

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

УДК.621.315.592

СТРУКТУРНІ Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК  
 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ *В.В. Хомяк**Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського 2, [v.khomyak@chnu.edu.ua](mailto:v.khomyak@chnu.edu.ua)*СТРУКТУРНІ Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ *В.В. Хомяк*

**Анотація.** Описані технологічні умови отримання тонких плівок методом термічного випаровування на основі  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) та досліджені спектри їх оптичного пропускання і поглинання. Проведено розрахунок оптичних констант плівок CIGS за спектрами пропускання та відбивання в області 0.25 – 0.9 мкм. Складна енергетична структура валентної зони CIGS підтверджена результатами експериментальних досліджень.

**Ключові слова:** тонка плівка,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ , XRD, AFM, SEM

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  THIN FILMS*V.V. Khomyak*

**Abstract.** The given describes the technological conditions to obtain  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) thin films with thermal evaporation method and presents the measured spectra of both optical transmission and reflection. The optical constants of CIGS were calculated from the spectra data obtained in the range 0.25 – 0.9  $\mu\text{m}$ . The valance band structure of CIGS was proved to be complicated judging from the results of experiments carried out.

**Keywords:** thin films,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ , XRD, AFM, SEM

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТОНКИХ ПЛЁНОК  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ *В.В. Хомяк*

**Аннотация.** Описаны технологические условия получения тонких плёнок методом термического испарения на основе  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) и исследованы спектры их оптического пропускания и поглощения. Проведен расчет оптических констант плёнок CIGS по спектрам пропускания и отражения в области 0.25 – 0.9 мкм. Сложная энергетическая структура валентной зоны CIGS подтверждена результатами экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** тонкие плёнки,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ , XRD, AFM, SEM

## Вступ

Полікристалічні матеріали з кристалічною структурою типу халькопірита – багатокомпонентні матеріали з відмінними оптичними, електронними та фотовольтаїчними властивостями та високим ступенем хімічної гнучкості. Особливе місце серед таких матеріалів займають хімічні сполуки  $\text{CuInSe}_2$  (CIS),  $\text{CuGaSe}_2$  (CGS) та тверді розчини на їх основі  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS), які є унікальними об'єктами як для дослідження фундаментальних властивостей халькопіритних напівпровідників, так і для практичного їх використання у фотоенергетиці та оптоелектроніці. Перевагою даних матеріалів є і те, що вони, крім названих вище властивостей, характеризуються високою стабільністю та радіаційною стійкістю, завдяки чому є підходящими для виготовлення високоефективних тонкоплівкових фотоперетворювачів [1].

Матеріали CIS, CIGS і CGS володіють рекордно великою поглинальною здатністю сонячного випромінювання. Результати недавніх проведених досліджень показують, що близьке до повного поглинання фотонів у сонячному випромінюванні (95% фотонів), проходить в шарі матеріалів CIS, CIGS, CGS товщиною 0.4 – 0.5 мкм, що на два порядки тонше у порівнянні з прямозонним напівпровідником, яким є монокристалічний або полікристалічний кремній. Це являє собою безперечну перевагу прямозонних напівпровідників, перш за все завдяки тому, що при стільки значному потоншенню поглинаючого шару розхід фотоелектрично активного матеріалу, при масовому виробництві сонячних модулів, стає незрівнянно меншим [2].

Висока поглинальна здатність прямозонних напівпровідників тягне за собою й інші важливі переваги при використанні в сонячних елементах. Оскільки прямозонний напівпровідник поглинає сонячну радіацію в шарі значно тоншому, ніж товщина кремнієвої пластини, вимоги до хімічної чистоти та кристалічної досконалості матеріалу значно знижуються. Дійсно, для збирання фотогенерованих носіїв заряду необхідно, щоб довжина дифузії неосновних носіїв заряду  $L$  перевищувала товщину поглинаючого шару  $d$ . У випадку монокристалічного або полікристалічного кремнію фотогенеровані носії заряду повинні збиратися при товщині поглинаючого шару на два порядки більший ніж у випадку CIS, CIGS, CGS. Із цього випливає, що в сонячному елементі на основі прямозонного напівпровідника величина  $L$  може

бути приблизно на два порядки менше, тобто час життя носіїв  $\tau$  може бути на чотири порядки менше ( $L \sim \tau^{1/2}$ ), а це можливо при великій концентрації неконтрольованих домішок і дефектів у використовуваному матеріалі. Отже, виробництво тонкоплівкових сонячних елементів і модулів на основі прямозонних напівпровідників не вимагає очистки та вирощування злитків з високою кристалічною досконалістю, що необхідно при виробництві модулів на основі монокристалічного та полікристалічного кремнію [2].

Незважаючи на те, що вже на сьогодні створені поодинокі пристрої з ефективністю фотоперетворення більше 20%, основні причини і умови, що дозволяють зрозуміти таку високу ефективність у конкретних пристроях, є складними і вимагають глибокого розуміння фізичних властивостей матеріалу для створення як гетеропереходів, так і бар'єрів Шотткі та пристроїв сонячних батарей. Широкий спектр різних методів осадження можуть бути використані для нанесення тонких плівок халькопірита, підходящого для створення сонячних батарей, з перевагами і недоліками за вартістю, масштабністю та продуктивністю. Останнім часом комерціалізація тонких плівок халькопірита була розширена до діапазону ГВт, довівши конкурентоспроможність цих технологій у порівнянні з технологіями створення сонячних кристалічних кремнієвих батарей [3]. Однак, проблема отримання гомогенних і стехіометричних плівок CIGS на теперішній час ще не є повністю вирішеною. Частковому розв'язанню цього питання присвячена дана робота, в якій досліджується стан поверхні плівок CIGS залежно від технологічних умов термовакuumного осадження та визначаються основні оптичні параметри і структура енергетичних зон матеріалу на основі спектрів пропускання та відбивання.

## Експеримент

Кристали твердого розчину  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ , з  $x = 0.2$ , вирощувалися за допомогою двотемпературного методу (горизонтальне градієнтне охолодження) [4]. Взяті в стехіометричному співвідношенні металічні компоненти розміщувалися в одному з кінців ампули. В протилежному кінці знаходився селен, що брався з надлишком від стехіометрії, необхідним для створення тиску в декілька атмосфер. Температуру „гарячої” зони виставляли на 20 – 30 К вище температури плавлення твердого розчину. Після декількох годин витримки при 1200°C, які потрібні для протікання

повної реакції між компонентами, температуру повільно знижували зі швидкістю  $\sim 2 - 3^\circ\text{C}/\text{год}$ . Із вирощених кристалів CIGS методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі були отримані полікристалічні тонкі плівки. Для підкладок використовувалися хімічно протравлені скляні пластинки. Встановлені нами технологічні режими забезпечували добру адгезію плівок до поверхні скла. Найбільш задовільний ріст плівок з досить великою щільністю шарів і великими зернами відбувався при температурі випаровувача  $T_B \approx 1200^\circ\text{C}$  і температурі підкладки  $T_P \approx 400^\circ\text{C}$ . Проведені дослідження показали, що на дифрактограмах кристалів була присутня система ліній, яка відповідає структурі халькопіриту.

Значення товщини плівок визначалися за допомогою поляризаційно-оптичних методів з використанням установки UNIVEL/DH 10: 240 – 830 nm (polarizer and analyzer: Glan-Taylor type, extinction coefficient  $< 10^{-5}$ ), X-променеві дифракційні (XRD) дослідження були проведені за допомогою дифрактометричної установки Bruker AXS D5005 з використанням монохроматичного  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154056$  nm) джерела випромінювання, а морфологію поверхні було досліджено за допомогою SEM Jeol JSM-840A – устаткуванні Каретарського відділення наукового центру CINVESTAV (Мексика). Спектральні залежності оптичної прозорості (пропускання) плівок CIGS та оптичного відбивання досліджувалися за допомогою спектрофотометра СФ-20 при кімнатній температурі у діапазоні довжин хвиль 250 - 900 nm.

### Результати і обговорення

#### Структурні і морфологічні характеристики

На рис. 1 представлено XRD-картину дифракції X-променів на тонких плівках  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$ . Видно, що спостерігаються найбільш інтенсивні три гострі дифракційні піки, які відповідають відбиванню від площин халькопіриту CIGS (112), (220) та (312) відповідно. Всі спостережувані піки досить легко ідентифікуються на основі стандартного спектра JCPDS.

Максимум інтенсивності піків (112), (220), (312) спостерігається при кутах дифракції  $2\theta$ , що дорівнює  $27.955^\circ$ ,  $46.395^\circ$ ,  $55.009^\circ$  та  $27.955^\circ$ ,  $46.253^\circ$ ,  $54.943^\circ$  для плівки 1 і 2 (див. табл. 1) відповідно (рис. 1 а і 1 б). Загалом всі лінії XRD, що відповідають площині (112) характеризуються вузькою шириною на половині максимуму інтенсивності піку FWHM. Значення FWHM для плівок 1 і 2 дорівнюють  $0.6^\circ$  та  $0.4^\circ$  відповідно. Видно, що

піки (220), (312) для зразка 2 стають за інтенсивністю слабкішими та розмитішими, в той час як пік (112) стає більш інтенсивним, що свідчить про покращення її кристалічної досконалості. Розмір кристалічних зерен, розрахований за формулою Дебая Шеррера [5] дорівнює  $14$  nm для плівки 1 і  $22$  nm для плівки 2.

У результаті експериментальних досліджень встановлено, що досить якісні за кристалічною структурою з дзеркальною поверхнею плівки отримуються при відстанях між випаровувачем і підкладкою  $l$  від  $7$  до  $20$  см. Нижче в якості прикладу наведені всі типові експериментальні результати на двох плівкових зразках  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$ , отриманих при мінімальній і максимальній відстанях  $l$  та відповідно при різних тривалостях часу напilenня:  $t = 60$  і  $90$  хв (див. табл. 1).

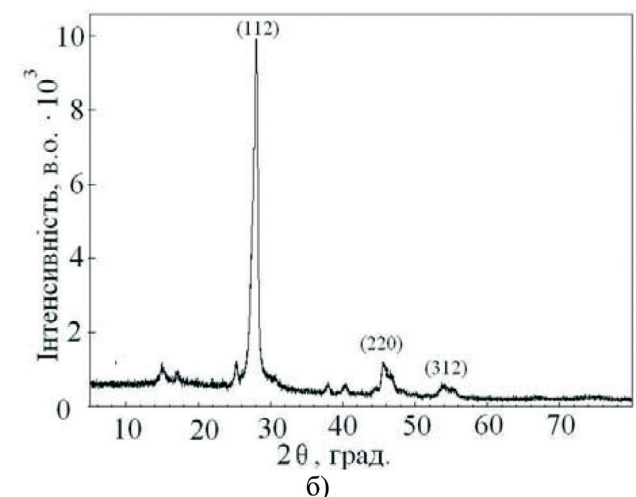
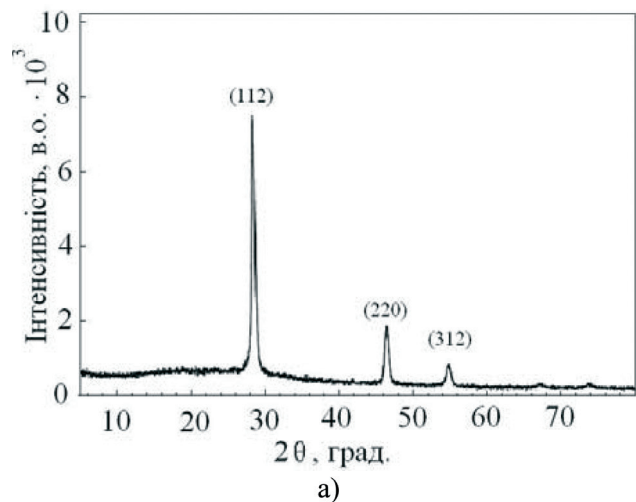


Рис. 1. X-променева дифрактограма для  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  ( $T_B = 1200^\circ\text{C}$ ,  $T_P = 400^\circ\text{C}$ ), при різній відстані від випаровувача до підкладки а)  $l = 7$  см,  $t = 60$  хв; б)  $l = 20$  см,  $t = 90$  хв

Параметри плівок CIGS

№ п/п	Вихідний матеріал	Відстань плівка-підкладка $l$ , см	Товщина плівки, мкм	Час напilenня, хв
1	$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ , $x = 0.2$	7	1.61	60
2	$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ , $x = 0.2$	19	1.66	90

Характерний вигляд границь розділу між підкладкою та плівкою зразків 1 та 2 (див. табл. 1), досліджених за допомогою поляризаційно-оптичних методів з використанням установки UNIVEL/DH 10: 240 – 830 nm (polarizer and analyzer: Glan-Taylor type, extinction coefficient  $< 10^{-5}$ ) при збільшеннях  $6500\times$ , представлено на рис. 2.

2D зображення поверхонь отриманих плівок досліджені за допомогою силового електронного мікроскопу (SFM, 10 кВ) при збільшеннях  $5000\times$ , представлено на рис. 3.

Висоту нерівностей та розміри зерен поверхні плівок оцінювали за допомогою скануючої силової мікроскопії (рис. 4).

Як показали морфологічні дослідження, поверхня нанесених плівок CIGS, які одержані напильованням впродовж меншої тривалості часу та при меншій відстані випарувач-підкладка, має дещо неоднорідний характер розташування острівців росту (рис. 3 а, 4 а). Збільшення відстані  $l$  і часу росту призводить до утворення на поверхні більших мікрочастінок з більш щільним їх розташуванням (рис. 3 б, 4 б). З рис. 4 видно, що зразок 1 характеризується меншими за розміром мікрочастінками зернами в порівнянні зі зразком 2. Окрім цього зразок 2 має більш шорстку поверхню, що пов'язано з більшими розмірами кристалічних зерен і можна пояснити більшою відстанню між випарувачем

та підкладкою  $l$  та більшою тривалістю часу осадження тонкої плівки. Даний факт, в свою чергу, сприяє випереджаючому пошаровому росту плівки в напрямку перпендикулярному до площини (112) у порівнянні з іншими площинами (220), (312). Це підтверджується також результатами XRD (рис. 1), з якого видно, що інтенсивність піка XRD зразка 2 є більшою ніж зразка 1.

#### Оптичні дослідження

Для визначення оптичних параметрів плівок (дійсної  $n$  і уявної  $k$  частин показника заломлення, коефіцієнта поглинання  $\alpha$  та ширини забороненої зони) були проведені вимірювання спектральних залежностей коефіцієнтів оптичного пропускання  $T(\lambda)$  та відбивання  $R(\lambda)$  в області спектра 0,25 – 0,90 мкм при кімнатній температурі (рис. 5 та 6).

Чітка інтерференційна картина на спектрах оптичного пропускання і відбивання свідчить, також як і результати X-променевої дифракційних досліджень, про структурну досконалість, отриманих плівок  $\text{CuInGaSe}_2$ .

Наявність менш шорсткої поверхні приводить до більшої величини коефіцієнта відбивання (рис. 6). Водночас, різкий край в області фундаментального поглинання та чітка інтерференційна картина для обох зразків є підтвердженням високої якості отриманих плівок.

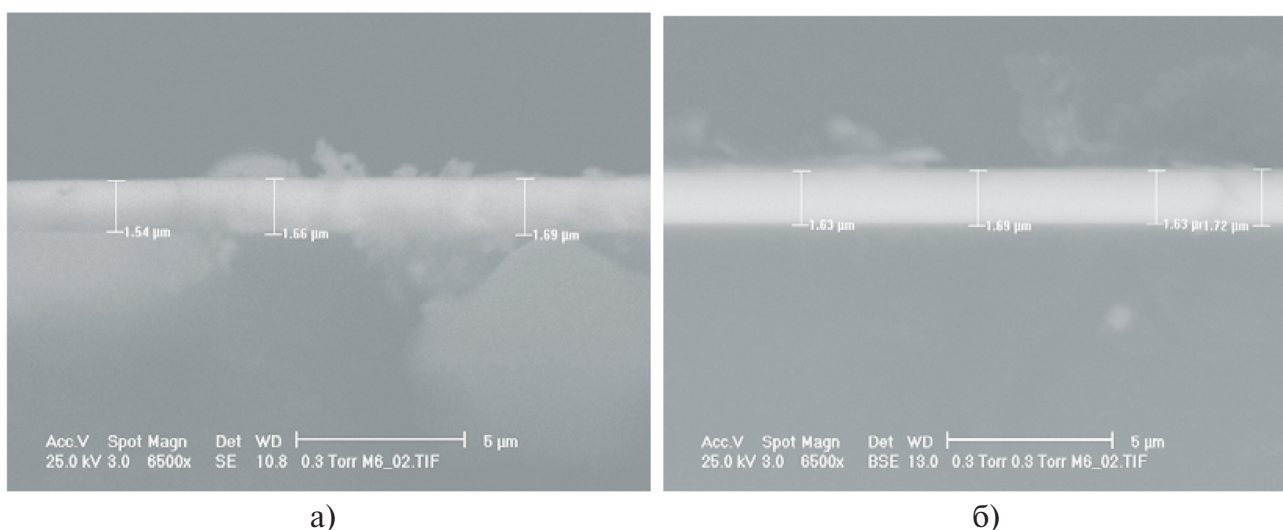
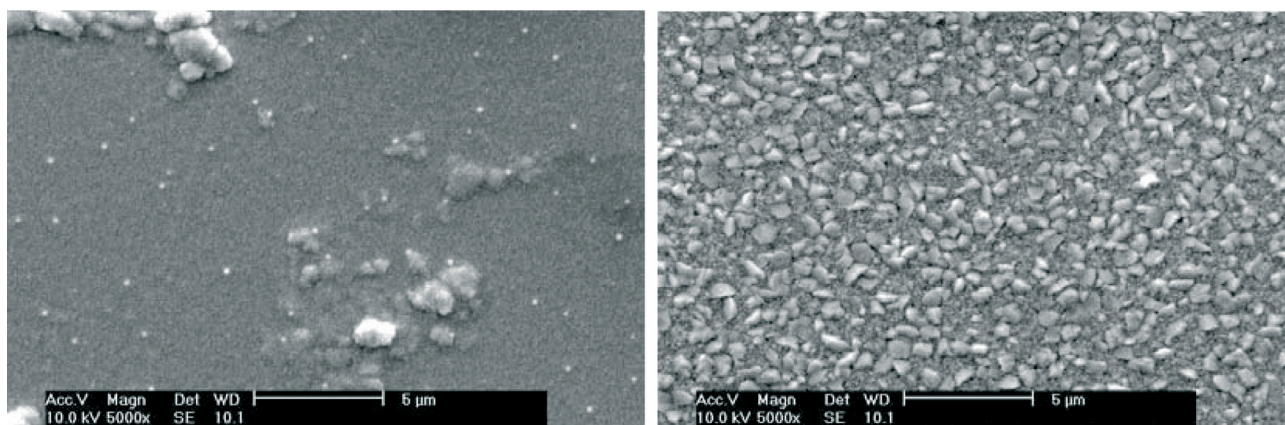


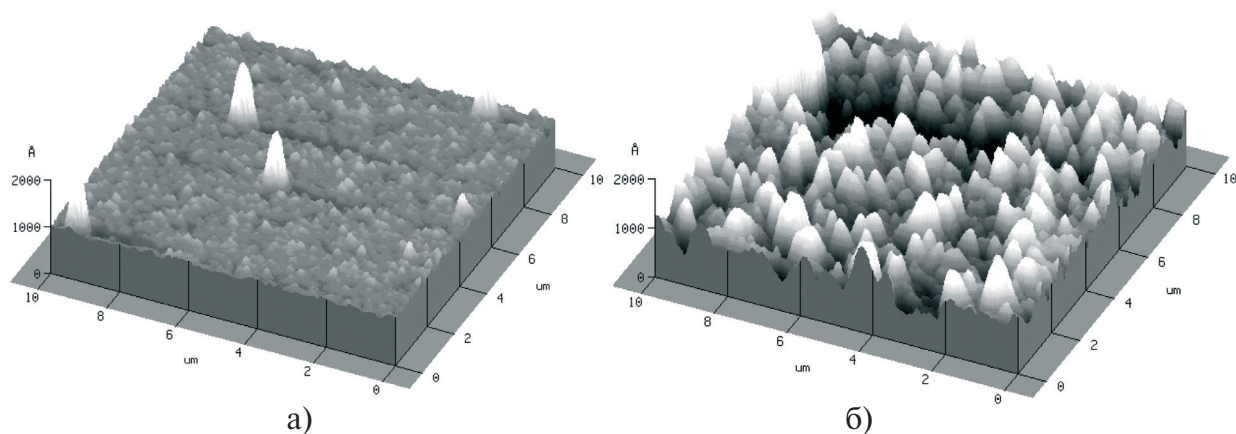
Рис. 2. Границя розділу між підкладкою та плівкою для зразків: а) – 1; б) – 2 (див. табл. 1)



а)

б)

Рис. 3. 2D зображення поверхонь плівок а) – 1, б) – 2 (див. табл. 1)



а)

б)

Рис. 4. Морфологія поверхні плівок 1 – а) та 2 – б) (див. табл. 1), отримана методом скануючої силової мікроскопії

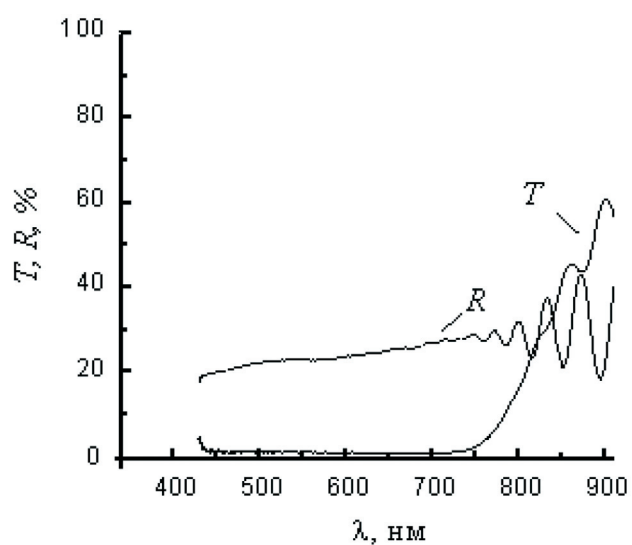


Рис. 5. Залежності пропускання і відбивання від довжини хвилі для зразка 1 (див. табл. 1)

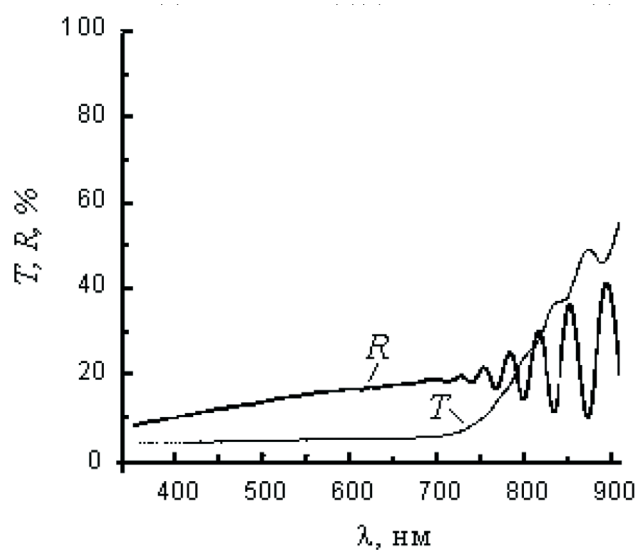


Рис. 6. Залежності пропускання і відбивання від довжини хвилі для зразка 2 (див. табл. 1)

**Розрахунки та аналіз отриманих результатів**

Дослідження звичайних спектрів відбивання і поглинання в спектральній області, що безпосередньо примикає до краю фундаментального поглинання, дає можливість судити про характер оптичних переходів, які формують край поглинання і отримати дані про величину ширини забороненої зони.

Врахування всіх оптичних явищ у системі плівка-підкладка, включаючи інтерференцію і багатократне відбивання, призводить до складних трансцендентних рівнянь, що зв'язують показник заломлення  $n$  і поглинання  $k$  плівки з вимірюваними спектральними залежностями коефіцієнта пропускання  $T(\lambda)$  і відбивання  $R(\lambda)$  [5]. Важливим є те, що розв'язок цих рівнянь може дати точну і повну інформацію про структуру енергетичних зон у напівпровідниках і, зокрема, дисперсію оптичних констант у тонких шарах.

Для розрахунку оптичних констант була використана наступна система рівнянь [6]:

$$R = \frac{A \cos \alpha + B \sin \alpha - C \cos \zeta + D \sin \zeta}{E \cos \alpha + F \sin \alpha - G \cos \zeta + H \sin \zeta},$$

$$T = \frac{8n_0(n^2 + k^2)}{E \cos \alpha + F \sin \alpha - G \cos \zeta + H \sin \zeta}, \quad (1)$$

де

$$A = (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_0^2) - 4n^2 n_0;$$

$$B = 2n[n_0(n^2 + k^2 + 1) - (n^2 + k^2 + n_0^2)];$$

$$C = (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_0^2) + 4k^2 n_0;$$

$$D = 2k[n_0(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_0^2)];$$

$$E = (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_0^2) + 4n^2 n_0;$$

$$F = 2n[n_0(n^2 + k^2 + 1) + (n^2 + k^2 + n_0^2)]; \quad (2)$$

$$G = (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_0^2) - 4k^2 n_0;$$

$$H = 2k[n_0(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_0^2)].$$

$$\alpha = 4\pi k d / \lambda,$$

$$\zeta = 4\pi n d / \lambda,$$

$n_0$  – показник заломлення скляної підкладки ( $n_0 \approx 1.5$ ).

Для отримання точного розв'язку (1) необхідно коректно вибрати область початкових значень для  $n$  і  $k$ . Результати розрахунку величин  $n$  і  $k$ , як розв'язків системи рівнянь (1), зображені на рис. 7.

Як видно з рис. 7, показник  $k$  зростає з довжиною хвилі, досягає максимуму при 0,671 мкм і

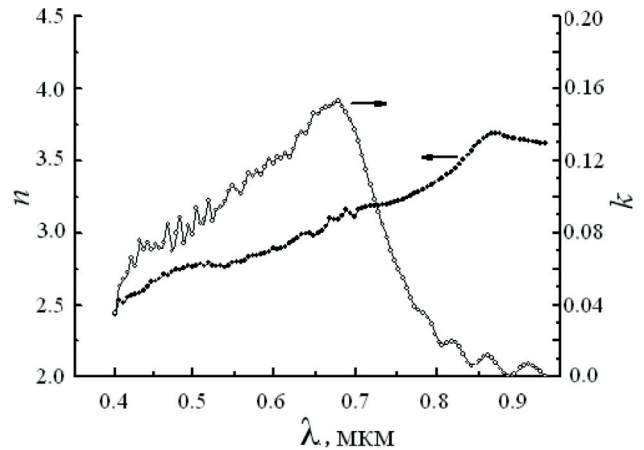


Рис. 7. Спектральна залежність коефіцієнтів  $n$  і  $k$  для зразка 2 (див. табл. 1)

в області краю фундаментального поглинання зменшується, і є відносно великим, що свідчить про великі значення коефіцієнта поглинання. Необхідно відмітити, що спектральний хід залежностей та абсолютні значення  $n$  і  $k$  співпадають з аналогічними даними для об'ємних кристалів ( $n \approx 2.4 \div 3.4$ ) [7].

Спектральну залежність коефіцієнта поглинання

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

представлено на рис. 8.

Видно, що отримані плівки  $\text{CuInGaSe}_2$  володіють високим коефіцієнтом поглинання в досліджуваній області ( $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) і мають складну структуру краю власного поглинання, що відповідно з моделлю Хопфілда [8] для сполук  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  зумовлено р-d-гібридизацією валентної зони в цих сполуках.

Дійсно, аналіз кривої  $\alpha(h\nu)$  плівок CIGS підтвердив існування переходів в різних енергетичних інтервалах, зокрема:  $E_A = 1.51 \text{ eV}$  – перехід валентна зона-зона провідності (що відповідає переходу  $\Gamma_7^V - \Gamma_6^C$ );  $E_B = 1.59 \text{ eV}$  – перехід, пов'язаний з розщепленням валентної зони під дією поля кристалічної ґратки  $\Delta_{\text{кр}} = \Gamma_6^V - \Gamma_6^C$ ;  $E_C = 1.75 \text{ eV}$  – перехід, зумовлений розщепленням валентної зони внаслідок спінорбітальної взаємодії  $\Delta_{\text{co}} = \Gamma_7^V - \Gamma_6^C$ . У відповідності з квазікубічною моделлю Хопфілда величини енергій спінорбітального і кристалічного розщеплення валентної зони були розраховані згідно формул [9, 10]:

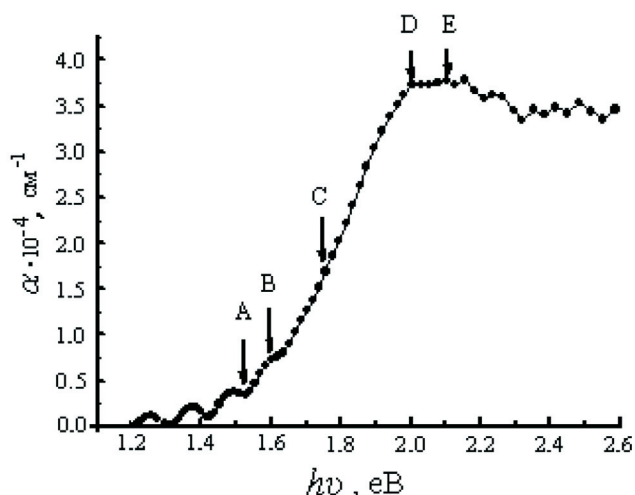
$$\Delta_{\text{кр}} = \frac{E_2 + E_1}{2} - \frac{1}{2} \left[ (E_2 + E_1)^2 - 6E_1E_2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{co}} = \frac{E_2 + E_1}{2} + \frac{1}{2} \left[ (E_2 + E_1)^2 - 6E_1E_2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

Таблиця 2

Параметри валентної зони тонких плівок CIGS

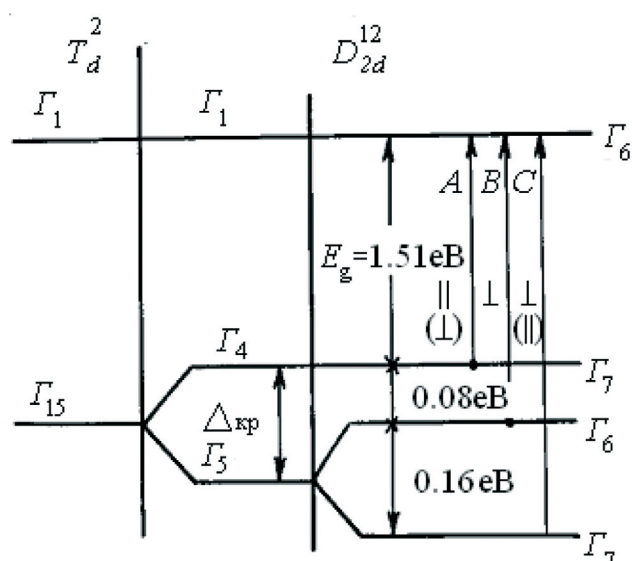
Переходи	Літературні дані [9,11]	Отримані результати
$E_A$	1.48	1.51
$\Delta_{E_B-E_A}$	0.09	0.08
$E_B$	1.57	1.59
$\Delta_{E_C-E_B}$	0.17	0.16
$E_C$	1.74	1.75
$\Delta_{E_D-E_C}$	0.25	0.25
$E_D$	1.99	2.00
$\Delta_{E_E-E_D}$	0.1	0.11
$E_E$	2.09	2.11

Рис. 8. Залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від енергії фотонівде  $E_1 = E_A - E_B$ ;  $E_2 = E_C - E_B$ .

Для зразків плівок  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  вказані вище величини дорівнюють:  $\Delta_{\text{кр}} \approx -0.09$  eV,  $\Delta_{\text{co}} \approx 0.17$  eV. Схема енергетичних рівнів для  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  наведена на рис. 9.

Високоенергетичні структури  $E_D$  і  $E_E$  пов'язані з переходами електронів із d-рівнів міді, підмішаних до верхніх p-рівнів халькогена у валентній зоні, в зону провідності під дією тетрагонального спотворення кристалічної ґратки [9]. Порівняння експериментальних даних енергетичних розщеплень валентної зони CIGS відповідного складу та літературних даних представлено в таблиці 2.

Із таблиці 2 видно, що отримані розщеплення енергетичних зон досить добре корелюють з літературними даними. Лінійна екстраполяція

Рис. 9. Схема енергетичних рівнів плівок  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$ 

залежності  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  дала змогу визначити ширину забороненої зони  $E_g$  плівок твердого розчину  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$ , яка становить  $1.51 \pm 0.03$  eV і добре узгоджується з результатами робіт [9, 11].

## Висновки

Використання технології вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі дає змогу отримувати тонкі плівки досліджуваних матеріалів високої якості, що підтверджується даними X-променевої дифракції, скануючої силової і електронної мікроскопії, а також результатами оптичних досліджень. Визначено оптичні характеристики та енергетичні параметри плівок твердого розчину  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$ . Положення енергетичних рівнів валентної зони  $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$  дуже добре узгоджується з відомими літературними даними. Отримані таким способом плівки можуть бути використані при створенні фотоелектричних перетворювачів.

Автор виражає подяку М. А. Hernandez Landaverde, J. E. Urbina Alvarez, J. Marquez Marin and S. A. Perez Garcia (CINVESTAV, Queretaro, Mexico) за виміри, проведені ними.

## Література

1. Rau U., Shock H.-W., Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges // Appl. Phys. A.: Mater. Sci. & Processing. - 1999. - V.69A. - P. 131.
2. Косяченко Л. А., Грушко Е. В., Мики-

- тук Т. И., Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей // ФТП. – 2012. – Т.46, №4. – С. 482-486.
3. Unold T., Kaufman C. A., Chalkopyrite Thin-Film Materials and Solar Cells // *Comprehensive Renewable Energy*. – 2012. V.1. P. 399 – 422.
  4. Gorley P. M., Khomyak V. V., Vorobiev Yu. V., Gonzalez-Hernandez J., Horley P. P., Galochkina O. O., Electron properties of n- and p-CuInSe<sub>2</sub> // *Solar Energy*. – 2008. – V.82. – P. 100-105.
  5. Williamson G. K., Smallman R. E., Dislocation densities in some annealed and cold worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum // *Philosophical Magazine*. – 1956. – V.1, №1. – P. 34-46.
  6. Harris L., Loeb A. L., Evaluation and Analysis of Optical and Electrical Constants of Thin Films as Functions of Reflectance and Transmission Data by Electronic Digital Computation // *J. Opt. Soc. Am.* – 1955 – V.45, №3. – P. 179-188.
  7. Hadley L. N. and Dennison D. M., Reflection and Transmission Interference Filters // *J. Opt. Soc. Am.* – 1947 – V.37, №6. – P. 451-453.
  8. Киндяк В. В., Киндяк А. С., Гременок В. Ф., Бондарь И. В., Рудь Ю. В., Медведкин Г. А., Оптические константы лазерноосажденных пленок CuGaSe<sub>2</sub> вблизи фундаментального края поглощения // ФТП - 1993- Т.27, №7. – С. 1154-1157.
  9. Rowe J. E. and Sgay J. L., Extension of the Quasicubic Model to Ternary Chalcopyrite Crystals // *Phys. Rev. B.* – 1971 – V.3. – P. 451.
  10. Shay J. L., Tell B., Kasper H. M., Schiavone L. M., *p-d* Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI<sub>2</sub> Compounds // *Phys. Rev. B.* -1972 – V.5. – P. 5003-5005.
  11. Боднарь И. В., Гременок В. Ф., Викторов И. А., Криволап Д. Д., Исследование свойств тонких пленок CuGaTe<sub>2</sub> // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т.24, №3. – С. 18-23.
  12. Киндяк А. С. Киндяк В. В., Рудь Ю. В., О структуре валентной зоны в халькопиритных пленках Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> // ФТП. – 1997. - Т.31, №9. – С. 1033-1036.