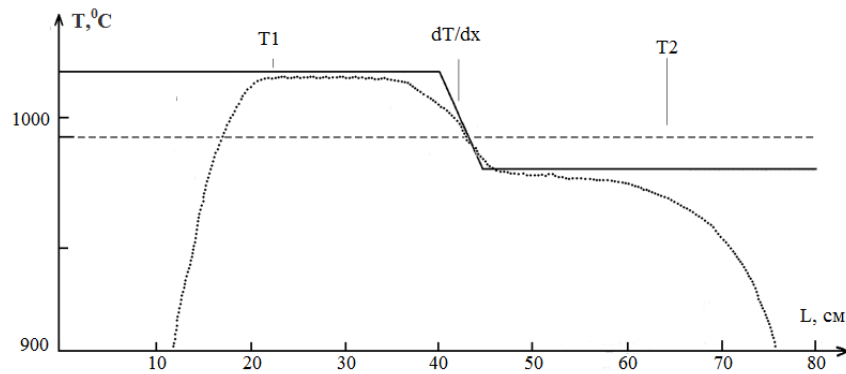


Рисунок 21 – Теоретическая и градуировочная кривые экспериментальной термической установки для выращивания кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  методом Бриджмена в вертикальном варианте. Штрих-температура плавления  $\text{CuInSe}_2$ .

## 2.2 Высоковакуумная термодиффузионная установка для получения пленок $\text{CuInSe}_2$ .

Получение пленок  $\text{CuInSe}_2$  методом селенизации является перспективным направлением не только для этого материала, но и других многокомпонентных полупроводниковых веществ, содержащих в своем составе легколетучую компоненту. Преимуществами данного метода являются:

1. Получение пленок многокомпонентных полупроводниковых соединений с возможностью управления химическим составом на больших площадях и в больших объемах, что немаловажно в производственных условиях;



2. Оборудование, применяемое для получения пленок данным методом, является относительно простым, что приводит к удешевлению себестоимости материала;

3. Методика изготовления мишени магнетронным распылением для получения предварительного слоя позволяет довести коэффициент использования материала до 100 %.

Установка для получения тонкой пленки  $\text{CuInSe}_2$  методом двухэтапной двухзонной селенизации представляет собой вакуумно–плотный кварцевый реактор, помещенный в двухзонную горизонтальную печь (рисунок 22) [154]. Она состоит из стеклянной подложки (размерами 20 мм×20 мм×20 мм) с нанесенной  $\text{Cu-In}$ -пленкой, подложкодержателя, теплоотражающих экранов и источника селена; реактора (кварцевая труба), охлаждаемых металлических высоковакуумных затворов оригинальной конструкции, двух нагревательных модулей и хромель-алюмелевых термопар нагревательных модулей K1 и K2 соответственно, термоизолирующей области специальной конструкции и корпуса установки. Управление температурным полем экспериментальной термодиффузионной установки для получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  производится на основе измерения температуры нагревателей (регулирующие хромель-алюмелевые термопары диаметром 2 мм). В качестве источников тепла используются кольцообразные электрические нагреватели, изготовленные из фехральной проволоки диаметром  $D = 3$  мм. Электрофизические свойства нагревательных элементов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Электрофизические свойства нагревательных элементов термодиффузионной установки для получения пленок  $\text{CuInSe}_2$

Зона	Длина материала нагревателя, м	Шаг намотки нагревателя, мм	Электрическое сопротивление, Ом	$U_{\text{max}}$ при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , В	$I_{\text{max}}$ при $T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ , А
K1	18,6	3	3,35	100	30
K2	18,6	3	3,35	100	30

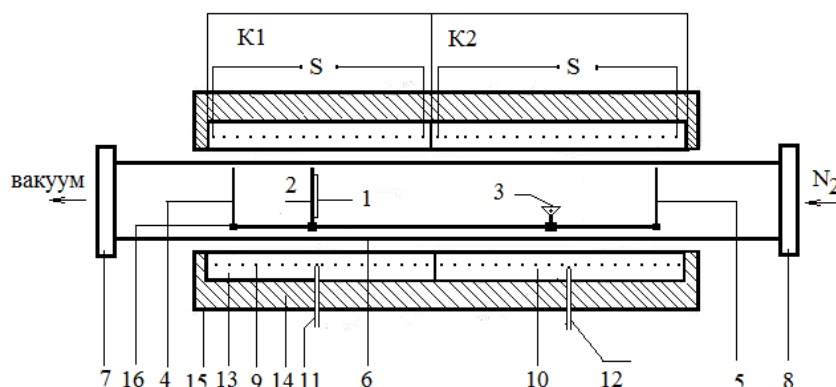


Рисунок 22 – Схема рабочего объема экспериментальной термодиффузионной установки для получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  методом двухэтапной, двухстадийной селенизации: 1 – стеклянная подложка с нанесенной  $\text{Cu-In}$ -пленкой; 2 – подложкодержатель; 3 – источник селена; 4, 5 – теплоотражающие экраны; 6 – реактор (кварцевая труба); 7, 8 – охлаждаемые высоковакуумные затворы; 9, 10 – нагревательные модули; 11, 12 – термопары нагревательных модулей K1 и K2 соответственно; 14 – термоизолирующая область; 15 – корпус установки; 16 – носитель внутренней оснастки.

Для питания и регулирования температуры в зоне K1 и K3 были использованы одноканальные программные ПИД-регуляторы ОВЕН ТРМ-251. Используемые контуры регулирования температуры обеспечивают управление температурой в зонах с точностью  $0,1^\circ\text{C}$ .

Такие параметры (характеризующие внешние условия проведения процессов) как остаточное давление в вакуумной системе и рабочая среда оказывают большое влияние на показатели процесса. С давлением в реакционной камере в первую очередь связана длина свободного пробега реакционных частиц. В этом отношении максимальная степень разрежения (высокий вакуум) облегчает процесс межзонного переноса частиц. Наряду с этим, в реакционной камере снижается количество остаточных газов, активных по отношению к синтезируемым соединениям.

Вакуумная система (рисунок 23) служит для создания вакуума в рабочем объеме. Основными частями системы являются: рабочий объем,

высоковакуумный насос с азотной и водяной ловушками, насос предварительного вакуума, буферный баллон, магнитные вентили, термопарная манометрическая и ионизационная лампы [155].

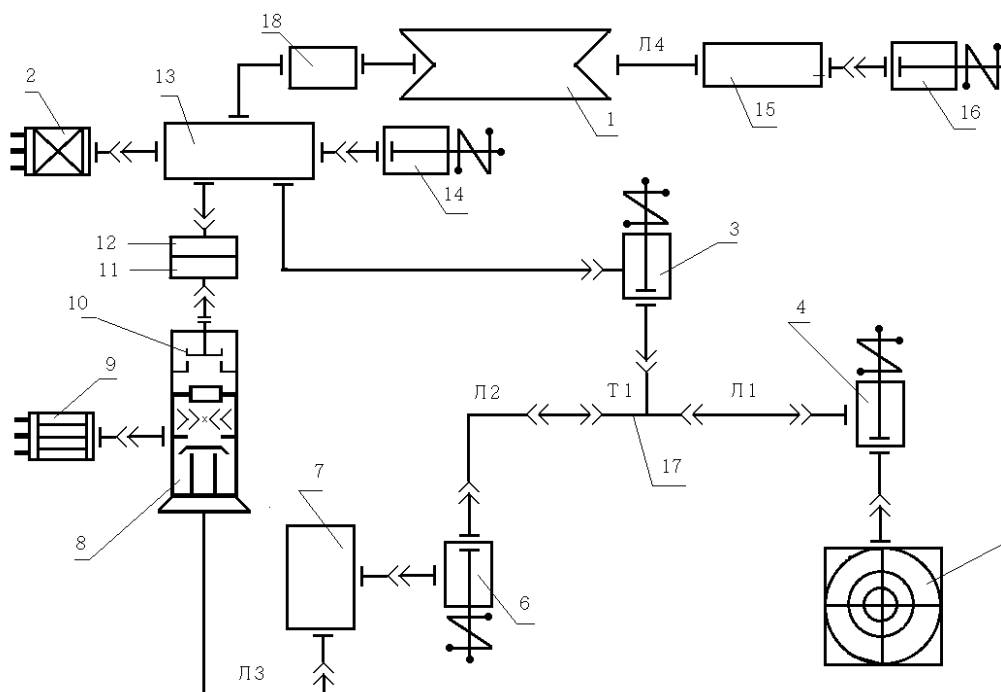


Рисунок 23 – Схема вакуумной системы: 1 – рабочий объем РО; 2 – преобразователь манометрический типа ПМТ-2; 3 – электромагнитный вентиль откачки рабочего объема на предварительный вакуум ПВ – «МВ 2»; 4 – электромагнитный вентиль отсекающий «МВ 1», 5 – насос вакуумный пластинчатороторный, 6 – электромагнитный вентиль откачки форвакуумного баллона (байпаса) – «МВ 3», 7 – форвакуумный баллон, 8 – высоковакуумный паромасляный насос, 9 – преобразователь манометрический типа ПМИ-2, 10 – высоковакуумный электромеханический клапан (затвор) – «ВВК», 11 – водоохлаждаемая ловушка, 12 – азотная ловушка, 13 – стабилизирующий объем, 14 – электромагнитный вентиль напуска воздуха – «МВ 4». 15 – электромеханический игольчатый регулятор подачи газа носителя реакционной компоненты. 16 – электромагнитный вентиль отсечки напуска газа – «МВ 5», 17 – тройник. 18 –

конденсатор непрореагированных химических компонент. Л1, Л2, Л3, Л4 – вакуумные трубопроводы.

Для расчета были выбраны исходные данные для реализации заданного режима работы форвакуумной системы:

- начальное давление в вакуумной камере  $P_0 = 105 \text{ Па}$ ;
- рабочее давление в форвакуумной линии  $P_k = 6,67 \times 10^{-3} \text{ Па}$ .

Проведенный расчет с учетом газонатекания и газовыделения показал, что использование форвакуумного насоса типа 2НВР-5ДМ и диффузионного насоса НВДМ-160 обеспечит получение заданного рабочего давления за время откачки  $t = 2400 \text{ с}$ .

### **2.3 Технология роста кристаллов $\text{CuInSe}_2$ трехзонным методом Бриджмена.**

В процессе выращивания кристалла ампула, в котором расположено расплавленное рабочее вещество, медленно ( $1 \text{ мм/ч}$ ) опускается из верхней тепловой зоны М1 в нижнюю М3. Расплав, проходя через градиентную зону М2, кристаллизуется. Выращивание кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  производится в вакуумированных кварцевых ампулах с внешним диаметром  $d = 12 \text{ мм}$ , длиной  $l = 110 \text{ мм}$  и толщиной стенки  $\delta = 2 \text{ мм}$  [156]. До проведения загрузки материала и процессов вакуумирования ампула проходит тщательную физико–химическую очистку.

Процесс получения кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  можно условно разделить на несколько стадий:

1. Помещение ампулы в зону М1;
2. Увеличение температур в зонах М1, М2, М3, причем при  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

250 °С, 550 °С производится выдержка в течение 3 часов для связывания элементарного селена в виде селенидов меди и индия.

3. Подача ампулы в зону кристаллизации после расплавления материала и выдержки при температуре плавления в течение 6 часов;

4. Уменьшение температуры во всех зонах со скоростью 10 °С/час до достижения температур во всех зонах 600 °С после того как ампула окажется в зоне МЗ, затем стабилизирующий термоотжиг выращенного кристалла в течение 72 часов.

5. Выключение блоков электропитания и охлаждение всей установки в естественных условиях после проведения термоотжига.

Исследуемые образцы вырезались перпендикулярно оси роста из средней части слитка. Плоскопараллельные образцы полировались механически, а затем обрабатывались в смеси  $\text{Br}_2$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:3) в течение 5 минут при комнатной температуре. Средние размеры образцов составляли  $3 \times 3 \times 7$  мм.

Омические контакты изготавливались вплавлением индия.

## **2.4 Технология получения пленок $\text{CuInSe}_2$ методом двухзонной двухэтапной селенизации.**

Тонкие пленки  $\text{CuInSe}_2$  получали селенизацией медно-индиевых слоев двухэтапным методом в экспериментальной двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен) [157, 158].

Предварительный медно-индиевый слой на подложках из стекла получали магнетронным распылением  $\text{Cu-In}$  мишени стехиометрического состава. Мишень

готовилась сплавлением металлических компонент Cu и In чистотой 99,999 ат. %, взятых в стехиометрическом составе в вакуумированной графитизированной особо чистой ампуле, с последующим раздроблением в порошок фракции 0,1 мкм и прессованием. Диаметр мишени 70 мм при толщине 3 мм.

Напыление производилось магнетронным распылением на модернизированной вакуумной установке на базе ВУП-4.

– рабочее давление после напуска газа –  $10^{-2}$  Па (распыляющий газ – аргон чистотой 99,999 ат. %).

– температура подложки – 150 °С.

– ток разряда – 100 мА.

– время распыления – 10 мин.

Селенизация Cu–In слоев проводилась в два этапа.

Первый этап – термодиффузия. Температура в зоне реакции медно-индиевых слоев с селеном 250 °С. Температура в зоне источника селена постоянная 150 °С (давление паров селена  $10^{-4} \leq P_{\text{Se}} \leq 10^{-5}$  мм.рт.ст.). Общая продолжительность первого этапа 30 мин. Время подъема температуры в зонах 10 мин. Давление в рабочем объеме плавно увеличивали подачей азота до  $10^{-1}$  Па для предотвращения процессов реиспарения бинарных селенидов меди и индия. Время проведения реакции 20 мин.

Второй этап – рекристаллизация. Давление газа в рабочем объеме оставалось постоянным  $10^{-1}$  Па. Температура в зоне реакции медно-индиевых слоев с селеном варьировалась в области 300–400 °С. Время подъема температуры в зоне источника селена на втором этапе равно 10 мин, а рекристаллизации производилась в течение 20 мин, после чего установку остужали до комнатной температуры, сохраняя при этом давление газа в рабочем объеме постоянным.

### **ГЛАВА 3. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ХИМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК $\text{CuInSe}_2$ .**

#### **3.1 Методика исследования поверхности, химического и рентгеноструктурного анализа кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$ .**

Содержание химических элементов в кристаллах и пленках  $\text{CuInSe}_2$  определялось методом рентгеновской флуоресценции контролируемых элементов, излучением рентгеновской трубки малой мощности с последующим анализом вторичного характеристического излучения на установке СПАРК-1-2М при комнатной температуре.

Морфологию поверхности кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  исследовали на КР-спектрометре-микроскопе Senterra-585 при увеличении  $\times 500$ . Морфология поверхности пленок  $\text{CuInSe}_2$ , а также химический анализ кристаллов и пленок исследованы с использованием растрового электронного микроскопа–микроанализатора LEO-1450.

Структурные свойства кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  были исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 методом рентгеновского фазового анализа на излучении  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) с использованием никелевого фильтра в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ .

Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний  $d$  с данными картотеки JCPDS и расчетными методами.

Кривые качания дифракционной линии (112) получены на дифракционном угле  $2\theta = 26,67^\circ$  при одинаковых параметрах дифрактометра (щель 1–0,5 мм, щель 2–1 мм, щель 3–0,5 мм, щели Соллера –  $2,5^\circ$ . Напряжение  $U_{\text{выс}} = 30$  кВ, анодный ток  $I_a = 20$  мА).

### 3.2 Морфология кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$ .

На рисунке 24 представлена фотография ампулы с выращенным слитком  $\text{CuInSe}_2$ . Общая длина ампулы составляет 120 мм, при диаметре 14 мм. На стенках ампулы не наблюдается осажденный материал, что говорит о том, что весь загруженный материал находится в связанном состоянии и не обнаружены продукты реиспарения синтезированного материала из зоны роста.

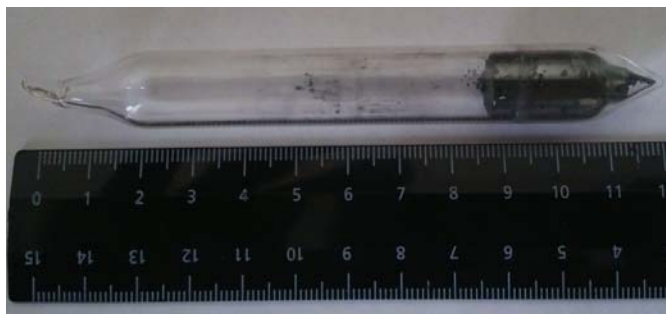


Рисунок 24 – Фотография ампулы с выращенным материалом

На рисунке 25 представлена фотография выращенного слитка  $\text{CuInSe}_2$ . Общая длина були составляет 30 мм при диаметре 10 мм. Цвет черный, поверхность блестящая. На участках були, граничащих с ампулой, наблюдается наличие микропор диаметром 1–2 мм и глубиной 1 мм. Поверхность концевой части слитка сплошная без видимых визуально дефектов.





Рисунок 25 – Фотография выращенного материала  $\text{CuInSe}_2$ .

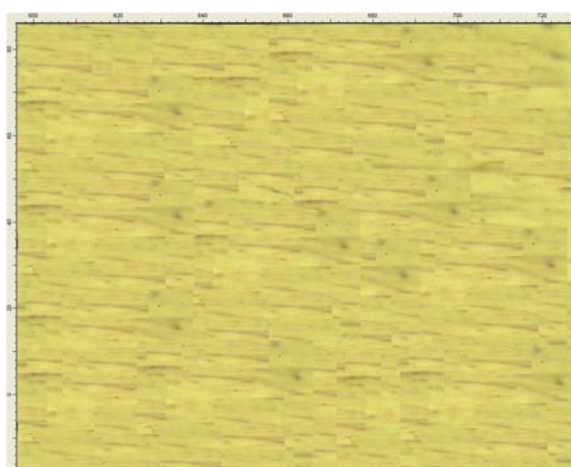


Рисунок 26 – Микрофотография кристалла  $\text{CuInSe}_2$ . Увеличение –  $\times 500$

На рисунке 26 представлена микрофотография поверхности кристалла  $\text{CuInSe}_2$ . Как видно из рисунка поверхность монолитного образца однородна. Микротрещин и скопления дефектов не наблюдаются. Также не наблюдаются выделения вторичных фаз. Визуализируется волнообразность поверхности образца ( $\sim 0,1$  мкм).

На пленке, полученной при температуре реакции  $T_{\text{сел.}} = 300$  °C визуально наблюдается сплошная, почти однородная, с малыми очаговыми включениями картина (рисунок 27). При увеличении  $\times 1700$  темнопольные очаги представляют собой объемные области неправильной формы с максимальной длиной  $\sim 3$ – $4$  мкм и высотой  $\sim 0,3$  мкм. При дальнейшем увеличении  $\times 6000$  можно визуализировать более мелкие объекты с плотностью расположения  $\sim 15$  мкм $^{-2}$  и диаметром  $d \approx 0,2$ –

0,3 мкм. При увеличении  $\times 24000$  на поверхности пленки заметны одиночные цепи таких включений. Толщина пленки  $\sim 0,9$  мкм.

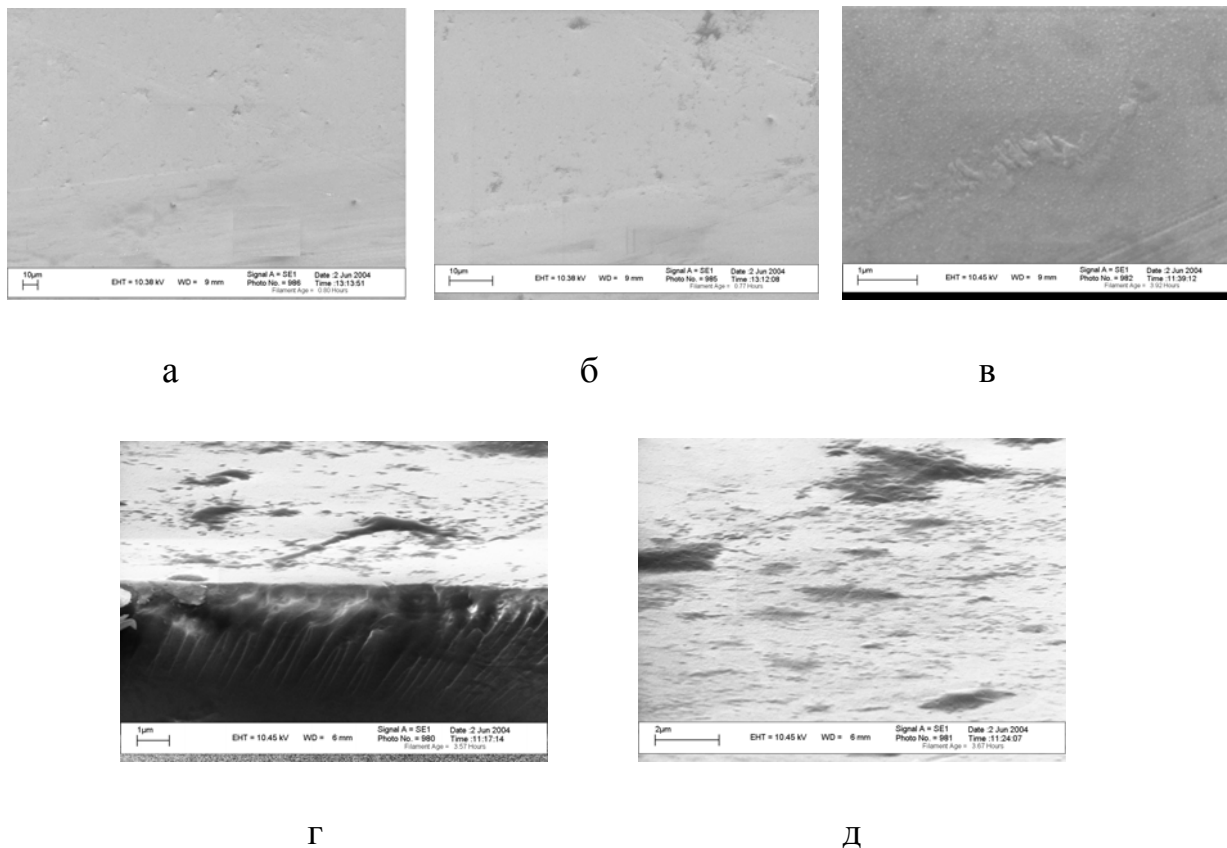
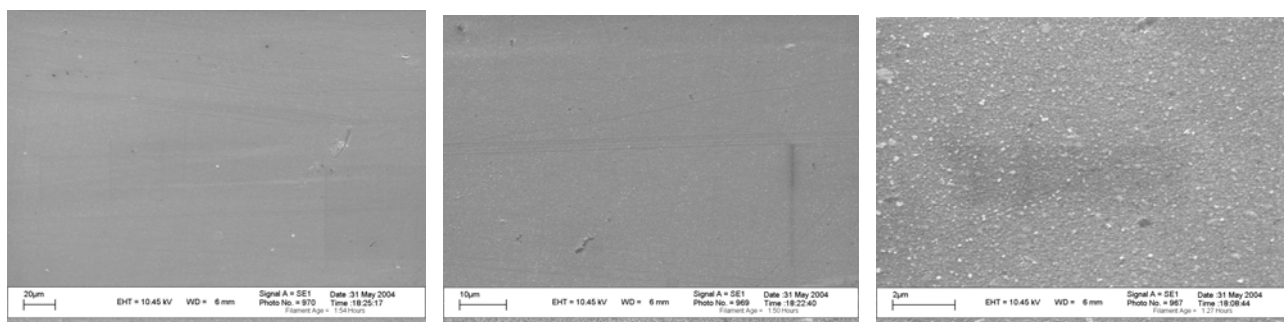


Рисунок 27 – Микрофотографии тонкой пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел}} = 300^\circ\text{C}$ . Увеличение: а –  $\times 500$ , б –  $\times 1700$ , в –  $\times 24000$ , г –  $\times 12000$  (торцевая часть), д –  $\times 12000$  (угол разворота  $75^\circ$ )

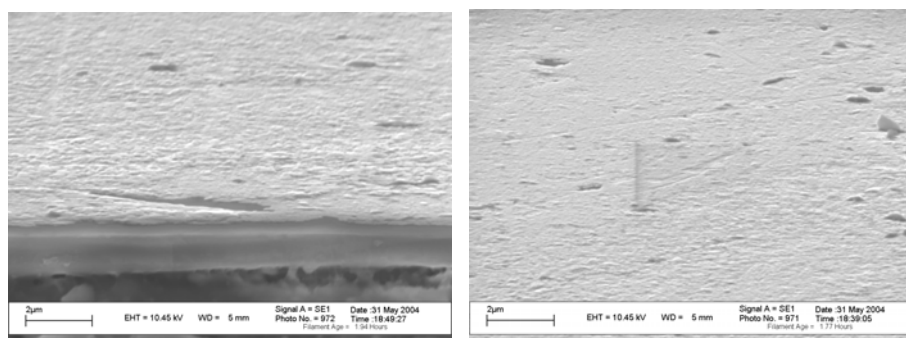
С ростом температуры реакции до  $T_{\text{сел}} = 330^\circ\text{C}$  на плотной поверхности пленки наблюдаются отдельно расположенные включения диаметром до  $\sim 1,5$  мкм и конгломераты с длиной  $\sim 5\text{--}7$  мкм (рисунок 28). При увеличении  $\times 12000$  можно видеть, что основная часть включений имеет размеры  $\sim 0,08$  мкм– $0,3$  мкм. При развороте пленки на угол  $75^\circ$  видно, что максимальная высота очагов составляет  $h \approx 0,8$  мкм. Отрыв пленки от подложки не наблюдается. Толщина пленки увеличивается и составляет величину  $d \approx 1,2$  мкм.



а

б

в



г

д

Рисунок 28 – Микрофотографии тонкой пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}} = 330^\circ\text{C}$ . Увеличение: а –  $\times 500$ , б –  $\times 1700$ , в –  $\times 12000$ , г –  $\times 12000$  (торцевая часть), д –  $\times 12000$  (угол разворота  $75^\circ$ ).

Тенденция дальнейшего увеличения диаметра основной массы включений ( $\sim 1,5$  мкм) наблюдается на пленке, полученной при температуре реакции  $T_{\text{сел.}} = 360^\circ\text{C}$  (рисунок 29). Включения имеют вид квазисферической формы с диаметром от 0,08 до 1,5 мкм. Поверхность пленки приобретает более шероховатый вид с высотой  $h \approx 0,8$  мкм, без видимых очаговых зон. Отрыв пленки от подложки не наблюдается. Толщина пленки  $\sim 1,4$  мкм.

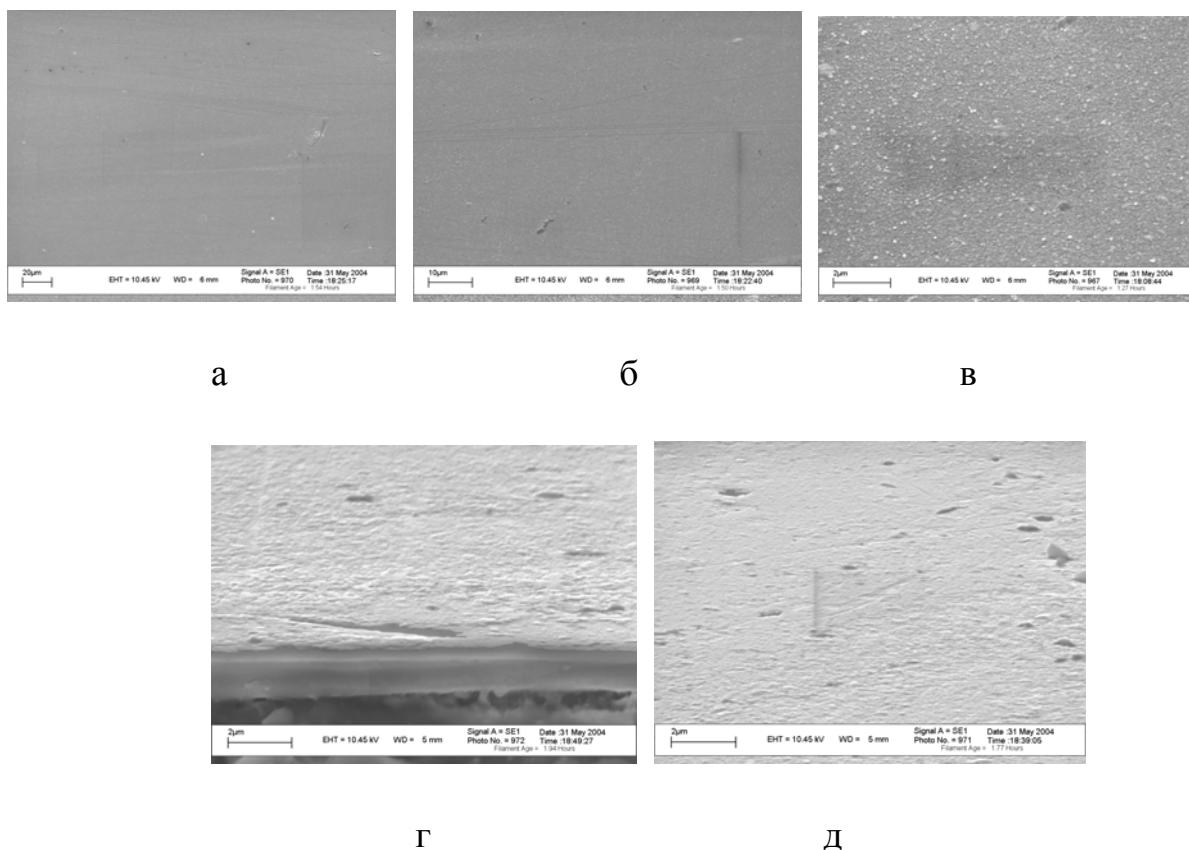


Рисунок 29 – Микрофотографии пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел}} = 360^\circ\text{C}$ . Увеличение: а –  $\times 500$ , б –  $\times 1700$ , в –  $\times 12000$ , г –  $\times 12000$  (торцевая часть), д –  $\times 12000$  (угол разворота  $75^\circ$ ).

При дальнейшем увеличении температуры реакции  $T_{\text{сел}} = 380^\circ\text{C}$  поверхность пленок полностью состоит из микровключений (рисунок 30). Микровключения активно объединяются в цепи конгломератов, размер которых в отдельных случаях достигает  $\sim 2\text{--}4$  мкм. Размеры основной массы включений варьируются в пределах  $\sim 0,06\text{--}2,5$  мкм. Микровключения активно объединяются в конгломераты, размер которых в отдельных случаях достигает  $2\text{--}4$  мкм. Также наблюдается увеличение и объема включений, который становится соизмеримым с  $\frac{1}{2}$  диаметра. При увеличении  $\times 12000$  видно, что минимальный диаметр включений равен  $\sim 0,08$  мкм, а сливание микровключений в конгломераты происходит при диаметре микровключений  $d \approx 0,5$  мкм. Толщина пленки оставляет величину  $1,6$  мкм. Отрыв материала пленки не наблюдается.

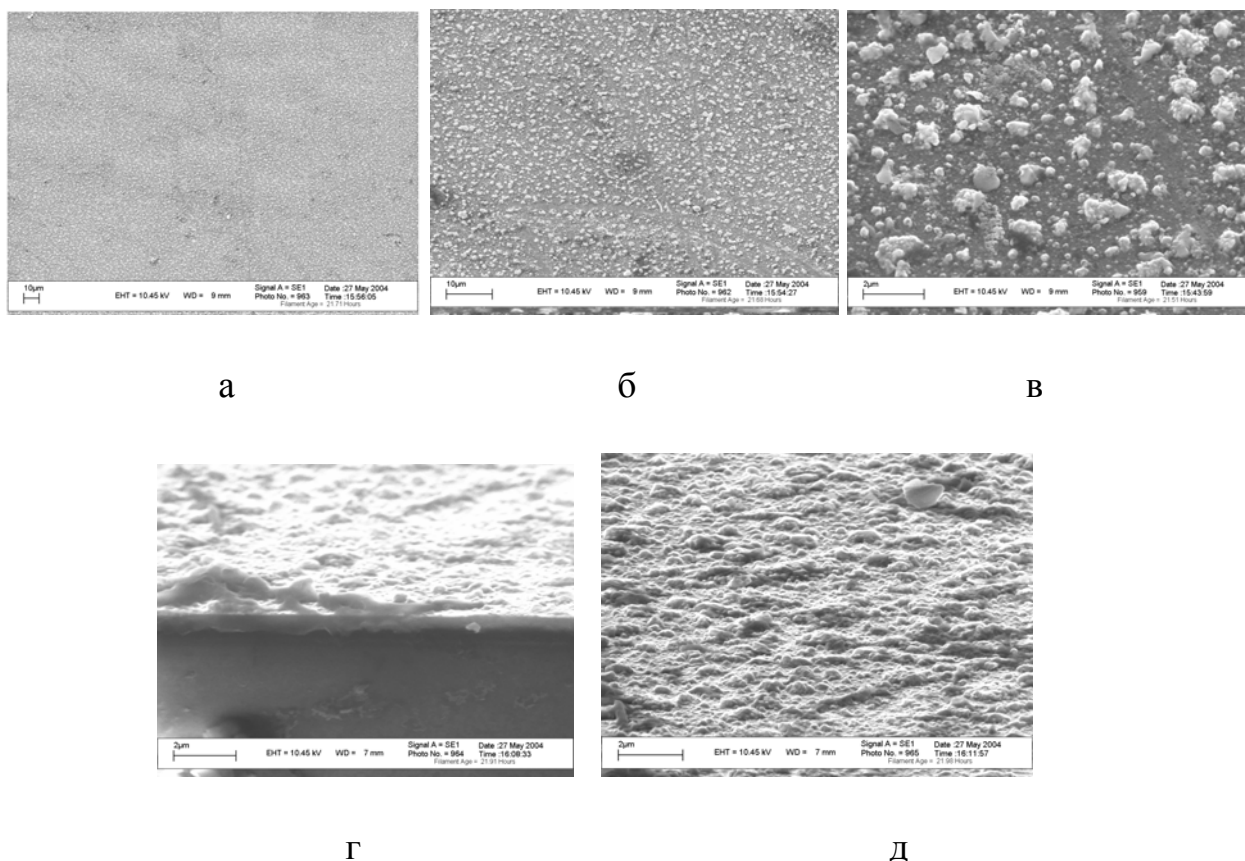
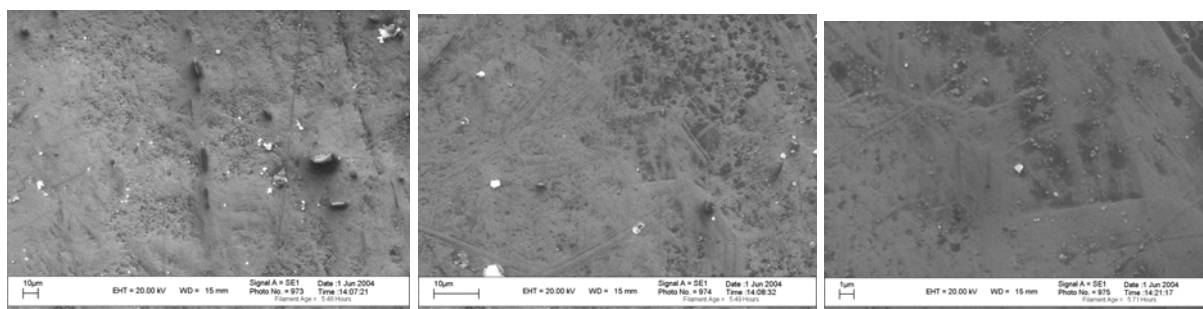


Рисунок 30 – Микрофотографии пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$ . Увеличение: а –  $\times 500$ , б –  $\times 1700$ , в –  $\times 12000$ , г –  $\times 12000$  (торцевая часть), д –  $\times 12000$  (угол разворота  $75^\circ$ )

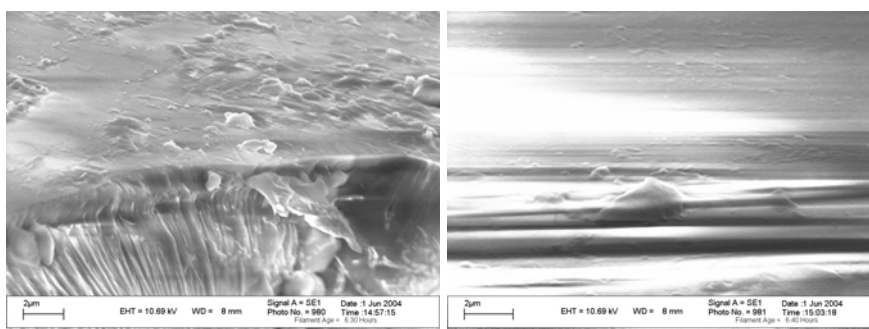
Поверхность пленки, полученной при температуре реакции  $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ , визуально более темная, плотная, с хаотично расположенными порами в виде темных точек, количество которых мало (рисунок 31). Можно также наблюдать отдельно расположенные более светлопольные единичные кубические объекты с размерами  $2\text{ мкм} \times 1,5\text{ мкм} \times 0,5\text{ мкм}$  и области с пирамидальными объектами с размерами  $0,3\text{ мкм} \times 1,0\text{ мкм} \times 0,5\text{ мкм}$ . Заметно свечение точечных кристаллических включений. При увеличении изображения свечение усиливается. Внутренняя часть пленки состоит из кристаллизированных шарообразных объектов с диаметрами  $0,5\text{ мкм} \leq d \leq 4\text{ мкм}$ . Толщина пленки –  $2,0\text{ мкм}$ .



а

б

в



г

д

Рисунок 31 – Микрофотографии тонкой пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ . Увеличение: а –  $\times 500$ , б –  $\times 1700$ , в –  $\times 12000$ , г –  $\times 12000$  (торцевая часть), д –  $\times 12000$  (угол разворота  $75^\circ$ ).

Полученные результаты статистического анализа распределения поверхностной плотности микровключений по размерам в пленках позволяют утверждать, что в температурном интервале  $T_{\text{сел.}} = 300\text{--}380^\circ\text{C}$  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  $\sigma$  (среднее квадратическое (стандартное) отклонение) – параметры логнормального распределения,  $n(L)$  – число микровключений размером  $L$ ,  $S$  – площадь пленки,  $f(L) = 0$  при  $L \rightarrow 0$ . (рисунок 32)

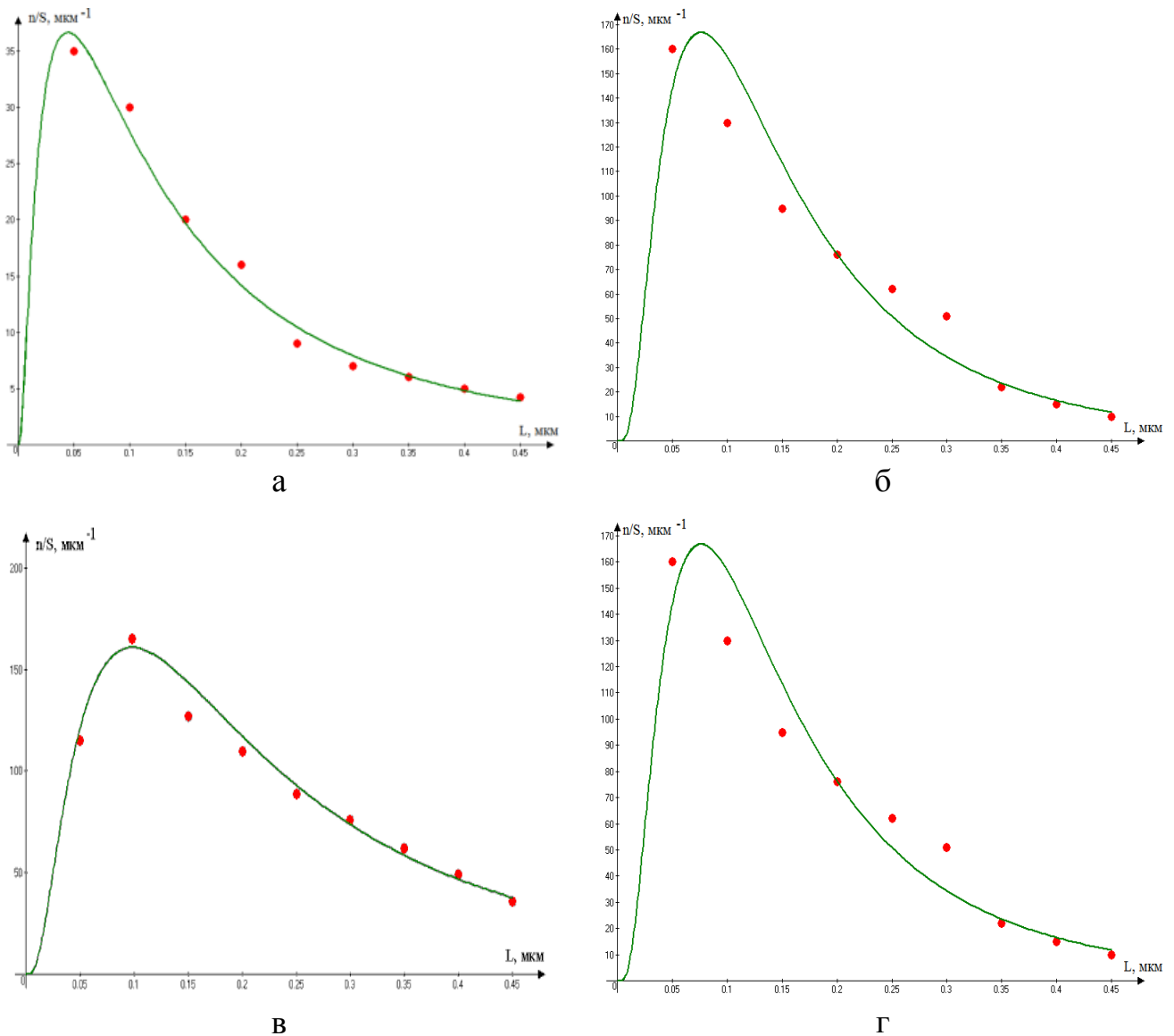


Рисунок 32 – Распределение количества микровключений по размерам на единицу площади (а –  $T_{\text{сел.}} = 300^\circ\text{C}$ , б –  $T_{\text{сел.}} = 330^\circ\text{C}$ , в –  $T_{\text{сел.}} = 360^\circ\text{C}$ , г –  $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$ ).

Определены средние размеры микровключений  $L_{\text{ср}}$  при различных температурах селенизации. Установлено, что чем выше температура селенизации, тем крупнее оказываются средние размеры микровключений в пленке (рисунок 33.). Зависимость среднего размера кристаллитов от температуры селенизации линейна.

Экстраполяцией линейного участка зависимости  $L_{\text{ср}} \sim f(T_{\text{сел.}})$  определена возможная температурная область  $T \geq 290^\circ\text{C}$  возникновения микровключений.

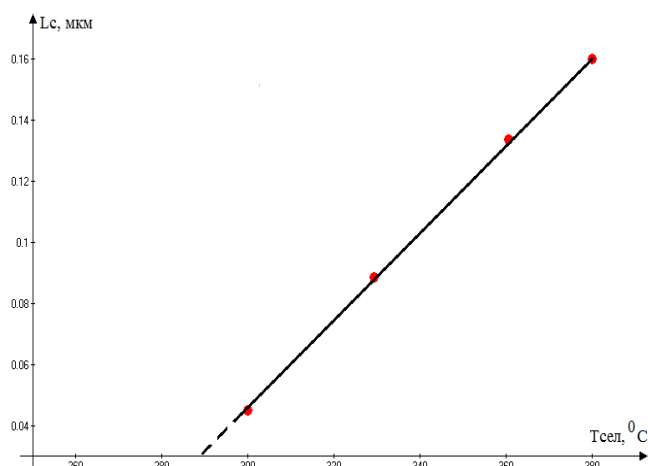


Рисунок 33 – График температурной зависимости среднего размера микровключений

### 3.3 Химический и рентгеноструктурный анализ кристаллов $\text{CuInSe}_2$ и пленок $\text{CuInSe}_2$ .

Химический анализ кристаллов проводился в трех различных точках кристаллического образца. Данные исследования приведены в таблице 4.

Таблица 4. Данные исследования химического анализа кристаллов  $\text{CuInSe}_2$ .

Соединение	Cu, ат.%	In, ат.%	Se, ат.%
$\text{CuInSe}_2$ (стехиометрический состав закладки)	25,01	25,01	49,98
	24,99	24,98	50,03
	25,02	24,96	50,02
$\text{CuInSe}_2$ (недостаток селена 0,05 ат.%)	25,01	25,05	49,94
	25,03	25,05	49,92
	25,03	25,01	49,96



Из таблицы 4 следует, что состав кристаллов соответствует стехиометрическому составу закладки материала. Для материала с недостатком селена, характерны несколько повышенные значения индия.

Концентрация в пленках меди и индия 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  $300\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{сел.}} \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается увеличение концентрации селена с ростом температуры. Особенно резкий рост наблюдается при  $T_{\text{сел.}} \geq 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (рисунок 34)

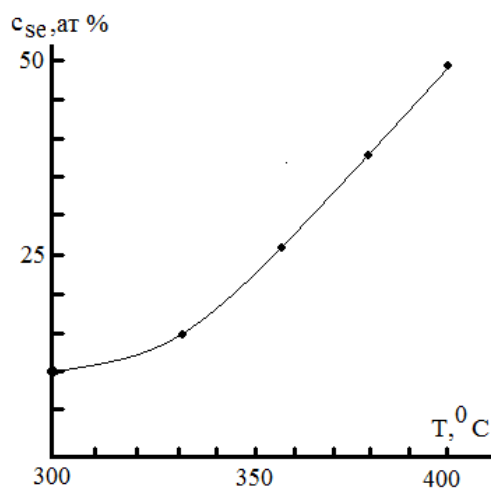


Рисунок 34 – Концентрация селена в пленках  $\text{CuInSe}_2$ , полученных при различных температурах селенизации.

Из визуального анализа поверхности пленок  $\text{CuInSe}_2$  (рисунок 35) можно наблюдать увеличение концентрации несвязанного индия на поверхности пленки при температуре реакции  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Также видно, что индий имеет тенденции к накоплению в районах микродефектов подложки, что проявляется в более интенсивном цвете окраса в этих районах относительно недефектных участков подложки.

При увеличении температуры реакции заметно увеличение поверхностной концентраций меди и селена. Для пленки, полученной при  $T_{\text{сел.}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , визуально наблюдаются светлопольные включения на фоне элементов  $\text{Cu-In-Se}$ , с одновременным увеличением концентраций селена и индия. Явно наблюдается

малая концентрация меди. Для пленки, полученной при  $T_{\text{сел.}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , концентрации меди и индия несколько выравниваются на фоне увеличения количества селена. Заметен рост размеров микровключений, а также несколько поднятый уровень селена в областях, прилегающих к микровключениям. При температуре реакции  $T_{\text{сел.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается резкое увеличение поверхностной концентрации меди. Также можно наблюдать усиление яркости общего фона микрофотографий и концентрации цвета излучения микровключений. Количество микровключений уменьшается с одновременным уменьшением линейных размеров. Поверхность пленки приобретает состав близкий к стехиометрическому.

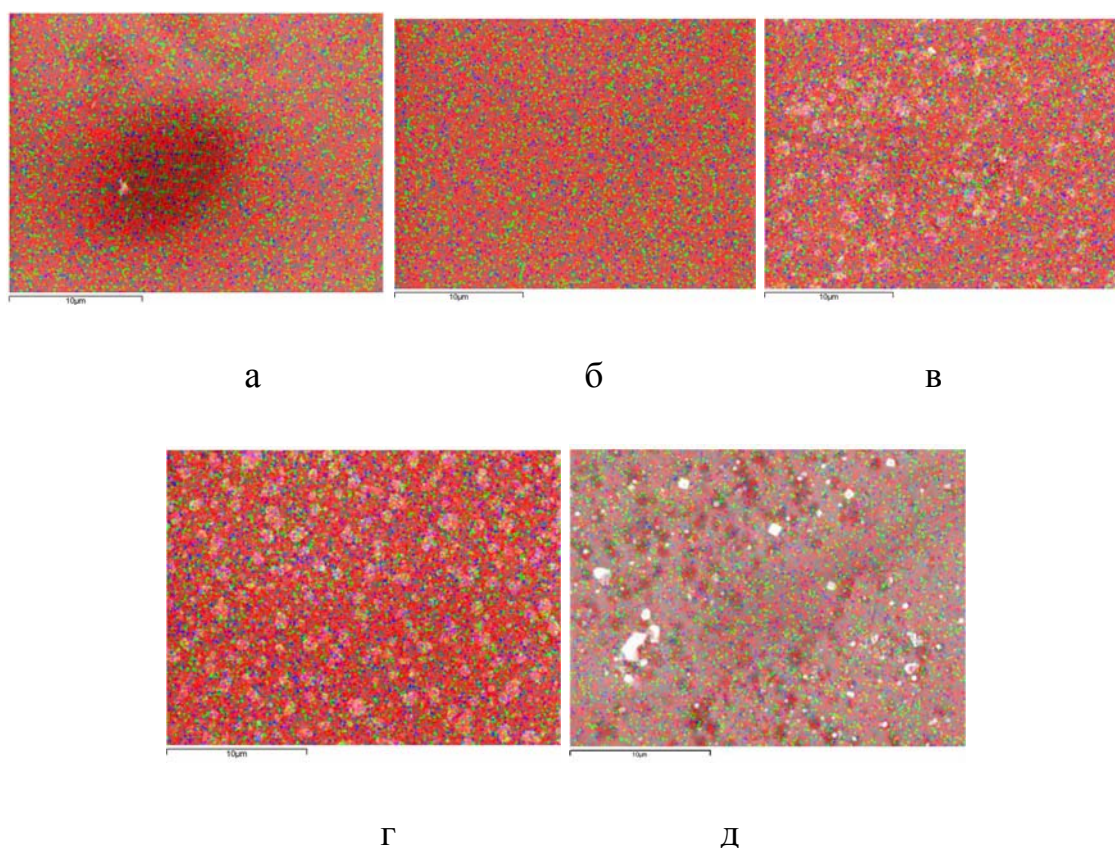


Рисунок 35 – Химический анализ поверхности тонкой пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}}$ : а –  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , б –  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в –  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , г –  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , д –  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$ , содержания химических элементов показал наличие в данных образцах характеристических линий, соответствующих только элементам Cu, In и Se.(рисунок 36).

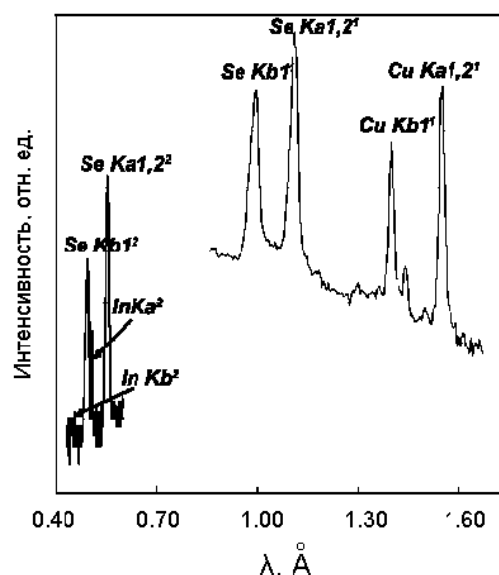


Рисунок 36 – Качественный анализ состава кристаллов  $\text{CuInSe}_2$

На штрихрентгенограммах порошка  $\text{CuInSe}_2$  присутствует характерная для халькопирита серия дифракционных линий (112), (220/204), (116/312), (400/008), (316/332), (422/228), (336/512). По вычисленным межплоскостным расстояниям рассчитаны параметры элементарной ячейки для синтезированного кристалла  $a = 5,783 \text{ \AA}$  и  $c = 11,60 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с картотеккой рентгеновских данных JCPDS. На штрих-рентгенограмме кристалла наблюдаются только линии (112) и (336), принадлежащие одной ориентации кристалла (рисунок 37, диаграммы а и b).

На рисунке 37 (диаграммы с, d, e) представлена структура пленок  $\text{Cu-In-Se}$ , полученных при различных температурах селенизации. Для пленки, полученной при температуре подложки  $T_{\text{сел}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  (диаграмма с), выражены основные дифракционные линии структуры  $\text{CuInSe}_2$ , а линии (112) и (336) имеют высокую интенсивность, что свидетельствует о преимущественной ориентации (текстуре) в направлении (112).

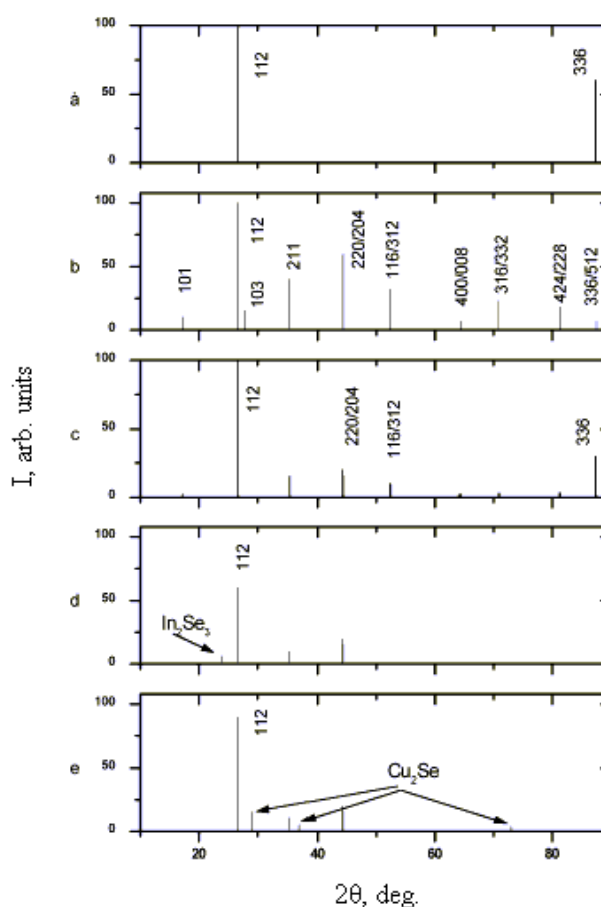


Рисунок 37 – Штрих-рентгенограммы: а – кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , б – порошка, полученного из кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , с, d, e – пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных при различных температурах селенизации: с –  $T_{\text{сел.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , d –  $T_{\text{сел.}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e –  $T_{\text{сел.}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Также на рентгенограмме этой пленки наблюдается тетрагональное расщепление дуплета (116/312), что характерно для упорядоченной структуры халькопирита. На дифрактограммах пленок с нарушенной стехиометрией при снижении температуры селенизации диаграмма d – ( $T_{\text{сел.}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и e – ( $T_{\text{сел.}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наблюдаются рефлексы, не относящиеся к структуре  $\text{CuInSe}_2$ . Рентгенофазовый анализ показал принадлежность этих линий к селенидам меди и индия. Пленки с нарушенной стехиометрией, обычно растут многофазными с включениями  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

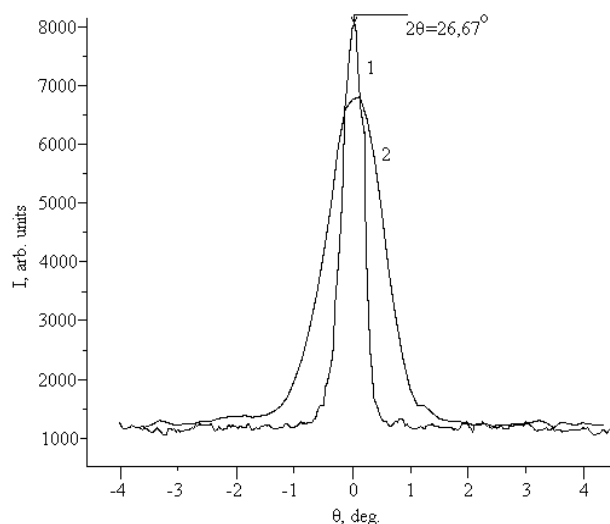


Рисунок 38 – Кривые качания кристалла (кривая 1) и пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 2).

Кривые качания кристалла и пленки  $\text{CuInSe}_2$  представлены на рисунке 38. Полуширина кривой качания кристалла  $\text{CuInSe}_2$  составляет величину  $\delta = 0,5^{\circ}$ , а для пленки  $\delta = 1,3^{\circ}$ , что свидетельствует о высоком качестве полученных кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$ .

### 3.4 Обсуждение результатов исследования морфологии поверхности, химического и рентгеноструктурного анализа кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$

Усадочные явления и связанные с ними дефекты вызываются изменениями объема материала, охлаждающегося в кварцевой ампуле.

Вне зависимости от выбора метода получения кристаллов многокомпонентных соединений усадочные раковины сосредоточиваются в поверхностных областях кристаллов, сопряжениях различных сечений, затвердевающих в последнюю очередь и лишенных питания жидким материалом.

Одним из механизмов появления усадочных раковин является горизонтальный градиент температуры перпендикулярный оси роста. Отсутствие выпуклостей или вогнутостей в концевой части слитка указывает на согласованность скоростей роста материала и скорости перемещения ампулы.

Наблюдаемая на микрофотографии поверхности кристалла волнообразность образована, по-видимому, механической полировкой и последующим химическим травлением нарушенного слоя.

Отсутствие микротрещин указывает на однородность и гомогенность полученного материала.

Химический анализ показал, что состав полученных кристаллов соответствует закладочной стехиометрии материала.

Полученные объемные образцы являются структурно совершенными, однофазными, однородными и бездефектными кристаллами  $\text{CuInSe}_2$ .

На феноменологическом уровне различают три основных типа роста пленок [159]:

1. Послойный рост (рост Франка-Ван дер Мерве), в котором каждый последующий слой формируется после полного завершения роста предыдущего. Послойный рост возникает когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

2. Островковый (рост Вольмера-Вебера). Условие реализации – преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием атомов с подложкой, причем вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

3. Промежуточным рост (Странски–Крастанова). Первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки, и характерным является достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.

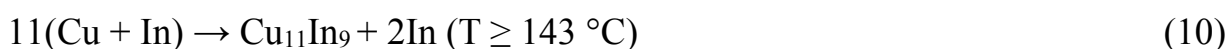
Согласно исследованиям морфологии пленок в случае выращивания пленок  $\text{CuInSe}_2$  реализуется рост пленок по механизму Странски–Крастанова. Рост по

механизму Странски–Крастанова характерен для одинаковых по структуре, но решеточно–рассогласованных материалов.

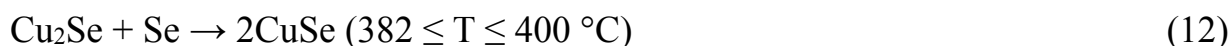
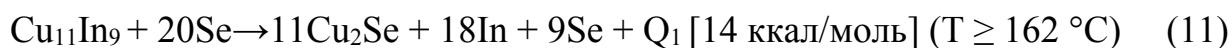
Согласно фазовым диаграммам Cu–In в температурном диапазоне 100–400 °C образуются соединения  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  (112–175 °C),  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (123–162 °C) и  $\text{CuSe}$  (382–400 °C).

Формирование и состав пленок  $\text{CuInSe}_2$ , образованных селенизацией Cu–In слоев, при различных температурах селенизации могут быть интерпретированы с помощью следующих химических процессов, протекающих при селенизации:

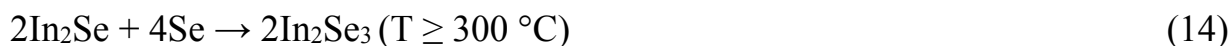
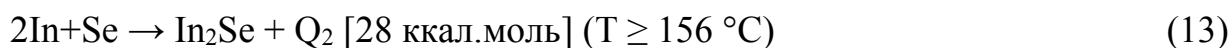
1. Реакция образования интерметаллической фазы  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$



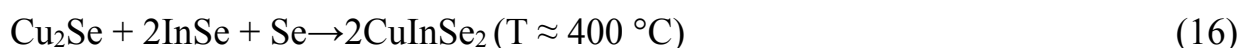
2. Образование соединения  $\text{CuSe}$



3. Образование соединения  $\text{InSe}$



4. Образование соединения  $\text{CuInSe}_2$



Маршрут образования  $\text{CuInSe}_2$  представлен в виде эскиза на рисунке 39.

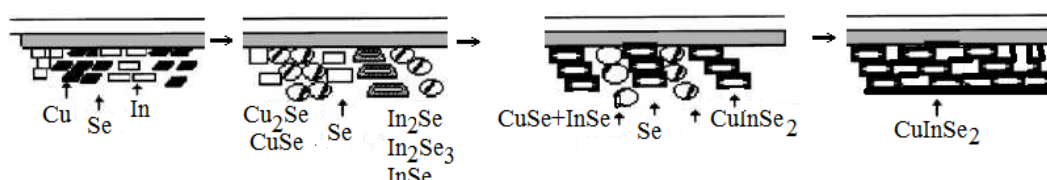


Рисунок 39 – Маршрут образования пленки  $\text{CuInSe}_2$ .

Исходя из обобщения морфологии пленок, химического и рентгеноструктурного анализа вероятный механизм образования пленки  $\text{CuInSe}_2$  включает следующие стадии:

1. Образование при температурах реакции  $T_{\text{сел.}} \geq 300^\circ\text{C}$  центров селенизации, представляющих собой микроскопические образования соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которые впоследствии выступают в роли агента селенизации.

2. Коалесценции таких центров в зерна из-за напряжения сжатия–растяжения, возникающего в связи с несоответствием параметров решетки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{In-Cu}$ -пленки на границе зоны образования соединения;

3. Увеличение объема зерен, обусловленное ростом несоответствий параметров решеток селенизированной части пленки и  $\text{Cu-In}$  – основы из-за локального перегрева поверхности пленки, который, в свою очередь, вызван тем, что при образовании центров селенизации выделяется в области образования зерен теплота образования соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (дополнительный механизм);

4. Рост зерен возможен при повышении температуры реакции в связи с транспортом селена через зерна  $\text{Cu}_2\text{Se}$  к несвязанным атомам индия и образованием селенидов индия;

5. Слияние всех зерен и образование поликристаллической пленки  $\text{CuInSe}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ .

Пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученные при  $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$  являются поликристаллическими ориентированными пленками стехиометрического состава.

### **Выводы по главе 3**

1. Трехзонным методом Бриджмена получены слитки стехиометрического состава и с недостатком Se (0,05 ат.%). Общая длина були составляет 30 мм при диаметре 10 мм. Не обнаружены процессы реиспарения синтезированного материала



из зоны роста. Отсутствие микротрещин указывает на однородность и гомогенность полученного материала.

2. Методом двухзонной двухэтапной селенизации Cu/In металлических предшественников с использованием газа-носителя ( $N_2$ ) реакционной компоненты (Se) в температурном интервале  $300 \leq T_{\text{сел}} \leq 400$  °C на стеклянных подложках получены тонкие пленки  $CuInSe_2$ .

3. Рельеф поверхности пленок  $CuInSe_2$  образован систематически расположенными микровключениями. Полученные результаты статистического анализа распределения поверхностной плотности микровключений от размеров в пленках позволяют утверждать, что в температурном интервале  $T = 300\text{--}380$  °C распределение плотности поверхностных микровключений по размерам подчиняется логнормальному закону.

4. Химический состав кристаллов соответствует стехиометрическому составу закладки материала. Для материала с недостатком селена, характерны несколько повышенные значения индия.

5. Концентрация меди и индия в пленках  $CuInSe_2$  варьируется в разных точках пленки в пределах  $24,99 \leq c_{Cu} \leq 25,03$  ат.% и  $25,02 \leq c_{In} \leq 25,05$  ат.%. С ростом температуры селенизации наблюдается увеличение концентрации селена  $9 \leq c_{Se} \leq 50$  ат.%.

6. Анализ содержания химических элементов кристаллов и пленок  $CuInSe_2$  показывает наличие в данных образцах характеристических линий, соответствующих только элементам Cu, In и Se.

7. 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.

8. Для пленки, полученной при температуре подложки  $T_{\text{сел}} = 400$  °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 рефлексy, не относящиеся к структуре  $\text{CuInSe}_2$ . Рентгенофазовый анализ показал принадлежность этих линий к селенидам меди и индия.

9. Полуширина кривой качания кристалла  $\text{CuInSe}_2$  составляет величину  $\delta = 0,5^\circ$ , а для тонкой пленки  $\delta = 1,3^\circ$ , что свидетельствует о высоком качестве полученных кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$ .

10. Согласно данным исследования морфологии, химического и рентгеноструктурного анализа рост пленок  $\text{CuInSe}_2$  реализуется по механизму Странски–Крастанова. При температурах реакции  $T_{\text{сел.}} \geq 300^\circ\text{C}$  наблюдается образование центров селенизации, представляющих из себя микроскопические образования соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , которые впоследствии выступают в роли агента селенизации.

## **ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК $\text{CuInSe}_2$ .**

### **4.1 Методика исследования электрофизических свойств кристаллов и пленок $\text{CuInSe}_2$ .**

Температурная зависимость электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперные характеристики кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  исследованы с применением специализированной установки, предназначенной для измерения кинетических эффектов в полупроводниках в постоянном магнитном поле до 30 кЭ, в температурном интервале  $T = 100\text{--}300\text{ К}$ .

Значения коэффициента термоэдс измеряли с разницей между «горячим» и «холодным» концами зондов  $\Delta T = 30\text{ К}$ .

Температурные зависимости электропроводности и подвижности носителей заряда кристаллов были измерены четырехзондовым методом [160], а пленок – методом Ван-дер-Пау [161].

Основными узлами установки являются: 1 – прибор для размещения полупроводникового образца с монтажными проводами и вакуумной линией для откачки воздуха; 2, 3 – регистрирующий прибор; 4 – блоки питания и регулировки; 5 – магнит и силовые источники питания; 6 – пульт переключения и дистанционного управления.

Измерительная часть установки включает в себя измерительную ячейку (1), потенциометр Р363/1 (2), самописец (3), ампервольтметр Ф–30 (4), вольтметр В7–21 (5), магазин сопротивлений Р – 33 (6, 7), стабилизированный источник тока

Б5–7 (8), щелочные аккумуляторы НКН-100 (9), высокоточный регулятор температуры ВРТ-2(10), термопарно–ионнозационный вакуумметр ВИТ-3 (11), форвакуумный насос 2 НВР-5ДМ (12) и амперметр М2020 (13). Был использован электромагнит типа СП–58 с источником питания 32–ВС –125–85 и измерителем магнитной индукции ИМИ-3.

Электрическая схема установки позволяет измерять напряжение эдс, создаваемое на торцах и гранях образца электрическим, магнитным и тепловыми полями.

Образец закрепляется на штоке, после чего располагается между полюсными наконечниками, равноудалено от каждого из них. Измерения проведены в специализированном стеклянном криостате. Образец охлаждался с помощью хладагента (жидкий азот) путем заливки его в криостат. Для нагрева образца использован электрический нагреватель.

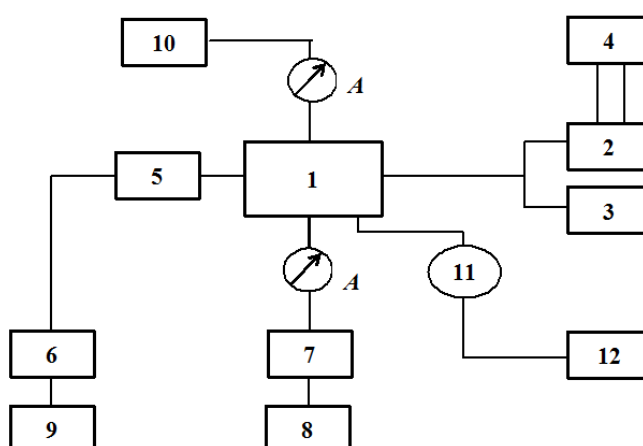


Рисунок 40 – Блок – схема измерительной части установки, предназначенной для исследования кинетических эффектов в полупроводниках.

Точность измерения электромагнитного поля – 0,5 Э. Стабильность температуры составляет 0,1 К.

Относительные погрешности составляли: при измерении электропроводности и вольтамперных характеристик  $\delta_{\sigma, \text{ВАХ}} \leq 2 \%$ , подвижности носителей заряда  $\delta_{\mu} \leq 4 \%$ .

## 4.2 Результаты исследований электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперных характеристик структур In/кристалл – CuInSe<sub>2</sub> и In/пленка – CuInSe<sub>2</sub>.

Значения коэффициента электропроводности при комнатной температуре и сравнительный анализ с литературными данными для кристаллов и пленок CuInSe<sub>2</sub> приведены в таблице 5 и таблице 6 соответственно.

Таблица 5. Значения электропроводности кристаллов CuInSe<sub>2</sub> при комнатной температуре.

Тип проводимости	Электропроводность $\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Подвижность носителей заряда $\mu$ , см <sup>2</sup> /В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Концентрация носителей заряда $p(n)$ , см <sup>-3</sup>	Авторы
Кристалл p – типа проводимости	$1,93 \cdot 10^{-3} \leq \sigma_p \leq 264$	$5,0 \leq \mu_p \leq 920$	$1,0 \cdot 10^{15} \leq p \leq 1,0 \cdot 10^{18}$	49, 53–56, 59, 62, 64, 70, 117, 121, 122, 123.
Кристалл p – типа проводимости	0.307	80	$2 \cdot 10^{16}$	Наши данные
Кристалл n – типа проводимости	$1,7 \cdot 10^{-3} \leq \sigma_n \leq 6,73 \cdot 10^4$	$53 \leq \mu_n \leq 1150$	$2,6 \cdot 10^{15} \leq n \leq 9,3 \cdot 10^{17}$	49, 53–56, 59, 62, 64, 70, 117, 121, 122, 123.
Кристалл n – типа проводимости	16	200	$5 \cdot 10^{17}$	Наши данные

Для кристалла CuInSe<sub>2</sub>, выращенного с загрузкой стехиометрического состава, и для пленки, полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел}} = 400$  °С, знак термоэдс при комнатной температуре положителен, т. е. основными носителями заряда являются дырки, а для кристалла CuInSe<sub>2</sub>, выращенного с загрузкой состава с

недостатком селена, и для пленок, полученных при температурах селенизации  $T_{\text{сел.}} = 360^\circ\text{C}$ ,  $380^\circ\text{C}$ , знак термоэдс при комнатной температуре отрицателен и, следовательно, основными носителями заряда являются электроны [162, 163, 164].

Таблица 6. Значения электропроводности пленок  $\text{CuInSe}_2$  при комнатной температуре.

Тип проводимости	Электропроводность, $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Подвижность носителей заряда, $\mu, \text{см}^2/\text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Концентрация носителей заряда, $p(n), \text{см}^{-3}$	Авторы
Пленка р–типа проводимости	$1,93 \cdot 10^{-3} \leq \sigma_p \leq 264$	$0,7 \leq \mu_p \leq 20,4$	$1,0 \cdot 10^{15} \leq p \leq 1,0 \cdot 10^{18}$	111, 120, 128, 129, 131–140.
Пленка р–типа проводимости	0,98	9,12	$6,7 \cdot 10^{17}$	Наши данные
Пленка n–типа проводимости	$1,7 \cdot 10^{-3} \leq \sigma_n \leq 6,73 \cdot 10^4$	$1,56 \leq \mu_n \leq 34,76$	$2,6 \cdot 10^{15} \leq n \leq 9,3 \cdot 10^{17}$	111, 120, 128, 129, 131–140.
Пленка n–типа проводимости	4480 130	1,33 5,14	$2,1 \cdot 10^{22}$ $1,5 \cdot 10^{18}$	Наши данные

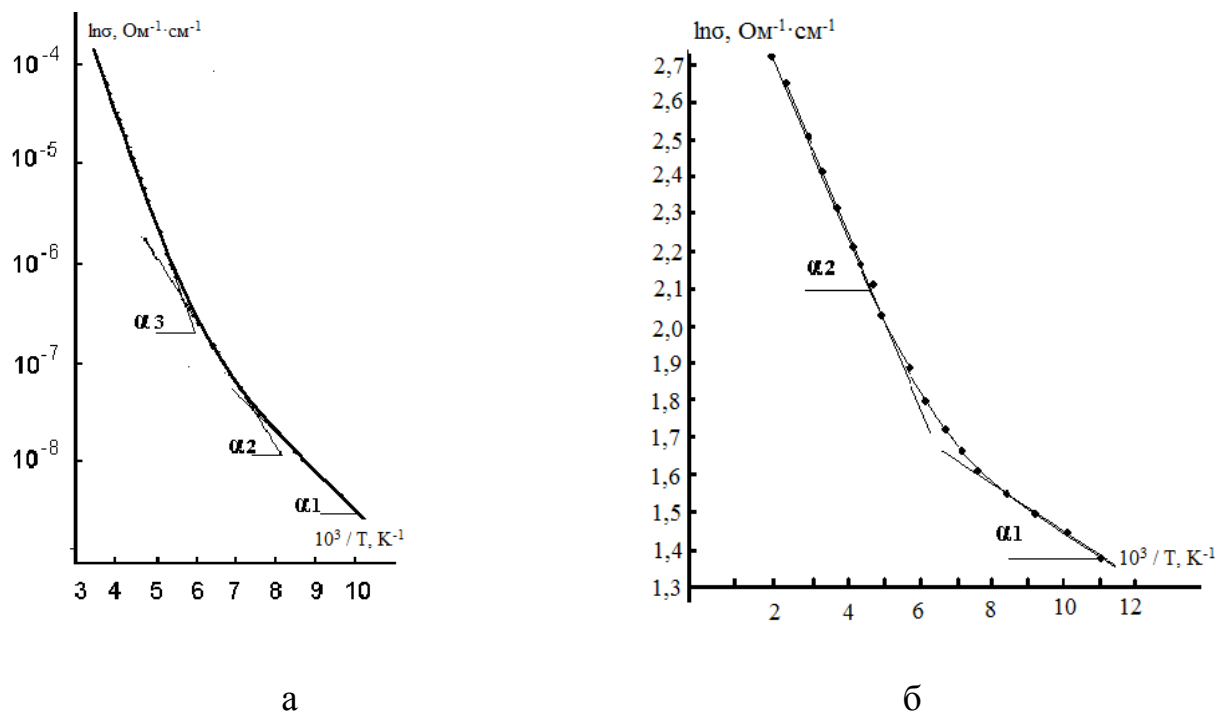


Рисунок 41 – Температурная зависимость электропроводности кристалла р-типа (а) и n-типа (б) проводимости CuInSe<sub>2</sub>.

Как видно из рисунка 41, вне зависимости от типа проводимости в области температур  $77 \text{ K} \leq T \leq 120\text{--}150 \text{ K}$  электропроводность  $\sigma_{p, n}$  имеет более слабую зависимость от температуры в отличие от температурной области выше  $150 \text{ K}$ .

По тангенсам  $\alpha_1, \alpha_2$  и  $\alpha_3$  углов наклона зависимости

$$\ln \sigma \sim f(10^3/T) \quad (17)$$

вычислены энергии активации проводимости  $\Delta E_{1p} = 0,009 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{2p} = 0,012 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{3p} = 0,022 \text{ эВ}$  для р-типа кристалла CuInSe<sub>2</sub>. Для n-типа кристалла вычисленные энергии активации проводимости равны  $\Delta E_{1n} = 0,005 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{2n} = 0,022 \text{ эВ}$ .

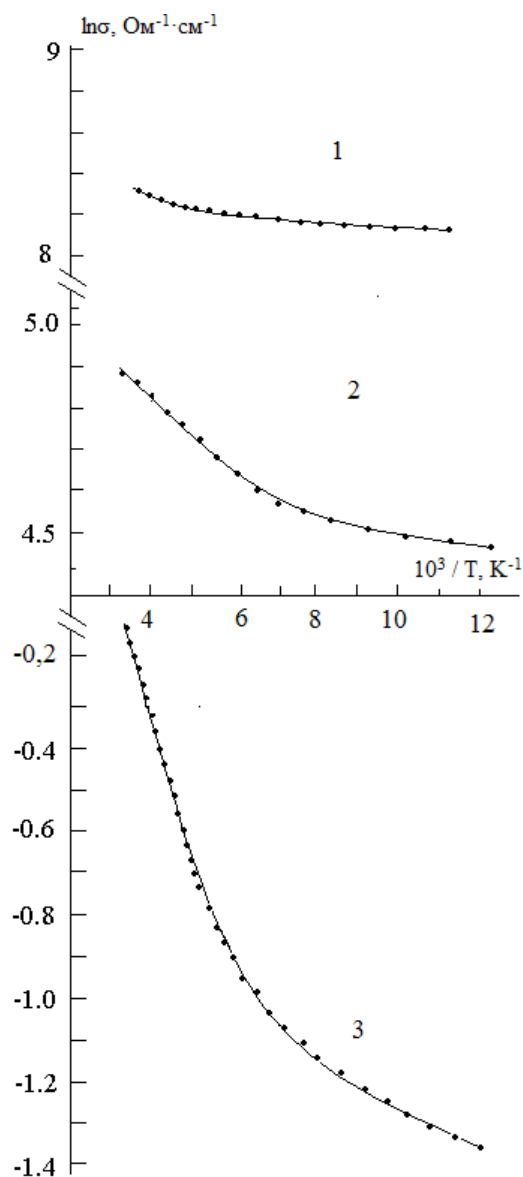


Рисунок 42 – Температурная зависимость электропроводности пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных при различных температурах селенизации (1 – 360 °C, 2 – 380 °C, 3 – 400 °C).

Установлено, что с увеличением температуры селенизации ( $T_{\text{сел.}} = 300; 330; 360; 380; 400$  °C) электропроводность  $\sigma$  пленок  $\text{CuInSe}_2$  уменьшается в  $\sim 10^3$  раз (рисунок 42). При низких температурах селенизации зависимость  $\sigma(T)$  пленок имеет металлический характер. С повышением температуры подложки характерным для кривых  $\sigma(T)$  является полупроводниковый ход с энергией активации  $\Delta E_1(360) = 0,005$  эВ для пленки, полученной при температуре селенизации



$T_{\text{сел.}} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta E_1(380) = 0,005\text{ эВ}$  и  $\Delta E_2(380) = 0,082\text{ эВ}$  при  $T_{\text{сел.}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta E_1(400) = 0,082\text{ эВ}$  и  $\Delta E_2(400) = 320\text{ мэВ}$  при  $T_{\text{сел.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Значения подвижностей при комнатной температуре для кристаллов и пленок представлены в таблицах 5 и 6 соответственно [165]. Как видно из таблицы 5, значения подвижностей для кристаллов согласуются с данными литературы и характерны для классических полупроводников при соответствующих концентрациях носителей заряда [166]. Подвижность носителей заряда при комнатной температуре в кристалле n-типа проводимости в 2, 5 раза выше, чем подвижность дырок.

На рисунке 43 представлены графики зависимости подвижности электронов и дырок в кристаллах  $\text{CuInSe}_2$ .

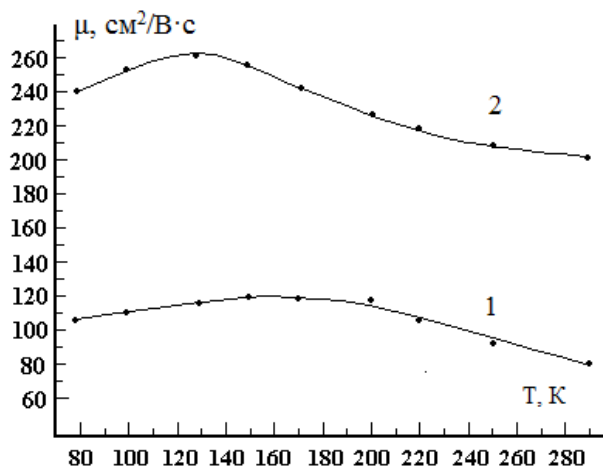


Рисунок 43 – Графики зависимости подвижности дырок (1) и электронов (2) в кристаллах  $\text{CuInSe}_2$ .

Как видно из рисунка 43, максимальные значения подвижностей  $\mu_n = 260\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  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 наблюдаются участки с уменьшением значений подвижностей.

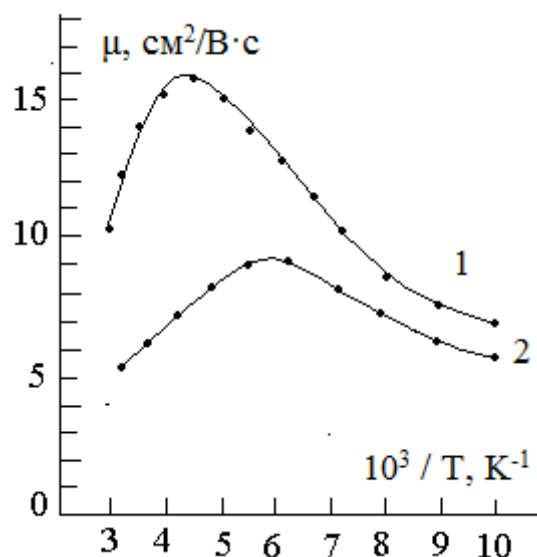


Рисунок 44 – Зависимость подвижности носителей заряда от температуры в пленках  $CuInSe_2$ , полученных при температурах селенизации  $T_{сел.} = 400\text{ }^{\circ}C$  (2),  $380\text{ }^{\circ}C$  (1).

Значения подвижностей всех исследованных пленочных образцов меньше, чем в объемных кристаллах  $CuInSe_2$  и достигают максимума  $16\text{ cm}^2/V \cdot s$  в образцах, полученных при температуре селенизации равной  $400\text{ }^{\circ}C$  (рисунок 44).

В пленках, полученных при температуре  $T_{сел.} = 380\text{ }^{\circ}C$ , электронный тип проводимости сохраняется, концентрация электронов уменьшается во всем исследованном интервале температур, а подвижность проходит через широкий максимум, уменьшаясь с повышением и понижением температуры от  $170\text{ K}$ . Величина подвижности при этой температуре равна  $8\text{ cm}^2/V \cdot s$ .

В пленках, полученных при  $T = 400\text{ }^{\circ}C$ , значение подвижности проходит через максимум  $\sim 16\text{ cm}^2/V \cdot s$  при  $200\text{ K}$ . В области комнатных температур  $\mu \approx 9\text{ cm}^2/V \cdot s$  и уменьшается с повышением температуры по степенному закону.

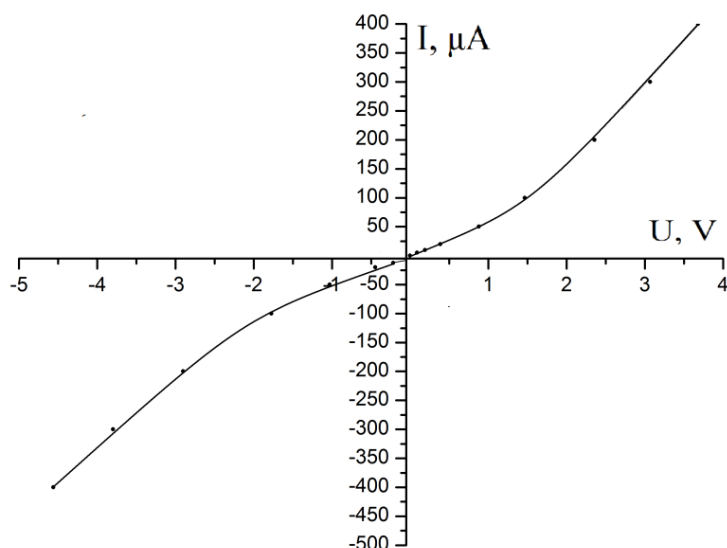


Рисунок 45 – Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In / кристалл p–CuInSe<sub>2</sub> при комнатной температуре.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/кристалл p–CuInSe<sub>2</sub> комнатной температуре имеют диодный тип (рисунок 45). Напряжение отсечки  $U_c = 0,95$  В, коэффициент выпрямления  $\beta = 1,4$ .

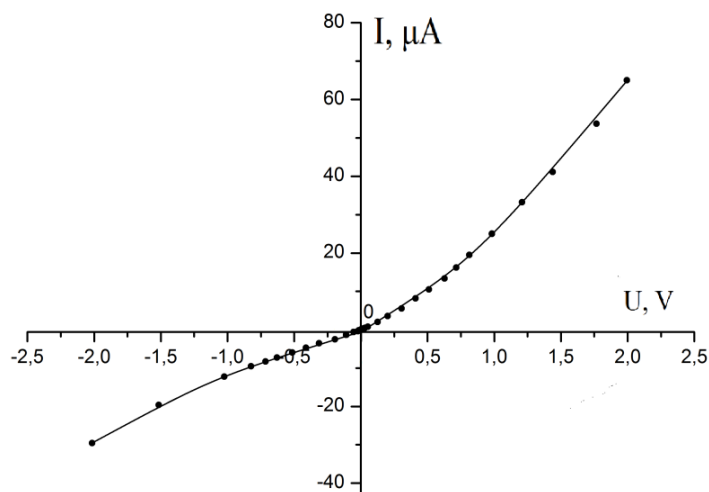


Рисунок 46 – Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/p–пленка CuInSe<sub>2</sub> при комнатной температуре.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/p – пленка CuInSe<sub>2</sub> при комнатной температуре также имеют диодный тип (рисунок 46). Напряжение отсечки  $U_c = 0,445$  В, коэффициент выпрямления  $\beta = 1,73$ .

### 4.3 Обсуждение результатов исследований электропроводности, подвижности носителей заряда и вольтамперных характеристик структур In/кристалл–CuInSe<sub>2</sub> и In/пленка–CuInSe<sub>2</sub>.

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.

Удельная электропроводность в самокомпенсированных полупроводниках определяется как электронами, так и дырками и может быть записана в виде

$$\sigma = (\sigma_n + \sigma_p) \cdot (A_n + B_p) \quad (18),$$

где  $A_n$  и  $B_p$  – весовые коэффициенты для электронной и дырочной составляющей электропроводности соответственно.

Согласно [167], температурную зависимость электропроводности по «примесной зоне» можно выразить в виде:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (19)$$

где  $E_a$  – энергия активация проводимости,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Полученные данные по значениям энергий активаций, как для дырочного, так и для электронного типа проводимости кристаллов CuInSe<sub>2</sub> согласуются с данными работ [53, 54, 122]. Отметим, что уровни  $\Delta E_{1p}$  и  $\Delta E_{2p}$  обнаружены впервые.

На основании работы [123] можно предположить, что акцепторный уровень  $\Delta E_{1p}$  соответствует дефектам  $V_{Cu}^{-/0}$  – вакансиям меди;  $\Delta E_{2p}$  –  $V_{In}^{-/0}$  – вакансиям индия;  $\Delta E_{3p}$  –  $Cu_{In}^{-/0}$  – медно – индиевым антиструктурным дефектам. Донорные уровни  $\Delta E_{1n}$  и  $\Delta E_{2n}$  соответствует дефектам типа вакансия селена  $V_{se}^{+/0}$  и дефектам типа медь в междоузлии  $Cu_i^{0/+}$  соответственно.

В основном технология роста кристаллов на сегодня для многих полупроводниковых материалов решена, однако роль межзеренных границ как доминирующего фактора влияния на электрофизические свойства только сейчас находит понимание.

Межзеренные границы, двояким образом влияют на электронные свойства материала. Во-первых, потенциальные барьеры уменьшают подвижности основных носителей заряда, что приводит к увеличению удельного сопротивления полупроводника. Во-вторых, оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей, притягивают к себе примеси или собственные дефекты, также уменьшают значения подвижности и времена жизни неосновных носителей заряда.

Предложено достаточно много моделей, которые пытаются описать и интерпретировать экспериментальные данные. Однако ни одна из этих моделей не объясняет несоответствие между результатами кристаллографических измерений и измерений электронных характеристик поликристаллов. Пленка есть совокупность зерен, разделенных межзеренными границами. Проводимость зерен определяется концентрациями автолегирующих компонент, их энергией активации, механизмом рассеяния носителей заряда. Температурные зависимости проводимости зерен при малом уровне легирования позволяют определить энергии активации, однако, общий ток через образец определяется не только проводимостью зерен, но и механизмом преодоления межзеренного барьера.

Предложенная в работе [131] модель, предполагает наличие на границах раздела достаточно большого количества ловушек, которые лишают подвижности свободные носители заряда.

Предполагая, что ток свободных носителей сквозь межзеренные барьеры подчиняется законам термоэлектронной эмиссии, и что эти ловушки только частично заполнены в случае, когда область обеднения не превышает размер кристаллита, удастся объяснить транспортные явления в поликристаллических образцах, которые определяют их основные электрические свойства.

Суммарный ток дырок:

$$I_p = A^* T^2 \exp \{ - \beta (\zeta + \varphi) [1 - \exp (- \beta U)] \}, \quad (20)$$

где  $\beta = e/kT$ ,  $e$  – заряд электрона,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $A^*$  – эффективная постоянная Ричардсона,  $U$  – приложенное напряжение,  $e\varphi$  – смещенный в прямом направлении барьер,  $e\zeta$  – зависящая от концентрации легирования и степени компенсации энергия уровня Ферми в кристаллических зернах.

Ток  $I_p$  в поликристалле длиной  $L$  со средним размером зерна  $a$ :

$$I_p = A^* T^2 \exp \{ - \beta (\zeta + \varphi) [1 - \exp (- \beta U_a/L)] \}, \quad (21)$$

где  $U_a/L$  – падение напряжения, приходящееся на одну межзеренную границу.

Эта величина мала по сравнению с  $kT/e$ , что позволяет определить проводимость барьера с помощью разложения в ряд Тейлора зависящего от напряжения члена:

$$\sigma = I_p/U = \sigma_0 \exp (- E_a/kT), \quad (22)$$

где  $\sigma_0$  – постоянная величина,

$$E_a = E_F(T) + kT \ln (e A^* T_a / k \sigma_0). \quad (23)$$

Измеряя температурную зависимость проводимости барьера, можно определить энергию активации  $\Delta E_a$  и, следовательно, высоту барьера

$$e\varphi = E_a - E_F. \quad (24)$$

Температурная зависимость проводимости состоит из суммы проводимости барьеров и проводимости зерен. Обе эти составляющие подчиняются экспоненциальному закону, с различными энергиями активации. Поэтому для выяснения роли барьеров в общей проводимости поликристаллической пленки исследуют образцы с различной степенью легирования зерен. Этот метод не позволяет получать однозначные результаты, потому что невозможно выращивать пленки с одинаковыми размерами зерен и различным уровнем их легирования, и возможна ситуация когда некоторое количество сегрегированных примесей остается электрически нейтральными.

На основании работы [123] можно предположить, что для пленок  $\text{CuInSe}_2$  уровни с энергией активации  $\Delta E_1(360)$  и  $\Delta E_1(380)$  соответствует дефекту типа

вакансия селена  $V_{Se}^{+/0}$ ;  $\Delta E_2(380)$  – дефекту типа медь в междоузлии  $Cu_i^{0/+}$ ;  $\Delta E_1(400)$  – акцепторному дефекту типа вакансия индия  $V_{In}^{-/0}$ ;  $\Delta E_2(400)$  – акцепторному антиструктурному дефекту  $Cu_{In}^{-/0}$ .

В работе [167] показано, что наличие уровней с малыми энергиями активации  $\Delta E = 5\text{--}10$  мэВ в поликристаллах связано с энергией активации межкристаллитных прослоек. Исходя из этого можно предположить что, в образцах, полученных при температурах селенизации  $T_{сел.} = 400$  °С, межкристаллитные границы, образованных материалом с недостатком селена отсутствуют, в то время как в пленках, полученных при более низкой температуре такие границы влияют на электрические свойства пленок  $CuInSe_2$ .

Дрейфовая скорость носителей в модели Друдде [161] обратно пропорциональна эффективной массе:

$$\mu \sim c/m_{эфф}. \quad (25),$$

где  $c$  – величина, зависящая от множества факторов, таких как температура, механизм рассеяния и т.д.

Учитывая значения эффективных масс для дырок и электронов  $m_p = 0,76 m_0$ ,  $m_n = 0,09 m_0$  придем к выводу, что согласно [64] отношение подвижности электронов и дырок должно быть в 3 раза выше наблюдаемых значений. Вероятно, этот факт связан с увеличением рассеяния электронов.

Подвижности электронов и дырок различны по величине вследствие различия в эффективных массах и времен свободного пробега электрона и дырки, что зависит от механизма рассеяния электронов и дырок в кристаллической решетке полупроводника.

Для полупроводников наиболее существенны два механизма рассеяния носителей заряда: рассеяние на решетке и рассеяние на ионизованной примеси.

Для рассеяния на тепловых колебаниях решетки справедливо:

$$\mu_r = \mu_{r0} T^{-3/2}, \quad (26)$$

т.е.  $\mu_r \sim T^{-3/2}$  и с ростом температуры подвижность носителей падает. Действительно длина свободного пробега носителей заряда тем меньше, чем сильнее колеблется решетка  $l \sim 1/T$ , для скорости носителей справедливо:

$$v \sim T^{1/2} (mv^2 = 3 kT), \mu_r \sim f(l/v) \sim 1/T^{3/2} \quad (27)$$

При рассеянии на заряженной примеси  $\mu_i \sim f(T^{3/2})$ :

$$\mu_i = \mu_{i0} T^{3/2}, \quad (28)$$

Значения множителей  $\mu_{r0}$  и  $\mu_{i0}$  зависят от химического состава материала, наличия в нем дефектов и примесей, степени их ионизации (для разных образцов одного материала эти значения могут быть различными).

При одновременном действии нескольких механизмов рассеяния для расчета подвижности можно воспользоваться понятием эффективной подвижности носителей, которая будет определяться всеми имеющими место механизмами рассеяния.

Рассеяние носителей на нейтральных примесях не зависит ни от температуры, ни от энергии носителей и оказывает влияние при низких температурах, когда тепловые колебания решетки не играют заметной роли и степень ионизации примесей мала.

Рост значений подвижности электронов и дырок в кристаллах  $\text{CuInSe}_2$  в области температур  $T < T_n, T_p$  обусловлен 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 в связи с увеличением, как количества, так и амплитуды колебаний в связи с приближением к области температур Дебая (220 K).

Если кристаллитам можно приписать свойства, подобные объемным свойствам, то для области межкристаллитных границ такой определенности нет. Дело в том, что свойства межкристаллитных границ могут определяться различными факторами. Во-первых, межкристаллитные границы связаны с нарушением периодичности кристаллической решетки и обусловлены краевыми дислокациями, сопровождающимися ненасыщенными «болтающимися» связями. Они создают поверхностные состояния на поверхности кристаллита, ионизация которых чаще всего приводит к образованию обедненного приграничного слоя. Во-вторых, на границах может происходить внедрение чужеродных атомов, например кислорода,



окисляющих поверхность кристаллитов, выпадение (сегрегация) примесей или нестехиометрического компонента полупроводникового соединения, образование посторонних соединений из компонентов основного материала и примеси, возникновение иной структурной фазы.

Нередко прослойки могут полностью определять полупроводниковые свойства поликристаллического материала. Сложность интерпретации результатов измерений на поликристаллических материалах усугубляется тем, что природа межкристаллитных прослоек и их параметры в конкретном материале полностью неясны.

В поликристаллических материалах подвижность носителей заряда, как правило, значительно ниже, чем в массивных образцах, а их температурные зависимости подчиняются другим закономерностям. Наблюдаемые явления объясняются главным образом влиянием рассеивания носителей заряда на границах зерен, но также следует учитывать и другие механизмы рассеивания. В работе [131] было показано, что наличие межкристаллических барьеров приводит к экспоненциальной зависимости подвижности от температуры:

$$\mu_2 = \mu_1 (L_1/L_2) (n_1/n_2) \exp(-\Delta E/kT), \quad (29)$$

где  $L_1/L_2$  – отношение размера зерна к ширине межкристаллической прослойки;  $n_1/n_2$  – отношение концентрации носителей заряда в них;  $\mu_2/\mu_1$  – отношение подвижностей в объеме зерна к подвижности на барьере;  $\mu_1 = \mu_0 \exp(-eU/kT)$ . В частном случае, когда размеры зерна достаточно велики, т.е. больше длины свободного пробега носителей заряда, преобладает рассеяние внутри зерна и высота барьера:

$$LY = kT \ln(n_1/n_2) + \Delta E; \\ \Delta E = \ln(N_A/N_D)_1 - \ln(N_A/N_D)_2, \quad (30)$$

т.е. экспериментальные величины барьеров оцениваются по данным температурных зависимостей  $R$  и  $\sigma$ ;  $E_{\text{ц}} \approx E_p + IY$ . Если сопротивление внутри зерна меньше сопротивления внутри прослойки, энергия активации подвижности совпадает с  $E_p$  и  $R$  постоянно.

Расчетные величины подвижности при механизмах рассеяния носителей заряда на фононах, примесях, нейтральных дефектах, границах зерен и в комплексе оказываются выше экспериментально наблюдаемых в пленках  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом селенизации. Наиболее обычным механизмом, уменьшающим подвижность носителей заряда в таких пленках, является размерный эффект, который проявляется при сравнимых величинах длины свободного пробега и толщины пленки.

Оценка длины свободного пробега, приведенная из экспериментальных величин подвижности от 0,8 до  $16 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  и эффективной массы  $m_p = 0,76 m_0$ ,  $m_n = 0,09 m_0$ , дает значения до 150 нм.

Влияние границ зерен может уменьшать и величину подвижности и изменять характер температурной зависимости. По общему правилу Мейера–Нелдела любые неоднородности вызывают экспоненциальную зависимость от температуры электропроводности  $\sigma$  и при равных концентрациях носителей заряда, влияют на уменьшение подвижности с ростом количества ловушечных уровней, особенно глубоких.

В наклоне зависимости  $\ln \mu \sim 1/T$  при 200–250 К для пленки, полученной при  $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$  отчетливо выделяется рассеяние на границах зерен, где графики спрямляются. Ниже 170 К температурный ход подвижности близок к рассчитанному в модели рассеяния на ионах примеси и на точечных дефектах, величина подвижности при этом более, чем на порядок меньше расчетных величин. В этом случае необходимо учитывать рассеяние на дефектных комплексах и усиление компенсации. Вакансии атомов In образуют в этом материале дефекты акцепторного типа, а  $\text{V}_{\text{Se}}^{2-}$  – донорного типа. Донорные центры могут компенсироваться сложными дефектами акцепторного типа  $(\text{Cu}_{\text{In}}\text{V}_{\text{In}}^{3+})$ , которые согласно теории квазихимических реакций вызывают увеличение заряженных вакансий и смещают равновесие в реакции ассоциатов в сторону увеличения комплексных дефектов в больших количествах, чем доноры и акцепторы. Проявление мелких акцепторных уровней дает основание считать, что доминирующими дефектами в данном случае являются вакансии Cu при температуре селенизации меньше  $400^\circ\text{C}$ .

Уменьшение подвижности при температурах выше максимальных обусловлено увеличением рассеяния на тепловых колебаниях решетки.

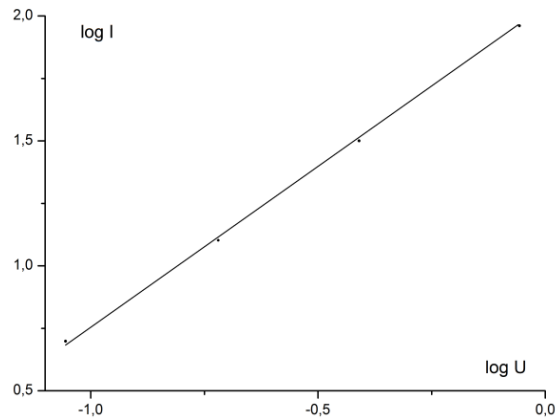


Рисунок 47 – Кривые  $\log I \sim \log U$  структур In/кристалл p –  $\text{CuInSe}_2$  для интервала напряжений  $0 < U < 1$  В

В интервале напряжений  $0 < U < 1$  В (рисунок 47) зависимость  $I \sim f(U)$  описывается законом Чайлда–Лангмюра:

$$I_{кр.} = \frac{4\epsilon\epsilon_0}{9d^2} \left( \frac{2q}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot U_{кр.}^{\frac{3}{2}}, \quad (31)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая константа,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $m^*$  – эффективная масса носителей,  $L$  – толщина полупроводника в направлении протекания тока. Тангенс угла наклона  $\phi_1$  зависимости  $\log I$  от  $\log U$  равен  $\tan \phi_1 = 1,47 \approx 3/2$

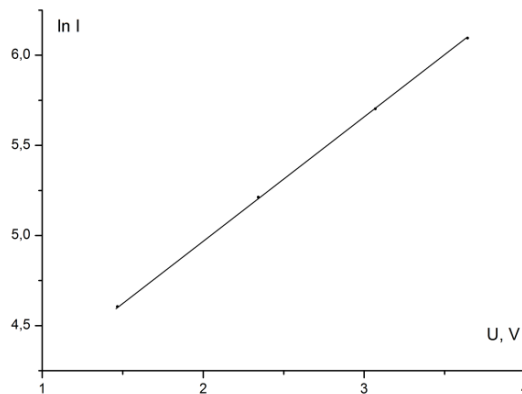


Рисунок 48 – Экспоненциальное возрастание тока для смещений  $1 \text{ В} < U < 4 \text{ В}$  для структур In/кристалл p– $\text{CuInSe}_2$

Для смещений  $1 < U < 4$  В (рисунок 48) характерно экспоненциальное возрастание тока по закону

$$I = I_s \exp (q U/nkT), \quad (32)$$

где диодный коэффициент  $n \approx 1.63$ , что указывает на надбарьерное прохождение тока.

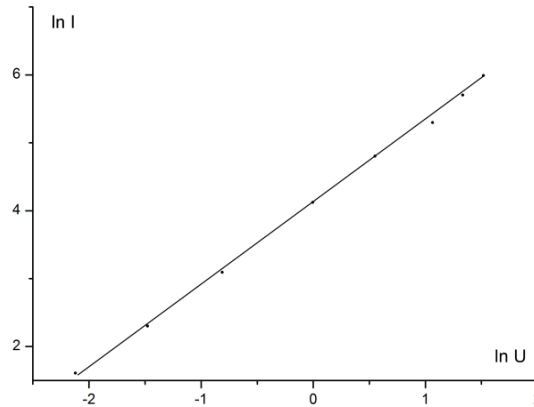


Рисунок 49 – Обратные ветви ВАХ структур In/кристалл p – CuInSe<sub>2</sub>.

При обратном смещении структуры In/кристалл p–CuInSe<sub>2</sub> зависимость тока от напряжения носит степенной характер  $I \sim U_m$  во всем интервале напряжений наклон кривых ВАХ близок к единице ( $m \approx 1,2$ ) (рис/ 49), что предполагает наличие токов, ограниченных пространственным зарядом, в режиме насыщения скорости и задается выражением:

$$I_{кр} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 v_{sat}}{d^2} \cdot U_{кр.}, \quad (33)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая константа,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $v_{sat}$  – скорость насыщения,  $d$  – толщина полупроводника

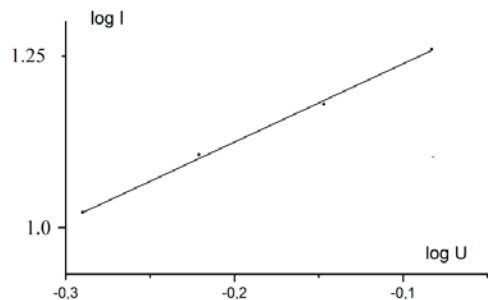


Рисунок 50 – Кривые  $\log I \sim \log U$  структур In/пленка – CuInSe<sub>2</sub> для интервала напряжений  $0 < U < 0,5$  В

В интервале напряжений  $0 < U < 0,5$  В (рисунок 50) зависимость  $I \sim f(U)$  описывается законом Чайлда–Лангмюра:

$$I_{пл.} = \frac{4\epsilon\epsilon_0}{9d^2} \left( \frac{2q}{m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot U_{пл.}^{\frac{3}{2}}, \quad (34)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая константа,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $m^*$  – эффективная масса носителей,  $d$  – толщина полупроводника в направлении протекания тока. Тангенс угла наклона  $\phi_1$  зависимости  $\log I$  от  $\log U$  равен  $\tan \phi_1 = 1,499 \approx 3/2$ .

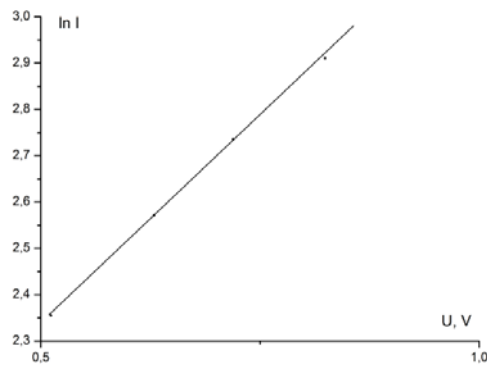


Рисунок 51 – Экспоненциальное возрастание тока для смещений  $0,5 < U < 1$  В для структур In/ пленка – CuInSe<sub>2</sub>

Для смещений  $0,5 < U < 1$  В (рисунок 51) характерно экспоненциальное возрастание тока по закону

$$J = J_s \exp(qU / nkT), \quad (47)$$

где диодный коэффициент  $n \approx 1,48$ , что указывает на надбарьерное прохождение тока.

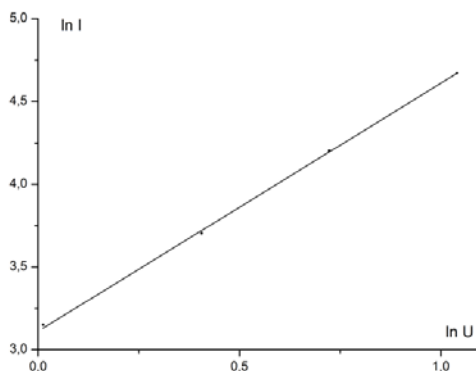


Рисунок 52 – ВАХ структур In/p-пленка-CuInSe<sub>2</sub> для напряжений  $1 < U < 2$  В.

Для напряжений  $1 < U < 2$  В (рисунок 52) ВАХ можно описать с помощью «ловушечного» квадратичного закона:

$$I_{пл.} = \frac{9\epsilon\epsilon_0\theta\mu}{8d^3} \cdot U_{пл.}^2, \quad (48)$$

где  $\theta = (N_v / N_t) \exp(-E_t / kT)$  – ловушечный коэффициент,  $N_v$  – эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $N_t$  – концентрация уровней прилипания,  $E_t$  – положение ловушечного уровня над валентной зоной,  $\mu$  – подвижность дырок.

Этому свидетельствует значение тангенса угла наклона зависимости  $\ln I \sim f(\ln U)$  который равен  $\tan \varphi_2 = 1,78 \approx 2$ .

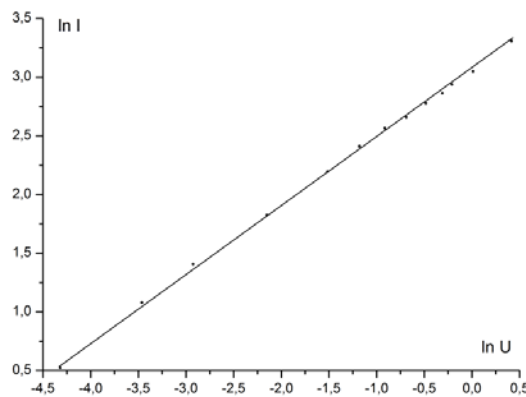


Рисунок 53 – Обратные ветви ВАХ структур In/p – пленка – CuInSe<sub>2</sub>.

На обратной ветви ВАХ токи пропорциональны степенной зависимости от напряжения (рисунок 53). Для смещений  $0 < U < 3$  В токи пропорциональны  $U^{1,42}$ , что соответствует генерационным процессам в области пространственного заряда.

## Выводы по главе 4

1. Для кристалла  $\text{CuInSe}_2$ , выращенного с загрузкой стехиометрического состава, 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  $\text{CuInSe}_2$ , выращенного с загрузкой состава с недостатком селена, и для пленок, полученных при температурах селенизации  $T_{\text{сел.}} = 360^\circ\text{C}$  и  $380^\circ\text{C}$ , знак термоэдс при комнатной температуре отрицателен и, следовательно, основными носителями заряда являются электроны.

2. Значения коэффициента электропроводности для кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$  при комнатной температуре находятся в согласии с известными литературными данными. Вне зависимости от типа проводимости в области температур  $77\text{ K} \leq \sigma_{p,n} \leq 120\text{--}150\text{ K}$  электропроводность имеет более слабую зависимость от температуры в отличие от температурной области выше  $150\text{ K}$ . По тангенсам углов наклона зависимости  $\ln\sigma \sim f(10^3/T)$  для кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  вычислены энергии активации проводимости:  $\Delta E_{1p} = 0,009\text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{2p} = 0,012\text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{3p} = 0,022\text{ эВ}$  для p-типа и  $\Delta E_{1n} = 0,005\text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{2n} = 0,022\text{ эВ}$  для n-типа проводимости кристалла.

Можно предположить, что акцепторный уровень  $\Delta E_{1p}$  соответствует дефектам  $V_{\text{Cu}}^{-/0}$  – вакансиям меди;  $\Delta E_{2p} - V_{\text{In}}^{-/0}$ , вакансиям индия;  $\Delta E_{3p} - \text{Cu}_{\text{In}}^{-/0}$ , медно-индиевым антиструктурным дефектам. Донорные уровни  $\Delta E_{1n}$  и  $\Delta E_{2n}$  соответствуют дефектам типа вакансия селена  $V_{\text{Se}}^{+/0}$  и дефектам типа медь в междоузлии  $\text{Cu}_i^{0/+}$  соответственно.

3. Установлено, что при увеличении температуры селенизации от  $300^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  электропроводность пленок  $\text{CuInSe}_2$  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  $\Delta E_1(360) = 0,005$  эВ для пленки, полученной при температуре  $T_{\text{сел.}} = 360$  °С;  $\Delta E_1(380) = 0,005$  эВ и  $\Delta E_2 = 0,082$  эВ при  $T_{\text{сел.}} = 380$  °С; и  $\Delta E_1(400) = 0,082$  эВ и  $\Delta E_2(400) = 0,32$  эВ при  $T_{\text{сел.}} = 400$  °С.

4. Для пленок  $\text{CuInSe}_2$  уровни с энергией активации  $\Delta E_1(360)$  и  $\Delta E_1(380)$  соответствуют дефекту типа вакансия селена  $V_{\text{Se}}^{+/0}$ ,  $\Delta E_2(380)$  – дефекту типа медь в междоузлии  $\text{Cu}_i^{0/+}$ ;  $\Delta E_1(400)$  – акцепторному дефекту типа вакансия индия  $V_{\text{In}}^{-/0}$ ,  $\Delta E_2(400)$  – акцепторному антиструктурному дефекту  $\text{Cu}_{\text{In}}^{-/0}$ .

5. Как значения подвижности для кристаллов, так и температурная зависимость согласуются с данными литературы и характерны для классических полупроводников. 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  $T_n = 120 \text{ К}$  и  $T_p = 150 \text{ К}$ , ниже и выше которых наблюдаются участки с уменьшением значений подвижности.

Значения подвижности при комнатной температуре всех исследованных пленочных образцов меньше, чем в объемных кристаллах  $\text{CuInSe}_2$  и достигают максимума  $16 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$  в образцах, полученных при температуре селенизации равной 400 °С.

6. Вольтамперные характеристики (ВАХ) структур  $\text{In/кристалл p} - \text{CuInSe}_2$  и  $\text{In/p} - \text{пленка CuInSe}_2$  при  $T = 300 \text{ К}$  имеют диодный тип. Напряжение отсечки структур  $\text{In/кристалл p-CuInSe}_2$   $U_c = 0,95 \text{ В}$ , коэффициент выпрямления  $\beta = 1,4$  и для структур  $\text{In/p-пленка CuInSe}_2$   $U_c = 0,445 \text{ В}$ , коэффициент выпрямления  $\beta = 1,73$ .





Главным элементом оптической системы установки является монохроматор МДР–23 (рисунок 54). В зависимости от спектрального диапазона измерений используются дифракционные решетки 1200, 600 и 300 штрихов на миллиметр.

При исследовании спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс криостат (1) с исследуемым образцом помещается за выходной щелью монохроматора МДР–23 (2). Образец включается в электрическую схему, показанную на рисунке 55.

Исследуемый образец 1 устанавливается на держателе образцов металлического стакана криостата. Охлаждение образца производится с помощью хладагента (жидкий азот) путем заливки его в стакан криостата.

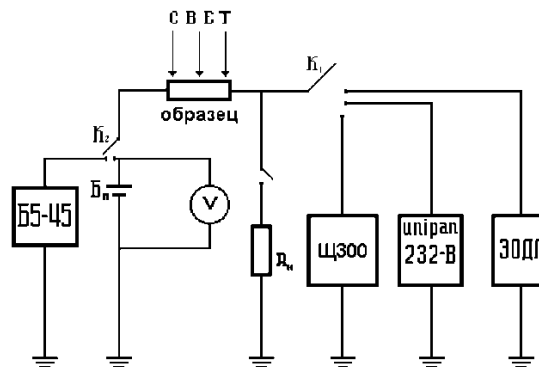


Рисунок 55 – Электрическая блок – схема установки для исследования фотоэлектрических свойств: Бп – батарея,  $R_n$  – нагрузочное сопротивление, V – вольтметр, Щ 300 – наноамперметр, ЭОДЛ – двухлучевой осциллограф С1-17, UNIPAN 232-B – селективный нановольтметр, Б5-45 – стабилизированный источник напряжения.

Для нагрева образца был использован электрический нагреватель. С целью поддержания промежуточной температуры в диапазоне  $T = 100\text{--}300\text{ K}$  в корпус держателя образцов вмонтирована печь накаливания малой мощности. Температура фиксируется медь-константановой термопарой.

Вакуум в криостате создается путем использования обычной вакуумной техники, позволяющей получать давление порядка  $1,33\text{--}10^{-1}\text{ Па}$ .

На входную щель монохроматора МДР–23 (2) фокусируется свет от лампы накаливания.

Модуляция излучения осуществляется механическим модулятором 10 ( $f = 20\text{--}130$  Гц).

В качестве источника напряжения в электрической цепи использовалась батарея (Бн) 100-АМГЦ-У, со значениями питающего напряжения 50, 75, 100 В. В зависимости от режима исследований и величины электрического сигнала в цепь образца с помощью кнопочного переключателя К можно подключать: наноамперметр Щ 300; селективный нановольтметр UNIPAN–232 В; электронный двухлучевой осциллограф С1-17.

Управление установкой и обработка экспериментальных данных осуществляется ЭВМ.

Относительные погрешности измерений спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс составляли величины  $\delta_{\text{фп, фэдс}} \leq 5\%$ .

## **5.2 Результаты исследований фотопроводимости и фотовольтаического эффекта структур In/кристалл – CuInSe<sub>2</sub> и In/пленка – CuInSe<sub>2</sub>.**

С увеличением энергии фотонов при  $h\nu > 0,95$  эВ фототок проводимости и короткого замыкания в поверхностно-барьерных структурах In/кристалл p–CuInSe<sub>2</sub> резко возрастает по экспоненциальному закону (рисунок 56, 57), характеризующему крутизной  $S \approx 50$  эВ<sup>–1</sup>, который завершается вблизи  $h\nu \approx 1,01\text{--}1,03$  эВ. [168, 169]

Спектральный контур фототока проводимости структур In/ кристалл p–CuInSe<sub>2</sub> при  $h\nu < 0,95$  эВ, подчиняется закону Фаулера (рисунок 56).

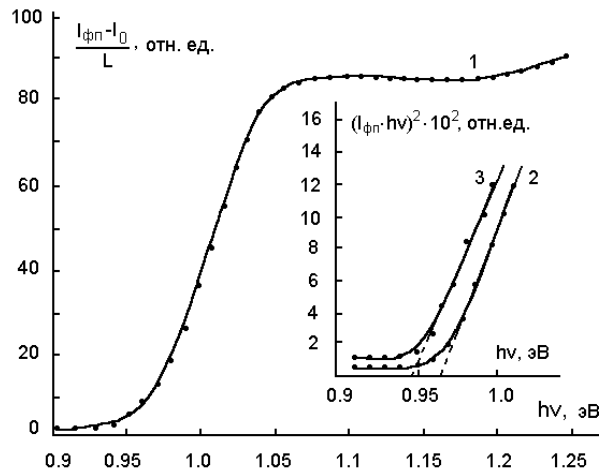


Рисунок 56 – Спектральная зависимость фотопроводимости структуры In/кристалл p-CuInSe<sub>2</sub>: 1, 2 – T = 100 K, 3 – T = 300 K

Оценка ширины запрещенной зоны из спектральной характеристики тока фотопроводимости  $I_{\text{ФП}}$  для структуры In/кристалл p-CuInSe<sub>2</sub> по полуспаду зависимости

$$(I_{\text{ФП}} / I_{\text{ФПmax}} \cdot 100\%) \sim f(h\nu) \quad (49)$$

приводит к значению  $\Delta E_g = 1,03$  эВ при T = 100 K. Однако та же оценка из зависимости согласно выражению

$$(I_{\text{ФП}} \cdot h\nu)^2 \sim f(h\nu) \quad (50)$$

экстраполяцией линейного участка к нулю приводит к  $\Delta E_g = 0,97$  эВ.

Это различие может быть следствием качественной (49) и количественных (50) оценок  $\Delta E_g$  и мы в дальнейшем будем пользоваться формулой (50).

При T = 300 K, исходя из формулы (50),  $\Delta E_g = 0,946$  эВ.

Коэффициент температурной зависимости ширины запрещенной зоны  $\partial E_g / \partial T \approx -1,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

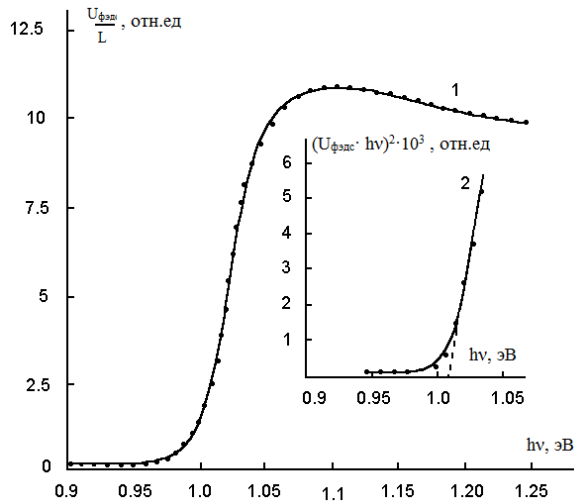


Рисунок 57 – Спектральная зависимость фотовольтаического эффекта структуры In/кристалл p-CuInSe<sub>2</sub>, при T = 100 К.

Потенциальный барьер на границе металлического индия с поверхностью кристалла p-CuInSe<sub>2</sub> позволяет обеспечить широкополосный фотовольтаический эффект. На спектральной зависимости фотовольтаического эффекта 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 (рисунок 57).

Ширина запрещенной зоны материала, оцененная из формулы (50) при T = 100 К, составляет величину  $\Delta E_g = 1,01$  эВ.

Крутизна длинноволнового края составляет величину  $S = \Delta (\ln U_{\text{фэдс}}) / \Delta(h\nu) = 40$  эВ<sup>-1</sup>.

На рисунке 58 представлены температурные зависимости фотопроводимости и фотоэдс структуры In/кристалл p-CuInSe<sub>2</sub> при энергии квантов возбуждения  $\lambda = 1,064$  мкм.

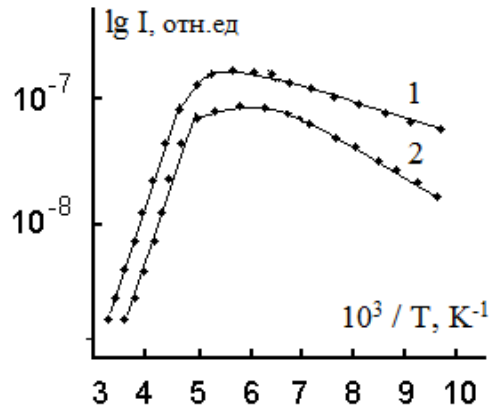


Рисунок 58 – Температурные зависимости: 1 – фотопроводимости, 2 – фотовольтаического эффекта ( $\lambda_{\text{возб}} = 1,064$  мкм) в структуре In/кристалл p-CuInSe<sub>2</sub>.

Как для зависимости  $\lg I_{\text{ФП}} \sim f(10^3/T)$ , так и для температурной зависимости фотоэдс  $\lg U_{\text{ФЭДС}} \sim f(10^3 / T)$  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  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , совпадают и равны  $\Delta E_{\text{гаш.}} = 0,009$  эВ.

На рисунках 59–62 показаны спектральные зависимости тока фотопроводимости и фотоэдс при комнатной температуре структур In/пленка-CuInSe<sub>2</sub> для пленок, полученных при температурах селенизации  $T_{\text{сел.}} = 380$  °С и  $T_{\text{сел.}} = 400$  °С [170].

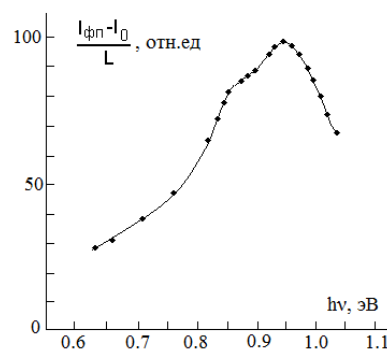


Рисунок 59 – Спектральная зависимость тока фотопроводимости при комнатной температуре для пленки, полученной при  $T_{\text{сел.}} = 380$  °С.

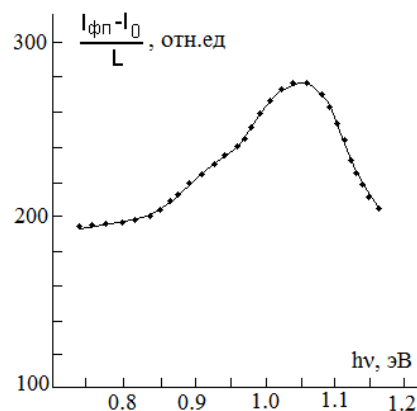


Рисунок 60 – Спектральная зависимость тока фотопроводимости при комнатной температуре для структуры In/пленка  $\text{CuInSe}_2$ , полученной при  $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ .

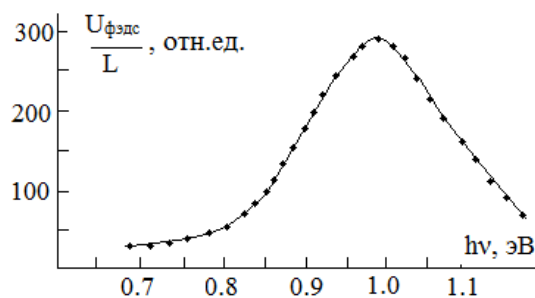


Рисунок 61 – Спектральная зависимость тока фотоэдс структуры In/ пленка  $\text{CuInSe}_2$  полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$ , при комнатной температуре.

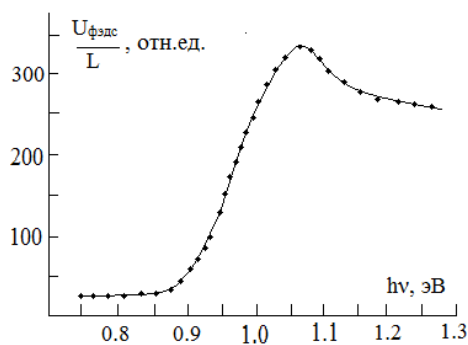


Рисунок 62 – Спектральная зависимость тока фотоэдс структуры In/ пленка  $\text{CuInSe}_2$  полученной при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}} = 400^\circ\text{C}$ , при комнатной температуре.

Главные закономерности спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс контакта In/пленка –  $\text{CuInSe}_2$  состоят в следующем:

- потенциальный барьер на границе металлического индия с поверхностью пленок  $\text{CuInSe}_2$  позволяет обеспечить широкополосный фотовольтаический эффект;
- при освещении таких структур с противоположной барьерному контакту плоскости спектральная зависимость фотопроводимости и фотоэдс контакта In/пленка –  $\text{CuInSe}_2$  обнаруживает четкую коротковолновую границу  $h\nu < 0,85$  эВ, что отвечает значению ширины запрещенной зоны  $\text{CuInSe}_2$ ;
- спектральный контур фототока короткого замыкания полученных структур при  $h\nu < 0,85$  эВ следует закону Фаулера;
- с увеличением энергии фотонов при  $h\nu > 0,85$  эВ фототок проводимости и короткого замыкания в поверхностно-барьерных структурах резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризуемому крутизной  $S \approx 30$  эВ<sup>-1</sup>. Экспоненциальный рост тока фотопроводимости завершается вблизи  $h\nu \approx 1,0$  эВ;
- рост фототока короткого замыкания для структуры In/пленка-n- $\text{CuInSe}_2$  заканчивается вблизи  $h\nu \approx 1,05$  эВ. Наблюдаются наличие структур на спектральных зависимостях фотопроводимости пленок при  $h\nu < \Delta E_g$ . На спектральных зависимостях фотоэдс такие структуры отсутствуют. Наблюдается смещение в сторону больших энергий спектров фотоэдс относительно спектральных зависимостей фотопроводимости, как для кристаллов, так и для пленок;
- 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  $T_{\text{сел.}} = 380$  °С, максимумы наблюдаются в области  $h\nu \approx 0,96\text{--}0,98$  эВ.



### 5.3. Обсуждение результатов исследований фотопроводимости и фотовольтаического эффекта структур In/кристалл-CuInSe<sub>2</sub> и In/пленка-CuInSe<sub>2</sub>.

Авторы работы [171] связывают возникновение фотоэдс с поглощением излучения вблизи потенциального барьера, обусловленного различием между поверхностной и объемной проводимостью. При изготовлении In-контактов происходит «легирование» приконтактной области CuInSe<sub>2</sub>. На возможность образования между контактирующим металлом и базовым полупроводником варизонного слоя соединений, в котором ширина запрещенной зоны убывает по направлению к металлу, указывает автор [172].

В [173] на примере GaAs показано, что гашение спектральной характеристики фотоэдс в области высоких энергий зависит от толщины приконтактной области. Уменьшение толщины приконтактного слоя приводит к уменьшению степени гашения.

Качественно спектральные характеристики фотоэдс GaAs и CuInSe<sub>2</sub> идентичны при толщине приконтактной области  $d < 1$  мкм.

Корректность изготовления контактов (отсутствие окислов, качественное травление) позволило нам минимизировать влияние варизонного слоя.

Для кристаллов p-CuInSe<sub>2</sub> стехиометрического состава энергии активации гашения вычисленные из тангенсов углов наклона  $\beta_1$  и  $\beta_2$  совпадают и равны  $\Delta E_{\text{гаш}} = 0,009$  эВ, т.е. собственные дефекты вакансии меди – определяют уменьшение фотопроводимости и фотоэдс.

Температурная зависимость фотопроводимости и фотоэдс коррелирует с зависимостью  $\mu(T)$ . Отсутствие структур на длинноволновом крае спектральных зависимостей фотопроводимости и фотовольтаического эффекта указывает на

отсутствие в объеме полупроводника протяженных дефектов и скоплению собственных дефектов.

Точечные дефекты, определенные из температурной зависимости темнового тока, влияют на спектр фотопроводимости, приводя к незначительному смещению в длинноволновую область.

При  $h\nu = 1 - 1,03$  эВ фотоэдс увеличивается по характерному для прямых переходов квадратичному закону. С учетом  $\partial E_g / \partial T$  при  $T = 0$   $\Delta E_g = 1,025$  эВ, что близко к теоретическому значению, т.е. наряду с отсутствием протяженных дефектов количество точечных мало.

Энергия ионизации уровней, расположенных в запрещенной зоне, меньше, чем ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$ . Поэтому длинноволновая граница фотопроводимости и фотоэдс будет сдвинута в длинноволновую сторону спектра по отношению к собственной фотопроводимости и фотоэдс.

Энергия, соответствующая длинноволновой границе фотопроводимости примеси, близка к энергии ее термической ионизации.

С учетом возможного одновременного нахождения в запрещенной зоне как донорных, так и акцепторных уровней собственных дефектов (на что указывают небольшие значения электропроводности) определение ширины запрещенной зоны с использованием модели прямых переходов представляется трудноразрешимой задачей.

Все эти факторы усложняют определение ширины запрещенной зоны в пленках  $\text{CuInSe}_2$ . Для качественной оценки полученного материала возможно только сравнительное определение ширины запрещенной зоны, исходя из максимумов спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс в кристаллах и пленок.

Полученные результаты исследований позволяют сделать заключение, что выращенные кристаллы совершенны, малодефектны и могут быть использованы в качестве фотодатчиков и преобразователей естественного излучения.

Наличие коротковолновой границы при  $h\nu < 1$  эВ на спектральных зависимостях фотопроводимости и фотоэдс контакта  $\text{In/пленка-CuInSe}_2$  указывает на поглощение излучения в приповерхностной области  $p\text{-CuInSe}_2$ , которая удалена от

активной области самой структуры на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения фотоэлектронов.

Подчинение закону Фаулера контура фототока короткого замыкания структур In/пленка-CuInSe<sub>2</sub> позволяет связать длинноволновую фоточувствительность барьеров с фотоэмиссией, причем определенная экстраполяцией длинноволновой части спектров  $\rightarrow 0$  высота барьера для различных структур лежит в интервале 0,7–0,85 эВ.

Высокие значения крутизны длинноволнового края отвечают прямым межзонным переходам в CuInSe<sub>2</sub>. Экспоненциальный рост фототока фотопроводимости и тока короткого замыкания для структуры In/пленка-p-CuInSe<sub>2</sub> согласуются с значением энергии прямых межзонных переходов в диселениде меди и индия.

Смещение спектральных зависимостей тока фотопроводимости в длинноволновую область для структуры In/пленка-n-CuInSe<sub>2</sub> говорит о возможной «примесной» генерации носителей тока. Наблюдаемые структуры на спектральных зависимостях фотопроводимости пленок при  $h\nu < \Delta E_g$ , также указывают на генерацию носителей с дефектных уровней.

Отсутствие таких структур на спектральных зависимостях фотоэдс указывает на возможную полевую зависимость подвижности генерированных светом носителей заряда и их малую концентрацию. Также на полевую зависимость спектральных характеристик указывает смещение в сторону больших энергий спектров фотоэдс относительно спектральных зависимостей фотопроводимости, как для кристаллов, так и для пленок.

Определенная по максимуму спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для пленок p-типа ширина запрещенной зоны близка по значению к ширине запрещенной зоны кристалла CuInSe<sub>2</sub>.

Смещение максимумов спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для пленок, полученных при температуре селенизации  $T_{\text{сел.}} = 380^\circ\text{C}$  в более длинноволновую область указывает на большую дефектность пленок электронного типа относительно пленок p-CuInSe<sub>2</sub>. На дефектную структуру поверхности пленок

электронного типа указывает и большой темп спада сигнала фотопроводимости в коротковолновой области.

Спектральный контур фототока полученных структур находится в качественном соответствии со спектральным контуром коэффициента оптического поглощения  $\text{CuInSe}_2$ , что указывает на постоянство квантовой эффективности фотопреобразования.

Значения оптической ширины запрещенной зоны в пленках близки к соответствующим значениям в кристаллах, определяя тем самым применимость данных технологических методик к получению качественного материала.

### Выводы по главе 5

1. С увеличением энергии фотонов при  $h\nu > 0,95$  эВ фототок проводимости и короткого замыкания в поверхностно–барьерных структурах In/кристалл-p- $\text{CuInSe}_2$  резко возрастает по экспоненциальному закону, который завершается вблизи  $h\nu \approx 1,01\text{--}1,03$  эВ. Спектральный контур фототока проводимости структур In/кристалл p- $\text{CuInSe}_2$  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<sup>-1</sup>. Ширина запрещенной зоны при  $T = 100$  К, оцененная из спектральной характеристики тока фотопроводимости  $I_{\text{ФП}}$  для структуры In/кристалл p- $\text{CuInSe}_2$ ,  $\Delta E_g = 0,97$  эВ. Коэффициент температурной зависимости ширины запрещенной зоны  $\partial E_g / \partial T \approx -1,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

2. 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  $\Delta E_g = 1,01$  эВ. Крутизна длинноволнового края составляет величину  $S = \Delta(\ln U_{\text{фэдс}}) / \Delta(h\nu) = 40$  эВ<sup>-1</sup>.

3. Как для зависимости  $\lg I_{\text{ФП}} \sim f(10^3/T)$ , так и для температурной зависимости фотоэдс  $\lg U_{\text{фэдс}} \sim f(10^3/T)$  можно выделить две области: роста при  $T = 100\text{--}150$  К, и уменьшения при  $T = 200\text{--}300$  К. Энергии активации гашения вычисленные из тангенсов углов наклона  $\beta_1$  и  $\beta_2$  совпадают и равны  $\Delta E_{\text{гаш.}} = 0,009$  эВ.

4. Потенциальный барьер на границе металлического индия с поверхностью пленок  $\text{CuInSe}_2$  позволяет обеспечить широкополосный фотовольтаический эффект. На спектральных зависимостях фотопроводимости и фотоэдс контакта  $\text{In}/\text{пленка } \text{CuInSe}_2$  обнаруживает четкую коротковолновую границу  $h\nu < 0,9$  эВ, что отвечает значению ширины запрещенной зоны  $\text{CuInSe}_2$ . 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<sup>-1</sup>, который заканчивается при  $h\nu \approx 1,05$  эВ. Экспоненциальный рост тока фотопроводимости завершается вблизи  $h\nu \approx 1,0$  эВ.

5. 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  $p\text{-CuInSe}_2$ . 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  $T_{\text{сел.}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$  максимумы наблюдаются в области  $h\nu \approx 0,96\text{--}0,98\text{ эВ}$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

На основании проведенных исследований можно сформулировать основные результаты и выводы.

1. Экспериментально показана возможность получения однородных гомогенных малодефектных кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  стехио-и нестехиометрического состава трехзонным методом Бриджмена из элементарных компонентов.

2. Разработан метод получения пленок  $\text{CuInSe}_2$  двухстадийной селенизации Cu-In предшественников, создана технологическая установка, предназначенная для проведения процессов термодиффузионного синтеза в потоке газа-носителя ( $\text{N}_2$ ) реакционной компоненты (Se).

4. Выявлен процесс и установлен механизм образования тонкой пленки  $\text{CuInSe}_2$  при температурах селенизации  $T_{\text{сел.}} \geq 300^\circ\text{C}$  с участием термодиффузионных центров, представляющих из себя микроскопические образования соединения  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3$ , которые впоследствии выступают в роли агента селенизации.

5. Обнаружены собственные дефекты вакансий меди с энергией активации  $\Delta E = 0,009$  эВ, дефекты, обусловленные атомами замещения  $\text{In}_{\text{Cu}}$ , с энергией активации  $\Delta E = 0,022$  эВ, дефекты вакансий селена с энергией активации  $\Delta E = 0,005$  эВ.

6. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны в полученных кристаллах и пленках  $\text{CuInSe}_2$  близка к теоретическим значениям, тем самым подтверждается применимость данных методик к получению рабочего тела преобразователей солнечной энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sims. R.E.H. Renewable energy: a response to climate change / R. Sims // Solar Energy. –2004. –V. 76. –P. 9.
2. Sen. Z. Solar energy in progress and future research trends / Z. Sen // Progress in Energy & Combustion Science. – 2004. – V. 30. – P. 367.
3. Gremenok V.F. Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> / V.F. Gremenok // Proceedings of the VI International Youth Environmental Forum «ECOBALTICA'2006». – Saint – Petersburg, 2006. –P. 24.
4. McNelis B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. –2001.–V. 1. –P. 713.
5. С.О. Когновицкий. Доклад: Перспективные технологии и технические решения в области солнечной энергетики. Российская солнечная энергетика в отражении технологической платформой «Перспективные технологии возобновляемой энергетики», ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ООО «Солнечный поток». – С. 47
6. Мудрый А. В. Оптическая спектроскопия экситонных состояний в CuInSe<sub>2</sub> / А. В. Мудрый, М. В. Якушев, Р. Д. Томлинсон, А. Е . Хилл, Р. Д. Пилкингтон, И. В. Боднарь И. А. Викторов, В.Ф. Гременок, И.А. Шакин, А. И. Патук // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, – № 5. – С.550.
7. Косяченко Л.А. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей. // Физика и техника полупроводников / Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, Т.И. Микит. – 2012. Т. 46. – № 4. –С. 482–486.
8. Jackson P. Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 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



9. Якушев М.В. Структурные, оптические и электронные свойства многокомпонентных халькогенидов металлов групп I и III для тонкопленочных фотопреобразователей солнечной энергии: автореф. дис. докт. физ.– мат. наук:01.04.07./Якушев Михаил Васильевич. –Екатеринбург. 2011.–45 с.
10. Moudakir T.  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  wide gap absorber grown by close-spaced vapor transport / T. Moudakir, K. Djessas, G. Masse. // Journal of Crystal Growth. –2004. –V. 270. –P. 517.
11. Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников / Горюнова Н.А – Л.: Изд-во. Ленингр. ун – та. 1963. –240с.
12. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Горюнова Н.А – М.: Советское радио, 1968. –264с.
13. Bodegard M. Growth of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film by co evaporation using alkali-line precursors/ M. Bodegard, K. Cranoh, L. Stolt. // Thin Solid Films. –2000. V. 361–362. –P. 9.
14. Abrahams S.C. Piezoelectric – nonlinear distribution in  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  and  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$  – type chalcopyrite's / S.C. Abrahams // J. Chem. Phys. –1973.–V. 59. –№ 10. – P. 5415.
15. Robbins, M. Solid solution formation in the systems  $\text{CuM}^{\text{III}}\text{X}_2$  –  $\text{AgM}^{\text{III}}\text{X}_2$  where  $\text{M}^{\text{III}}$  – In,Ga; X – S, Se, Te / M. Robbins // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. –V.7. – № 7. –P. 1205–1209.
16. Gorynova N.A. Energy band structure of ternary diamond-like  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}^5_2$  – type semiconductors / N.A. Gorynova, A.S. Poplavnoi, V.A. Chalgyshev. // Phys. Stat. Sol. – 1970. –V. 39. –№ 1. –P. 9–12.
17. Morgan, D.J. Energy Band Structure of Semiconductor with the Space  $\text{D}_{2d}$  / D.J. Morgan // Phys. Stat. Sol. (b). –1970. – V. 48. –№ 2. –P. 771–779.
18. Shay J.L. Kasper  $P$ – $d$  hybridization on the valence bands of I–III–VI<sub>2</sub> compounds / J.L. Shay, B. Tell, H.M. // Phys. Rev. B. –1972. –V. 5 – № 10.– P. 5003–5005.
19. J.L. Shay Energy band structure of I–III–VI<sub>2</sub> semiconductors / J.L. Shay, B. Tell // Surf. Science. –1973. –V. 37. –P. 748–762.

20. Shay J.L. Electronic structure of  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  / J.L. Shay, L.M. Schiavone // *Phys. Rev. B.* –1973. –V. 7. – № 10. –P. 4485–4490.
21. Tell B. Aspects of the band structure of  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$  / B. Tell, P.M. Bridenbaugh. // *Phys. Rev. B.* –1975. –V. 12. –№ 8. –P. 3330–3335.
22. Поплавной А.С. Структура энергетических зон  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  / А.С. Поплавной, Ю.И. Польшгалов, А.И. Ратнер. // *Изв. ВУЗов.* –1976. –№ 6. –С. 7–12.
23. Jaffe J.E. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  / J.E. Jaffe, A. Zunger. // *Phys. Rev. B.* –1983. –V. 28. –№ 10. –P. 5822–5847.
24. Subraraanian P.R., Laughlin D.E. // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10. № 5. –P.554—568.
25. Weibke F., Eggers H. Binary alloy phase diagrams // *Z. Anorg. All. Chem.* –1934. Bd. 220. –P. 273–292.
26. Hertz J. Bouirden Thermodynamic Optimization of the Cu–In system. / J. Hertz, E. Khadija, I. Lahcen // *Journal of Phase Equilibria* –2002. –V. 23 –No. 6 – P.473–479.
27. Mischik T. Thermodynamische Untersuchungen am System In–Cu / T. Mischik, T. Hehenkamp // *Z. Metallkunde.* –1987. Bd. 78.– № 5. – P. 358–361.
28. Corderoy D.J.H. Cu–In Phase Diagrams / D.J.H. Corderoy, R.W.K Heneycomb // *J. Inst. Met.* –1964. –V. 92.– № 1. –P. 65–69.
29. Бурылев Б.П. Диаграммы состояния систем Cu–S, Cu–Se, и Cu–Te / Б.П. Бурылев, Н.Н. Федорова, Л.Ш. Цемехман // *Журнал неорганической химии.* –1974. –Т. 19. –№ 8. –С. 2283–2285.
30. Лякишев Н.П. Диаграмма состояния двойных металлических систем. –Т.3 М.:Машиностроение. –2001. — 872с.
31. Бабицына А.А. Нестехиометрические халькогениды меди и серебра / А.А. Бабицына, Т.А. Емельянов, М.А. Черницына и др. // *Журнал неорганической химии.* –1975. –Т. 20. –№ 11. –С. 3093–3096.

32. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. N 3.– P. 305–315.
33. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р – Т–диаграммы состояния систем металл – халькоген. /М.: Наука. –1987. –208 с.
34. Славнова Г.К. Диаграмма состояния In–Se / Г.К. Славнова, Н.П. Лужная, З.С. Медведева // Журнал неорганической химии. –1963. Т. 8.– С. 1199–1203.
35. Славнова Г.К. Диаграмма состояния InSe / Г.К. Славнова, А.А. Елисеев // Журнал неорганической химии. –1963. –Т. 8.– С.1654–1660.
36. Славнова Г.К. Соединения  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_5\text{Se}_6$ . / Г.К. Славнова // Журнал неорганической химии. –1963. –Т. 8. –С. 2217—2221.
37. Гулиев Т.Н. Фазовая диаграмма In–Se / Т.Н. Гулиев, З.С. Медведева // Журнал неорганической химии. –1965. –Т. 5. – С.1520–1524.
38. Палатник Л.С. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{II}}\text{--B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}$  / Л.С. Палатник, Е.И. Рогачева // Докл. АН СССР. –1968. –Т. 174. – № 1. –С. 80–83.
39. Палатник Л.С. Дослідження електричних властивостей сплавів у системі  $\text{CuInSe}_2\text{--In}_2\text{Se}_3$  / Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник, В.М. Кошкін, Л.Г. Манюкова // Успехи. физ. наук. –1964. –Т. 9. –№ 9.– С. 962–972.
40. Бабацина А.А. Свойства твердых растворов системы  $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$ . / А.А. Бабацина, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. –1982. –Т. 18. –№ 9. –С. 1483–1486.
41. Fearbeiley M.L The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of  $\text{CuInSe}_2$  single crystals. / M.L. Fearbeiley //Solar Cells. –1986. –V. 16. –P. 91–100.
42. Park J.S.  $\text{CuInSe}_2$  phase formation during  $\text{Cu}_2\text{Se/In}_2\text{Se}_3$  interdiffusion reaction / J.S.Park, Z.Dong, Sungtae Kim, J.H. Perepesko //Journal of Applied Physic. – 2000. –V.87. – №8, –P. 3683–3690.
43. Chang C.H. Phase diagram pseudobinare system  $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3$  / C.H. Chang, A. Davydov, B.J.Stambler, T.A.Anderson. // Proceedings of the 25<sup>th</sup> IEEE PVSC. – 1996. – P. 849

44. Жузе В.П. Полупроводниковые соединения с общей формулой  $ABX_2$  / В.П. Жузе, В.М. Сергеева, Е.Л. Штрум. // Журнал технической физики. –1979. –Т. 28. – №10.– С. 2093–2108
45. Бондарь И.В. Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников./ И.В.Бондарь, А.И. Лукомский – Новосибирск: СО АН СССР. –1981. –152с.
46. В А. Прохоров / В. А.Прохоров, Е.Н. Холина, Л.В. Клышкин, В.Л. Ворошин // Неорганические материалы. –1979. –Т. 15. – №11. –С. 1923–1925.
47. Kuhn G Synthesis of  $CuInSe_2$  bulk material / G. Kuhn, U. Boehke // J. Cryst. Growth. –1983. –V .61. – №2. – P. 415–416.
48. Абдуллаев М.А. Получение и исследование электрофизических свойств кристаллов и пленок  $CuInSe_2$  / М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Амирханова, А.К. Ахмедов, Р.М. Гаджиева, М.–Р.А. Магомедов, П.П. Хохлачев // Неорганические материалы. –1992. –Т. 28. – №5. – С. 961– 964
49. Djelal L. Physical and photoelectrochemical properties of p– $CuInSe_2$  bulk material / L. Djelal, A. Bouguelia, M. Trari // Material Chemistry and Physics, –2008. – №109. – P. 99–104.
50. Jinlei Y. Thermoelectric properties of p–type  $CuInSe_2$  chalcopyrite’s enhanced by introduction of manganese / Y. Jinlei, J.T. Nathan, L.S. Megan, S.P. David, E. R. Peter, G. Huiyang, M. Frthur, L.E. Christopher, A.D. Scott, F.P. Pierre, A.A. Jennifer // Physical Review B .84, – 2011, – P. 075203(1) – 075203(10).
51. Гасанлы Ш. М. Электрические и термоэлектрические свойства халькоперита на основе  $CuInSe_2$  / Ш. М. Гасанлы, А.А. Абдурагимов, У.Ф. Самедова // Электронная обработка материалов. 48(5). – 2012. – С. 74–79.
52. Neumann H. Electrical Properties of p – type  $CuInSe_2$  single crystals / H. Neumann, R.D. Tomlinson, E.Nowak and N. Avgeniros // Phys.Stat.Sol. (a). 56. – 1979. – P. 137–140.
53. Neumann H. Electrical Properties of  $CuInSe_2$  single crystals grown by the vertical Bridgman Technique / H. Neumann, R.D. Tomlinson, E. Nowak and N. Avgerinos. // Phys.Stat.Sol. (a). 7.–1983. –P. 199–203.

54. Park J.D. Thermoelectric power of p – CuInSe<sub>2</sub> single crystals / J.D. Park, B.H.Chang, I. H.Choi. // Journal of the Korean Physical Society –1989. – V. 22. – №1. –P. 113–117.
55. Арутюнян В.М. Электрофизические свойства диселенида меди – индия / В.М. Арутюнян, М.Л. Димаксян, А.Л. Маргарян, С.Х. Варданян // Неорганические материалы. –1992. – Т. 28. –№ 5.– С. 1111–1113.
56. Белевич Н.Н. Механизмы переноса заряда при низких температурах / Н.Н. Белевич, Г.И. Маковецкий // Неорганические материалы, –1997. –Т.33. –№8. – С.935–938
57. Рудь В.Ю. Фоточувствительность структур созданных термообработкой CuInSe<sub>2</sub> в различных средах / В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. // Физика и техника полупроводников. –1999. –Т.33, – №.8, – С. 954–958.
58. Абдуллаев М.А. Влияние отклонений от стехиометрии на электропроводность и фотопроводимость кристаллов CuInSe<sub>2</sub> / М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Амирханова, Р.М. Гаджиева, Е.И.Теруков, Ю.А. Николаев, Ю.В. Рудь, П.П. Хохлачев // Физика и техника полупроводников. –2001. –Т. 35. – №. 8. – С. 906–908.
59. Otte K. Conductivity type conversion of p-type CuInSe<sub>2</sub> due to hydrogenation / K. Otte, G. Lippold, D. Hirsch, R.K. Gebhard, N. Chasse // Applied Surface Science. –2001. –№179. –P. 203–208.
60. Gorley P. M. Electron properties of n-and p-CuInSe<sub>2</sub> / P. M. Gorley, V.V.Khomyak, Y.V. Vorobiev, J.G. Gonzalez–Hernandes, P.P.Horley, O.O. Galochkina // Solar Energy. – 2008. -№82. – P. 100–105.
61. C.H. Cheapness Features Of Bridgman–Grown CuInSe<sub>2</sub> / C.H. Cheapness, I. Shih, H. Du. // Thin Solid Films. –2003. –№431–432, – P. 68–72.
62. Shaban H.T. Characterization of CuInSe<sub>2</sub> single crystal / H.T. Shaban, M.Mobarac, M.M. Nassary // Physica. –2007. –№ 389. –P. 351–354.
63. Soepardjo A.H. Ingot Fabrication of Base Material for Solar Cell CuInSe<sub>2</sub> / A.H. Soepardjo // Journal of Applied Sciences. –2009.– № 9(3). – P.593–596
64. Мигаль В.П. Аномалии теплопроводности и электропроводности кристаллов

- $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  / В.П. Мигаль, А.В.Бут, И.В. Боднар // Физика и техника полупроводников. –2014. –Т. 48. – № 2. – С.163–166.
65. Hadley F.M. Ishiand Shin. Electrical effect of introducing elementary sodium into the Bridgman melt of  $\text{CuInSe}_{2+x}$  crystals / F.M. Hadley, H.C. Clifford // Journal of Crystal Growth. –2014. – №387. –Р. 36–40.
  66. Прохоров В.А. Химический транспорт  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$  йодом / В.А. Прохоров, Е.Н. Холина, А.В. Клымкив, В.А. Воронин // Неорганические материалы. – 1979. – Т.15. – №11. –С. 1923–1925.
  67. Пат. Российской Федерации 2288303 МПК C30B29/46 , C01B19/00 Способ получения высокочистого диселенида меди и индия  $\text{CuInSe}_2$ . Блинов Л. Н., Толочко О. В., Мохаммад А. Хасан., Климова А., М., 27.11.2006
  68. Tao X. Synthesis and ultrafast carrier dynamics of single – crystal two – dimensional  $\text{CuInSe}_2$  nanosheets / X. Tao , E. Mafi, Y. Gu // J. Phys. Chem. Lett. –2014. –№5 (16). –Р. 2857–2862.
  69. Аверкиева Г.К. Собственные дефекты и тип проводимости монокристаллов  $\text{CuInSe}_2$  / Г.К.Аверкиева, М.Е. Бойко, И.К.Полушина, В.В. Прочухан // Физика твердого тела. –1994. Т. 36. – № 3. – С. 822–826.
  70. Champness C. H. Annealing of monocrystalline  $\text{CuInSe}_2$  samples / C. H. Champness, G.I. Ahmad // Thin solid Films. –2000. –№ 361–362.–Р.482–487.
  71. H.Matsushita Crystal growth of  $\text{CuInSe}_2$  single crystal by synthesis solute diffusion method with controlling the grown rate. / H. Matsushita, Shin-ichiro Ai, Akinori Katsui // Journal of Crystal Growth. –2001. – № 224. – P. 95–101.
  72. Kazmerski L.L. Photovoltaic's: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 1. –1997. – №1,2. –Р. 71–170.
  73. С. Фонаш. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / под ред. Т. Коутса, Дж. Микина.– М.: Мир, –1988. – С. 306.
  74. Rau U.  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock. // Series on Photo-conversion of Solar Energy. – 2001.– V. 1. – P.277–345.
  75. Stanbery B.J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic

- devices. / B.J. Stanbery // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2002. –V. 27. –№ 2. –P. 73–117.
76. Delahoy A.E. New technologies for CIGS photovoltaic's / A.E. Delahoy. // Solar Energy. –2004. –V.77. – P. 785–793.
  77. Kishiya K. Development of high-efficiency  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum / K. Kishiya // Jpn. J. Appl. Phys. –1995. –V. 34. –№ 1. –P. 54–60.
  78. Alberts V. Preparation of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  polycrystalline thin films by two-stage selenization process using  $\text{H}_2\text{Se-Ar}$  –gas / V. Alberts // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1998. –V. 31. –P. 2869–2876.
  79. Kazmerski L.L. Photovoltaic's: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 1997. –V. 1. – № 1,2.– P. 71–170.
  80. Mickelsen R. A. Polycrystalline thin-film  $\text{CuInSe}_2$  solar cells / R. A. Mickelsen, W. S. Chen. // Proceedings of 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. –1982. –P. 781 – 785.
  81. Rau U.  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock. // Series on Photo-conversion of Solar Energy. – 2001. –V. 1. –P. 277–345.
  82. Merino J.M. Flash evaporation of chalcogenide thin films / J.M. Merino // Thin Solid Films. –2000. –V. 361–362. –P. 22–27
  83. Yamaguchi T. Thin films prepared by RF sputtering from various compositional targets / T.Yamaguchi, J. Matsufura, A.Yoshida // Solar Energy Materials and Solar Cells. –1992. –V.27. –P. 25–35.
  84. Kristensen R.D.L. Flash evaporation of  $\text{CuInSe}_2$  films / R.D.L. Kristensen, S.N. Sahu, D. Haneman // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1988. –V.17.– P. 329–345.
  85. Park S.C. Fabrication of  $\text{CuInSe}_2$  films and solar cells by the sequential evaporation of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  binary compounds / S.C. Park //Solar Energy Materials and Solar Cells. –2001. –V. 69. – P. 99 –105.
  86. Sakat H. Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous  $\text{CuInSe}_2$

- films / H. Sakata, H. Ogawa. // Solar Energy Materials and Solar Cells. –2000. –V. 63. –P. 259–265.
87. Akl A.A.S. Structural study of flash evaporated CuInSe<sub>2</sub> thin films / A.A.S. Akl // Vacuum. –2001. –V. 61. – P. 75–84.
  88. Kishiya K. Development of high–efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1–x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum / K. Kishiya // Jpn. J. Appl. Phys. –1995.–V. 34. –№ 1.– P. 54–60.
  89. Klenk M. Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells / M. Klenk // Thin Solid Films. –2001. –V. 387. –P. 47–49.
  90. Contreras M. Issues on the chalcopyrite/defect–chalcopyrite junction model for high–efficiency Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / M. Contreras // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 63. –№ 13. – P. 1824–1826.
  91. Харин А. Н. Структура и морфология поверхности эпитаксиальных пленок Cu<sub>2</sub>Se и CuInSe<sub>2</sub>: дис. канд. физ.– мат. Наук. / А. Н. Харин 01.04.07. – Воронеж, 2007. –123 с.
  92. Adurodija F. O. Preparation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by selenization of co–sputtered Cu–In precursors / F. O. Adurodija, J. Song, K. H. Yoon, S. K. Kim, S. D. Kim, S. H. Kwon, B. T. Ahn // Journal Materials Science: Materials in Electronics – 1998. – №9. – P. 361–366
  93. Kim S.D. Characteristics of CuInSe<sub>2</sub> thin films grown by selenization method / S.D. Kim, H.J. Kim // Journal of the Korean Society. –1999. –V.35. –P.403–405.
  94. Calixto M.E. CuInSe<sub>2</sub> thin films formed by selenization of Cu–In precursors / M.E. Calixto, P.J. Sebastian. // Journal of materials Science. –1998. –№33. –P. 339–345.
  95. Пат. Российская Федерация 2212080 МПК H01L31/18 Способ получения халькоперитных CuInSe<sub>2</sub>, тонких пленок / Курдесов Ф. В., Залесский В. Б., Ковалевский В. И., Гременок В. Ф.; заявитель и патентообладатель Государственное научное учреждение "Институт электроники НАН Беларуси"; заявл. 16.11.2001; опубл. 10.09.2003.– 6с.
  96. Пат. Российская Федерация 2347298 МПК H01L31/18 Способ получения Cu



- (In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> тонких пленок / Зарецкая Е. П., Гременок В. Ф., Залесский В. Б. заявитель и патентообладатель ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению"; заявл. 28.06.2007; опубл. 20.02.2009 .–5с.
97. Paretta A. An investigation on the growth of thin chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> films selenization of Cu–In alloys in box / A. Paretta, M.L. Addoizio, S. Loretti, L. Quercia, M.K. Jay raj // *Journal of Crystal Growth*. –1998. –№1–2. –V. 183.– P.196–204.
  98. Adurodija F.O. Synthesis and characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films from Cu, In and Se stacked layers using a close graphite box / F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. –1996. –V. 40. –P. 359–369.
  99. Stanbery B.J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices / B.J. Stanbery // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2002. –V. 27. – № 2. – P. 73–117.
  100. Kim W.K. In situ investigation on selenization kinetics of Cu – In precursor using time–resolved, light temperature X –ray diffraction / W.K.Kim, E.A.Payzant, S.Yoon, T.J. Anderson // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. –№ 294. –P. 231–235.
  101. Chu J.B. Deposition of single – phase CuInSe<sub>2</sub> thin films under low vacuum level by a two –stage growth technique / J.B. Chu, H.B. Zhu, Z.A. Wang, Z.Q. Bian, Z.Sun, Y.W. Chen, S.M. Huang // *Surface Review and Letters*. – 2009. –V.3. – P.381–386.
  102. Mudry A.V. Optical characterization of high – quality CuInSe<sub>2</sub> thin films synthesized by two – stage selenisation process / A.V. Mudry // *Thin Solid Films*. – 2003.–V. 431–432. – P. 193–196
  103. Cho A. Non vacuum processed CuInSe<sub>2</sub> thin films fabricated with a hybrid ink / A. Cho, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, S. K. Ahn, K. Shin, H. Song, K. Yoon // *Solar Energy Materials Si Solar Cells*. – 2013.–V. 109. –P. 17–25
  104. Yao N. Preparation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by spin– coating and selenization / N. Yao, J. Ma, X. Zhu, Y. Iang, J. Jiang, J. Chu // *Proc. SPIE9068, Eighth International Conference on thin Film Physics and Application*. –2013. –P. 127–

- 131.
105. В. Ф. Гременок. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов // В. Ф. Гременок, М. С. Тиванов, В. Б. Залесский .– Минск: Изд. Центр БГУ, 2007. –222с.
106. Milnes A.G. Heterojunction and metal–semiconductor junctions / A.G. Milnes, // Faucet Academic Press: New York, –1972. –Р 432 .
107. Ковалюк З.Д. Дослідження електричних та оптичних властивостей бар'єрів Шоткі In/p–CuInSe<sub>2</sub>. / З.Д. Ковалюк, В.Б. Орлецький, О.М. Сидор, В.В. Нетяга // ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА. – 2003 . –Т.4. – № 3. – С. 401–406.
108. Горлей Н. П. Механизмы протекания тока в структурах металл/p–CuInSe<sub>2</sub> / Н. П. Горлей, З.Д. Ковалюк, В.Б. Орлецкий, О.Н.Сидор, В.В.Нетяга, В.В.Хомяк // Журнал технической физики. –2004. –Т.74. – № 5. – С.141–142.
109. Магомедов М. А. Фотоэлектрические свойства диодов Шоттки In–p–CuInSe<sub>2</sub> / М. А. Магомедов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 1992г. – Т.26. –№.11.– С.1996–2000.
110. Магомедов М.–Р.А. Влияние термообработки на электрофизические свойства тонких пленок диселенида меди и индия / М.–Р.А. Магомедов, Дж.Х. Амирханова, Ш.М. Исмаилов, П.П. Хохлачев, Р.З. Зубайруев.// Журнал технической физики. – 1997. – Т 67.–№ 3. – С 34–38.
111. Ковалюк З.Д. Механизмы токопереноса и фоточувствительность диодов Шоттки Zn/CuInSe<sub>2</sub> / З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.В. Нетяга. // Письма в Журнал технической физики. – 2006. –Т.32. – №10. – С. 88–94.
112. Ковалюк З.Д. Поверхностно–барьерные переходы олово–диселенид меди и индия / З.Д. Ковалюк, В.Б.Орлецкий, О.Н.Сидор, В.В.Нетяга // Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т.30. –№ 10. – С.12–16.
113. Udai P. Progress in Polycrystalline Thin–Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells / P. Udai, Singh and Surya P. Patra // International Journal of Photo energy. – 2010. –V.1. – P.19.

114. Ghosh B. Novel back-contacting technology for CuInSe<sub>2</sub> thin films / B. Ghosh, D.P. Chakraborty, M.J. Carter // *Semicon. Sci. Technol.* – 1996. – V.11. – P.1358–1362.
115. Moons E. Ohmic contacts to p – CuInSe<sub>2</sub> crystals / E. Moons, T. Engelhard, D. Cahen // *Journal of Electronic Materials.* – 1993. – V. 22. – №3. – P. 275–280.
116. Bachman K.J. Phase relations in the Cu, In, Se system and the properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystals / K.J. Bachman, M. Fearheiley, Y.H. Shing, N. Tran // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – № 44(4). – P. 407–409.
117. Paszkowicz W. Rietveld refinement for CuInSe<sub>2</sub> and CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> / W. Paszkowicz, R. Lewandowska, R. Bacewicz // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2004. – № 362. – P. 241–247
118. Zaretskaya E.P. Raman spectroscopy of CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by selenization / E.P. Zaretskaya, V.F. Gremenok, V. Riede, W. Schimz, K. Bente, V.B. Zalesski, O.V. Ermakov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2003. – № 64. – P.1989–1993.
119. Зарецкая Е.П. Свойства пленок CuInSe<sub>2</sub> полученных селенизацией слоев Cu–In / Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременьюк, В.Б.Залесский, В.А.Иванов, И.В.Викторов, В.И.Ковалевский, О.В.Ермаков, Т.Р.Леонова // *Журнал технической физики.* – 2000. – Т. 70. – № 10. – С.141–143
120. Wang H.P. Studies on monocrystalline CuInSe<sub>2</sub> and CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> / H.P. Wang, I. Shih, C.H. Campiness // *Thin Solid Films.* – 2000. – № 361–362. – P. 494–497.
121. Вараксин А.Н. Молекулярно–статическая модель кристалла CuInSe<sub>2</sub>: энергетические свойства некоторых структурных дефектов / А.Н. Вараксин, А.В.Постников, А.Б.Соболев, М.В.Якушев, Р.Д. Томлинсон // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т.42. – № 9. – С.1598–1601.
122. Zhang S.B. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor / S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger // *Physical Review B.* – 1998. – V.57. – № 16. – P. 9642–9656.

123. Матиев А.Х. Механизмы переноса заряда и магнетосопротивления в  $\text{CuInSe}_2$  / А.Х. Матиев, А.Н. Георгобиани, В.В. Козин, М.А. Матиев // Известия РАН, серия физическая. – 2010. – Т.10. – № 9. – С. 1382–1383.
124. Irie T. Electrical properties of p – and p – type  $\text{CuInSe}_2$  single crystals / T. Irie, S.Endo, S. Kimura // Jpn . J. Appl. Phys. – 1979. – № 18. – P. 1303–1310.
125. Matsushita H. Single crystal growth of  $\text{CuInSe}_2$  by selenization horizontal Bridgman method with seed / H. Matsushita, A. Iwabuchi, T.Takizawa, S. Endo // Cryst. Res. Technol. – 1996. – № 31. – P. 77–80.
126. Горлей П.М. Температурные зависимости кинетических коэффициентов и термоэдс кристаллов p- $\text{CuInSe}_2$  / П.М. Горлей, О.О. Галочкина, Ю.В.Воробьев, Х. Гонзалез–Эрнандес // Термоэлектричество. – 2008. – №2. – С.49–57.
127. Masse G. P – and n – type  $\text{CuInSe}_2$  thin films grown by close spaced vapor transport / G. Masse, K. Guenoun, K. Djessas, F. Guastavino // Thin Solid Films. – 1997. – V.239. – P. 45–51.
128. Rega N. Defect spectra in epitaxial  $\text{CuInSe}_2$  grown by MOVPE / N. Rega, S. Siebentritt, I.E. Beckers, J. Beckmann, J. Albert, M. Lux– Steiner // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol . 64. – № 9–10. – P. 1825–1829.
129. Schmid D. Photoemission studies on  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  thin films and related binary selenides / D. Schmid, M. Ruckh, H.W. Schok // Applied Surface Science. – 1996. – V. 103. – № 4. – P. 409–429.
130. Sanyal I. Grain boundary scattering in  $\text{CuInSe}_2$  films / I. Sanyal, K.K. Chattopadhyay, S. Chaudhuri, A.K. Pal // J. App. Phys. – 1991. – № 70 (2). – P.841–845.
131. Bari R. Structural, optical and electrical properties of chemical deposited nonstoichiometric copper indium diselenide films / R. Bari, L.A. Patil and P.P. Patil // Bul. Mater. Sci. – 2006. – V. 29. – № 5. – P. 529–534.
132. Yong S. Effect of post – heat treatment on the characteristics of chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$  films deposited by successive ionic layer absorption and reaction method /

- S. Yong, J. Zhengguo, L. Chunyan, A. Hesong, Q. Jijun // Thin Solid Films. – 2007. – № 515. – P. 3339–3343.
133. Залэський В.Б. Синтез  $\text{CuInSe}_2$  світлопоглинаючих шарів у квазізамкнутій системі в потоці інертного газу / В.Б. Залэський, Ф.В. Курдесов, В.І. Ковалевський, Т.Р. Леонова, О.В. Эрмаков, В.А. Гременюк, Е.П. Зарецька // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – №1. – С.62–69.
134. Lim J.W. Characteristics of  $\text{CuInSe}_2$  Thin Films Prepared by Sputtering of a  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  target / J.W. Lim, J-H. Choi, I-H. Choi // Journal of the Korean Physical Society. – 1997. – V. 30. – № 2. – P. 293–298.
135. Zeenath N.A. Study of trap levels by electrical techniques in p – type  $\text{CuInSe}_2$  thin films prepared using chemical bath deposition / N.A. Zeenath, P.K.V. Pillai, K. Bindu, M. Lakshmy // Journal of materials science. – 2000. – № 35. – P. 2619–2624.
136. Joseph C.M. Electrical, optical and structural properties of binary phase free  $\text{CuInSe}_2$  thin films / C.M. Joseph, C.S. Menon. // J.Phys.D: Appl. Phys. – 2001. – № 34. – P.1143–1146.
137. Ashour A. Electrical properties of stacked  $\text{CuInSe}_2$  thin films / A. Ashour, A.A. Akl, A.A. Ramadan, K. Abdel-Hady // Journal of the materials science: Material in electronics. – 2005. – № 16. – P. 599–602.
138. Prabahar S. Compositional and electrical resistivity studies on thermal evaporation cooper indium diselenide thin films / S. Prabahar, V. Balasubramanian, N. Suryanarayanan, K. Muthukumarasamy // Journal of Ovonic Resears. – 2009. – V. 5. – №6. – P. 207–211.
139. Purihar U. Impact of annealing on  $\text{CuInSe}_2$  Thin Films and ITS Schottki Interface / U. Purihar, J.R. Ray, N. Kumar, R. Sachedeva, N. Padha, C.J. Panchal // J. Nano–Electron. Phys. – 2011. – №1. – P. 1086–1095.
140. Ковалюк З.Д. Поверхностно–барьерные переходы олово – диселенид меди и индия / З.Д. Ковалюк, В.Б. Орлецкий, О.Н. Сидор, В.В. Нетяга // Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – № 10. – С.12–16.

141. Николаев Ю.А. Фотоэлектрические явления в гетероструктурах  $a - Si: H - CuInSe_2$  / Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – № 6. – С.531–534
142. Рудь В.Ю. Фоточувствительность структур, созданных термообработкой  $CuInSe_2$  в разных средах / В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – № 8. – С.954–958.
143. Рудь В.Ю. Фотовольтаический эффект гетероконтакта  $p - CuInSe_2$  /зеленый лист / В.Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, В.Х. Шпунт // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31. – № 2. – С.129–132.
144. Магомедов М.А. Получение и свойства изотипных гетероструктур на основе  $n-CuInSe_2$  / М.А. Магомедов, Г.А. Медведкин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. –1992. –Т. 26. –№ 3. –С . 556–558
145. Jeong J. W. The temperature dependence of mobility and photocurrent on  $p - type$  photoconductive  $CuInSe_2$  layers and their application in  $n - CdS/p - CuInSe_2$  solar – cells / J. W. Jeong, J. J. Bang, K. J. Hong, T. S. Jeong and C. J. Youn // Journal of ceramic processing research. – 2012. – V.13. – №6. – P.770–774.
146. Hassan G. E. The performance  $CuInSe_2/CdS$  solar cells fabricated by the sandwich technique / G. E. Hassan, M. R. I. Ramadan, H. E.E – Labani, M. H. Badawi, S. Aboul–Enein, M. J. Carterj and R.. Hill // Semicond .Sci.Technol. –1994. –№ 9. – P. 1261–1264.
147. Магомедов М.–Р.А. Термоэлектрические и фотоэлектрические свойства  $p-n$ -гетероструктур  $CuInSe_2/CdS$ , полученных методом квазиравновесного осаждения / М.–Р.А. Магомедов, Ш.М. Исмаилов, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Физика и техника полупроводников. –2000. –Т. 34, –№. 6. – С. 689–691.
148. Константинова Н.Н. Поляризационная фоточувствительность тонкопленочных структур  $p - CuInSe_2 - n - CdS$  / Н. Н. Константинова, М. А. Магомедов, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 1992. –Т. 26. –№ 11. –С.1861–1866

149. Rogacheva E.I. CdS effect on CuInSe<sub>2</sub> structure and properties / E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, S.N Galkin // Functional materials. –2001. –V. 8. –№4. – P. 635–639.
150. Yousfi E.B. Cadmium – deer buffer layers deposition by atomic layer epitaxial for copper indium diselenide solar cells / E.B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla, D. Lincot // Thin Solid Films. – 2000. – V.361–362. –P. 183–186.
151. Kwon S.H. Growth of Growth of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> layer on CuInSe<sub>2</sub> films and its effect on the photovoltaic properties of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CuInSe<sub>2</sub> solar cells / S.H. Kwon, B.T. Ahn, S.K. Kim, K.H. Yoon, J. Song // Thin Solid Films. –1998. –V.323. –№1–2. –P. 265–269
152. Park S.C. Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> films and solar cells by the sequential evaporation of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>Se binary compounds / S.C. Park, D.Y. Lee, B.T. Ahn, K.H. Yoon, J. S. Song // Solar Energy Material and Solar Cells. –2001. –V. 69, –№2. – P. 99–105.
153. 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.
154. Гаджиев Т.М. Установка и подбор технологических режимов получения тонких пленок CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> / Т.М. Гаджиев, А.М. Асхабов, М.А. Алиев, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Вестник Дагестанского научного центра РАН. – 2013. –№50. – С.13–18.
155. 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.
156. Сафаралиев Г.К. Подвижность носителей заряда и термо – э.д.с. в кристаллах CuInSe<sub>2</sub> / Г.К. Сафаралиев, Б.А. Билалов. Т.М. Гаджиев // Вестник Дагестанского государственного университета. –2003. –№4. –С.5–7.

157. Гаджиев Т.М. и др. Способ нанесения тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$  / Т.М. Гаджиев и др. // Дагестанский центр научно-технической информации. Информ. листок. –2001. –№19 –024–01. – С.4.
158. Пат. 2354006 Российской Федерации, МПК H01L31/18/ Способ получения тонкой пленки диселенида меди и индия  $\text{CuInSe}_2$  / 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.
159. Шелованова, Г. Н. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники. // курс лекций – Красноярск: ИПК СФУ. 2009. –219с.
160. Н.А. Поклонский, С.С. Белявский, С.А. Вырко, Т.М. Лапчук. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов. // Под редакцией Н.А. Поклонского, – Минск: Белгосуниверситет. –1998. – 46с.
161. Смирнов, В. И. Неразрушающие методы контроля параметров полупроводниковых материалов и структур: учебное пособие // В. И. Смирнов. – Ульяновск: УлГТУ. 2012. – 75с,
162. К.Б.Коротченко. Термоэлектрический эффект. // К.Б.Коротченко: –Томск. Изд-во ТПУ. 2008. – 15 с.
163. Бабаев А. А. Определение качества монокристаллов халькоперита  $\text{CuInSe}_2$  по температурным зависимостям термо – э.д.с. / А. А. Бабаев, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев, Т.М. Гаджиев // Дагестанский центр научно –технической информации. Информ. листок. –2002. – № 19–079–02. –С.4.
164. Гаджиев Т.М. Свойства пленок  $\text{CuInSe}_2$  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.
165. Гаджиев Т.М. Теплопроводность пленок  $\text{CuInSe}_2$  полученных методом селенизации / Т.М. Гаджиев, И.К. Камилов, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Fizika. –2007. –Т. 1–2. –№ 13. –С.74–76.



- 166.Смит Р. Полупроводники.// Смит Р.– М.: Издательство иностранной литературы. 1962. –467с.
- 167.Колосов С.А. Транспортные явления в крупнозернистых поликристаллах CdTe / С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников // Физика и техника полупроводников. –2004. –Т. 38. –№ 3. – С. 305–309.
- 168.Гаджиев Т.М. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристалла CuInSe<sub>2</sub> / Т.М. Гаджиев, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев // Вестник молодых ученых Дагестана. –2002. –№ 2. – С.151–152.
- 169.Бабаев А.А. Фотопроводимость и фотовольтаический эффект кристаллов р – CuInSe<sub>2</sub> / 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.
- 170.Гаджиев Т.М. Влияние галлия на электрофизические свойства и фотоотклик пленок CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> / Т.М. Гаджиев, А.А. Бабаев, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев // Неорганические материалы. –2012. –Т.48. – №3. –С.280–284.
- 171.Шалимова К.В. Физика полупроводников. // Шалимова К.В. М.: Энергоатомиздат. 1985. –392 с.
- 172.Гусейханов М.К. Об образовании фазового переходного слоя при формировании омического контактов к полупроводникам / М.К. Гусейханов // Сб. трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические явления в конденсированных средах». –2002.– С.245–247.
173. Полупроводниковые фотоприемники и преобразователи излучения (фотоэлементы, фотодиоды, фототриоды): Сб. ст. / пер. под ред. канд. физ.–мат. наук А. И. Фримера и И. И. Таубкина. – М.: Мир, 1965. – 576 с.