

Таран Антон Валерійович

УДК 539.218.3

**ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРА ПЛІВОК ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Cu-In-Se З
ХАЛЬКОПІРИТНОЮ ҐРАТКОЮ, ЩО ВИГОТОВЛЕНІ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИМИ
МЕТОДАМИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» МОН України, м. Харків

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Григоров Сергій Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
МОН України, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Перекрестов Вячеслав Іванович,
Сумський державний університет МОН України, професор кафедри
наноелектроніки

доктор фізико-математичних наук, професор
Воєводін Віктор Миколайович,
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України, директор Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства і
технологій

Захист відбудеться «21» березня 2011 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 у Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ «ХПІ», ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13. **Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий «02» лютого 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01



Пойда А.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Найбільш перспективними матеріалами для створення нового покоління тонкоплівкових сонячних елементів визнана напівпровідникова сполука α -CuInSe₂ (α -CIS) з халькопіритною структурою і тверді розчини на її основі [1]. Завдяки розумінню процесів кристалічного росту й формування фазових переходів, тонкоплівкові фотоперетворювачі на основі потрійних і багатокомпонентних халькопіритних сполук досягають у цей час 19.2% ефективності [2].

Ключовою проблемою у виробництві сонячних елементів на базі CIS, є розробка способу синтезу поглинаючого базового шару диселеніду індію і міді із припустимими технічними характеристиками, прийнятними для промислового виробництва.

Тонкоплівкова технологія є найбільш перспективною для виготовлення сонячних елементів і реалізації потенціалу фотоперетворювачів. На цей час запропоновано різні методики виготовлення плівок CuInSe₂ методами як сумісного, так і послідовного вакуумного осадження елементів. Метод сумісного випаровування елементів міді, індію та селену забезпечує необхідне перемішування елементів і дає можливість уникнути формування цілого ряду проміжних фаз при рості плівки [3]. Але він потребує досконалого обладнання для контролю складу пару, що конденсується на підкладці. Дешеві, досконалі за структурою та високоефективні базові шари CuInSe₂ для плівкових сонячних елементів можуть бути виготовлені шляхом послідовної конденсації у вакуумі термічно випарених селеніду індію та міді з наступною селенізацією двошарової композиції [4]. При такому засобі досконала структура плівок досягається за рахунок твердофазних реакцій, що протікають під час конденсації, та активізації конденсаційно-стимульованих процесів дифузії і рекристалізації.

Особливим недоліком плівок CIS при рості є відхилення від стехіометрії з формуванням цілого ряду як стабільних та і метастабільних фаз. Так фази Cu-In-Se при одному хімічному складі можуть описуватися в рамках різних кристалічних систем, що характерно для багатьох бінарних сполук, наприклад: In₂Se₃ та Cu₂Se [5]. Тому механізм утворення фаз при зростанні плівок потребує подальших досліджень.

Зазвичай синтез крупнокристалічних напівпровідникових плівок CuInSe₂ здійснюють при досить високій температурі підкладки (600 - 650°C) [6]. В останні роки у зв'язку зі створенням сонячних елементів на гнучких поліамідних підкладках [7,8] виникла необхідність у розробці методів виготовлення плівок α -CIS з припустимою структурою при порівняно низьких температурах підкладки ($\leq 450^\circ\text{C}$) [9], що й визначило напрямок досліджень у даній роботі.

Слід зазначити, що ряд робіт присвячено проблемам епітаксійного росту плівок CIS, синтезованих методом молекулярно-променевої епітаксії на різних підкладках: GaAs (100) [10], Si (111). В одержаних епітаксійних плівках виявлено велику кількість різних кристалічних модифікацій фази CuInSe_2 , упорядкованих структур за типом CuAu. В той же час мікроструктура плівок характеризувалася наявністю різного роду дефектів – дислокацій, мікродвійників, дефектів пакування, антифазних границь. У даній дисертаційній роботі вперше запропоновано модель епітаксійного росту плівок CuInSe_2 при низькій температурі підкладки на поверхні PbS.

Проводяться інтенсивні дослідження буферних шарів на базі сполуки ZnSe, які можуть прийти на зміну більш токсичним сполукам CdS [11]. При цьому, ZnSe на відміну від CdS, може бути виготовлений методом осадження з газової фази [12], що не перериває технологічний ланцюжок методів на основі вакуумного осадження при формуванні гетероструктур CIS-ZnSe для сонячного елемента [13].

Все вищезазначене визначило напрямок досліджень даної дисертаційної роботи, яка мала три аспекти. Перший аспект полягав в розробці фізично обґрунтованого підходу для знаходження умов одержання халькопідітних плівок типу CuInSe_2 різноманітними засобами при температурах осадження та відпалу, які є меншими ніж 450°C . Другий аспект був пов'язаний із дослідженням механізму фазових та структурних трансформацій в плівках потрійної системи Cu-In-Se. Третій аспект полягав у дослідженні умов росту і структури гетеропереходу CIS-ZnSe, важливого з точки зору формування базових і буферних шарів сонячного елемента.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відповідності із планом аспірантури, та тематикою науково-дослідних робіт кафедри теоретичної та експериментальної фізики Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» МОН України за темами: «Механізм формування, структура та властивості нових буферних і базових шарів для сонячних елементів» (2000-2003 рр., № Д.Р.0100U001678), «Дослідження структурних і фазових перетворень в плівках CuInSe_2 та гетероструктурах на їх основі для сонячних елементів» (2003-2005 рр., № Д.Р. 0103U001515), «Ріст плівок CuInSe_2 та CuInSe_2 -ZnSe на гнучких підкладках для сонячних елементів» (2006-2008 рр., № Д.Р. 0106U001493).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи це вирішення науково-технічного завдання з виявлення фізичних процесів та явищ, що відбуваються при вирощуванні базових і буферних шарів плівкових сонячних елементів енергозберігаючими методами, а також з встановлення взаємозв'язку між фазовим складом та дефектною структурою кристалів всіх виготовлених плівок для оптимізації режимів виготовлення

поглинаючих та буферних шарів тонкоплівкових сонячних елементів.

Для досягнення поставленої мети треба було вирішити такі задачі:

1) Синтезувати полікристалічні плівки CuInSe_2 засобом сумісного осадження у вакуумі In_2Se_3 та Cu на різних підкладках при низьких температурах.

2) Синтезувати полікристалічні плівки CuInSe_2 засобами пошарового осадження а також виготовити різними засобами та дослідити плівки $\text{In}(\text{Se})$ з метою встановлення оптимальних фазового складу та структури плівок для подальшого формування плівок CuInSe_2 шляхом послідовного осадження.

3) Дослідити фізичні процеси та явища, що відбуваються при виготовленні плівок потрібної системи Cu-In-Se , встановити роль і можливі механізми твердофазних реакцій, що відбуваються під час росту та формування плівок CuInSe_2 . Встановити зв'язок між хімічним складом та структурним станом плівок.

4) Опрацювати методи конденсації плівок ZnSe на поверхні CuInSe_2 та встановити механізм росту селеніду цинку на поверхні зерен CuInSe_2 з метою одержання гетеропереходу $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$.

Об'єкт дослідження – плівки системи Cu-In-Se , виготовлені сумісним та послідовним осадженням селеніду індію та міді а також плівки гетеросистеми $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$.

Предмет дослідження – вплив низькотемпературних методів виготовлення плівок потрібної системи Cu-In-Se та гетеросистеми $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ на їх фазовий склад та структуру.

Методи дослідження. Фазовий склад і структуру плівок досліджували методами просвічувальної електронної мікроскопії (ЕМВ-100Л та ПЕМ-125К) з використанням методик загальної дифракції, мікродифракції вибраної ділянки, світлопольного та темнопольного зображень. Елементний склад плівок Cu-In-Se досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕММА-101А.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Методом Векшинського при температурі підкладки $T_{\text{п}} = 400^\circ\text{C}$ на поверхні ситалу, сколу (001) кристалів KCl та на поверхні KCl з підшаром PbS одержані плівки Cu-In-Se змінного складу. В плівках виявлені зони існування фаз $\text{CuSe}_2 + \alpha\text{-CIS}$, $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$, $\beta\text{-CIS}$, $(\beta + \gamma)\text{-CIS} + \text{In}_4\text{Se}_3$, які відповідають псевдобінарній діаграмі стану $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$.

2. Встановлено, що плівки $\alpha\text{-CIS}$ і $\beta\text{-CIS}$ на поверхні KCl є текстурованими з переважними орієнтаціями:

(001) [110], (100) [001] CIS \parallel (001) [110], $[1\bar{1}0]$, [100] і [010] KCl ;

(110) [110] CIS \parallel (001) [110] і $[1\bar{1}0]$ KCl ;

(114) [110] CIS \parallel (001) [110] і $[1\bar{1}0]$ KCl ;

(112) [110] CIS \parallel (001) [110], $[1\bar{1}0]$, [100] і [010] KCl .

На поверхні підшару PbS плівки є епітаксійними з еквівалентними орієнтаціями:

(100), (001) CIS || (001) PbS; [100], [001] CIS || [100], [010] PbS.

3. Методами електронної мікроскопії досліджено дефектну структуру плівок α -CIS, $(\alpha + \beta)$ -CIS, β -CIS. Встановлено, що структура зерен в цих плівках є модульованою. Зерна сформовані з пластинок мікродвійників по площинах (112). У плівках β -CIS додатково знайдені антифазні границі по площинах (100) і (010) та дефекти пакування по площинах (001). Такі дефекти формуються в результаті зсуву на вектор $R = \frac{1}{2}[110]$, що зберігає координати атомів селенового остову, але переводить атоми міді в положення атомів індію.

4. Вперше запропонована методика відпалу плівок Cu-In-Se, які синтезовані методом Векшинського при 400°C на ситалі, в несамостійному газовому розряді при 550°C з метою одержання гомогенних та крупнокристалічних плівок α -CIS.

5. Методом послідовного осадження Cu та In_2Se_3 одержані плівки CIS. Встановлено, що формування плівок α -CIS у двошаровій плівковій системі відбувається через стадію модульованих структур з тонких прошарків стабільних і метастабільних фаз квазібінарної системи $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. Основним типом дефектів в α -CIS і β -CIS є тонкі двійникові прошарки. В β -CIS встановлено існування дефектів пакування по площинах (001) β -CIS, що також має забезпечити появу антифазних границь.

6. Сформульовано тезу про те, що в процесі формування плівок CIS при конденсації при низьких температурах має місце явище структуризації. Вона полягає в тому, що формуються не досконалі зерна α -CIS, а зерна з модульованою структурою із мікродвійників, антифазних границь та дефектів пакування.

7. Досліджено механізм росту ZnSe на поверхні α -CIS. Показано, що при $T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}$ відбувається епітаксійний ріст ZnSe за острівковим механізмом, а при $T_{\text{п}} = 450^\circ\text{C}$ за пошаровим механізмом. При $T_{\text{п}} = 450^\circ\text{C}$ формується достатньо різкий гетероперехід $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$, а при $T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$ гетероперехід руйнується в результаті протікання дифузійних процесів.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Результати дисертаційної роботи мають суттєве значення для досягнення мети підвищення ефективності фотоперетворювання, оскільки коефіцієнт корисної дії сонячних елементів в значній мірі визначається розміром зерен та характером структурних дефектів в плівкових шарах. Встановлення взаємозв'язку між фазовим складом та дефектною структурою кристалів всіх виготовлених плівок CuInSe_2 дасть можливість оптимізувати режими виготовлення поглинаючих шарів, а також досягти якості, необхідної для створення недорогих високоефективних сонячних елементів, в тому числі і на гнучких поліамідних підкладках при низьких температурах.

2. Одержані результати дають можливість скорегувати й оптимізувати технологічні режими виробництва двошарової тонкоплівкової системи $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ з використанням єдиного процесу вакуумного осадження для промислового виробництва пліткових сонячних елементів з матеріалів, запаси яких є достатніми, сполуки яких не є токсичними і мають високу стійкість до розпаду.

3. Результати роботи мають фундаментальне значення з точки зору розвитку наукових уявлень в галузі фізики твердих розчинів і фізики фазових переходів.

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у виборі теми дисертаційної роботи та постановці задач, які були вирішені в дисертації. Особисто здобувачем розроблено режими синтезу та виготовлені зразки плівок $\text{In}(\text{Se})$ та ZnSe різними засобами, тонкі плівки системи Cu-In-Se виготовлені як послідовним так і сумісним осадженням селеніду індію та міді, а також плівки гетеросистеми $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$. Методами електронної мікроскопії, рентгеноспектрального аналізу та електронографії проведено дослідження фазового та елементного складу і структури плівок. Обговорення, аналіз одержаних експериментальних результатів та підготовка матеріалів [1-17] до друку проведено дисертантом спільно з науковим керівником дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: (1) 12th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Hsin-chu, Taiwan, 2000; (2) XIY International Conference “Thin films in optics and electronics”, Kharkov, Ukraine, 2002; (3) Autumn School “Progress in Advanced Materials Science through Electron Microscopy” of the International Centre of Advanced Materials Science and Electron Microscopy, Institute of Physics of the Humboldt University of Berlin, Berlin, Germany, 2002; (3) X-а Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок, м. Івано-Франківськ, Україна, 2005; (4) Всеукраїнський з'їзд «Фізика в Україні». Одеса, Україна, 2005; (6) XXI-я «Российская конференция по электронной микроскопии», г. Черноголовка, Россия, 2006; (7) XI Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТП-XI) Івано-Франківськ, Україна, 2007; (8) 4 Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-4), Україна, Запоріжжя, 2009; (9) XII Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТП-XII) Івано-Франківськ, Україна, 2009 (10) XVII міжнародна науково-практична конференція, Харків, 2009 (11) XXIII «Международная конференция по электронной микроскопии» г. Черноголовка, Россия, 31, 2010. На 7 з них автор дисертації доповідав особисто.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 друкованих робіт, серед них: 6 статей - у фахових наукових виданнях, 11 статей та тез - у збірниках наукових праць міжнародних конференцій. Список робіт надається наприкінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 167 сторінках, складається із вступу, 5 розділів, 2 додатків, загальних висновків і списку використаних джерел із 160 найменувань вітчизняних та закордонних авторів, містить 42 рисунки та 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обговорено актуальність теми дисертації та проведених досліджень, їх зв'язок з науковими програмами і темами досліджень, які виконувалися на кафедрі теоретичної та експериментальної фізики НТУ «ХПІ» МОН України. Сформульовано мету і задачі роботи, відображено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів. Наведено відомості про публікації та апробацію результатів досліджень.

У першому розділі «Літературний огляд» проведено аналіз псевдобінарної фазової діаграми $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ потрійної системи Cu-In-Se , та детально розглянуто фази, що утворюються. Наведено основні відомості про засоби синтезу плівок CuInSe_2 , методи й умови епітаксійного росту плівок CuInSe_2 . Розглянуто можливості формування гетероструктур $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$.

Важливим стримуючим фактором для розробки високоефективних пристроїв на основі складних напівпровідникових сполук є процеси дефектоутворення, що відбуваються в них, які приводять до невідтворюваності властивостей і деградації характеристик. У першу чергу це стосується стехіометричних дефектів, тобто порушень у структурі кристалів хімічних сполук, що виникають через недолік або надлишок однієї з компонентів у порівнянні зі стехіометричною формулою. Такий недолік або надлишок однієї з компонентів може виникнути як внаслідок чисто технологічних умов вирощування кристалів та їх подальшої термічної обробки, так і внаслідок вимог термодинамічної стійкості дефектних структур. Тому дослідження структури багатоконпонентних напівпровідникових сполук групи $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ є актуальним.

Відповідно до діаграми стану, в області з надлишком міді, фаза $\alpha\text{-CuInSe}_2$ перебуває в рівновазі з Cu_{2-x}Se . При відхиленні складу CuInSe_2 від стехіометричного в напрямку збільшення концентрації індію утворюється фаза, яка іменована $\beta\text{-CIS}$. Вона має широку область розчинності та характеризується такою ж халькопіритною структурою (практично з такими ж параметрами ґратки), що й $\alpha\text{-CIS}$. Однак, дотепер немає єдиної думки про існування стабільних фаз та їх кристалічну структуру в інтервалі концентрацій, що відповідає β -фазі. Висловлюються припущення, про наявність або окремих нестехіометричних фаз із широкою областю розчинності, або про утворення пакетів з упорядкованих фаз із відносно вузьким інтервалом стабільності. До даного інтервалу

концентрацій відносять шість сполук, з хімічним складом: $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, $\text{Cu}_8\text{In}_{18}\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_7\text{In}_9\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_{14}\text{In}_{16,7}\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ та CuIn_3Se_5 . Для опису фази β -CIS використовується різна номенклатура: або Р-халькопірит (назва пов'язана із групою симетрії $P42c$), або фаза з упорядкованими дефектами (вакансіями) (ordered vacancy compound, OVC). Останні дослідження підтверджують, що фаза CuIn_3Se_5 має тетрагональну ґратку, що містить високу щільність вакансій у вузлах розташування катіонів. Саме її і співвідносять, в основному, з β -CIS.

З вищевикладеного очевидно, що такі різні дані вимагають подальших досліджень механізму фазоутворення в системі Cu-In-Se, оскільки наявність певної структури, а також виникнення різних дефектів у процесі росту CIS, істотно впливають на оптичні й електричні властивості сонячних елементів.

Також було відмічено, що шари сонячного елемента в основному формують на поверхнях полікристалічних неорієнтованих плівок Мо та ІТО, які застосовуються як провідний підшар. Використання підкладок, що не орієнтують, не дає можливості одержувати епітаксціальні плівки CuInSe_2 . Так, у процесі росту плівки, можливе виникнення різних типів нестехіометричних упорядкованих структур. Наприклад, у плівках CuInSe_2 з надлишком індію, вирощених на поверхні (001) GaAs, виявлено сполучення доменів фази α -CIS з доменами метастабільної фази зі структурою типу CuAu.

Виділено роботи, в яких зазначено, що низькотемпературний процес нанесення плівок має більший потенціал, тому що осадження міді і індію при низькій температурі підкладки та наступний кристалічний ріст за рахунок селенізації повністю розділені. Більше того, висока температура використовується тільки при селенізації, що також впливає на енергоємність процесу.

Показано, що недоліком існуючих плівкових сонячних елементів є використання при виготовленні їх базових шарів достатньо складної технології одночасного осадження елементів та використання у ролі буферного шару токсичного сполучення CdS. Наявність Cd у складі фотоелектричного перетворювача суперечить ідеї нетоксичних джерел енергії. Крім того, шар CdS наноситься на плівку халькопіриту засобом хімічного осадження у ванні, що перериває процес виготовлення плівкового сонячного елемента, тому що усі інші шари наносяться конденсацією у вакуумі. Актуальним зараз є дослідження механізмів росту та структури базових шарів, що вирощені більш простими методами, та буферних шарів з матеріалів, які можуть бути альтернативою CdS.

Наприкінці розділу формулюються мета та основні задачі роботи.

У другому розділі «Методика експерименту» описані режими синтезу плівок In(Se), ZnSe, плівок системи CuInSe_2 та CuInSe_2 -ZnSe, які були розроблені в роботі. Осадження

плівок проводили методом термічного випаровування у вакуумі в стандартній вакуумній установці ВУП-5 при розрядженні $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для виготовлення плівок використовувався порошок In_2Se_3 чистотою 99.999%, таблетки селену чистотою 99.9999%, мідь чистотою 99.9999% та селенід цинку чистотою 99.999%. Селенід індію і селен випаровувалися з алундових тиглів. Для досягнення ефузійного випаровування селену, тигель із селеновою шихтою закривався танталовою кришечкою з малим отвором. Селенід цинку та мідь випаровувалися з молібденових човників. Осадження плівок здійснювалося на підкладки з ситалу, скла, слюди, KCl , KCl з підшаром PbS .

Електронно-мікроскопічні і електронографічні дослідження були виконані на електронному мікроскопі ЕМВ-100Л при прискорювальній напрузі 100 кВ. Деякі зразки досліджувалися в режимі високої роздільної здатності на електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Рентгенівський мікроаналіз проводився на растровому електронному мікроскопі РЕММА-101А при прискорювальній напрузі 20 кВ.

Для просвічувальної електронної мікроскопії зразки відокремлювалися від скла та ситалу за допомогою 10% розчину желатину у воді за стандартною методикою. У растровій мікроскопії досліджувалися плівки на підкладці.

Зразки плівок Cu-In-Se виготовлялися наступними методами. 1) **Метод сумісного осадження компонентів**. З метою дослідження структури плівок з різним співвідношенням у складі Cu і In були виготовлені трикомпонентні плівки Cu-In-Se змінного складу за методом Векшинського. Плівки виготовлялись шляхом спільного осадження із двох джерел при 400°C на підкладки з ситалу, а також на відколи (001) кристалів KCl і на відколи KCl з попередньо сформованим на них тонким шаром PbS . Сульфід свинцю росте на поверхні KCl в епітаксійній орієнтації. При цьому плівка PbS не має в своїй структурі пор і каналів вже при дуже малій товщині, меншій 3 нм, а невідповідність кристалічних ґраток PbS і CuInSe дорівнює 2.5%, що значно менше невідповідності ґраток KCl і CuInSe (8.8%). Шар PbS товщиною 2-3 нм було сконденсовано на поверхню кристалів KCl при температурі підкладки 200°C , а слідом за цим було проведено формування шару CuInSe . 2) Здійснювався додатковий відпал зразків Cu-In-Se , одержаних методом Векшинського на підкладці з ситалу в несамостійному газовому розряді. Джерело додаткових зарядів (електронів) – вакуумно-дуговий випарник. Струм газового розряду – 50 А, напруга – 60 В. Електронним струмом розряду прогрівалася металева підкладка й зразок. Час виходу на 550°C – 2 хв. Час нагрівання зразка – 2 хв. Робочий газ – аргон. 3) **Метод послідовного осадження**. Для формування плівок потрійної системи Cu-In-Se , мідь осаджувалася у вакуумі 10^{-3} Па при температурі підкладки $T_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$ на попередньо сформований шар селеніду індію, що був одержаний за двоступінчастою схемою осадження: In_2Se_3 ($T_{\text{п}} = 250^\circ\text{C}$) + Se ($T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}$) +

In_2Se_3 ($T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$) + Se ($T_{\text{п}} = 550^\circ\text{C}$). Двошарова композиція $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}$ відпалювалась в атмосфері селену при $T_{\text{п}} = 550^\circ\text{C}$. У результаті були одержані плівки з різним співвідношенням Cu/In , яке встановлювалось методом рентгеноспектрального аналізу.

При конденсації селеніду індію основною проблемою є виготовлення плівок In_2Se_3 стехіометричного складу. Тому нами були апробовані різні методи виготовлення таких плівок. **1)** Проводився відпал аморфних плівок у вакуумі протягом 0.5 години при $T = 100, 200, 300$ і 400°C (на кристалах KCl і склі) і при 500°C (на склі), а також відпал електронним пучком безпосередньо в колоні електронного мікроскопа. **2)** Здійснювалася поетапна селенізація плівок $\text{In}(\text{Se})$ при $T_{\text{с}} = 100, 350, 400$ та 580°C . **3)** Плівки селеніду індію виготовлювалися по двох схемах на ситалі. За першою схемою одна частина селеніду індію конденсувалася при температурі підкладки 250°C з наступним відпалом в атмосфері селену при 350°C , інша частина осаджувалась на перший шар при високій температурі 500°C і далі знов проводилася селенізація двошарової композиції при 550°C . За другою схемою проводилося осадження селеніду індію при високій температурі 500°C на ситал з наступною селенізацією при 550°C .

Зразки ZnSe та $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ виготовляли такими методами.

1) Плівки ZnSe були сконденсовані при кімнатній температурі підкладки з наступним відпалом при $T_{\text{п}} = 150, 350^\circ\text{C}$ та електронним пучком безпосередньо у колонні електронного мікроскопа (методика “in situ”); 2) для формування гетеросистеми $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$, селенід цинку конденсувався на поверхні плівок $\alpha\text{-CIS}$ при $T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}$ і 500°C .

У третьому розділі «Фазовий склад і структура плівок потрійної системи Cu-In-Se, вирощених при $T_{\text{п}} = 400^\circ\text{C}$ шляхом спільної конденсації Cu і In_2Se_3 » наведено результати досліджень фазових та структурних перетворень в плівках Cu-In-Se змінного складу, одержаних методом Векшинського при низькій температурі підкладки. Показана можливість епітаксійного росту плівок $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$, $\beta\text{-CIS}$ при сумісному осадженні In_2Se_3 та Cu на (001) KCl з підшаром PbS при 400°C , а також досліджена дефектна структура плівок $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$ та $\beta\text{-CIS}$.

У п.3.1 було встановлено, що в плівках Cu-In-Se одержаних методом Векшинського існують зони $\text{CuSe}_2 + \alpha\text{-CIS}$, $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$, $\beta\text{-CIS}$ і $(\beta + \gamma) \text{CIS} + \text{In}_4\text{Se}_3$, що відповідають псевдобінарній діаграмі стану $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$.

Показано (п.3.2), що на поверхні (001) кристалів KCl при 400°C ростуть текстуровані плівки $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$ та $\beta\text{-CIS}$ з наступними переважними орієнтаційними співвідношеннями: (001) $[110]$, (100) $[001]$ $\text{CIS} \parallel$ (001) $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[100]$ і $[010]$ KCl . Також встановлені кристалики в орієнтаціях (110) $[110]$ $\text{CIS} \parallel$ (001) $[110]$ і $[1\bar{1}0]$ KCl ; (114) $[110]$ $\text{CIS} \parallel$ (001)

$[110]$ і $[1\bar{1}0]$ KCl; (112) $[110]$ CIS \parallel (001) $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[100]$ і $[010]$ KCl. На поверхні (001) кристалів KCl з підшаром PbS ростуть епітаксійні плівки α - та β -CIS, що складаються із кристаликів орієнтацій (001) , $[100]$ CIS \parallel (001) , $[100]$ і $[010]$ PbS;

У п.3.3 досліджено природу двомірних дефектів: мікродвійників, дефектів пакування та антифазних границь в плівках α , $(\alpha + \beta)$ -CIS, β -CIS.

Велика кількість мікродвійників росту в структурі плівок може вказувати на те, що в двофазній системі $(\alpha + \beta)$ -CIS ультратонкі шари α -CIS за допомогою двійникових границь когерентно зростаються один з одним та з ультратонкими кристаликами β -CIS. У кристаликах β -CIS орієнтацій (001) , (110) встановлено існування пластинок мікродвійників по площинах (112) тетрагональної ґратки (рис.1, б).

Рис.1. Електронограма від плівки β -CIS на KCl (а), темнопольний знімок в світлі рефлексів $(1\bar{1}2)$, $(1\bar{1}\bar{2})$ і (200) від кристаликів $(\alpha+\beta)$ -CIS орієнтації (110) і (001) з двійниковими прошарками (б) і темнопольний знімок в світлі рефлексу (110) від кристаликів β -CIS орієнтації (001) і рефлексів типу (101) від кристаликів орієнтації (010) , розгорнутих на 90° один відносно другого (в).

Виявлені двомірні дефекти по площинах (100) , (010) та (001) у кристалах β -CIS. Показано, що вони виникають в тетрагональній ґратці внаслідок зсуву на вектор типу $R = \frac{1}{2}a [110]$, який переводить атоми міді в положення атомів індію, але не призводить до появи дефектів в підґратці селену. В результаті утворюються антифазні границі по площинах (100) і (010) , а також дефекти пакування по площинах (001) β -CIS (рис.1, в).

Спостерігалось явище, яке було названо структуризація плівок CIS при конденсації при низьких температурах. Воно полягає в тому, що формуються не досконалі зерна α -CIS, а зерна з модульованою структурою із мікродвійників, антифазних границь та дефектів пакування.

У п. 3.4 представлено результати дослідження фазового складу та структури зразків $(\alpha + \beta)$ -CIS, що були одержані методом Векшинського на підкладці з ситалу, після додаткового відпалу в несамостійному газовому розряді при 550°C . Аналіз електронограм від цих зразків (рис.2, а) вказує на присутність повного спектру ліній від фази α -CIS стехіометричного складу.

а)

б)

Рис.2. Електронограма від плівки α -CIS (а), мікроструктура плівки α -CIS після відпалу при 550°C (б)

Встановлено, що додатковий відпал плівок $(\alpha + \beta)$ -CIS стимулює перехід β - \rightarrow α -CIS з формуванням крупнокристалічної плівки α -CIS (~ 0.7 мкм), (рис.2, б). При цьому зберігається модульована структура багатьох зерен α -CIS у вигляді мікродвійникових прошарків.

У четвертому розділі «Механізм формування фаз і структура плівок при послідовному осадженні компонентів» представлені результати дослідження фазового, елементного складу та структури плівок потрійної системи Cu-In-Se, одержаних як шляхом послідовного осадження Cu на шар In_2Se_3 на ситалі, так і послідовної конденсації In_2Se_3 на мідь на слюді. Застосована експериментальна схема дала можливість простежити механізм формування фаз CIS в умовах надлишку або недоліку одного з компонентів (міді або індію). Методами дифракційної електронної мікроскопії вивчені твердофазні реакції, що протікають при виготовленні шарів CIS. Встановлено умови одержання плівок стехіометричного складу In_2Se_3 зі структурою, сприятливою для формування на їх основі плівок CIS.

У п.4.1 представлено результати дослідження фазового, елементного складу та структури плівок селеніду індію, виготовлених різними засобами. У п.4.1.1 представлено результати дослідження кристалізації аморфних плівок селеніду індію після відпалу при 100 , 200 , 300 і 400°C (на кристалах KCl і склі) і при 500°C на склі. Встановлено, що кристалізація аморфних плівок селеніду індію починається при температурі 100°C . У всіх випадках при відпалі формуються шаруваті кристаліти за типом модульованих структур, у яких шари утворені метастабільними фазами селеніду індію, що відрізняються за складом.

У п.4.1.2 представлено результати дослідження плівок селеніду індію після селенізації при $T_C = 200$, 350 , 400 та 580°C . За даними елементного аналізу встановлено, що склад конденсованих плівок In(Se) відрізняється від складу шихти In_2Se_3 : плівки збіднені селеном. Селенізація в інтервалі температур $T_C = 200$ - 400°C приводить до збільшення вмісту Se у плівках, але в недостатній кількості для утворення сполуки In_2Se_3 . При більш високих температурах селенізації плівки втрачають селен, а при $T_C > 500^\circ\text{C}$ плівки втрачають і індію. За даними електронної мікроскопії при $T_C > 200^\circ\text{C}$ відбувається кристалізація плівок. Після $T_C = 400^\circ\text{C}$, плівка є двошаровою. Один шар – дрібнокристалічний (~ 0.02 мкм), відповідає фазі InSe, другий шар містить крупні зерна (~ 0.2 мкм), і належить фазі β - In_2Se_3 (рис.3, а).

Рис.3. Мікроснімок структури (а) та мікродифракційна картина від плівки In(Se) після селенізації при 400°C (б); мікроснімок структури після селенізації при 580°C(в).

На мікроснімку структури від крупних зерен β - In_2Se_3 спостерігається смуговий контраст, такий, як від модульованих структур, а на мікродифракційній картині, рефлексії від таких зерен мають форму тяжій уздовж [001] (рис.3, б). В режимі високої роздільної здатності одержані знімки плоскостей (001) β - In_2Se_3 (рис.3, в). Виявлено велику кількість дефектів пакування уздовж (001). Встановлено, що такі дефекти походять від тонких прошарків кубічної фази In_2Se_3 з періодом $a = 1.0055$ нм (фаза γ - In_2Se_3 зі зменшеним періодом), плоскість (111) якої спряжена з (001) гексагональної фази. Крупнокристалічні одношарові плівки з максимальним вмістом селену у вигляді β - й γ -фаз In_2Se_3 з розміром зерна ~ 0.5 мкм формуються в умовах високотемпературної селенізації ($T_C > 500^\circ\text{C}$).

У п.4.1.3 представлено результати дослідження плівок селеніду індію, виготовлених за різними схемами осадження сполуки In_2Se_3 із наступною селенізацією. Встановлено, що плівки селеніду індію осаджені за одноступінчатою схемою: In_2Se_3 ($T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$) + Se ($T_{\text{п}} = 550^\circ\text{C}$) складаються з зерен фаз γ -, β - In_2Se_3 та In_6Se_7 . В іншому випадку, плівки селеніду індію сконденсовані за двоступінчатою схемою осадження селеніду індію: In_2Se_3 ($T_{\text{п}} = 250^\circ\text{C}$) + Se ($T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}$) + In_2Se_3 ($T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$) + Se ($T_{\text{п}} = 550^\circ\text{C}$) містять фази β - і γ - In_2Se_3 і мають крупнокристалічну структуру з розміром зерна ~ 0.5 мкм.

За результатами досліджень було встановлено, що оптимальним способом одержання плівок селеніду індію є їх нанесення за двоступінчатою схемою з додатковою селенізацією. Осадження частини селеніду індію при відносно низькій температурі підкладки дає можливість заощаджувати такий дорогий матеріал, як індію, зменшуючи його реєпарування. Високотемпературна стадія сприяє одержанню плівок стехіометричного складу In_2Se_3 зі структурою, сприятливою для формування на їх основі плівок CIS.

У п.4.2 представлено результати аналізу фазового складу та структури плівок Cu-In-Se, синтезованих методом послідовного осадження In_2Se_3 на шар Cu на слюді. Було встановлено, що зерна халькопіриту містять двійникові прошарки й велику кількість дефектів різної мозаїчності. Кристали CuInSe_2 орієнтовані площиною (112) паралельно до слюдяної поверхні. Виявлено рефлексії типу $1/3(424)$ і (110), що належать фазі β -CIS. Зроблено висновок про те, що фазовий склад і структура двошарових плівок Cu/ In_2Se_3 , одержаних при ідентичних умовах, суворо залежить від співвідношення товщини шарів міді і селеніду індію. При недоліку атомів міді, але при прогресуючому їх збільшенні, формування фази α -

CIS відбувається на базі $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ з гексагональною ґраткою через проміжні фази $\gamma\text{-CIS}$ і $\beta\text{-CIS}$. Якщо кількість міді є достатньою, а кількість селеніду індію збільшується, то утворення фази халькопіриту будується на базі сполуки Cu_2Se : $\text{Cu} + \text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se} \rightarrow \alpha\text{-}, \beta\text{-CIS}$. Послідовність формування фаз, відповідає їх послідовності на псевдобінарному перетині діаграми стану залежно від того, які атоми, міді або індію, перебувають у надлишку у двошаровій композиції.

У п.4.3 представлено результати аналізу фазового складу та структури плівок Cu-In-Se , синтезованих методом послідовного осадження Cu на шар In_2Se_3 на ситалі із додатковою селенізацією двошарової композиції. Рентгеноспектральне дослідження елементного складу зразків плівок Cu-In-Se показало, що одна частина зразків мала недолік міді ($\text{Cu/In} = 0.64$), а друга частина зразків – надлишок міді ($\text{Cu/In} = 1.12$ і $\text{Cu/In} = 1.25$).

Встановлено, що в плівках **$\text{Cu/In} = 0.64$** , у напрямку, перпендикулярному поверхні плівки, на базі кристалітів $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$, орієнтованих площиною (001) паралельно поверхні плівки, іде формування тришарової структури $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \gamma\text{-CIS} \rightarrow \alpha, \beta\text{-CIS}$ з когерентним спряженням фаз. Встановлено існування в плівках модульованих структур у вигляді тонких шарів, що чергуються, α - і β -фаз. Встановлено, що в плівках **$\text{Cu/In} = 1.12$** , характерною рисою структури зерен є велика кількість тонких двійникових прошарків. Мікроструктура плівок третього типу зі співвідношенням **$\text{Cu/In} = 1.25$** характеризуються наявністю пакетів з паралельних пластинок мікродвійників β -фази. В цих плівках присутня вже й велика кількість крупних зерен з мікродвійниками, що належать тільки до α -фази CuInSe_2 .

Електронно-мікроскопічне дослідження плівок з різним вмістом міді показало, що у плівках зі співвідношенням $\text{Cu/In} = 0.64$ спостерігався перехід від In_2Se_3 до β -фази (CuIn_3Se_5), а в плівках зі співвідношенням $\text{Cu/In} = 1.25$ перехід від β -фази (CuIn_3Se_5) до CuInSe_2 α -фази та Cu_2Se . Встановлено, що внаслідок дифузії міді в плівку селеніду індію, зерна селеніду індію розбиваються на пластини, у яких задовольняється різне співвідношення вмісту міді й індію. Шляхом трансформації катіонної підґратки селеніду індію формуються модульовані структури. При цьому в наборі кристалічних модифікацій, які утворюють модульовану структуру, співіснують як стабільні ($\alpha\text{-CIS}$, $\beta\text{-CIS}$, Cu_2Se), так і метастабільні модифікації. Спряження фаз у модульованих структурах здійснюється або за допомогою когерентних міжфазних границь, що містять дислокації невідповідності, або за допомогою двійникових границь. Зерна $\beta\text{-CIS}$, також, як і у випадку сумісного осадження елементів, мають в своїй структурі дефекти пакування і антифазні границі.

Найбільш досконалу структуру мають плівки, склад яких відповідає співвідношенню $\text{Cu/In} = 1.25$. В основному вони складаються з великих (~ 0.5 мкм) зерен $\alpha\text{-CIS}$, що містять

велику кількість двійникових прошарків. Однак, і в цих плівках спостерігаються тонкі двійникові прошарки CuIn_3Se_5 і метастабільних фаз.

У п'ятому розділі «Дослідження механізму росту гетероструктури $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ » представлено результати досліджень фазового складу та структури плівок ZnSe , а також плівок гетеросистеми $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$.

Знайдено умови виготовлення плівок ZnSe для буферних шарів сонячних елементів, а також встановлено механізм росту плівок ZnSe на поверхні $\alpha\text{-CIS}$. Показано, що при конденсації у вакуумі на поверхні зерен CuInSe_2 ростуть епітаксійні плівки селеніду цинку кубічної модифікації.

Електронно-мікроскопічне дослідження плівок ZnSe (**п.5.1**), які були сконденсовані при кімнатній температурі підкладки, показало, що вони мають нанокристалічну структуру і містять кристалики кубічної модифікації ZnSe . При прогріві таких плівок в них відбуваються процеси рекристалізації. У результаті в плівках з'являються більші кристалики, які теж належать до кубічної модифікації. Дослідження плівок ZnSe , які були сконденсовані при $T_{\text{п}} = 150$ і 350°C , показало, що в обох випадках вони мають дрібнокристалічну структуру з розміром зерна ~ 0.1 мкм і містять гексагональну й кубічну фази селеніду цинку. Наявні дифракційні кільця й дифракційні максимуми, які спостерігаються на електронограмах, указують на те, що плівки є текстурованими. Для гексагональної і для кубічної модифікацій мають місце переважні орієнтації: (001) , $[100]$ $\text{ZnSe}_{\text{гекс}} \parallel (001), [110]$ і $[1\bar{1}0]$ KCl ; (111) , $[110]$ $\text{ZnSe}_{\text{куб}} \parallel (001), [110]$ і $[1\bar{1}0]$ KCl ; (001) , $[110]$ $\text{ZnSe}_{\text{куб}} \parallel (001), [110]$ і $[1\bar{1}0]$ KCl ; (110) , $[110]$ $\text{ZnSe}_{\text{куб}} \parallel (001), [110]$ і $[1\bar{1}0]$ KCl . Текстура краще виражена при температурі підкладки 350°C .

Показано (**п.5.2**), що при конденсації у вакуумі на поверхні зерен CuInSe_2 ростуть епітаксійні плівки селеніду цинку кубічної модифікації. При температурі конденсації $T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}$ ріст плівок ZnSe відбувається за острівковим механізмом і на поверхні кожного зерна CuInSe_2 шар ZnSe має розвинуту блокову структуру (рис.4, а). Розмір блоків ~ 0.1 мкм.

Рис.4. Мікроснімки структури плівок $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$: осадження ZnSe при 350°C (а), ZnSe - 450°C (б), ZnSe - 500°C (в).

При $T_{\text{п}} = 450^\circ\text{C}$ відбувається пошаровий ріст плівок ZnSe . На це вказує досконалий муаровий візерунок і контраст від дислокацій невідповідності на зображенні двошарових плівок $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ (рис.4, б). При $T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$ істотну роль вже відіграють процеси взаємної дифузії, які приводять до розмиття гетеропереходу $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ (рис.4, в).

У додатку А наведено акт передачі та використання науково-технічних результатів дисертаційного дослідження щодо впровадження в Національному космічному агентстві, Науково-технологічному інституті приладобудування технології виготовлення базових шарів CuInSe_2 тонкоплівкових сонячних елементів низькотемпературними методами.

У додатку Б наведено акт передачі та використання науково-технічних результатів дисертаційного дослідження щодо впровадження в Інституті фізики плазми ННЦ «ХФТІ» НАН України технології конденсації плівок ZnSe на поверхні CuInSe_2 , та механізму росту селеніду цинку на поверхні CuInSe_2 з метою одержання гетеропереходу $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ для плівкових сонячних елементів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Проведено комплексне дослідження впливу енергозберігаючих методів виготовлення плівок потрібної системи Cu-In-Se та гетеросистеми $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ на їх фазовий склад та структуру. Встановлено взаємозв'язок між фазовим складом та дефектною структурою кристалів всіх виготовлених плівок CuInSe_2 та $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$, що дає можливість оптимізувати режими виготовлення поглинаючих та буферних шарів тонкоплівкових сонячних елементів.

Аналіз одержаних результатів дає можливість зробити такі висновки:

1. Шляхом здійснення сумісного осадження за методом Векшинського одержані плівки потрібної системи Cu-In-Se змінного складу при температурі підкладки $T_{\text{п}} = 400^\circ\text{C}$. У плівках виявлені зони існування фаз $\text{CuSe}_2 + \alpha\text{-CIS}$, $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$, $\beta\text{-CIS}$, $(\beta + \gamma)\text{-CIS} + \text{In}_4\text{Se}_3$. Усі фази, окрім CuSe_2 та In_4Se_3 відповідають псевдобінарній діаграмі стану $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$.

2. Встановлено, що на поверхні (001) кристалів KCl при температурі підкладки 400°C ростуть текстуровані плівки $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$, $\beta\text{-CIS}$. Переважні орієнтації (110),(100),(001) $\text{CIS} \parallel (001) \text{KCl}$. На поверхні (001) кристалів KCl з тонким (≤ 5 нм) прошарком PbS ростуть епітаксійні плівки $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$ і $\beta\text{-CIS}$ в орієнтації (100),(001) $\text{CIS} \parallel (001) \text{PbS}$; $[100],[001] \text{CIS} \parallel [100],[010] \text{PbS}$.

3. Методами електронної мікроскопії досліджено дефектну структуру плівок $\alpha\text{-CIS}$, $(\alpha + \beta)\text{-CIS}$ і $\beta\text{-CIS}$, які були одержані методом сумісного осадження на KCl , та на KCl з прошарком PbS . Встановлено, що основним типом дефектів в плівках є мікродвійники по площинах (112) у вигляді тонких прошарків, які разом з матрицею зерна формують модульовану структуру. У плівках $\beta\text{-CIS}$, додатково до мікродвійників виникають антифазні границі по площинах (100) та (010) і дефекти пакування по площинах (001). Такі дефекти формуються в результаті зсуву в ґратці халькопіриту з упорядкованими вакансіями по міді на вектор $R = \frac{1}{2}[110]$.

4. Шляхом здійснення послідовного осадження Cu та In_2Se_3 на різних підкладках (слюда, ситал), за різними схемами осадження та селенізації і при різному співвідношенні Cu/In одержані плівки потрійної системи Cu-In-Se. Встановлено, що зерна сформованих плівок мають модульовану структуру у вигляді набору пластин з фаз різного складу. Модульовані структури утворені як рівноважними фазами, які належать до псевдобінарного перетину $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, так і метастабільними фазами. У плівках з недостатньою кількістю міді (Cu/In = 0.64), модульовані структури будуються з фаз In_2Se_3 , ($\beta + \gamma$)-CIS, а у плівках з надлишком міді (Cu/In = 1.25), вони будуються на основі α -CIS і β -CIS. Найбільш досконалу структуру мають плівки, склад яких відповідає співвідношенню Cu/In = 1.25. В основному вони складаються з великих (~ 0.5 мкм) зерен α -CIS, що містять велику кількість двійникових прошарків. Однак, і в цих плівках спостерігаються тонкі двійникові прошарки β -CIS та метастабільних фаз.

5. Встановлено, що зерна β -CIS, які формуються при послідовному осадженні Cu та In_2Se_3 , також в своїй структурі мають антифазні границі та дефекти пакування – на мікродифракційних картинах від цих зерен спостерігаються тяжі біля рефлексів, що відповідають підгратці катіонів.

6. Сформульовано тезу про те, що мікродвійники, антифазні границі та дефекти пакування з $R = \frac{1}{2}[110]$ є невід’ємними дефектами плівок з ґраткою халькопіриту, виготовлених різними засобами при відносно низькій температурі.

7. Відпал плівок ($\alpha + \beta$)-CIS, синтезованих методом Векшинського при 400°C на ситалі, у несамостійному газовому розряді при 550°C стимулює фазове перетворення β -CIS \rightarrow α -CIS і призводить до формування гомогенних плівок α -CIS з крупнокристалічною структурою. При цьому зберігається модульована структура багатьох зерен α -CIS у вигляді мікродвійникових прошарків.

8. З метою виявлення способу виготовлення плівок In_2Se_3 зі структурою, що є оптимальною для подальшого осадження Cu та формування плівок CIS, проведено дослідження плівок In_2Se_3 , які були одержані різними засобами. Встановлено, що оптимальним способом одержання плівок In_2Se_3 є схема їх нанесення у два прийоми: перший шар при $T_{\text{п}} = 250^\circ\text{C}$, а другий при 500°C з додатковою селенізацією при $T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}$ та 550°C . Осадження частини селеніду індію при відносно низькій температурі підкладки дає змогу заощаджувати такий дорогий матеріал, як індій, зменшуючи його реєвипаровування. Високотемпературна стадія з додатковою селенізацією сприяє одержанню крупнокристалічних плівок стехіометричного складу In_2Se_3 зі структурою, сприятливою для формування на їх основі плівок CIS.

9. Проведено електронно-мікроскопічне дослідження плівок ZnSe, які були сконденсовані на KCl при кімнатній температурі підкладки. Показано, що вони мають нанокристалічну структуру і належать до кубічної модифікації ZnSe. При прогріванні таких плівок в них відбуваються процеси рекристалізації. В результаті в плівках з'являються більші кристалики, які теж належать до кубічної модифікації. Дослідження плівок ZnSe, які були сконденсовані при $T_{\text{п}} = 150$ і 350°C показало, що в обох випадках вони мають дрібнокристалічну структуру з розміром зерна ~ 0.1 мкм і містять зерна гексагональної та кубічної модифікацій ZnSe.

10. Встановлено механізм росту ZnSe на поверхні α -CIS для формування гетероструктури CuInSe₂-ZnSe для плівкових сонячних елементів. Показано, що при конденсації у вакуумі на поверхні зерен α -CIS ростуть епітаксійні плівки селеніду цинку кубічної модифікації. При температурі конденсації $T_{\text{п}} = 350^{\circ}\text{C}$ ріст плівок ZnSe відбувається за острівковим механізмом і на поверхні кожного зерна α -CIS вони мають розвинуту блокову структуру. При температурах конденсації $T_{\text{п}} = 450$ і 500°C відбувається пошаровий ріст плівок ZnSe. Але при $T_{\text{п}} = 500^{\circ}\text{C}$ вже суттєвими є дифузійні процеси, які розмивають міжфазну границю та руйнують гетероперехід.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Rockett A. Thin film photovoltaics / A. Rockett, H. Birkmire // J. Appl.Phys.Rev.- 1991.- V.70.- P.336.
2. Ramanathan K. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells / K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins // Progress in Photovoltaics: Research and Applications.- 1999.- V.11.- P.225-230.
3. Klenk R. Growth mechanism and diffusion in multinary and multilayer chalcopyrite thin films / R. Klenk, T. Walter, D. Schmid, H.W. Schock // J. Appl. Phys.- 1993.- V.32.- P.57-61.
4. Park J.S. Fabrication of CuInSe₂ films and solar cells by the sequential evaporation of In₂Se₃ and Cu₂Se binary compounds / J.S. Park, S.C. Lee, D.Y. Ahn, B.T. Yoon and J. Song // J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells.- 2001.- V.69.- P.99-105.
5. Gödecke T. Phase equilibrium of Cu-In-Se. Stable states and non-equilibrium states of the In₂Se₃ - Cu₂Se subsystem / T. Gödecke, T. Haalboom, F. Ernst. // Zeitschrift für Metallkunde.- 2000.- V.91.- P.622-634.
6. Romero E. Phase Identification and AES Depth Profile Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films / E. Romero, C. Calder'ón, P. Bartolo-Perez // Brazilian Journal of Physics.- 2006.- V.36, №3B.- P.1050-1053.

7. Tiwari A.N. 12.8% Efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cell on a flexible polymer sheet / A.N. Tiwari, M. Krejci, F-J. Haug, H. Zogg // Progress in Photovoltaics: Research and Applications.- 1999.- V.7.- P.393-397.
8. Хрипунов Г.С. Гибкие солнечные модули на основе сульфида и теллурида кадмия / Г.С. Хрипунов, Е.П. Черних, Н.А. Ковтун, Е.К. Белоногов // Физика и техника полупроводников.- 2009.- Т.43, №8.- С.1084-1089.
9. Nishiwaki S. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films at low substrate temperatures. / S. Nishiwaki, T. Satoh, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada // Journal of Material Research.- 2001.- V.16.- P.394-399.
10. Yoona S. Effect of a Cu-Se secondary phase on the epitaxial growth of CuInSe₂ on (100) GaAs / S. Yoona, S. Kima, V. Craciunb // J. Crystal Growth.- 2005.-V.281.- P.209-219.
11. Nashiwaki Shiro. Preparation of Zn doped (CuInGaSe₂) Thin films by physical vapor deposition / Shiro Nashiwaki // Jpn. J. Appl. Phys.- 2000.- Vol.39.- Suppl.39-1.- P.155-157.
12. Siebentritt S. Cd-free buffer layers for CIGS solar cells prepared by a dry process / S. Siebentritt, T. Kampschulte, A. Bauknecht // Solar Energy Materials and Solar Cells.- 2002.- V.70.- P.447-457.
13. Gremenok V.F. Crystals and thin films of Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe₂ solid solutions: Structural and physical properties / V.F. Gremenok, L.V. Bodar / Jpn. J. Appl. Phys.- 2000.- Vol.39.- Suppl. 39-1.- P.277-278.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових наукових виданнях:

1. Григоров С.Н. Новые аспекты в формировании фазы In₂Se₃ в пленках селенида индия / С.Н. Григоров, В.М. Косевич С.М. Космачев, **А.В. Таран** // Вопросы атомной науки и техники. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.- 1999.- №.2(10).- С.90-95.
2. Grigorov S.N. Growth and Structure of In₂Se₃ and CuInSe₂ Thin Films / S.N. Grigorov, V.M. Kosevich, S.M. Kosmachev B.A. Savitsky, **A.V. Taran** // Jpn. J. Appl. Phys.- 2000.- V.39. Suppl.39-1.- P.179-180.
3. Grigorov S.N. Crystallization of the Amorphous Indium Selenide Films during Annealing / V.M. Kosevich, S.M. Kosmachev, **A.V. Taran** // Physics and Chemistry of Solid State.- 2004.- V.5, №1.- P.35-37.
4. Grigorov S.N. TEM investigation of CuInSe₂-ZnSe heterostructures for thin film solar cells / V.M. Kosevich, S.M. Kosmachev, **A.V. Taran** // Вопросы атомной науки и техники. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.- 2008.- №.17(1).- С.93-95.

5. Grigorov S.N. Phase transformations in two-layered In_2Se_3 -Cu film system / V.M. Kosevich, S.M. Kosmachev, **A.V. Taran** // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.- 2008.- №2 (92).- С.145-148.
6. Grigorov S.N. Structure of Cu-In-Se thin films of variable composition / V.M. Kosevich, **A.V. Taran** // Functional materials.- 2009.- V.16(3).- P.324-328.

Тези доповідей у збірниках тез міжнародних конференцій:

1. Growth and structure of In_2Se_3 and CuInSe_2 thin films / S.N. Grigorov, V.M. Kosevich, S.M. Kosmachev B.A. Savitsky, **A.V. Taran** // Proc. of the 12th International conference on Ternary and Multinary compounds Hsin-chu, Taiwan, March 13-17, 2000. P.179-180.
2. TEM investigation of the In_2Se_3 and CuInSe_2 thin films / S.N. Grigorov, V.M. Kosevich, S.M. Kosmachev, **A.V. Taran** // Autumn School "Progress in Advanced Materials Science through Electron Microscopy", Berlin, Germany, 2002.- P.74.
3. Кристаллізація аморфних плінок селеніда індія при отжигі/ С.Н. Григоров, В.М. Косевич, С.М. Космачев, **Таран А.В.** // Харьковская научная ассамблея, ISTFE-14 «Тонкие пленки в оптике и электронике», Сб. докл.-Харьков.- 2002.- С.169-171.
4. Исследование механизма роста и структуры пленочной гетеросистемы CuInSe_2 -ZnSe / С.Н. Григоров, В.М. Косевич С.М. Космачев, **А.В. Таран** // Матеріали Х Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТП-Х) Івано-Франківськ, Івано-Франківськ: Гостинець.- 2005.- С.297-298.
5. Ріст і структура гетеросистеми CuInSe_2 -ZnSe - перспективної системи для плівкових сонячних елементів / С.М. Григоров, В.М. Косевич, С.М. Космачов, **А.В. Таран** // Тези доповідей Всеукраїнського з'їзду «Фізика в Україні».- Одеса.- 2005.- С.143.
6. Исследование механизма роста и структуры пленочной гетеросистемы CuInSe_2 -ZnSe / С.Н. Григоров, В.М. Косевич, С.М. Космачев, **А.В. Таран** // тезисы «XXI Российская конференция по электронной микроскопии», г. Черногловка.- 2006.- С.37.
7. Електронно-мікроскопічне дослідження структури плівок Cu-In-Se / С.Н. Григоров, С.М. Космачев, **А.В. Таран** // Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТП-XI) Івано-Франківськ, Івано-Франківськ.- 2007.- С.127.
8. Структура плінок Cu-In-Se переменного состава, приготовленных методом Векшинского / С.Н. Григоров, **А.В. Таран** // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФТТП-XII) Івано-Франківськ, Івано-Франківськ.- 2009.- С.225-226.

9. Рост и структура эпитаксиальных плёнок Cu-In-Se при 400°C / С.Н. Григоров, **А.В. Таран** // 4 Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-4), тези доповіді, Україна, Запоріжжя.- 2009.- С.159.
10. Структура плівок Cu-In-Se змінного складу / С.Н. Григоров, В.М. Косевич **А.В. Таран** // XVII міжнародна науково-практична конференція, Харків.- 2009.- С.384.
11. Эпитаксиальный рост и структура плёнок Cu-In-Se с кристаллической решёткой халькопирита / S.N. Grigorenko, **A.V. Taran** // XXIII Международная конференция по электронной микроскопии г. Черногловка, Россия.- 2010.- С.203-204.

Taran A.V. Phase composition and structure of ternary Cu-In-Se film system with chalcopyrite lattice prepared by energy-saving methods. -Manuscript.

Dissertation for Ph.D degree of technical science by specialty 01.04.07 - solid state physics.- Institute of Electrophysics & Radiation Technologies NAS of Ukraine.- Kharkov.- 2011.

The thesis is devoted to study of the influence of low-temperature deposition techniques of ternary Cu-In-Se thin films and CuInSe₂-ZnSe heterosystem for photovoltaic devices on their phase composition and structure.

Three-component Cu-In-Se thin films of variable composition were obtained using the Vekshinsky technique on glass-enamel, on (001) KCl crystals and KCl with a thin (≤ 5 nm) PbS sublayer placed on a lengthy substrate at 400°C. There were revealed the CuSe₂ + α -CIS, α -CIS, ($\alpha + \beta$)-CIS, β -CIS, ($\beta + \gamma$)-CIS + In₄Se₃ phase areas corresponding to the Cu₂Se-In₂Se₃ pseudo-binary section of the ternary Cu-In-Se phase diagram.

It was found that α -CIS, ($\alpha + \beta$)-CIS, and β -CIS films on the KCl surface are texturized with the following preferred orientations: (001) [110], (100) [001] CIS \parallel (001) [110], [1 $\bar{1}$ 0], [100] and [010] KCl; (110) [110] CIS \parallel (001) [110] and [1 $\bar{1}$ 0] KCl; (114) [110] CIS \parallel (001) [110] and [1 $\bar{1}$ 0] KCl; (112) [110] CIS \parallel (001) [110], [1 $\bar{1}$ 0], [100] and [010] KCl. Epitaxial films oriented (100), (001) CIS \parallel (001) PbS; [100], [001] CIS \parallel [100], [010] PbS have grown on the surface of PbS sublayer.

By means of electron microscopy the defect structure of α -CIS, ($\alpha + \beta$)-CIS, β -CIS films was studied. It was found that these grains have modulated structure containing lamellas with microtwins along the (112) planes. In addition, in β -CIS films the antiphase boundaries oriented along the (100), (010) planes and stacking faults along the (001) planes were found. Such defects explained as a shift in the (001) β -CIS plane by a vector $R = \frac{1}{2} [110]$, which preserves Se sublattice undisturbed, but causes the transition of Cu atoms into In sites.

The CIS films were obtained by sequential deposition of Cu and In₂Se₃. It was established that the α -CIS films formation in the double-layered film system occurs through a stage of the modulated structures consisting of thin plates of stable and metastable phases of quasi-binary Cu₂Se-In₂Se₃ system.

Investigations carried out showed that during CIS films synthesis both by simultaneous and sequential deposition at low temperatures the structurization phenomenon associated with the formation of grains with modulated structure comprising of microtwins, antiphase boundaries and stacking faults takes place instead of perfect α -CIS grains formation.

Technique of ZnSe deposition on the α -CIS surface for solar cells buffer layers was elaborated. It was shown that the epitaxial growth of ZnSe at $T_{\text{sub}} = 350^\circ\text{C}$ occurs according the

island mechanism, and at $T_{\text{sub}} = 450^{\circ}\text{C}$ occurs layer-by-layer growth. Fairly sharp CuInSe₂-ZnSe heterojunction formed at $T_{\text{sub}} = 450^{\circ}\text{C}$, and the heterojunction is destroyed at $T_{\text{sub}} = 500^{\circ}\text{C}$ as a result of interdiffusion processes.

Keywords: indium selenide, copper chalcopyrite, zinc selenide, base layer, buffer layer, solar cell, film, thermal evaporation, film structure, phase composition, electron microscopy.

Таран А.В. Фазовый состав и структура плёнок тройной системы Cu-In-Se с халькопиритной решеткой, приготовленных энергосберегающими методами. - Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 - физика твёрдого тела. - Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины. - г.Харьков. - 2011.

Диссертация посвящена исследованию влияния низкотемпературных методов изготовления пленок тройной системы Cu-In-Se и гетеросистемы CuInSe₂-ZnSe для гелиоэнергетики на их фазовый состав и структуру. Установлено, что пленки α -CIS, $(\alpha + \beta)$ -CIS и β -CIS, выращенные методом Векшинского при $T = 400^{\circ}\text{C}$ на поверхности KCl, являются текстурированными, а на поверхности подслоя PbS растут эпитаксиальные плёнки CIS. Показано, что при синтезе пленок CIS, как методами совместного, так и последовательного осаждения при низких температурах, происходит структуризация плёнок, связанная с формированием несовершенных зёрен α -CIS, а зёрен с модулированной структурой из микродвойников, антифазных границ и дефектов упаковки. Разработана методика осаждения плёнок ZnSe на поверхности α -CIS, для буферного слоя плёночных солнечных элементов. Показано, что при $T_{\text{n}} = 350^{\circ}\text{C}$ происходит эпитаксиальный рост ZnSe.

Ключевые слова: селенид индия, халькопирит меди, селенид цинка, базовый слой, буферный слой, солнечный элемент, пленка, термическое испарение, структура пленки, фазовый состав, электронная микроскопия.

Таран А.В. Фазовий склад та структура плівок потрійної системи Cu-In-Se з халькопиритною ґраткою, що виготовлені енергозберігаючими методами. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. - Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України. - м. Харків. - 2011.

Дисертацію присвячено встановленню впливу низькотемпературних методів виготовлення плівок потрійної системи Cu-In-Se та гетеросистеми CuInSe₂-ZnSe на їх фазовий склад та структуру для потреб геліоенергетики. Встановлено, що плівки CIS,

вирощені методом Векшинського при $T = 400^{\circ}\text{C}$ на поверхні KCl, є текстурованими, а на поверхні підшару PbS ростуть епітаксійні плівки CIS. Показано, що при синтезі плівок CIS, як засобами сумісного так і послідовного осадження при низьких температурах, відбувається структуризація плівок, яка пов'язана з формуванням недосконалих зерен α -CIS, а зерен з модульованою структурою із мікродвійників, антифазних границь та дефектів пакування. Розроблена методика осадження плівок ZnSe на поверхні α -CIS для буферних шарів плівкових сонячних елементів. В результаті дослідження фазового складу та структури одержаних плівок показано, що при $T_{\text{п}} = 350^{\circ}\text{C}$ відбувається епітаксійний ріст ZnSe.

Ключові слова: селенід індію, халькопірит міді, селенід цинку, базовий шар, буферний шар, сонячний елемент, плівка, термічний випар, структура плівки, фазовий склад, електронна мікроскопія.