

Національна АКАДЕМІЯ НАУК України  
Науково-технологічний концерн “інститут МОНОКристалів”  
інститут монокристалів

**Тавріна Тетяна Володимирівна**

УДК 621.315.5:541.2

**Вплив Відхилення від стехіометрії та введення сульфідУ кадмію на структуру і Фізичні властивості  $\text{CuInSe}_2$**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Харків –2002**

Дисертацією є рукопис.

**Робота виконана** у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

**Науковий керівник:** доктор фіз.-мат. наук, професор  
**Рогачова Олена Іванівна,**  
Національний технічний університет  
”Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики

**Офіційні опоненти:** доктор фіз.-мат. наук  
**Пузіков Вячеслав Михайлович,**  
Науково-технологічний концерн  
“Інститут монокристалів”,  
директор Науково-дослідного відділення  
оптичних та конструкційних кристалів

доктор фіз.-мат. наук, професор  
**Мамалуй Андрій Олександрович**,  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
завідувач кафедри загальної та експериментальної фізики

**Провідна установа:** Інститут фізики напівпровідників НАН України (відділення фізико-технологічних проблем напівпровідникової ІЧ-техніки), м. Київ

Захист відбудеться " 3 " липня 2002 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів Науково-технологічного концерну "Інститут монокристалів" НАН України

Адреса: 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту монокристалів Науково-технологічного концерну "Інститут монокристалів" НАН України

Автореферат розісланий " 1 " червня 2002 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат технічних наук

Л.В.

#### Атрощенко **Загальна характеристика роботи**

**Актуальність теми.** Використання нетрадиційних, екологічно чистих і доступних у будь-якому місці земної кулі джерел енергії є одним із перспективних напрямів розвитку сучасної енергетики. Алмазоподібні напівпровідникові сполуки I-III-VI<sub>2</sub>, до яких належить діселенід міді-індію CuInSe<sub>2</sub> (CIS), займають важливе місце серед матеріалів оптоелектроніки, нелінійної оптики і сонячної енергетики. На основі CIS створюють високоефективні, стабільні та дешеві сонячні елементи як з гомо-, так і з гетеропереходами. Оскільки найвищі значення к.к.д. (до ~19% [1]) фотоперетворювачів на основі CIS досягаються в даний час у полікристалічних тонких плівках, становить інтерес дослідження властивостей не тільки моно-, а й полікристалічного CIS.

Відомо, що підвищення ефективності роботи сонячних елементів на основі CIS пов'язане з необхідністю контролю його кінетичних та оптичних властивостей. Одним із основних методів керування властивостями CIS, який дозволяє змінювати навіть тип провідності, є відхил від стехіометрії, характер якого визначає тип і концентрацію власних дефектів. Однак проблему кореляції між складом, дефектною структурою і властивостями CIS на сучасному етапі не можна вважати вирішеною [2]. Труднощі пов'язані із широким спектром можливих дефектів нестехіометрії, що одночасно можуть співіснувати в CIS. Для однозначної ідентифікації власних дефектів в CIS необхідно мати можливість: 1) вводити в кристал дефекти переважно одного типу і 2) контролювати та змінювати їх концентрацію. У зв'язку з цим в дисертації запропоновано використання методу "контрольованих атомних дефектів", коли в CIS в результаті відповідної зміни складу вводяться дефекти нестехіометрії переважно одного типу.

В сильно нестехіометричних фазах, які характеризуються високою концентрацією власних дефектів, зростаючий внесок енергії взаємодії дефектів між собою в загальну енергію кристала стимулює їх упорядкування. Процеси взаємодії та перерозподілу дефектів можуть привести до якісної зміни властивостей і потребують спеціального вивчення.

Широкі можливості практичного використання у сонячних елементах гетеропереходів  $p$ -CIS/ $n$ -CdS стимулюють дослідження процесів взаємодії сполук CIS і CdS, оскільки явища на межі розподілу мають вагомий вплив на характеристики пристроїв з гетеропереходами. Зокрема, необхідні відомості щодо взаємної розчинності CIS і CdS, а також характеру зміни властивостей при утворенні твердих розчинів між CIS і CdS. Цих даних, наскільки нам відомо, бракує у сучасній науковій літературі.

Фізика дефектів являє собою один із найважливіших напрямів фізики напівпровідників. Саме необхідність розширення відомостей стосовно впливу власних і домішкових дефектів на структуру, енергетичний спектр та фізичні властивості напівпровідників I-III-VI<sub>2</sub>, зокрема CIS, в поєднанні з практичними потребами сонячної енергетики, і визначили напрямок даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відповідності з програмою наукової тематики кафедри теоретичної та експериментальної фізики Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут": "Розробка фізичних основ керування властивостями напівпровідникових фаз шляхом легування" (номер держреєстрації 0197U001938); "Фізичні явища в нестехіометричних напівпровідникових фазах" (номер держреєстрації 0197U001901), "Фізичні основи керування властивостями фото- і термоелектричних матеріалів" (номер держреєстрації 0100U001663).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи полягала у встановленні зв'язку між характером і ступенем відхилення від стехіометрії або концентрацією домішки CdS, з одного боку, і структурою та фізичними властивостями CIS, з іншого боку. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішення наступних задач:

1. Приготування кристалів CIS з різним характером і ступенем відхилення від стехіометрії, а також легування домішкою CdS.
2. Мікроструктурне, рентгенодифракційне дослідження і вимірювання механічних властивостей одержаних зразків.
3. Дослідження гальваномагнітних властивостей (електропровідності  $\sigma$ , коефіцієнта Холла  $R_H$ , рухливості носіїв заряду  $\mu_H$ ) в інтервалі температур 77-300 К.
4. Вивчення термоелектричних властивостей.
5. Дослідження спектрів фотолюмінесценції.
6. Виявлення механізмів дефектоутворення і визначення енергетичних рівнів дефектів в CIS при відхиленні від стехіометрії та введенні CdS.
7. Встановлення закономірностей у зміні кристалічної структури і фізичних властивостей CIS при: 1) відхиленні від стехіометричного складу; 2) введенні CdS.

**Об'єктом дослідження** були кристали  $CuInSe_2$   $n$ - і  $p$ -типу провідності з різним характером і ступенем відхилення від стехіометрії, а також тверді розчини на основі CIS в системі  $(CuInSe_2)_{1-x}-(CdS)_{2x}$  ( $x = 0-0,07$ ). **Предмет дослідження**- структурні, механічні, кінетичні та люмінесцентні властивості та їх залежності від складу зразків, типу і концентрації власних і домішкових дефектів. Використання **методів** мікроструктурного, рентгенодифракційного і фотолюмінесцентного аналізів, вимірювання мікротвердості, електропровідності, коефіцієнта Холла та коефіцієнта Зеєбека забезпечило вирішення поставлених у роботі задач.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в наступному:

1. Вперше для напівпровідникової сполуки  $CuInSe_2$  проведено систематичне комплексне дослідження структури, механічних, гальваномагнітних, термоелектричних і люмінесцентних властивостей при різному характері відхилення від стехіометрії. Встановлено кореляцію між складом, типом та концентрацією дефектів нестехіометрії,

структурою і фізичними властивостями при цілеспрямованому введенні дефектів переважно одного типу шляхом використання методу “контрольованих атомних дефектів”.

2. На основі зіставлення даних по вивченню фізичних властивостей із структурними дослідженнями проведено ідентифікацію основних типів дефектів в CIS при різному характері відхилення від стехіометрії. Встановлено розчинність в CIS надстехіометричних добавок різного типу. Визначено енергії активації рівнів, що утворюються власними дефектами різного типу (катионними вакансіями  $V_{Cu}$  і  $V_{In}$ , міжвузловими атомами  $Cu_i$  і  $Se_i$ , дефектами заміщення  $Cu_{In}$  і  $In_{Cu}$  та інш.).

3. При введенні надлишкового Se (понад ~50.5 ат.%) виявлено якісну зміну механізму дефектоутворення при збільшенні концентрації Se – утворення поряд з катионними вакансіями дефектів іншого типу (міжвузлового  $Se_i$  і/або антиструктурних дефектів). Цей ефект пояснюється процесами взаємодії дефектів між собою і можливим упорядкуванням катионних вакансій при досить значній їх концентрації. Оцінка оптимальних складів упорядкування дефектів нестехіометрії в кристалічній ґратці показала, що один із можливих способів упорядкованого розташування катионних вакансій реалізується при ~50,5 ат.% Se.

4. Проведено оцінку внеску різних механізмів розсіювання (на іонізованих дефектах, акустичних і оптичних фонах) в загальну рухливість носіїв заряду в CIS при надлишку Se. Показано, що зі збільшенням ступеня відхилення від стехіометрії зростає внесок розсіювання на іонізованих дефектах.

5. Встановлено, що при відхилі від стехіометрії, що відповідає введенню стійких сполук ( $In_2Se_3$ ), в межах області розчинності існує тільки вузька область (до ~1.5 і ~1 мол. %, відповідно) електричної дії добавки. Відсутність електричної активності добавки при подальшому відхилі від стехіометрії пов'язується зі зростаючою імовірністю утворення нейтральних комплексів.

6. Виявлено незвичайне зниження концентрації носіїв заряду  $n$ -типу (до  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) і зростання їх рухливості (до  $\sim 470 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ) при введенні в CIS надлишкового InSe в кількості до ~1,5-2 мол.%. Ефект пов'язується із перезарядженням  $In^{+3} \rightarrow In^{+1}$ , що супроводжує процеси комплексоутворення.

7. Виявлено осциляційний характер температурних залежностей гальваномагнітних властивостей ( $R_H$ ,  $\mu_H$ ) у нестехіометричному CIS з високою (~1-2 %) концентрацією як заряджених, так і нейтральних катионних вакансій, що пояснюється коливальним характером релаксаційних процесів в кристалі.

8. Вперше проведено комплексне вивчення структури і фізичних властивостей твердих розчинів на основі CIS в системі  $(CuInSe_2)_{1-x}-(CdS)_{2x}$  і визначено розчинність CdS в CIS. Виявлено немонотонний характер концентраційних залежностей властивостей з особливою точкою поблизу  $x = 0.01$ , що пов'язується із процесами колективної взаємодії домішкових дефектів.

9. Встановлено, що при розчинності в CIS сполука CdS поводить себе як домішка донорного типу. На основі температурних залежностей коефіцієнта Холла визначено енергетичні рівні, що утворює CdS.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

1. Проведені у роботі комплексні дослідження підтвердили доречність використання “методу контрольованих атомних дефектів” для розробки фізичних основ керування властивостями складних напівпровідникових фаз шляхом відхилення від стехіометрії. Зміна характеру і ступеня відхилення від стехіометрії дозволяє інвертувати тип провідності (в

напрямку як  $n-p$ , так і  $p-n$ ), керувати концентрацією і рухливістю носіїв заряду в кристалах CIS завдяки зміні дефектної структури.

2. Запропоновано спосіб зниження концентрації та підвищення рухливості носіїв заряду  $n$ -типу в кристалах CIS шляхом введення InSe.

3. Дані щодо впливу CdS на структуру і властивості CIS (межа розчинності, електрофізичні та оптичні характеристики) можуть бути використані для інтерпретації та прогнозування властивостей гетеропереходу  $p$ -CIS- $n$ -CdS.

4. Одержані результати мають фундаментальне значення з точки зору розвитку наукових уявлень в галузі фізики нестехіометрії складних напівпровідникових сполук.

**Особистий внесок здобувача** полягає в розробці методів виготовлення і одержанні кристалів CIS із різним характером і ступенем відхилення від стехіометрії [1-4, 6-15], а також з домішкою CdS [5]; дослідженні мікроструктури, механічних, гальваноманітних, термоелектричних властивостей зразків [1-15]; обробці і узагальненні результатів досліджень [1-11,13-15]; підготовці матеріалів до друку. Автор приймав участь у постановці задач, обговоренні та інтерпретації одержаних результатів разом із співавторами статей. Рентгенографічні дослідження проведено дисертантом при допомозі науковців кафедри ФМН НТУ "ХПІ": к. ф.-м. н. Гладких Л.І. і к. ф.-м. н. Пінегіна В.І.

Фотолюмінесцентні дослідження зразків проведено к. ф.-м. н. Мудрим О.В. в Інституті фізики твердого тіла і напівпровідників НАН Білорусії.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на наступних наукових конференціях: International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics (Uzhgorod, Ukraine, 30 September -2 October 1996), II International School-Conference "Physical Problems in Material Science of Semiconductors" (Chernivtsi, Ukraine, 8-12 of September, 1997), XI International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Salford, Great Britain, 8-12 of September 1997), IV Науково-технічна конференція "Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів" (Ужгород, Україна, 7-10 жовтня, 1998), III International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors (Chernivtsi, Ukraine, 7-10 of September, 1999), European Materials Research Society 1999 Spring Meeting (Strasbourg, France, June 1-4, 1999), XII International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Hsinchu, Taiwan, March 13-17, 2000).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 15 друкованих робіт, серед них: 7 праць опубліковано у наукових журналах, 1 - у збірнику матеріалів конференції, 7 - у збірниках тез міжнародних конференцій.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація викладена на 198 сторінках, складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (290 найменувань) і 1 додатка, містить 69 рисунків і 16 таблиць.

## Основний Зміст роботи

**У вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій, в яких висвітлено основні результати дисертації.

На початку **першого розділу** наведено основні відомості про алмазоподібні напівпровідники I-III-VI<sub>2</sub>, одним з яких є CIS. Відокремлено загальні відомості про нестехіометрію напівпровідникових фаз, і, зокрема, потрійних сполук I-III-VI<sub>2</sub>, що характеризуються складною дефектною структурою із можливим співіснуванням 12 можливих типів власних дефектів. Розглянуто питання взаємодії та імовірного

упорядкування власних дефектів у фазах змінного складу з широкими областями гомогенності (ОГ). Виділено роботи, в яких вивчалися фазові рівноваги у системі Cu-In-Se, структура і фізичні властивості CIS. Наведено дані стосовно методів виготовлення кристалів і практичного використання CIS.

Аналіз попередніх робіт по нестехіометрії сполуки  $\text{CuInSe}_2$  показав, що деякі питання не були розв'язані і потребують нових досліджень. Так, використання існуючих методів приготування нестехіометричних кристалів CIS (вирощування при надлишку або в атмосфері Se чи In) призводить до одночасного утворення власних дефектів різних типів, що ускладнює їх надійну ідентифікацію. Відсутній підхід, що надавав би можливість керувати типом і концентрацією дефектів нестехіометрії. Дані щодо походження та енергії активації енергетичних рівнів власних дефектів в CIS мають суперечливий характер. Не існує комплексного підходу до вирішення багатогранної проблеми модифікації властивостей при розупорядкуванні структури за рахунок відхилення від стехіометрії.

Це визначило необхідність проведення систематичного дослідження впливу характеру і ступеня відхилення від стехіометрії на структуру і властивості CIS при цілеспрямованому введенні дефектів переважно одного типу з контрольованою концентрацією.

Перший розділ вміщує також загальні відомості про структуру та основні властивості сполуки CdS, яку в даній роботі використано в якості домішки. Наведено загальні відомості про гетеропереходи CIS-CdS. Відзначається, що, хоча сонячні елементи на основі гетероструктур  $p$ -CIS- $n$ -CdS широко використовуються, в науковій літературі бракує відомостей стосовно взаємодії сполук CIS та CdS.

**Другий розділ** присвячено розгляданню методів і техніки експериментальних досліджень. Синтез полікристалічних зразків проведено ампульним методом із компонентів високого ступеня чистоти. Після синтезу сплави піддавали тривалому гомогенізуючому відпалу. Для визначення областей гомогенності CIS при відхиленні від стехіометрії використовували відпалювання при різних температурах. Склад кожного зразка контролювали за допомогою хімічного і рентгеноспектрального аналізів, які показали, що відхилення складу від розрахованого не перевищує  $\pm 0,03$  ат. % по кожному елементу. Додаткових домішок, що могли б з'явитися в процесі приготування зразків, за даними мас-спектрометричного аналізу не виявилось. Для перевірки однорідності зразків виконували комплекс досліджень: вибірково локальний рентгеноспектральний аналіз, прецизійне вимірювання періодів кристалічної ґратки  $a$  і  $c$  на пробах із різних частин зразка, локальне вимірювання вздовж та поперек зразка мікротвердості, мікротермо-е.р.с. та електропровідності. Звичайно розкид значень цих параметрів не перевищував похибок їх вимірювання.

Прецизійне визначення періодів  $a$  і  $c$  проводили при зйомці на дифрактометрі ДРОН-2 в  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванні з похибкою  $\Delta a = \pm 2 \cdot 10^{-4}$  Е та  $\Delta c = \pm 4 \cdot 10^{-4}$  Е. Мікроструктуру вивчали на травлених свіжих сколах кристалів, використовуючи в якості травника насичений розчин  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10:1). На зразках різного складу при кімнатній температурі на приладі ПМТ-3 проведено детальне дослідження мікротвердості  $H$  в широкому інтервалі навантажень  $P=0,05-0,7$  Н (п. 3.1.2), в результаті якого було виявлено масштабний ефект - залежність  $H$  від  $P$  в інтервалі  $0,05 \leq P \leq 0,3$  Н. Для того, щоб при порівнянні значень  $H$  різних зразків виключити вплив залежності  $H$  від навантаження  $P$ , вимірювання мікротвердості проводили при  $P = 0,49$  Н (в області незалежності  $H$  від  $P$ ). Середньоквадратична флуктуація серії вимірювань  $H$  (30- 50 вимірювань) в різних частинах кожного зразка не перевищувала  $\sim 3$  %.

Електропровідність  $\sigma$  та коефіцієнт Холла  $R_H$  визначали в інтервалі температур 77–300 К

в постійному магнітному полі 1 Тл при постійному струмі через зразок з точністю  $\pm 5\%$ . Холлівську рухливість носіїв заряду розраховували за формулою  $\mu_H = R_H \sigma$ , а концентрацію носіїв заряду оцінювали, припускаючи, що холл-фактор дорівнює 1. Коефіцієнт термо-е.р.с.  $S$  вимірювали компенсаційним методом по відношенню до міді. Спектри фотолюмінесценції вивчали при температурі 4.2 К при збудженні аргоновим лазером, що працює на довжині хвилі 488 нм. Оптичне випромінювання реєстрували за допомогою Ge *p-i-n* детектора. Енергетичне положення смуг в спектрах визначали з точністю  $\pm 0,001$  еВ.

**У третьому розділі** наведено результати дослідження впливу дефектів нестехіометрії різного типу на структуру та властивості CIS. При виборі складів для досліджень використано і розвинуто метод “контрольованих атомних дефектів”: для спрямованого введення дефектів нестехіометрії того чи іншого типу склад зразків змінювався вздовж певного напрямку (розрізу) концентраційного трикутника Гіббса. Для дослідження нами було обрано кілька напрямків в концентраційному трикутнику Cu-In-Se (рис. 1, *a*), що становлять особливий інтерес. На рис. 1, *б* показано область, в межах якої змінювалися склади зразків.

Оскільки при вирощуванні монокристалів CIS часто використовують обробку в парах Se, особливий інтерес становить вплив надлишкового Se на властивості CIS (**п. 3.1**). При введенні в CIS надлишкового Se при фіксованому катіонному відношенні  $[Cu]/[In] = 1$  (розріз 1, рис. 1) найбільш імовірно введення катіонних вакансій ( $V_{Cu}$  і  $V_{In}$ ) і міжвузлових атомів  $Se_i$ . Заповнення надлишковими атомами Se міжвузлових позицій менш імовірно у зв'язку із високою енергією утворення дефектів  $Se_i$  порівняно із вакансіями  $V_{Cu}$  і  $V_{In}$ . За результатами мікроструктурного, рентгенодифракційного аналізів, вимірювання  $H$  визначено ОГ CIS при недостатці та надлишку Se відносно стехіометричного складу (49,9–51,0 ат. % при 620 К), в межах якої виявлено складний характер концентраційних залежностей  $a$ ,  $c$ ,  $H$  (рис. 2, *a*, *б*), ширини дифракційних ліній  $B$  поблизу  $\sim 50,5$  ат. % Se. Зниження  $a$  і  $c$ , що спостерігається при збільшенні концентрації Se (див. рис. 2, *a*), природно пов'язати з утворенням  $V_{Cu}$  і  $V_{In}$ , концентрація яких при  $\sim 50,5$  ат. % Se могла б дорівнювати  $\sim 2$  ат. %, якщо цей тип дефектів був би єдиним. При такій значній концентрації дефектів повинна відбуватися їх взаємодія (електростатична, деформаційна та інш.) між собою. При цьому перекриття полів пружних деформацій, які створюються окремими дефектами, може привести до часткової компенсації деформацій протилежного знаку і, відповідно, до падіння  $H$ , що і спостерігається поблизу  $\sim 50,5$  ат. % Se (див. рис. 2, *б*).

При подальшому введенні дефектів (понад  $\sim 2$  ат. %) утворення нових вакансій може стати термодинамічно невиправданим і почнуть з'являтися дефекти іншого типу, наприклад,  $Se_i$  або антиструктурні дефекти. Зростання  $a$  і  $c$  після  $\sim 50,5$  ат. % Se (див. рис. 2, *a*) підтверджує це припущення.

Взаємодія дефектів нестехіометрії між собою стимулює процеси упорядкування структури, імовірність яких зростає за умови електричної активності дефектів. Аналіз можливого упорядкованого розташування катіонних вакансій в кристалічній ґратці, враховуючи властиве кожному складу співвідношення кількості зайнятих і вакантних вузлів катіонної підґратки, показав, що складу  $\sim 50,5$  ат. % Se відповідає утворення ГЦК підґратки вакансій із періодом  $a_V = 4 \cdot a$  із найкоротшою відстанню між ними  $d_V = 2,8 \cdot a$  ( $a$  - період кристалічної ґратки CIS). Висловлене нами припущення щодо можливого упорядкування вакансій погодиться зі звуженням дифракційних ліній, що спостерігається в інтервалі  $\sim 50,25$ -  $50,5$  ат. % Se.

Виявлені ефекти зміни дефектної структури і можливого упорядкування дефектів

нестехіометрії, без сумніву, носять загальний характер для напівпровідникових фаз змінного складу із широкими ОГ, в яких досягнення значної концентрації дефектів нестехіометрії призводить до їх взаємодії.

Показано, що збільшення вмісту Se призводить до зростання концентрації дірок  $p$  і зниження  $\mu_H$  та  $\sigma$ . З нахилу залежностей  $R_H$  від температури визначені акцепторні рівні ( $20 \pm 3$  і  $70 \pm 5$  меВ). Звичайно мілкі рівні в CIS різні автори приписують дефектам  $V_{Cu}$ ,  $Cu_{In}$  і/або  $V_{In}$ , а глибокі –  $V_{In}$  і  $Se_i$  [2]. В наших експериментах при незмінному катіонному відношенні варіювалася концентрація Se, тому з найбільшою імовірністю мілкий акцепторний рівень пов'язаний із дефектами  $V_{Cu}$ , а глибокий – із  $V_{In}$ . В той же час не можна виключити і тієї можливості, що глибокий рівень зумовлений утворенням дефектів  $Se_i$ , що узгоджується зі збільшенням  $a$  і  $c$  в області  $\sim 50,5$ -51 ат. % Se.

Хоча CIS може виявляти провідність як  $p$ -, так і  $n$ -типу в залежності від відхилення від стехіометрії, звичайно стехіометрична сполука має дірковий тип провідності, що може бути викликано зсувом максимуму на кривих ліквідуса та солідуса в бік надлишку Se. Вимірювання  $S$  (рис. 1б) підтвердили двобічний характер області гомогенності CIS: при недостатці Se відносно стехіометричного складу відбувається інверсія знаку  $S$  з  $p$  на  $n$ . Була проведена оцінка ступеня компенсації зразків, що виконувалась з урахуванням температурної залежності  $\mu_H$ , формули для коефіцієнта Холла для двох типів носіїв ( $n$ - і  $p$ -типу), а також із припущенням, що при кімнатній температурі  $p = N_A - N_D$  ( $N_A$  і  $N_D$  – концентрація акцепторів та компенсуючих донорів, відповідно),  $n = N_D$ , а концентрація дірок визначається за формулою

$$p = \frac{N_A}{1 + 2 \exp(E_A/kT)}, \quad (1)$$

де  $E_A$  – енергія активації акцепторного рівня. Оцінка показала, що CIS стехіометричного складу має ступінь компенсації  $N_D/N_A = 0.83$ , що зростає до  $N_D/N_A = 0.93$  зі збільшенням вмісту Se (до  $\sim 50.5$  ат.%).

Проведено розрахунок окремих складових рухливості носіїв заряду (на іонізованих дефектах, акустичних та полярних оптичних фононах) з використанням формул:

$$\mu_{AC} = \frac{\sqrt{8\pi} \cdot e h^4 \rho v^2}{3 E_{AC}^2 (m^*)^{5/2} (kT)^{3/2}}, \quad (2)$$

$$\mu_{PO} = 25.4 \frac{T^{1/2}}{(m^*)^{3/2} \theta} \left( \frac{1}{\epsilon_\alpha} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{-1} (e^z - 1) G(z), \quad (3)$$

де  $\rho$  – густина,  $v$  – подовжня швидкість звуку,  $E_{AC}$  – деформаційний потенціал,  $m^*$  – ефективна маса носіїв заряду,  $k$  – стала Больцмана,  $\epsilon_\alpha$  і  $\epsilon_0$  – високочастотна і статична діелектричні проникності,  $\theta$  – характеристична температура оптичних фононів,  $z = \theta/T$  і  $G(z)$  – функція, яку в інтервалі температур 120-300 К можна замінити на  $0,48 \cdot e^{0,18 \cdot \theta/T}$ ,  $e$  – заряд електрона. Добиваючись найбільш точного збігу експериментальної та теоретичної результуючої рухливості носіїв заряду, на основі залежності  $\mu_H(T)$  у високотемпературній області було проведено оцінку  $E_{AC}$  для стехіометричного CIS. Одержане значення деформаційного



потенціалу валентної зони дорівнює 16 eВ, що добре узгоджується із даними інших авторів.

Виявлено, що для стехіометричного CIS при низьких температурах (80-180 K) основну роль відіграє розсіювання на іонізованих дефектах, а у високотемпературній області (180-300 K) – на акустичних фононах. Посилення ролі розсіювання на іонізованих дефектах, що має прояв у зростанні  $\mu_n$  в усьому температурному інтервалі при надлишку Se, цілком закономірне, бо збільшення вмісту Se призводить до росту концентрації власних дефектів.

Найбільш імовірними дефектами при недостачі Se і фіксованому відношенні  $[Cu]/[In]$  є аніонні вакансії ( $V_{Se}$ ) і міжвузлові атоми ( $Cu_i$  і  $In_i$ ), які і приводять до провідності  $n$ -типу. Враховуючи енергію утворення цих дефектів, а також високу міграційну здатність атомів Cu і зростаючий внесок ентропійного члена у вільну енергію при незначних концентраціях дефектів, можна припустити, що переважними дефектами при недостачі Se є  $V_{Se}$  і  $Cu_i$ . Для зразка із недостачею Se з нахилу  $R_H(T)$  оцінено енергію мілкого донорного рівня ( $18 \pm 3$  мeВ). Беручи до уваги дані рентгенодифракційного аналізу, що вказують на зростання  $a$  і  $c$  при недостачі Se, можна припустити, що цей донорний рівень пов'язаний із дефектами  $Cu_i$ .

Виявлено, що спектри фотолюмінесценції (ФЛ) стехіометричного CIS, а також із недостачею і надлишком Se складаються із широких смуг (в інтервалі енергій фотонів 0,88-1,03 eВ), що перекриваються. Поява цих смуг пов'язана із випромінювальною рекомбінацією донорно-акцепторних пар, а також переходами із дозволених зон на енергетичні стани дефектів. Проведена ідентифікація центрів люмінесценції в кристалах CIS, підтвердила, що переважними дефектами при недостачі Se є дефекти  $V_{Se}$  та  $Cu_i$ , а при надлишку Se – катіонні вакансії, поряд з якими при вмісті Se понад  $\sim 50,5$  ат. % з'являються також міжвузлові дефекти  $Se_i$  і/або антиструктурні дефекти  $Se_{In}$ .

**В п. 3.2** проаналізовано вплив одного типу вакансій (тільки  $V_{Cu}$  або  $V_{In}$ ), введення яких можна реалізувати при самолегуванні CIS-InSe<sub>2</sub> і CIS-CuSe<sub>2</sub> (розрізи 2 і 3, рис. 1, а), відповідно. Усі кристали із залишком CuSe<sub>2</sub> виявили провідність діркового типу, а зразок із недостачею CuSe<sub>2</sub> – провідність електронного типу. На основі вимірювань  $R_H(T)$  визначено енергію активації акцепторного рівня ( $70 \pm 5$  меВ), появу якого природно пов'язати із  $V_{In}$ . Це узгоджується із результатами по визначенню енергетичних рівнів дефектів при самолегуванні CIS селеном.

Характер концентраційних залежностей властивостей ( $a$ ,  $c$ ,  $H$ ,  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $S$ ), а також вивчення мікроструктури сплавів CIS-InSe<sub>2</sub> свідчить про те, що розчинність InSe<sub>2</sub> у CIS не перевищує  $\sim 1,5$  мол.%. При цьому зменшення періодів ґратки із зростанням концентрації дефектів нестехіометрії підтверджує припущення про утворення  $V_{Cu}$ . Усі зразки з надлишком InSe<sub>2</sub> виявили діркову провідність. Поява акцепторного рівня з енергією ( $70 \pm 5$  меВ) пов'язуються із утворенням дефектів  $Se_i$ , що можуть з'являтися одночасно із  $V_{Cu}$ . Енергія активації  $Se_i$  в цьому випадку і при введенні надлишкового Se співпадають. При недостачі InSe<sub>2</sub> в CIS спостерігається інверсія типу провідності з  $p$  на  $n$ .

**В п. 3.3** досліджено вплив дефектів заміщення ( $Cu \rightarrow In$  та  $In \rightarrow Cu$ ) на властивості CIS, що реалізується при варіюванні катіонного відношення  $[Cu]/[In]$  в інтервалі 0,9-1,01 при постійній концентрації Se (50 ат.%) шляхом введення в CIS надлишкового InSe і CuSe, відповідно (розріз 4, рис. 1, а). За даними рентгенодифракційного аналізу і вимірювання  $H$  встановлено, що межа ОГ твердих розчинів на основі CIS в системі CIS-InSe не перевищує  $\sim 1,5$ -2 мол.% InSe. Встановлено, що заміщення  $Cu \rightarrow In$  призводить до зростання  $a$ ,  $c$ ,  $H$ , а також інверсії типу провідності з  $p$  на  $n$  навіть при введенні перших порцій дефектів (0,5 мол.

% надлишкового InSe). На основі температурних залежностей  $R_H$  у зразках із надлишком InSe виявлено існування донорного рівня з енергією  $30 \pm 3$  меВ.

В CIS, що містить надлишковий InSe, найбільш імовірно утворення дефектів заміщення  $In_{Cu}$ , які приводять до електронного типу провідності. Проведена за правилом Вегарда оцінка зміни періодів при заміщенні  $Cu \rightarrow In$  в катіонній підґратці дозволяє із високим ступенем достовірності приписати мілкий донор-ний рівень саме дефектам заміщення  $In_{Cu}$ . Фотолюмінесцентні дослідження також підтвердили, що домінуючими при надлишку InSe є дефекти заміщення  $In_{Cu}$ .

Незвичайний ефект зниження концентрації електронів (до  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) і підвищення рухливості носіїв заряду  $n$ - типу (до  $\sim 470 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) було виявлено при введенні надлишкового InSe в кількості до  $\sim 1,5$ -2 мол.%. При введенні InSe, що є стійкою, конгруентною сполукою, імовірність утворення нейтральних комплексів InSe стає значною. Це стимулює процес перезарядження  $In^{+3} \rightarrow In^{+1}$  при збільшенні концентрації InSe. Зниження концентрації електронів, таким чином, можна пов'язати зі збільшенням долі In, що утворює нейтральні комплекси.

Ефект, що спостерігається, вказує один із способів (введення надлишкового InSe у CIS) одержання оптимальної концентрації носіїв заряду ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) і високих значень  $\mu_n$ , необхідних для підвищення ефективності і покращення характеристик приладів на основі CIS.

При заміщенні  $In \rightarrow Cu$  в CIS (введення CuSe) зберігається дірковий тип провідності і також спостерігається зростання  $a$ ,  $c$  і  $H$ . Існування акцепторного рівня з енергією  $37 \pm 3$  меВ у зразку із надлишком CuSe пов'язується нами із утворенням дефектів заміщення  $Cu_{In}$ , що є найбільш імовірними дефектами при такому характері відхилення від стехіометрії. Утворення дефектів  $Cu_{In}$  у цьому зразку підтверджено результатами фотолюмінесцентного аналізу. Враховуючи співвідношення ковалентних радіусів Cu та In, поява цього типу дефектів повинна привести до зменшення  $a$  і  $c$ . Тому зріст періодів кристалічної ґратки можна пояснити тим, що поряд з утворенням дефектів  $Cu_{In}$  в CIS при введенні надлишкового CuSe принаймні частка атомів Cu займає міжвузлові позиції.

Одночасний вплив дефектів заміщення  $In_{Cu}$  і нейтральних катіонних вакансій на структуру і властивості CIS можна дослідити при введенні в CIS стійкої сполуки  $In_2Se_3$  (**п. 3.4**). Відхил від стехіометрії в бік  $In_2Se_3$  відповідає схемі заміщення в катіонній підґратці, при якій  $3Cu \rightarrow In + 2V$ , де  $V$  – нейтральні вакансії. Вивчення властивостей вздовж напрямку CIS- $In_2Se_3$  (розріз 5, рис. 1, *a*) становить особливий інтерес внаслідок того, що цей розріз є квазібінарним і відокремлює області  $p$ - і  $n$ -типу в концентраційному трикутнику Cu-In-Se.

Всі досліджені зразки вздовж розрізу 5 виявили діркову провідність. Збільшення концентрації  $In_2Se_3$  призводить до падіння  $a$  і  $c$ , збільшення  $H$  і різкого зростання носіїв заряду при введенні перших порцій дефектів (до  $\sim 1$  мол. %  $In_2Se_3$ ). Зменшення  $a$  і  $c$  може бути викликано переважним впливом вакансій, що утворюються при введенні  $In_2Se_3$  в CIS і мають менший ефективний радіус в порівнянні із радіусами катіонів. Температурні дослідження гальваноманітних властивостей зразків CIS із надлишком  $In_2Se_3$  виявили існування мілкового акцепторного рівня, енергія активації якого відповідає величині енергії активації рівня, обумовленого дефектами  $V_{Cu}$  в CIS.

Незмінність  $\rho$ ,  $\mu_n$ ,  $\sigma$  в межах ОГ при введенні  $In_2Se_3$  понад  $\sim 1$  мол. %  $In_2Se_3$ , тобто існування тільки вузької області акцепторної дії добавки, можна пояснити, припускаючи, що при введенні в CIS стійкої сполуки  $In_2Se_3$  зростає імовірність утворення нейтральних комплексів зі збільшенням концентрації добавки.

У сильно нестехіометричних зразках CIS із значною кількістю (~1 - 2 %) катіонних вакансій (як заряджених, так і нейтральних) виявлено осциляції на температурних залежностях кінетичних властивостей (рис. 3). Такий характер залежностей  $R_H(T)$  і  $\mu_n(T)$  може бути пов'язаним із релаксаційними процесами, що відбуваються в системі при нагріванні. Цілком природно припустити, що швидке охолодження зразків від кімнатної температури до 77 K перед початком температурних вимірювань, яке відповідає тепловому ударові, призводить до фіксування високотемпературного стану і перенасиченості дефектами, включаючи і електронні. Наступне нагрівання супроводжується зниженням концентрації нерівноважних дефектів і поступовим переходом до рівноважного стану, що в даному випадку, носить осциляційний характер. Такий характер релаксаційних процесів може стимулюватися “розрихленням” структури при високій концентрації дефектів нестехіометрії.

Таким чином, проведені в розділі 3 систематичні експериментальні дослідження вказують напрям керування властивостями CIS за рахунок відхилення від стехіометрії і свідчать про доцільність використання методу “контрольованих атомних дефектів” для цілеспрямованої зміни дефектної структури CIS.

**Четвертий розділ** присвячено визначенню розчинності CdS в CIS, а також вивченню структури, механічних і кінетичних властивостей CIS, легованого CdS. Полікристалічні зразки системи  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}-(\text{CdS})_{2x}$  ( $x = 0-0.07$ ) підлягали різним ТО: загартуванню на повітрі (ТО1), відпалу при температурі ~ 920 K на протязі 250 часів із подальшим охолодженням зі швидкістю вимкненої печі (ТО2), або охолодженню з піччю без попереднього відпалу (ТО3).

Порівняння результатів мікроструктурного аналізу, вимірювання  $a$ ,  $c$ ,  $H$  і ширини дифракційних ліній  $B$  дозволяє досить чітко визначити розчинність CdS в CIS ( $x = 0,025-0,04$  відповідно для ТО1, ТО2, ТО3).

Особливістю концентраційних залежностей  $H$  і  $B$  для зразків після всіх ТО є наявність особливих точок поблизу  $x = 0,01$ , існування яких може бути пов'язане із процесами колективної взаємодії полів пружних деформацій окремих домішкових атомів при досить значній концентрації останніх і можливими процесами їх упорядкування. Подібні аномалії на концентраційних залежностях  $B$  і  $H$  спостерігалися нами в інших твердих розчинах [3, 4], що надає можливості припустити універсальний характер ефекту, який має місце при переході від розведеного до концентрованого твердого розчину.

Електрофізичні вимірювання виявили, що введення навіть перших порцій CdS ( $x = 0,005$ ) призводить до зміни типу провідності з  $p$ - на  $n$ . При цьому концентрація електронів зростає від ~1.5 до  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в межах ОГ. Температурні вимірювання  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $\mu_n$  виявили домішковий характер розсіювання носіїв заряду та існування двох донорних рівней домішкових дефектів ( $\sim 47$  і  $65$ )  $\pm 5$  меВ).

Можливість розчинення CdS в CIS слід враховувати при створенні пристроїв на основі гетеропереходу CIS/CdS. Одержані результати щодо донорної дії CdS пояснюють результати інших авторів про утворення гомопереходу в об'ємі кристала CIS при нанесенні на його поверхню тонкого шару CdS.

**У п'ятому розділі** узагальнено і проаналізовано дані по вивченню структури і властивостей CIS при відхилі від стехіометрії вздовж всіх досліджених у роботі розрізів концентраційного трикутника Cu-In-Se. Визначена межа ОГ CIS у потрібній системі Cu-In-Se; показано, що максимальна розчинність відповідає введенню  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Доведено, що метод “контрольованих атомних дефектів” дійсно може використовуватися для цілеспрямованого введення дефектів нестехіометрії переважно одного типу з метою керування властивостями складних напівпровідників. Підкреслюється, що ряд виявлених

ефектів (процеси упорядкування і комплексоутворення, складний характер зміни властивостей в межах області гомогенності, осциляційний характер температурних залежностей гальваномагнітних властивостей при значній концентрації дефектів та інш.) носять, в значній мірі, загальний характер і можуть спостерігатися у інших напівпровідникових фазах змінного складу. Відзначається, що у вивчених об'єктах виявляється ряд спільних рис в поведінці власних (нестехіометричних) і домішкових (при введенні сульфїду кадмію) дефектів, а саме: складний характер концентраційних залежностей властивостей, колективні ефекти в дефектній підсистемі, можливість упорядкування дефектів.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Проведено комплексне дослідження кристалічної структури, механічних, гальваномагнітних, термоелектричних і люмінесцентних властивостей напівпровідникової сполуки  $\text{CuInSe}_2$  при різному характері та ступеню відхиленні від стехіометрії при цілеспрямованому введенні власних дефектів переважно одного типу шляхом зміни складу CIS вздовж різних напрямків концентраційного трикутника Cu-In-Se. Визначено розчинність надстехіометричних добавок Se, InSe,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{InSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в  $\text{CuInSe}_2$ . Встановлено зв'язок між складом, типом та концентрацією дефектів нестехіометрії, структурою і властивостями.
2. На основі температурних залежностей гальваномагнітних властивостей з урахуванням структурних досліджень і люмінесцентних даних визначено енергії активації рівнів, що створені дефектами нестехіометрії різного типу (вакансіями  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{In}}$ , міжвузловими атомами  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Se}_i$ ; дефектами заміщення  $\text{Cu}_{\text{In}}$  і  $\text{In}_{\text{Cu}}$  та інш.).
3. Проведено оцінку відносного внеску різних механізмів розсіювання носіїв заряду в результуючу рухливість при введенні надлишкового Se. Показано, що з ростом ступеня відхиленні від стехіометрії збільшується внесок розсіювання на іонізованих дефектах. Визначено величину деформаційного потенціалу валентної зони *p*-CIS ( $E_{\text{AC}} = 16 \pm 4$  eV).
4. При введенні в CIS надлишкового Se виявлено аномальну зміну періодів кристалічної ґратки, ширини дифракційних ліній, мікротвердості після досягнення певної концентрації надстехіометричного Se. Ефект, що спостерігається, пов'язується із зміною механізму дефектоутворення при збільшенні концентрації Se; припускається, що при вмісті Se понад  $\sim 50.5$  ат.% поряд з утворенням катіонних вакансій з'являються дефекти нового типу - міжвузлові атоми  $\text{Se}_i$  і/або антиструктурні дефекти. Наявність екстремальних точок на залежностях властивостей поблизу  $\sim 50.5$  ат.% Se дозволяє припустити можливість упорядкування катіонних вакансій при значній їх концентрації. Проведено оцінку можливих оптимальних складів упорядкування.
5. Встановлено, що при відхилі від стехіометрії, що відповідає введенню в CIS стійкої сполуки  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , електричну дію (акцепторну) спричиняють тільки перші порції добавки. Наступна нейтральність добавки в межах області гомогенності пов'язується із утворенням нейтральних комплексів при більш значному ступеню відхиленні від стехіометрії.
6. Виявлено незвичайне зниження концентрації електронів із зростанням вмісту InSe, незважаючи на донорну дію InSe в області електричної активності. В результаті досягаються низькі значення концентрації електронів ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) і високі значення рухливості носіїв заряду ( $\sim 470 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ). Припускається, що одночасно із зростанням концентрації атомів In реалізується процес перезарядження  $\text{In}^{+3} \rightarrow \text{In}^{+1}$ , що стимулюється утворенням нейтральних комплексів InSe.

7. Виявлено осциляційний характер температурних залежностей транспортних властивостей у нестехіометричному  $\text{CuInSe}_2$  із значною (~1- 2 %) концентрацією як заряджених, так і нейтральних катіонних вакансій, що з'являються при введенні надлишкового Se і  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , відповідно. Ефект, що спостерігається, пов'язується із коливальним характером релаксаційних процесів при нагріванні, що стимулюється “розрихленням” структури при значній концентрації дефектів.

8. Вперше проведено комплексне дослідження структури, механічних, гальваномагнітних, термоелектричних і оптичних властивостей твердих розчинів CIS – CdS. Визначено розчинність CdS в CIS після різних термічних обробок, досліджено ізотермічні властивості. Виявлено складний характер концентраційних залежностей властивостей із особливими точками поблизу 1 мол. % CdS, що пов'язується із процесами взаємодії та можливого упорядкування домішкових атомів.

9. Встановлено, що CdS при розчиненні в CIS поводить себе як добавка донорного типу. Це пояснює утворення гомопереходу при нанесенні CdS на поверхню кристала CIS, що відіграє роль поглинаючого шару в гетеропереході  $p\text{-CIS}-n\text{-CdS}$ .

10. Одержані результати свідчать про плідотворність використаного в роботі методу “контрольованих атомних дефектів” для розробки фізичних основ керування властивостями складних напівпровідникових фаз шляхом введення дефектів нестехіометрії.

#### СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ за темою дисертації:

1. Рогачева Е.И., **Таврина Т.В.** Влияние отклонения от стехиометрии на свойства  $\text{CuInSe}_2$  // Неорганические материалы. -1997. -Т. 33, № 10.- С. 1196-1200.
2. Рогачева Е.И., **Таврина Т.В.**, Галкин С.Н. Зависимость микротвердости  $\text{CuInSe}_2$  от нагрузки на индентор // Неорганические материалы.-2000.-Т.36, №2.-С.173-176.
3. **T.V. Tavrina**, L.I. Gladkikh, E.I. Rogacheva. Defect structure of  $\text{CuInSe}_2$  semiconductor at deviation from stoichiometry // Functional Materials. -2000.-Vol.7, №4 (2).-P. 769-773.
4. Гладких Л.И., Рогачева Е.И., **Таврина Т.В.**, Фомина Л.П. Рентгено-графическое исследование нестехиометрии  $\text{CuInSe}_{2+\delta}$  // Неорганические материалы. -2000. -Т.36, №11. -С.1309-1312.
5. E.I. Rogacheva, **T.V. Tavrina**. CdS effect on  $\text{CuInSe}_2$  structure and properties // Functional Materials. -2001. -Vol.8, №4 -P.635-641.
6. E. Rogacheva, **T. Tavrina**, L. Gladkikh. Non-Stoichiometry and Defect Structure of  $\text{CuInSe}_2$  // Jpn. J. Appl. Phys.- 2000. -Vol.39, Suppl. 39-1. -P. 397-398.
7. E.I. Rogacheva, **T.V. Tavrina**. Transport Properties of p-type  $\text{CuInSe}_2$  // Jpn. J. Appl. Phys. -2000. -Vol.39, Suppl. 39-1. -P. 261-262.
8. Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.** Influence of Deviation from Stoichiometry on the Properties of  $\text{CuInSe}_2$  // Proc. XI Conf. on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11.- Inst. Phys. Conf. Ser.- № 152.- Salford (Great Britain): IOP Publishing Ltd. - 1998.- P. 155-158.
9. Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.** Nonstoichiometry and properties of  $\text{CuInSe}_2$  // Abstr. of II International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors.- Chernivtsi (Ukraine).-1997.-P.52.
10. Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.** Deviation from stoichiometry and properties of  $\text{CuInSe}_2$  // Abstr. XI International Conf. on Ternary and Multinary Compounds.- Salford (Great Britain).- 1997.- P. P.1.87.
11. Рогачева Е.И., **Таврина Т.В.** Масштабный эффект при микровдавливании в  $\text{CuInSe}_2$  //

- Тезиси докл. на IV Научно-технической конференции “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів”.-Ужгород (Україна).-1998.- С. 169.
12. Mudriy A.V., Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.** Optical and X-Ray Diffraction Characterization of  $\text{CuInSe}_2$  Semiconductor Compound // Abstr. III International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors, PPMSS'99.- Chernivtsi (Ukraine).-1999.- P.105.
  13. Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.**, Gladkikh L.I. Nonstoichiometry and Properties of  $\text{CuInSe}_2$  // Abstr. European Material Conference 1999 Spring Meeting.- Strasbourg (France).- 1999.-P. O-14.
  14. Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.** Transport Properties of p-type  $\text{CuInSe}_2$  // Abstr. XII Intern. Conf. Ternary and Multinary Compounds.- Hsinchu (Taiwan).-2000.- P. Tu-B3-1.
  15. Rogacheva E.I., **Tavrina T.V.**, Gladkikh L.I., Koval' L.P. Non-Stoichiometry and Defect Structure of  $\text{CuInSe}_2$  //Abstr. XII Intern. Conf. Ternary and Multinary Compounds.- Hsinchu (Taiwan).- 2000.-P. Fr-A2-2.

### Список цитованої літератури:

1. Hashimoto Y., Nishiwaki S., Negami T. and Wada T. Stabilization of manufacturing process of CIGS solar cell with treatment of CIGS surface by In and S containing solution // Jpn. J. Appl. Phys.-2000.- Vol. 39, Suppl. 39-1.- P.415-417.
2. Rogacheva E.I. Nonstoichiometry in the I-III-VI<sub>2</sub> compounds // Proc. XI Conf. on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11.- Inst. Phys. Conf. Ser.- № 152.- Salford (Great Britain): IOP Publishing Ltd. - 1998.- P.1-14.
3. Рогачева Е.И., Таврина Т.В., Кривулькин И.М. Аномалия концентрационной зависимости микротвердости в полупроводниковых твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  // Неорганические материалы. -1999.- Т.35, №.3.-С. 305-308.
4. Rogacheva E.I., Pinegin V.I., Tavrina T.V. Percolation effects in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  solid solutions // Proceed. of SPIE.- 1996.- Vol. 3182.- P. 364-368.

### АНОТАЦІЇ

**Таврина Т.В. Вплив відхилення від стехіометрії та введення сульфід кадмію на структуру і фізичні властивості  $\text{CuInSe}_2$ .**- Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків.- Інститут монокристалів НТК “Інститут монокристалів” НАН України, Харків, 2002.

В роботі проведено комплексне дослідження кристалічної структури, механічних, гальваноманітних, термоелектричних і люмінесцентних властивостей кристалів  $\text{CuInSe}_2$  при відхилі від стехіометрії та введенні  $\text{CdS}$ . Для цілеспрямованого введення в  $\text{CuInSe}_2$  дефектів нестехіометрії певного типу використано метод “контрольованих атомних дефектів”. Встановлено зв'язок між складом, типом і концентрацією дефектів нестехіометрії, структурою і властивостями  $\text{CuInSe}_2$  при різному характері відхилення від стехіометрії. Визначені основні типи дефектів і енергії активації пов'язаних з ними енергетичних рівнів.

Виявлено ряд нових цікавих ефектів: зміна механізму дефектоутворення і немонотонний характер зміни властивостей в межах області гомогенності при введенні в  $\text{CuInSe}_2$  надлишкового  $\text{Se}$ ; падіння концентрації носіїв заряду в  $\text{CuInSe}_2$  в області електричної

активності добавки InSe; існування тільки вузької області електричної дії надстехіометричної добавки, яка вводиться в CuInSe<sub>2</sub> у вигляді стійкої сполуки (InSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>); осциляційний характер температурних залежностей гальваномагнітних властивостей у зразках із значною концентрацією як нейтральних, так і заряджених вакансій.

Встановлено межу розчинності CdS в CuInSe<sub>2</sub>; досліджено ізотерми властивостей в області твердих розчинів на основі CuInSe<sub>2</sub>. Виявлено немонотонний характер зміни властивостей в межах області гомогенності, пов'язаний із процесами колективної взаємодії і можливим упорядкуванням домішкових дефектів.

*Ключові слова:* напівпровідникова сполука CuInSe<sub>2</sub>, нестехіометрія, твердий розчин, механізм дефектоутворення, структура, гальваномагнітні властивості, термоелектричні властивості, люмінесценція, енергетичні рівні дефектів, сульфід кадмію.

**Tavrina T.V. Deviation from stoichiometry and CdS effects on the structure and physical properties of CuInSe<sub>2</sub>.**- Manuscript. Thesis for competition of scientific degree of the candidate of sciences in physics and mathematics by specialty 01.04.10-physics of semiconductors and dielectrics.- Institute for Single Crystals of STC "Institute for Single Crystals" National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 2002.

The complex study of crystal structure, mechanical, galvanomagnetic, thermoelectric and luminescence properties of CuInSe<sub>2</sub> crystals under both deviation from stoichiometry and CdS introduction was carried out in this work. The "controlled atomic defects" method was used for intentional introduction of non-stoichiometry defects of certain types into CuInSe<sub>2</sub>. The correlation between composition, type and concentration of defects, structure and properties under various types of deviation from stoichiometry in CuInSe<sub>2</sub> was established. The main types of defects and activation energy of defect levels were determined.

A number of new interesting effects were revealed, such as a change of defect formation mechanism and nonmonotonic behavior of properties within the homogeneity region under introduction of excess Se in CuInSe<sub>2</sub>; a drop in charge carrier concentration in CuInSe<sub>2</sub> within the region of electrical activity of InSe additive; the existence of a narrow region of the electrical action of an extrastochiometric additive introduced in CuInSe<sub>2</sub> in the form of stable compounds (InSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>); an oscillatory character of the temperature dependences of galvanomagnetic properties in the samples with high concentrations of both neutral and charged vacancies.

The CdS solubility limits in CuInSe<sub>2</sub> were determined; the isotherms of properties in the region of solid solutions based on CIS were investigated. The nonmonotonic behavior of properties within the homogeneity region supposedly connected with the processes of collective interaction and possible ordering of impurity defects was observed.

*Key words:* CuInSe<sub>2</sub> semiconducting compound, non-stoichiometry, solid solution, defect formation mechanism, galvanomagnetic properties, thermoelectric properties, luminescence, energy of defect levels, cadmium sulfide.

**Таврина Т.В. Влияние отклонения от стехиометрии и введения сульфида кадмия на структуру и физические свойства CuInSe<sub>2</sub>.**- Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10-физика полупроводников и диэлектриков. - Институт монокристаллов НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, 2002.

Работа посвящена исследованию влияния нестехиометрии и примеси CdS на

кристаллическую структуру и физические свойства кристаллов полупроводникового соединения  $\text{CuInSe}_2$ , являющегося перспективным материалом оптоэлектроники и солнечной энергетики. Используемый в диссертации метод “контролируемых атомных дефектов” обеспечивает возможность введения нестехиометрических дефектов определенных типов и контроля их концентрации путем соответствующего изменения состава  $\text{CuInSe}_2$  вдоль определенных разрезов в концентрационном треугольнике Cu-In-Se.

Проведен комплекс исследований, включающий рентгенофазовый анализ, прецизионное определение периодов решетки, измерение микротвердости, электропроводности, коэффициента Холла и коэффициента Зеебека, подвижности носителей заряда, а также изучение спектров фотолюминесценции.

Определены границы области гомогенности  $\text{CuInSe}_2$  в тройной системе Cu-In-Se.

Выявлены основные типы собственных дефектов в  $\text{CuInSe}_2$  при различном характере и степени отклонения от стехиометрии. Установлена связь между составом, типом и концентрацией дефектов нестехиометрии, структурой и свойствами. На основе температурных зависимостей кинетических свойств и фотолюминесцентных данных определено положение энергетических уровней, создаваемых дефектами различного типа.

Проведена оценка вклада различных механизмов рассеяния носителей заряда (на ионизированных дефектах, акустических и оптических колебаниях решетки) при введении в  $\text{CuInSe}_2$  избыточного Se. Обнаружено, что вклад рассеяния на ионизированных дефектах возрастает с увеличением степени отклонения от стехиометрии. На основе температурных зависимостей гальваномагнитных свойств проведена оценка величины деформационного потенциала ( $E_{AC} = 16 \pm 4$  эВ) и степени компенсации кристаллов *p*-  $\text{CuInSe}_2$ .

При изучении влияния избыточного Se на структуру и свойства CIS впервые обнаружено изменение механизма дефектообразования свыше ~50,5 ат.% Se, когда наряду с катионными вакансиями появляются дефекты иного типа (межузельные атомы Se и/или антиструктурные дефекты). Обнаруженные немонотонные зависимости свойств от содержания Se с особыми точками вблизи ~50,5 ат.% интерпретируются на основе представлений о взаимодействии дефектов нестехиометрии между собой и позволяют высказать предположение об упорядочении вакансий. Проведена оценка оптимальных составов упорядочения вакансий.

Показано, что при отклонении от стехиометрии, соответствующем введению устойчивых соединений ( $\text{InSe}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), важную роль играют процессы комплексообразования, приводящие к ряду необычных эффектов: снижению концентрации электронов и увеличению их подвижности при введении избыточного  $\text{InSe}$ , неизменности концентрации носителей заряда в пределах области гомогенности при увеличении содержания избыточного  $\text{In}_2\text{Se}_3$  более ~1 мол. %.

Обнаружен осциллирующий характер температурных зависимостей кинетических свойств  $\text{CuInSe}_2$  с высокой (~1-2 %) концентрацией как нейтральных, так и заряженных вакансий, образующихся при введении в  $\text{CuInSe}_2$  избыточного  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и Se, соответственно. Наблюдаемый эффект связывается с релаксационными процессами, колебательный характер которых определяется высокой концентрацией вакансий. Установленные в диссертации закономерности изменения структуры и свойств при отклонении от стехиометрии показали, что метод “контролируемых атомных дефектов” является эффективным методом для целенаправленного введения в  $\text{CuInSe}_2$  дефектов



преимущественно одного типа и может использоваться для управления свойствами сложных полупроводниковых фаз.

Проведено комплексное исследование кристаллической структуры и свойств  $\text{CuInSe}_2$ , легированного  $\text{CdS}$ . Установлена растворимость  $\text{CdS}$  в  $\text{CuInSe}_2$  после различных термообработок, исследованы изотермы свойств. Обнаружен немонотонный характер концентрационных зависимостей свойств в пределах области гомогенности  $\text{CuInSe}_2$ , который связывается с процессами коллективного взаимодействия и возможным упорядочением примесных атомов. Показано, что  $\text{CdS}$  является добавкой донорного типа. На основе температурных зависимостей транспортных свойств определены энергетические уровни, создаваемые  $\text{CdS}$ .

Полученные сведения о влиянии примеси  $\text{CdS}$  на структуру и свойства  $\text{CuInSe}_2$  представляют интерес не только с научной, но и с практической точки зрения, поскольку могут использоваться для интерпретации и прогнозирования свойств гетероперехода  $p\text{-CuInSe}_2\text{-}n\text{-CdS}$ .

*Ключевые слова:* полупроводниковое соединение  $\text{CuInSe}_2$ , нестехиометрия, твердый раствор, механизм дефектообразования, структура, гальваномагнитные свойства, термоэлектрические свойства, люминесценция, энергетические уровни дефектов, сульфид кадмия.