

**Зависимость морфологии поверхности и структуры пленок
 $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ от температуры селенизации**

**Т.М. Гаджиев¹, М.А. Алиев¹, А.Ш. Асваров¹, Р.М. Гаджиева¹,
Б.А. Билалов², А.М. Исмаилов³, З.В. Шомахов^{4,5}**

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, г. Махачкала, Россия

²Дагестанский государственный технический университет, г. Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

⁴Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

⁵Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук, г. Нальчик, Россия

shozamir@yandex.ru

В зависимости от выбора технологии получения пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ наблюдается разброс электрофизических и фотоэлектрических параметров фотопреобразователей, что связано в первую очередь с формируемой в пленках микроструктурой и их фазовым составом. Изучение процессов разделения фаз и формирования однофазной пленки $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ является ключевым моментом при изготовлении высококачественных поглощающих слоев. В работе тонкие пленки $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ получены методом двухэтапной селенизации в температурном интервале $350 \leq T \leq 550$ °С предварительно синтезированных медно-индий-галлиевых слоев различной толщины. Исследованы морфология поверхности, химический состав и структура синтезированных пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской порошковой дифракции, рентгеновской флуоресценции. Установлено, что синтезированные пленки являются поликристаллическими, имеют развитую поверхность и средний размер кристаллитов 50–140 нм. На основании проведенного статистического анализа данных электронной микроскопии определены минимальная температура начала процесса селенизации и минимально необходимая толщина металлического слоя для формирования сплошной тонкой пленки $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$. Полученные пленки могут использоваться в качестве активного фоточувствительного слоя высокоэффективных преобразователей солнечного излучения.

Ключевые слова: фотоэлементы; тонкие пленки; технологический процесс; селенизация; поверхность; распределение; структура пленок; CIGS

Для цитирования: Зависимость морфологии поверхности и структуры пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ от температуры селенизации / Т.М. Гаджиев, М.А. Алиев, А.Ш. Асваров и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2019. – Т. 24. – № 2. – С. 107–117. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-2-107-117

The Dependence of Surface Morphology and Structure of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ Films on Selenization Temperature

Т.М. Gadzhiev¹, М.А. Aliev¹, А.Ш. Asvarov¹, R.M. Gadgieva¹,
B.A. Bilalov², А.М. Ismailov³, Z.V. Shomakhov^{4,5}

¹*Institute of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Science, Makhachkala, Russia*

²*Daghestan State Technical University, Makhachkala, Russia*

³*Daghestan State University, Makhachkala, Russia*

⁴*Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

⁵*Kabardino-Balkarian Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Nalchik, Russia*

shozamir@yandex.ru

Abstract: Depending on the choice of technology for manufacturing the $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ films the scattering of electrical and photoelectrical of the photoconverters parameters is observed, which in the first turn is related to the microstructure formed in the films and their phase composition. The study on the phase division processes and the formation of the one-phase film $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ is the key moment in manufacturing high quality absorbing layers. Thin films of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ have been prepared by the two-step selenization of the preliminary synthesized Cu-In-Ga layers of different thickness in a temperature interval $350 \leq T \leq 550$ °C. The surface morphology, the chemical composition and the structure of the synthesized $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films have been studied using the electron microscopy, the X-ray powder diffraction and the X-ray fluorescence methods. It has been determined that the synthesized films are polycrystalline, have developed surface and the crystalline medium size of 50–140 nm. The minimum initial selenization temperature and the minimum thickness of the metal layer, required to prepare $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ thin film, have been defined from the statistical analysis of the electron microscopy data.

Keywords: solar cells; thin films; processing technology; selenization; surface; distribution; structure

For citation: Gadzhiev T.M., Aliev M.A., Asvarov A.Sh., Gadgieva R.M., Bilalov B.A., Ismailov A.M., Shomakhov Z.V. The dependence of surface morphology and structure of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films on selenization temperature. *Proc. Univ. Electronics*, 2019, vol. 24, no. 2, pp. 107–117. DOI: 10.24151/1561-5405-2019-24-2-107-117

Введение. Соединения $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) используются в качестве оптически-активного слоя в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [1]. Эффективность преобразования солнечной энергии структур на основе пленок CIGS составляет порядка 21,7–22,3 % [2, 3]. В зависимости от выбора технологии получения пленок CIGS наблюдается разброс электрофизических и фотоэлектрических параметров фотопреобразователей, что связано в первую очередь с формируемой в пленках микроструктурой и их фазовым составом.

Методы изготовления солнечных элементов на основе CIGS можно разделить на две основные группы: вакуумные и невакуумные [4]. Одними из перспективных являются различные многостадийные методы получения пленок CIGS, основанные на отжиге и селенизации интерметаллических прекурсоров [5]. Преимущество селенизации в атмосфере, содержащей селен, заключается в отсутствии необходимости точного контроля технологических параметров синтеза, поскольку металлические прекурсоры в виде тонких пленок поглощают необходимое для стехиометрии количество селена. Установлено, что в ряде случаев при селенизации интерметаллической пленки образуется смесь фаз бинарных селенидов, что усложняет исследование механизмов селенизации интерметаллической пленки. Наличие обогащенного галлием слоя вблизи нижнего контактного электрода – характерная особенность пленок, полученных методом селенизации. Обогащенный галлием слой, особенно при его больших концентрациях, препятствует переносу электронов на границе с задним контактом, что негативно влияет на параметры солнечных элементов [5]. Изучение процессов разделения фаз и формирования однофазной пленки CIGS является ключевым моментом при изготовлении высококачественных поглощающих слоев.

Цель настоящей работы – получение методом селенизации и комплексное исследование морфологии поверхности, химического состава и структуры пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ различной толщины. Для этого решались следующие задачи:

- разработка технологии получения пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ различной толщины управляемой селенизацией слоев Cu-In-Ga двухэтапным методом в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя (N_2) реакционной компоненты (Se);
- исследование морфологии поверхности синтезированных пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ и проведение статистического анализа распределения поверхностной плотности микровключений;
- проведение химического анализа пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$;
- получение дифрактограмм пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ и обработка данных с использованием специализированного программного обеспечения High Score Plus.

Эксперимент. Осаждение предварительных интерметаллических медно-индий-галлиевых (CIG) пленок на стеклянных подложках проводилось на автоматизированном магнетронном комплексе «БАТТ АМК-МИ» (ООО «ФерриВатт», Россия) распылением сплавной мишени CIG на постоянном токе. В установке использовались вакуумные насосы для получения «сухого» вакуума (спиральный форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500 C, Япония; криогенный высоковакуумный насос Cryogenics CryoTorr 8, США). Перед каждым распылением вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $\sim 9 \cdot 10^{-5}$ Па. Давление рабочего газа (аргона) регулировалось с помощью РРГ-10 (ООО «Элточприбор», Россия) и измерялось широкодиапазонным вакуумметром TELEVAC CC-10 (США). Мишень устанавливалась на водоохлаждаемое основание магнетрона без пайки и прижима. В качестве подложки использовались прямоугольные пластинки стекла размером 15×15 мм. Нагрев подложки обеспечивался резистивным нагревателем, ее температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Типичные условия осаждения интерметаллических пленок CIG следующие: давление рабочего газа 0,1 Па; плотность тока разряда 10 мА/см²; расстояние мишень – подложка 25 мм; скорость осаждения 1,0 нм/с; температура подложки 150 °С.

В качестве мишени использовался проводящий диск диаметром 40 мм и толщиной 4 мм, изготовленный сплавлением исходных элементов Cu (99,99 %), In (99,999 %) и Ga (99,999 %), помещенных в квазигерметичный графитовый контейнер, в высоковакуумной печи СШВЭ-1.3-1/16. После предварительной откачки до остаточного давления

$0,5 \cdot 10^{-4}$ Па процесс синтеза мишени проводился при давлении 10 Па и температуре 1100 °С в течение 30 мин.

Тонкие пленки $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ получали управляемой селенизацией слоев CIG двухэтапным методом [6] в двухзонной термодиффузионной установке с участием газ-носителя (N_2) реакционной компоненты (Se) [7, 8]. Температуру селенизации в зоне реакции слоев CIG с Se варьировали в области $350 \leq T_{\text{sel}} \leq 550$ °С, давление парогазовой смеси Se + N_2 на этапе рекристаллизации увеличивали до 10^{-1} Па [9].

Морфология поверхности синтезированных пленок CIGS исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на установке LEO-1450. Химический состав пленок изучался методами рентгенофлуоресцентного анализа и энергодисперсионного рентгеновского анализа с использованием аналитического рентгеновского коротковолнового спектрометра СПАРК-1-2М и EDX-анализатора Oxford Inca 200 соответственно.

Фазовый состав и структурные свойства выращенных пленок CIGS исследовались на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 с длиной волны излучения ($\text{CuK}\alpha$) $\lambda = 0,15418$ нм в диапазоне углов 2θ от 15 до 60° с шагом 0,02°. Идентификация фаз осуществлялась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний с данными ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

Результаты и их обсуждение. Эффект температуры селенизации. Пленки, синтезированные методом двухстадийной селенизации интерметаллических слоев при температуре селенизации $T_{\text{sel}} = 350 \dots 550$ °С,

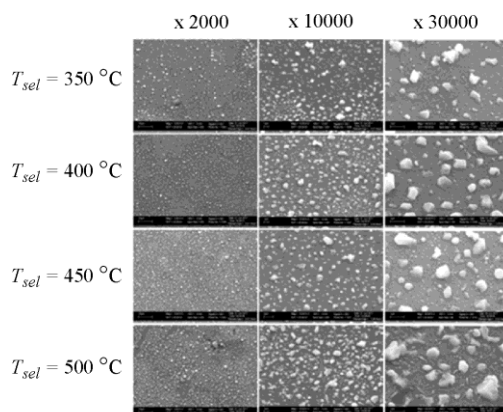


Рис.1. Морфология поверхности пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$, полученных при разной температуре селенизации

Fig.1. The surface morphology of $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ films prepared at selenization temperatures

характеризуются отсутствием микропроколов и хорошей адгезией к поверхности использованных стеклянных подложек. На рис.1 представлены микрофотографии пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$. Из рисунка видно, что в пленке, полученной при температуре $T_{\text{sel}} = 350$ °С, присутствуют малые очаговые микровключения, представляющие собой объемные области неправильной формы. Диаметр для большинства микровключений не превышает 0,3 мкм. С ростом T_{sel} до 500 °С на поверхности пленки наблюдается монотонное увеличение среднего размера микровключений до 0,7 мкм, часть из которых образует конгломераты.

На рис.2 показаны результаты проведенного статистического анализа распределения поверхностной плотности микровключений. Известно, что распределение поверхностной плотности микровключений по размерам подчиняется логнормальному закону при $L > 0$:

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

Здесь a и σ (среднее квадратическое (стандартное) отклонение) – параметры логнормального распределения; $n(L)$ – число микровключений размером L ; S – площадь пленки; $f(L) = 0$ при $L \rightarrow 0$.

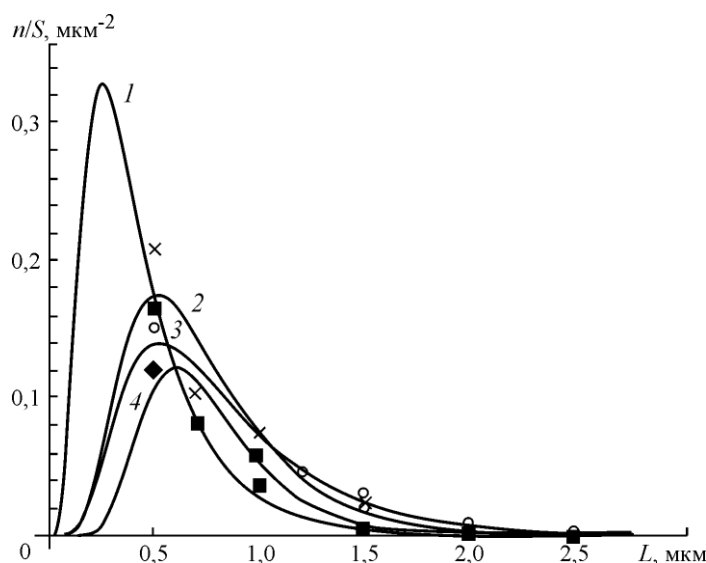


Рис.2. Распределение количества микровключений по размерам на единицу площади пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$, полученных при разной температуре селенизации: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C

Fig.2. The microinclusion size distribution per unit area of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films prepared at selenization temperatures: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C

На микрофотографиях (см. рис.1) видно, что размеры микровключений при разной температуре селенизации варьируются в пределах $0,5 \leq L \leq 3,0$ мкм. Из результатов статистического анализа следует, что чем выше температура селенизации, тем крупнее оказывается средний размер микровключений в пленке. Зависимость среднего латерального размера кристаллитов от температуры селенизации линейна (рис.3). Из данного графика путем экстраполяции прямой на ось температуры получено значение минимальной температуры селенизации $T_{\min} \approx 220$ °C, при которой возможно образование микровключений. Отметим, что эта температура близка к температуре образования соединения Cu_2Se .

Исследования химического состава синтезированных пленок методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что химический состав микро-

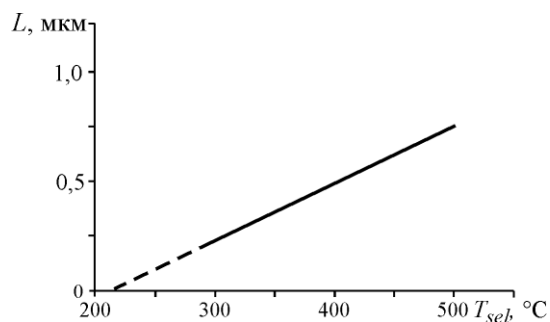


Рис.3. Зависимость среднего размера микровключений в пленках $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ от температуры селенизации

Fig.3. The temperature dependence plot of medium size microinclusions in $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films prepared at $T_{\text{sel}} = 350 \dots 500$ °C

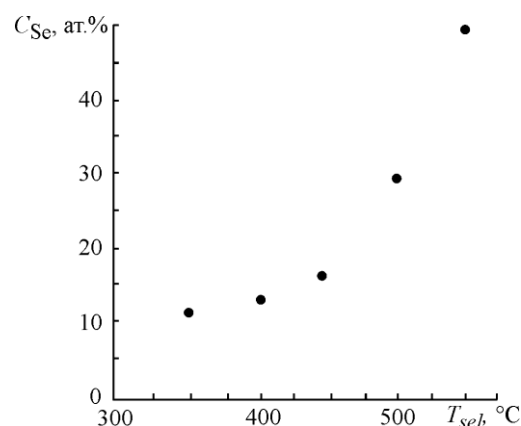


Рис.4. Концентрация селена в пленках $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$, полученных при разной температуре селенизации

Fig.4. Selenium concentration in $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films prepared at different selenization temperatures

включений не отличается от состава основной пленки и распределение всех химических элементов по поверхности пленок равномерно. Результаты проведенного рентгенофлуоресцентного анализа представлены на рис.4. Видно, что концентрация селена в пленках с ростом температуры селенизации увеличивается и при $T_{sel} \geq 500$ °C достигает значений, соответствующих стехиометрическому составу CIGS.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа (рис.5), процесс образования кристаллической фазы CIGS начинается при $T_{sel} = 350$ °C. С ростом температуры синтеза формируются поликристаллические пленки со структурой халькопирита. На дифрактограммах, полученных методом рентгеновской дифракции (XRD), присутствует серия дифракционных рефлексов, соответствующих отражению от плоскостей (112), (013), (121), (220/024), (116/132). С ростом температуры селенизации наблюдается рост интенсивности линии (112). Кроме того, на XRD-спектрах отмечаются рефлексы малой интенсивности, указывающие на формирование вторичных одинарных и двойных селенидов.

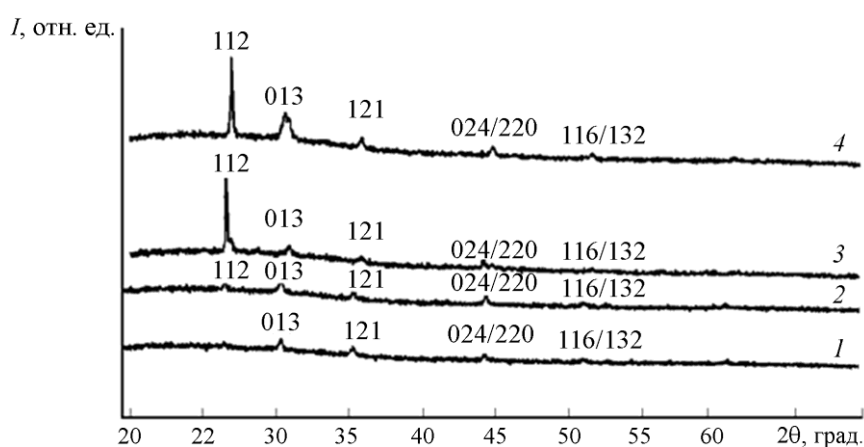


Рис.5. Дифрактограмма пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$, полученных при разной температуре селенизации: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C

Fig.5. X-ray diffraction pattern of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films prepared at different selenization temperatures: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C

В табл.1 представлены результаты обработки XRD-спектров, проведенной с использованием программ High Score Plus. Видно, что с ростом температуры селенизации происходит смещение местоположения рефлекса (112) в область больших значений 2θ и уменьшение его интегральной ширины β . Угловое расположение рефлекса (112) при $26,66^\circ$, наблюдаемое в пленке, полученной при $T_{sel} = 350$ °C, указывает на образование в первую очередь кристаллитов с составом, близким к CuInSe_2 . Вероятно, при низкой температуре селенизации происходит синтез такого рода образований с одновременным оттеснением галлия в область межзеренных границ. С ростом температуры селенизации основной пик (112) смещается в сторону больших углов 2θ по закону Вегарда, что указывает на изменение решетки и вовлечение галлия в образование четырехкомпонентного материала. На основе данных местоположения и интегральной ширины XRD-рефлекса (112) пленок вычислен средний размер кристаллитов D по формуле Селякова – Шеррера [10]. С ростом T_{sel} до 500 °C наблюдается увеличение среднего размера D от 55 до 79 нм.

Таким образом, исследования зависимости процесса селенизации интерметаллических слоев от температуры селенизации показали, что T_{min} компонентов интерметаллического слоя составляет ≈ 220 °C, формирование кристаллической фазы халькопирита начинается при $T_{sel} = 350$ °C, кристаллическое совершенство пленок CIGS наблюдается с ростом температуры процесса. При этом для достижения требуемой стехиометрии пленок CIGS процесс селенизации необходимо проводить при $T_{sel} \geq 500$ °C.

Таблица 1

Результаты обработки XRD-спектров пленок, полученных при различной температуре селенизации

Table 1

The results of the processing of the XRD spectra of the samples obtained at different selenization temperatures

Температура селенизации T_{sel} , °C	Угловое расположение рефлекса $2\theta_{112}$, град.	Интенсивность I_{112} , отн. ед.	Интегральная ширина рефлекса (112) β , град.	Размер кристаллитов D , нм
350	26,660	105	0,276	55
400	26,682	246	0,203	63
450	26,714	1932	0,199	71
500	26,723	2337	0,186	79

Эффект толщины интерметаллического слоя. В работе исследовались морфология поверхности и микроструктура пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$, полученных в ходе селенизации при температуре $T_{sel} = 550$ °C образцов интерметаллических слоев CIG разной толщины. На рис.6 представлены микрофотографии поверхности пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$. Характерно, что пленки состоят из микрозерен, диаметр которых растет с ростом толщины, и происходит слияние микрозерен в конгломераты диаметром 3–6 мкм. С ростом толщины исходного интерметаллического слоя CIG количество таких конгломератов увеличивается. С ростом толщины исходной пленки до 1 мкм в результате селенизации наблюдается увеличение рельефа пленок за счет формирования на поверхности пленок крупных зерен с формой, близкой к сферической. Дальнейшее увеличение толщины исходной пленки приводит к сглаживанию рельефа и формированию более плотных пленок. На основании статистического анализа полученных изображений построены кривые распределения среднего латерального размера конгломератов, образующихся в процессе селенизации, на единицу площади пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ (рис.7). Характер кривых позволяет утверждать, что распределение плотности конгломератов по размерам подчиняется логнормальному закону. Из графика зависимости среднего латерального размера конгломератов микрозерен в пленках $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ от толщины исходной пленки CIG (рис.8) экстраполяцией линейного участка на вертикальную ось определено значение минимально возможного диаметра конгломерата микрозерен $d_{\min} \approx 260$ нм. Данное характерное значение d_{\min} можно рассматривать как минимально необходимую толщину исходного интерметаллического слоя CIG для формирования сплошной тонкой пленки $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$.

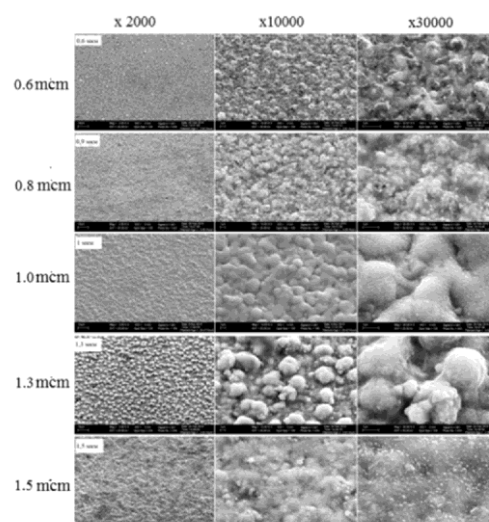


Рис.6. Морфология поверхности пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ разной толщины, полученных при $T_{sel} = 550$ °C

Fig.6. The surface morphology of $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ films prepared at $T_{sel} = 550$ °C for different thicknesses

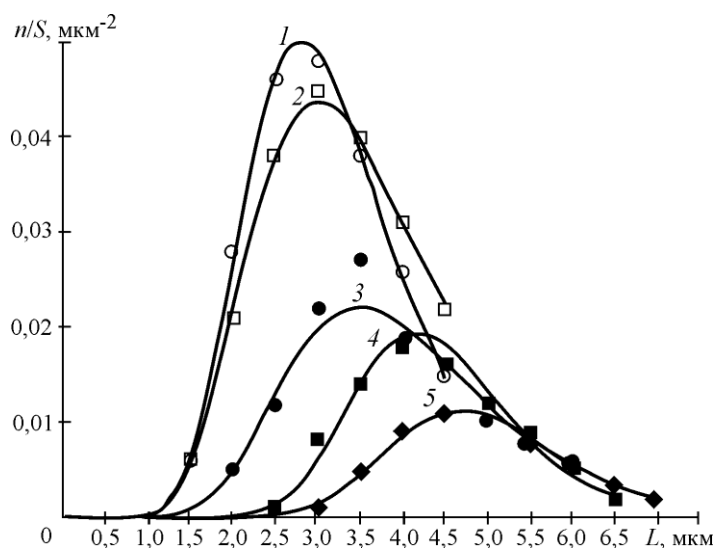


Рис. 7. Распределение среднего латерального размера конгломератов на единицу площади пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ разной толщины, полученных при $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$: 1 – 0,6 мкм; 2 – 0,9 мкм; 3 – 1 мкм; 4 – 1,3 мкм; 5 – 1,5 мкм

Fig. 7. The microinclusion size distribution per unit area of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films prepared at $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$ for thicknesses: 1 – 0.6 mcm; 2 – 0.9 mcm; 3 – 1 mcm; 4 – 1.3 mcm; 5 – 1.5 mcm

Исследования микроструктуры и фазовый анализ методом рентгеновской дифракции показали, что с ростом толщины исходного слоя интенсивность основных рефлексов отражения от плоскостей кристаллической фазы халькопирита растет (рис.9). Это обусловлено увеличением толщины формируемой пленки. При этом соотношение интенсивностей основных рефлексов близко к табличным значениям, что свидетельствует об отсутствии какой-либо преимущественной ориентации кристаллитов в пленках. Данные обработки XRD-спектров образцов, полученных при селенизации исходных интерметаллических пленок CIG различной толщины, обобщены в табл.2. На примере данных по рефлексу (112) можно отметить, что с увеличением толщины селенизируемой пленки помимо роста интенсивности рефлексов наблюдается уменьшение их интегральной ширины, что соответствует увеличению среднего размера образующихся кристаллитов от 82 до 142 нм.

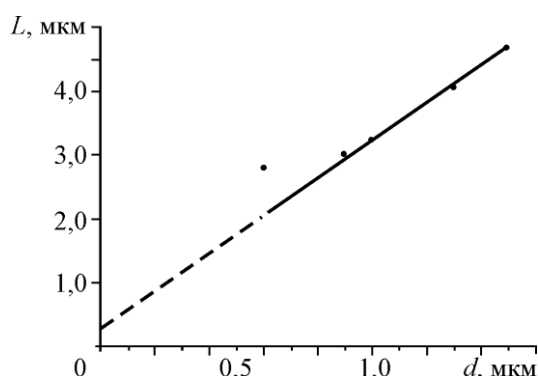


Рис. 8. Зависимость среднего латерального размера конгломератов микрозерен пленки $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$, полученной при $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$, от толщины исходной пленки CIG

Fig. 8. The dependence plot of micrograin conglomerate medium lateral size on a thickness of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ film prepared at $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$

Значения вычисленных параметров решетки a и c для синтезированных пленок хорошо согласуются с данными картотеки ICDD. При этом соотношение c/a незначительно уменьшается с ростом толщины исходного слоя [11]. Для пленки толщиной 1,5 мкм $c/a \approx 2$, что указывает на высокое совершенство полученных пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$. Данная зависимость, по-видимому, связана с уменьшением микронапряжений, возникающих на границе раздела подложка – пленка. Кроме того, увеличение среднего размера кристаллитов с ростом толщины селенизируемой пленки приводит к уменьшению размеров межзерновых границ, содержащих дефекты (за счет сегрегации компонентов пленок из объема зерна).

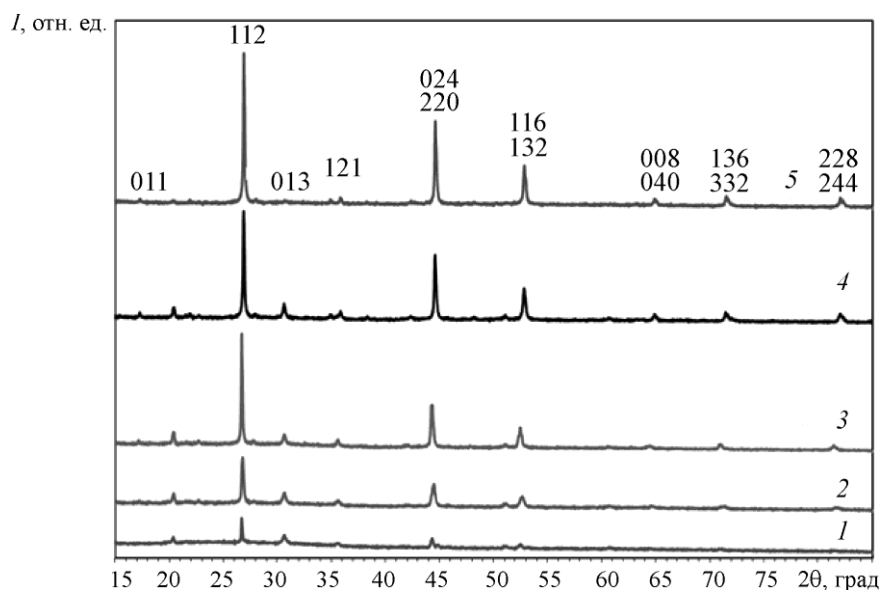


Рис.9. Дифрактограммы пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ разной толщины, полученных при $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$:

1 – 0,6 мкм; 2 – 0,9 мкм; 3 – 1 мкм; 4 – 1,3 мкм; 5 – 1,5 мкм

Fig.9. X-ray diffraction pattern of various thickness $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ films prepared at different $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$:

1 – 0.6 mcm; 2 – 0.9 mcm; 3 – 1 mcm; 4 – 1.3 mcm; 5 – 1.5 mcm

Таблица 2

Результаты обработки XRD-спектров образцов, полученных методом селенизации пленок CIG различной толщины

Table 2

The results of the processing of the XRD spectra of the samples obtained by selenization of differently thick

Толщина CIG d , мкм	Угловое расположение рефлекса $2\theta_{112}$, град.	Интенсивность I_{112} , отн. ед.	Интегральная ширина рефлекса (112) β_{112} , град.	Соотношение c/a	Размер кристаллитов D , нм
0,6	26, 680	758	0, 181	2,01	82
0,8	26, 682	1275	0, 123	2,008	94
1,0	26, 749	3117	0, 115	2,004	98
1,3	26, 848	3492	0, 102	2,002	106
1,5	26, 877	4318	0, 088	2,002	142

Закключение. Исследования показали, что в результате селенизации слоев CIG двухэтапным методом в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя реакционной компоненты (Se) формируются поликристаллические пленки CIGS со структурой халькопирита. Морфология поверхности, микроструктура и стехиометрия синтезированных пленок существенно зависят от температуры селенизации, а также от толщины исходного селенизируемого слоя.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможной приемлемости предложенной технологии получения пленок $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ для использования в качестве активного фоточувствительного слоя высокоэффективных преобразователей солнечного излучения.

Литература

1. Schock H-W., Noufi R. Progress in Photovoltaic's // Research and Applications. – 2000. – Vol. 8. – Iss. 1. – P. 151–160.
2. Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7% / J. Philip, H. Dimitrios, W. Roland et al. // Phys. Status Solidi. – 2015. – Vol. 9. – Iss. 1. – P. 1–96.

3. Solar Frontier hits 22.3 % on CIGS Cell // Solar Frontier Press Release. – 2015. – URL: <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html> (дата обращения: 10.09.2018).
4. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития / **В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин и др.** // Успехи физических наук. – 2016. – Т. 186. – № 8. – С. 801–815.
5. **Новиков Г.В., Гапанович М.В.** Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S, Se) // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – № 2. – С. 173 – 191.
6. **Билалов Б.А., Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К.** Способ получения тонкой пленки диселенида меди и индия CuInSe₂ // Патент 2354006 RU, МПК H01L31/18/2009. Бюл. №12. – 5 с.
7. Вакуумная трубчатая печь / **Т.М. Гаджиев, Р.М. Гаджиева, Р.К. Арсланов и др.** // Патент 116614 RU, МПК F27B5/04/2012. Бюл. №15. – 5 с.
8. Устройство для натекания газа / **Т.М. Гаджиев, И.Г. Зубаилов, Р.К. Арсланов и др.** // Патент 168325 RU, МПК F17C 13/00. 2017. Бюл. №4. – 5 с.
9. Технология получения и оптическое поглощение пленок полупроводниковых растворов CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se₂ / **М.А. Алиев, С.Н. Каллаев, Т.М. Гаджиев и др.** // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – № 14. – С. 1–6.
10. **Holzwarth U., Gibson N.** The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation' // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 534.
11. **Leon M., Merino J.M., Fernandez-Ruiz R.** X-ray diffraction data and Rietveld refinement of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ (x = 0.15 and 0.50) // Friedrich.Powder Diffraction. – 2010. – Vol. 25. – Iss. 3. – P. 253–257.

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.; после доработки 29.10.2018 г.; принята к публикации 22.01.2019 г.

Гаджиев Тимур Мажлумович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94), gadjiev_timur@mail.ru

Алиев Марат Алиевич – младший научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94), aliev_marat@mail.ru

Асваров Абил Шамсудинович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94), abil-as@list.ru

Гаджиева Риза Магомедовна – научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94), aliev_marat@mail.ru

Билалов Билал Аругович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой микроэлектроники Дагестанского государственного технического университета (Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, проспект Имама Шамиля, д. 70), bil-bilal@yandex.ru

Исмаилов Абубакар Магомедович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Дагестанского государственного университета (Россия, Республика Дагестан, 367000, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43а), egdada@mail.ru

Шомахов Замир Валериевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники и информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (Россия, Кабардино-Балкарская Республика, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173), ведущий научный сотрудник Института прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра Российской академии наук (Россия, Кабардино-Балкарская Республика, 360000, г. Нальчик, ул. Шортанова, д. 89А), shozamir@yandex.ru

References

1. Schock H-W., Noufi R. Progress in Photovoltaic's. *Research and Applications*, 2000, vol. 8, iss. 1, pp.151–160.
2. Philip J., Dimitrios H., Roland W., Oliver K., Andreas B., Theresa M.F., Michael P. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Phys. Status Solidi*, 2015, vol. 9, iss. 1, pp. 1–96.
3. Solar Frontier hits 22.3 % on CIGS Cell. *Solar Frontier Press Release*, 2015. Available: <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html> (accessed: 10.09.2018).
4. Milichko V.A., Shalin A.S., Kovrov A.E., Krasilin A.A., Vinogradov A.V., Belov P.A., Mukhin I.S., Simovski C.R. Solar photovoltaics: Current state and trends. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi*, 2016, vol. 59, no. 8, pp. 727–772. (in Russian).
5. Novikov G.F., Gapanovich M.V. Third-generation Cu-In-Ga-(S, Se)-based solar inverters. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi*, 2017, vol. 60, no. 2, pp. 161–178. (in Russian).
6. Bilalov B.A., Gadzhiev T.M., Safaraliev G.K. *Method for production of thin films of Cu and CuInSe₂*. Patent RU 2354006, filed Oct. 22, 2007, and issued Apr. 27, 2009. (in Russian).
7. Gadzhiev T.M., Gadzhieva R.M., Arslanov R.K., Kurutsov M.G., Zubailov I.G. *Vacuum tube furnace*. Patent RU 116614, filed Dec. 19, 2011, and issued May 27, 2012. (in Russian).
8. Gadzhiev T.M., Zubailov I.G., Arslanov R.K., Kurutsov M.G., Aliev M.A., Gadzhieva R.M. *Gas flow device*. Patent RU 168325, filed March 30, 2016, and issued Jan. 30, 2017. (in Russian).
9. Aliev M.A., Kallaev S.N., Gadzhiev T.M., Gadzhieva R.M., Ismailov A.M., Bilalov B.A. Production technology and optical absorption characteristics of CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se₂ semiconductor solid solution films. *Pis'ma v ZHETF = Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, no. 7, pp. 715–717. (in Russian).
10. Holzwarth U., Gibson N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, p. 534.
11. Leon M., Merino J.M., Fernandez-Ruiz R. X-ray diffraction data and Rietveld refinement of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ (x = 0.15 and 0.50). *Friedrich. Powder Diffraction*, 2010, vol. 25, iss.3, pp. 253–257.

Received 18.09.2018; Revised 29.10.2018; Accepted 22.01.2019

Information about the authors:

Timur M. Gadzhiev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research Scientist, Institute of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences (Russia, Daghestan Republic, 367015, Makhachkala, Yaragsky st., 94), gadjiev_timur@mail.ru

Marat A. Aliev – Junior Research Scientist, Institute of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences (Russia, Daghestan Republic, 367015, Makhachkala, Yaragsky st., 94), aliev_marat@mail.ru

Abil Sh. Asvarov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Research Scientist, Institute of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences (Russia, Daghestan Republic, 367015, Makhachkala, Yaragsky st. 94), abil-as@list.ru

Riza M. Gadgieva – Research Scientist, Institute of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences (Russia, Daghestan Republic, 367015, Makhachkala, Yaragsky st. 94), aliev_marat@mail.ru

Bilal A. Bilalov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Microelectronics Department, Daghestan State Technical University (Russia, Daghestan Republic, 367015, Makhachkala, Shamil st., 70), bil-bilal@yandex.ru

Abubakar M. Ismailov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., of the Physical Electronics Department, Daghestan State University (Russia, Daghestan Republic, 367000, Makhachkala, Gadgieva st., 43a), egdada@mail.ru

Zamir V. Shomakhov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof. of the Electronics and Information Technology Department, Kabardino-Balkarian State University (Russia, Kabardino-Balkar Republic, 360004, Nalchik, Chernyshevsky Str. 173), Leading Researcher at the Institute of Applied Mathematics and Automation of Kabardino-Balkarian Scientific Center of Russian Academy of Sciences (Russia, Kabardino-Balkar Republic, 360000, Nalchik, Shortanova st., 89A), shozamir@yandex.ru