

17. Onoda M., Ishii M., Pattison P., Shibata K., Yamamoto K. and Shapuis G. Superspace – group Approach to the Phase Transition of Cu_8GeSe_6 // J. of Solid State Chem.– 1999.– Vol. 146.– P. 355–362.
18. Строк О., Змій О., Олексеюк І. Взаємодія компонентів на перерізі $\text{CuGaSe}_2\text{–GeSe}_2$ // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.– № 39.– С. 72–76.

Статтю подано до редколегії
08.12.2008 р.

УДК 546:536

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. В. Пискач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Я. Є. Романюк – професор Швейцарської федеральної лабораторії тестування і вивчення матеріалів, м. Дюбендорф (Швейцарія);

І. Д. Олексеюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

С. В. Волков – академік НАНУ, директор Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ імені В. Вернадського;

В. І. Пехньо – член-кореспондент НАНУ, заступник директора інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ імені В. Вернадського

Складні халькогеніди як перспективні матеріали для сонячних елементів

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Проведено огляд сучасного стану виробництва сонячних елементів та місце у ньому тонкоплівкових фотовольтаїчних комірок на основі складних халькогенідів. Визначено основні проблеми у дослідженні та пошуку цих матеріалів та показано деякі власні результати, що можуть стати базою для створення СЕ із покращеними характеристиками.

Ключові слова: сонячні елементи, фотовольтаїка, гетероперехід, халькогеніди.

Парасюк О. В., Пискач Л. В., Романюк Я. Є., Олексеюк І. Д., Волков С. В., Пехньо В. І. Сложные халькогениды как перспективные материалы для солнечных элементов. Проведен обзор современного состояния производства солнечных элементов и место в нем тонкопленочных фотовольтаичных ячеек на основе сложных халькогенидов. Определены основные проблемы в исследовании и поиске таких материалов и показаны некоторые собственные результаты, которые могут стать базой для создания СЕ с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: солнечные элементы, фотовольтаика, гетеропереход, халькогениды.

Parasyuk O. V., Piskach L. V., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Volkov S. V., Pekhnyo V. I. Complex Chalcogenides as Promising Materials for Solar Cells. A review of the modern state of the solar cell production and the place in it of the thin-film photovoltaic cells based on complex chalcogenides is presented. Major challenges in the search for and the investigation of such materials are defined, and our results are presented that may be the basis for the creation of solar cells with improved characteristics.

Key words: solar cells, photovoltaics, heterojunction, chalcogenides.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Альтернативні та відтворювальні джерела енергії, такі як енергія вітру, сонячного світла, гідро- і геотермальна енергія все більше привертають до себе увагу. Інтерес до них викликаний з одного

боку екологічними проблемами, з іншого – обмеженістю традиційних джерел. Особливе місце серед альтернативних і відновлювальних джерел енергії займають фотовольтаїчні перетворювачі сонячної енергії, вивчення яких перетворилося в окремих науковий напрямок – фотовольтаїку. Перетворення сонячної енергії в електричну можливе завдяки фотогальванічному ефекту, який спостерігав ще Беккерель, і який полягає у появі електричної напруги між двома електродами, прикладеними до твердої або рідкої системи, при її освітленні. Цей ефект покладений в основу фотовольтаїчних комірок або, інакше, сонячних елементів (СЕ), що являють собою напівпровідникові прилади, майже всі з яких працюють на $p-n$ -переході. Для практичного використання із сонячних елементів шляхом послідовного з'єднання формують модулі [1; 2].

Принцип дії СЕ полягає у тому, що фотони із енергією, яка перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, поглинаються, внаслідок чого електрони з валентної зони переводяться у зону провідності, залишаючи відповідну кількість дірок у валентній зоні. Якщо пара електрон–дірка утворюється поблизу збідненої області $p-n$ -переходу, то електричне поле цієї області розділяє їх і виводить на зовнішню.

З моменту початку промислового виробництва продаж сонячних елементів у світі виріс у велику індустрію з обсягом понад 740 МВт у 2003 році, що оцінюється у 5 мільярдів доларів (рис. 1) [3]. Як видно, виробництво сонячних комірок щорічно зростає великими темпами. За оцінками “PV news” на 2005 р. цей приріст складає 25–30 % і темпи приросту будуть залишатися такими ж принаймі ще 15–20 років. За недавніми даними, в наступні два роки виробництво сонячних модулів перевищило ці оцінки: обсяг продажу у 2004 р. виріс до 1200 МВт (тобто приріст 60 %), а у 2005 р. він склав 1727 МВт (приріст 43 % щодо попереднього року). Таке збільшення виробництва стимулюється, головним чином, державними програмами розвинутих країн, які мають обмежені запаси вичерпних енергоносіїв. Наприклад, японська програма “70 000 дахів” викликала приріст 63 % японського виробництва у 1999 році і, як видно із діаграми, вклад Японії у світове виробництво є найбільший. На другому місці стоїть Європа, головним чином Німеччина, в якій діє подібна до японської програма “100 тисяч дахів”. Третє місце займають США.

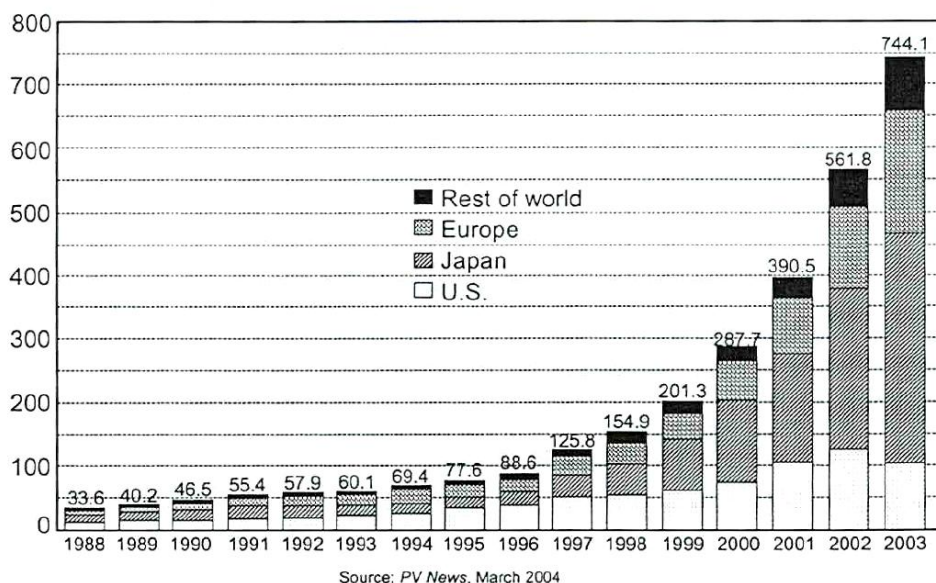


Рис. 1. Світове виробництво сонячних елементів (у МВт) [3]

За технологічними аспектами виробництва СЕ можна розділити на дві групи: пластинчасті СЕ і концентратори (табл. 1) [3]. Пластинні технології включають різноманітні види кристалічного й аморфного кремнію та тонкоплівкові елементи на CdTe, CuInSe₂ (CIS) і CuInGaSe₂ (CIGS). Концентратори являють собою систему лінз чи дзеркал, які дають змогу концентрувати сонячне випромінювання на меншу, але високоєфективну сонячну комірку. Як видно із табл. 1, основним матеріалом для сонячних елементів зараз є кремній і він значно домінує над усіма іншими матеріалами. Світове виробництво СЕ на кремнії складає близько 99 %. Проте є ряд аспектів, які приму-

шують шукати нові ефективні матеріали, які б склали йому реальну конкуренцію. Наприклад, Si є непрямий напівпровідник, тобто максимум валентної зони і мінімум зони провідності не розташовані навпроти один одного в k -просторі. Звідси поглинання світла в непрямому напівпровіднику значно слабше, ніж у прямому. Це має серйозні наслідки з точки зору використання матеріалів: для 90%-го поглинання світла потрібно тільки 1 μ GaAs, який є прямим напівпровідником проти 100 μ Si. Ще одним суттєвим аспектом є незбіг темпів виробництва сонячного кремнію та зростання виробництва SE на ньому. Це приводить до необхідності використовувати кремній напівпровідникової промисловості, що, в свою чергу, впливає на продажну вартість. За повідомленням "PV news" усі більш-менш значимі контракти з кремнію на 2010 рік уже розкуплені.

Таблиця 1

Тип технології матеріалів у світовому виробництві SE [3]

Тип технології		МВт	%
Пластинки:	монокристалічний кремній	230,5	31,0
	литий полікристалічний кремній	443,8	59,6
	кремній у вигляді стрічок	22,8	3,1
	тонкоплівковий аморфний кремній	39,3	5,3
	тонкоплівковий кадмій телурид	3,0	0,4
	тонкоплівковий CIS, CIGS	4,0	0,5
Концентратори:	кремній	0,7	0,1
	Усього	744,1	100,0

Узагалі матеріал для сонячних елементів повинен [1]:

- бути напівпровідником із $E_g = 1,0\text{--}1,7$ eV;
- мати прямозонну структуру;
- бути дешевим і нетоксичним матеріалом;
- забезпечувати технологічність і відтворюваність процесу виробництва;
- мати високий коефіцієнт поглинання світла;
- забезпечувати стабільність комірки з часом.

Матеріал, який би задовільняв усім вимогам, ще не знайдений. Роботи з пошуку таких матеріалів ведуться різними шляхами, які формуються на двох основних напрямках. Це вдосконалення технології одержання SE із відомих матеріалів і, власне, пошук принципово нових матеріалів.

Серед найбільш перспективних матеріалів SE на сьогоднішній день виділяються купрум і індій диселенід та тверді розчини на його основі [1–4]. За співвідношенням ціна/ефективність ці матеріали є комерційно релевантні й уже більше 10 років використовуються у промисловому виробництві сонячних модулів. Пілотне виробництво SE на CIS розпочато ще у 90-х роках минулого століття, проте помітного обсягу воно досягло в останні роки. В табл. 2 представлено порівняння основних параметрів та вартості сонячних елементів для використання в космосі (AM0) [4].

Таблиця 2

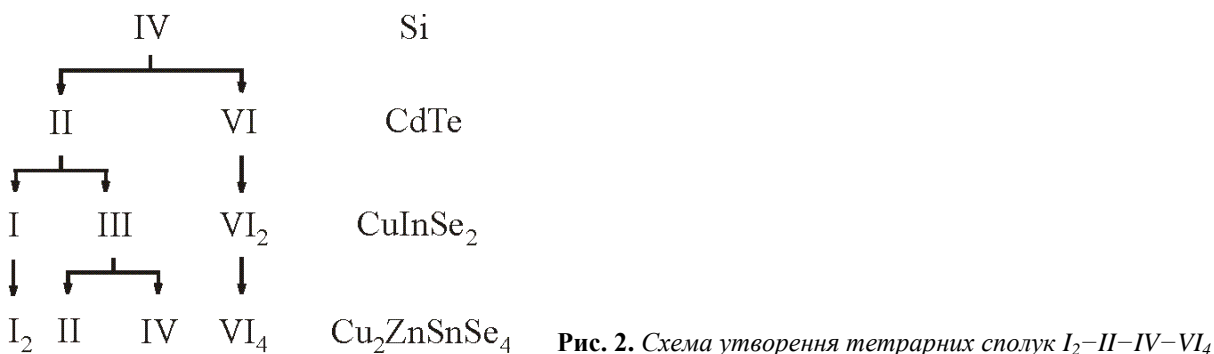
Порівняння параметрів та собівартості SE для використання в космосі

Тип сонячної комірки	Питома енергія, Вт/кг	Густина енергії, Вт/м ²	Ціна, \$/Вт
Si	260	230	130
III–V (3-каскадний)	210	300	260
CIGS	1430	210	30–50

Як видно, вартість SE на CIS у декілька разів нижча, ніж на Si чи GaAs. Оскільки величина ширини забороненої зони CuInSe_2 складає приблизно 1,0 eV, а спектральний максимум сонячного випромінювання міститься в області 1,3–1,35 eV, то, на перший погляд, перспективними є спроби модифікації цієї сполуки з метою збільшення ширини забороненої зони. Така модифікація у всіх випадках зв'язана із ускладненням формульного складу і можлива декількома шляхами, із яких можна виділити два такі:

- повна заміна одного з елементів;
- часткова заміна одного з елементів.

У випадку повної заміни (рис. 2) [5], яка проводиться за вказаною схемою, утворюються четверні сполуки, котрі також є напівпровідниками *p*-типу провідності та показують достатньо широкий спектр значень ширини забороненої зони.



Цей шлях перспективний також можливістю здешевлення СЕ, оскільки дозволяє замінити достатньо дорогий Індію комбінацією більш дешевших елементів – наприклад Zn та Sn. Наразі практично було випробувано тільки дві сполуки – Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$, із яких найкращий результат одержаний для Cu_2ZnSnS_4 . Однак, ефективність комірок на ньому вийшла досить незначною – всього лише 2,56 % у лабораторних експериментах, що значно менше промислових матеріалів. Однак, слід відзначити, що хоч цей напрямок розвивається зовсім недавно, проте окреслює значне поле діяльності. Ці тетрарні сполуки кристалізуються у двох споріднених типах структур – тетрагональній типа станіну чи ромбічній типу вюртцит-станіну.

		Zn			Cd		
		S	Se	Te	S	Se	Te
Cu	Si	3.25	2.33	1.47	2.70	?	?
	Ge	2.14	1.63	?	2.05	1.29	?
	Sn	1.44	1.39	?	1.37	0.96	?

- тетрагональна
- ромбічна
- ромбічна ↔ тетрагональна

Рис. 3. Кристалічна структура та ширина забороненої зони сполук $I_2-II-IV-VI_4$

Використовуючи їх як компоненти систем, можна чекати утворення між ними значних твердих розчинів, і підбираючи комбінації сполук із більшою чи меншою шириною заборонено зони чи іншими параметрами, можна підібрати склад твердого розчину з найбільш оптимальними параметрами.

Більш цікаві результати (табл. 3) одержано у випадку часткової заміни Індію, головним чином на Галій. Власне, практичне застосування сьогодні знайшли $CuInSe_2$ та $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ [1; 4; 6]. Ефективність конверсії сонячного випромінювання тонкоплівкових СЕ на їх основі складає до 20 % у випадку лабораторних прототипів [7] та до 16 % у модулях [8]. Переваги СЕ на халькогенідних матеріалах порівняно із іншими полягають у першу чергу в економічних аспектах [4] та деяких специфічних характеристиках, наприклад, підвищеною у порівнянні з СЕ на Si чи GaAs радіаційною стійкістю (приблизно в 50 разів) [9]. Суттєвим є і те, що радіаційні пошкодження регенеруються в процесі їх термообробки при 470–520 К протягом 10–15 хв. Система $CuInSe_2-CuGaSe_2$ представлена необмеженим рядом твердих розчинів (НРTP) $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ із $1,0 \geq x \geq 0$, в межах якого E_g зростає

від 1,0 eV до 1,5 eV. Проте у виробництві СЕ використовують максимальну заміну In на Ga до $x = 0,2-0,3$ із максимальним $E_g = 1,12-1,15$ eV [1–3]. Решту інтервалу сплавів, хоч показують зростання E_g , проте напруга відкритого кола для них зменшується.

Таблиця 3

Ефективність сонячних елементів та модулів на складних купрумвмісних халькогенідах

Сполука (твердий розчин)	Абревіатура	Ефективність, %	
		лабораторний прототип	модуль
CuInSe_2	CIS	18–19	8–12
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$	CIGS	20–21	10–14
CuInS_2	CIS	15	–
$\text{CuInS}_{2-x}\text{Se}_x$	CISSe	15–16	–
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	CIGSSe	18,8	до 14,7

Перспективними є також розробки і з участю інших сполук зі структурою халькопіриту (головним чином CuInS_2) [10; 11]. Дослідження проводяться і в твердих розчинах на їх основі: чотирьохелементних $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ [12; 13] і п'ятиелементних $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ (CIGSSe) [14; 15] халькогенідних фазах. Головними проблемами, які стараються вирішити в таких роботах, є пошук найбільш оптимальних складів твердих розчинів та вдосконалення технології одержання тонких плівок. Так, ефективність перетворення сонячних комірок із поглинаючим шаром із CIGSSe [3] становить 18,8 % для лабораторних прототипів і до 14,7 % в мінімодулях 10×10 см, що дало змогу почати виробництво СЕ і на цих матеріалах.

Схематично сонячну комірку на основі складних халькогенідів зображено на рис. 4 [1]. СЕ на основі CIS мають сторону n -типу спереду, де “перед” визначається як сторона переходу, яка отримує освітлення. Струм із передньої частини переходу переноситься прозорим провідним оксидом (TCO). Струм із задньої сторони p -типу переноситься металевою плівкою. Тобто, головним у СЕ є гетеро-перехід. Складні халькогеніди купруму є p -типу провідності, а матеріалом n -типу для промислового виробництва є CdS. Найбільш суттєві недоліки таких СЕ (які і є головними причинами досить незначної частки у світовому виробництві) – це доволі погана відтворюваність результатів та нестабільність у часі.

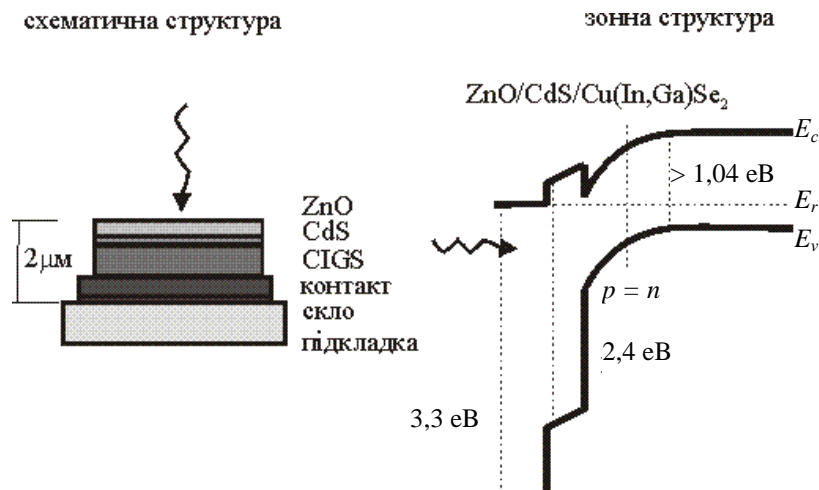


Рис. 4. Схематичне зображення сонячної комірки та її зонна структура [1]

Погана відтворюваність пов'язана зі складною технологією формування тонких плівок. Поглинаючий шар формується нанесенням прекурсорів Cu і In, які далі піддаються селенізації у атмосфері Se чи H_2Se . Буферний шар CdS утворюється “мокрим” нанесенням на поверхню поглинаючого шару без проміжної обробки. Вважається, що перевага “мокрого” нанесення у спричиненні переходу полягає у реакції між CIS та іонами Cd^{2+} . Ця думка підтверджується тим, що елементи, вироблені без CdS, наприклад із ZnO, значно покращуються попередньою обробкою у розчині, що містить Cd^{2+} та

NH_3 . Цей розчин схожий до того, що використовується при нанесенні кадмій сульфід, але він не містить тіосечовини $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, найуживанішого джерела сірки при “мокрому” нанесенні CdS [16]. Інші методики нанесення CdS включають розпилення [1; 2] та нанесення з газової фази, але вони не давали високої ефективності. У промисловості модулі формують, наносячи шар CIS на всю площу підкладки, а потім використовують механічну чи лазерну нарізку чи хімічне травлення для виділення окремих елементів. Окремі елементи – це вузькі смужки з площею до десятків квадратних сантиметрів. Подальша обробка послідовно з’єднує ці елементи, утворюючи модуль, струм у якому такий самий, як у кожному елементі, але напруга дорівнює їх сумі. Процес утворення тонких плівок для промислового виробництва є автоматизований на основі технології “rools to rools” (“з ролика на ролик”).

Стосовно вивчення зменшення ефективності комірок із часом можна виділити роботу Meyer and van Dyk [17], котрі досліджували гетероперехід $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ і показали, що його коефіцієнт перетворення сонячної енергії за період у два з половиною роки зменшився на 26 %. Причину такої деградації вони пов’язують із високим коефіцієнтом дифузії іонів Cu^+ , котрі утворюють на поверхні розділу перехідний шар. Із-за незначних розмірів шару їм не вдалося визначити його точний склад, єдине що встановлено – це сам факт його існування та те, що він збагачений Купрумом.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Інформацію про можливі твердофазні процеси, що відбуваються на границі розділу плівок, може дати фазова діаграма системи, де компоненти гетеропереходу є вихідними сполуками. Систему $\text{CuInSe}_2\text{--CdS}$ слід розглядати як невід’ємну частину взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$. Нами [18] вивчено цю систему при 620 K і 870 K і показано, що між компонентами утворюється нова фаза (рис. 5) зі структурою сфалериту. Оскільки взаємодія в гетеропарі $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ зумовлює заміщення іонів як у катіонній, так і в аніонній підґратках, то систему $\text{CuInSe}_2\text{--CdS}$ слід розглядати як частину потрійної взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$. Нами вивчено цю систему при температурах 620 K та 870 K, тобто температурах, які показують нижнє і верхнє значення інтервалу, що використовується в промисловості для одержання тонких плівок.

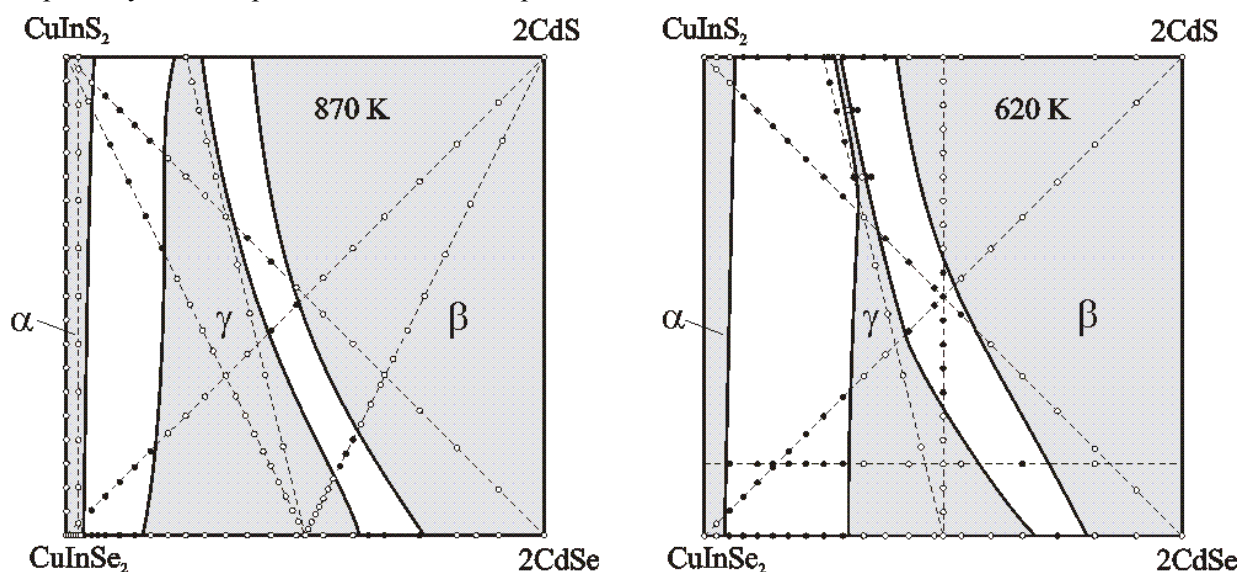


Рис. 5. Ізотермічні перерізи потрійної взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ при 870 K та 620 K

Результатом (рис. 5) цього дослідження є ізотермічні перерізи, котрі показують наявність нової, проміжної при цих температурах фази. Методом порошку для неї встановлено кристалічну структуру. З’ясовано, що вона кристалізується в кубічній структурі типу сфалериту. Власне, існування цієї фази і може бути причиною зміни параметрів SE внаслідок твердофазного процесу її утворення. Також, нами досліджено ряд політермічних перерізів, за результатами яких побудовано проекцію поверхні ліквідусу взаємної системи. Переріз $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{CdS}$ є неквазібінарним через наявність трифазної області вище солідуса і зміни періодів елементарних комірок у двофазних областях. Проекція поверхні ліквідусу (рис. 6, б) складається з двох полів первинної кристалізації фаз.

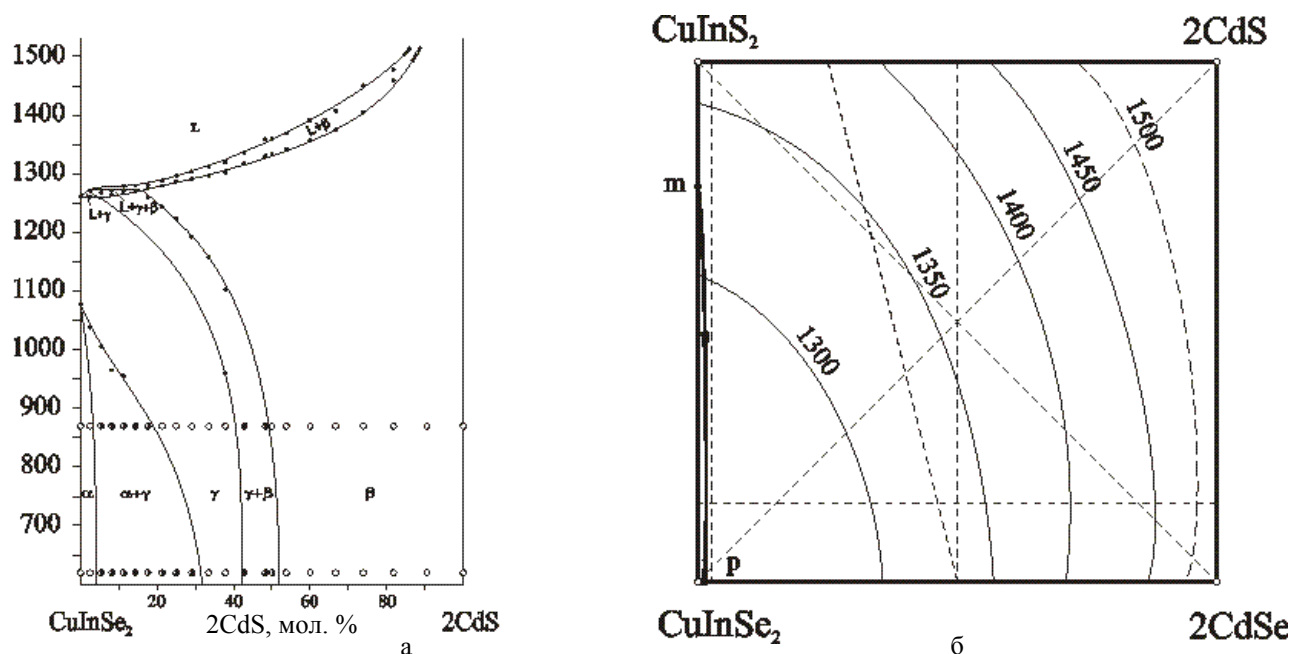


Рис. 6. Діаграма фазових рівноваг перерізу $\text{CuInSe}_2\text{-}2\text{CdS}$ (а) та проекція поверхні ліквідусу потрібної взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \rightleftharpoons \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ (б)

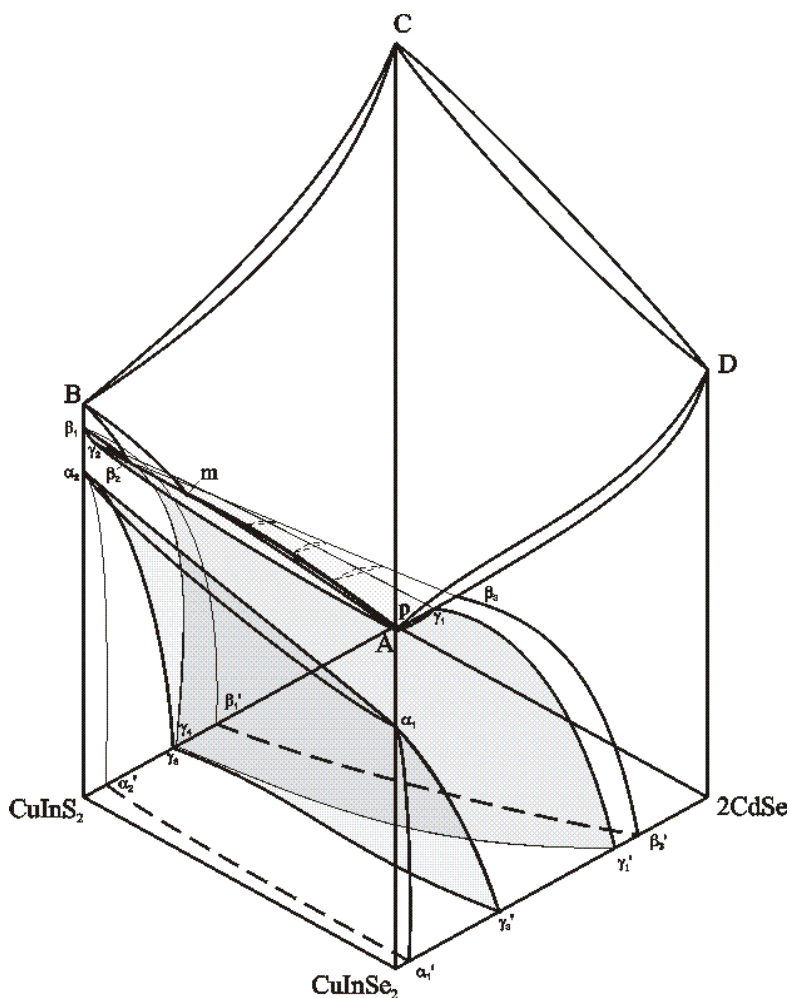


Рис. 7. Просторова діаграма стану потрібної взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \rightleftharpoons \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$

Найбільш значне поле належить первинній кристалізації твердого розчину на основі халькогенідів кадмію і ВТ-модифікації CuInS_2 . Незначне поле, локалізоване вздовж системи $\text{CuInSe}_2\text{-CuInS}_2$, відповідає первинній кристалізації твердих розчинів із кубічною структурою. Більш явно характер фазових рівноваг можна побачити на просторовій діаграмі стану (рис. 7), оскільки найбільш цікаві процеси відбуваються в твердофазній частині діаграми. Як відомо, CuInS_2 має три поліморфні модифікації: НТ – тетрагональна типу халькопіриту, ВТ(1) – кубічна типу сфалериту та ВТ(2) – гексагональна типу вюртциту. Для кадмій сульфід та селенід найбільш стабільна також структура вюртциту. Ізоструктурність цих фаз і є передумовою утворення твердих розчинів значної протяжності. Низькотемпературні модифікації потрібних сполук також ізоструктурні й утворюють неперервний ряд твердих розчинів, який локалізований у вузькому інтервалі концентрацій поблизу вказаних сполук. І, нарешті, модифікації потрібний сполук із кубічною структурою, поряд із тим, що утворюють НРТР, ще й стабілізуються

кадмій халькогенідами у середній частині системи. Таким чином, фаза, проміжна при температурах відпалу, насправді є твердим розчином на основі ВТ-модифікацій CuInSe_2 і CuInS_2 , які кристалізуються у кубічній структурі типу сфалериту.

Фізичні властивості проміжних сплавів взаємної системи вздовж перерізів ‘ $\text{Cu}_3\text{Cd}_2\text{In}_3\text{S}_8$ ’– ‘ $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ ’ та CuInSe_2 – 2CdS із області γ -фази вивчено на монокристалах, одержаних горизонтальним варіантом методу Бріджмена [19]. Кристали є fotocутливими, p -типу провідності, з холлівською концентрацією 10^{15} – 10^{16} cm^{-3} і рухливістю $18 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Їх ширина забороненої зони становить $1,05$ – $1,43$ еВ, тобто перебиває досить широку частину спектра сонячного випромінювання включно із максимумом. Тобто, усі вихідні параметри задовільняють ряд вимог, що висувуються до таких матеріалів, і можуть бути використані як альтернативний до CIS матеріал поглинаючого шару тонкоплівкових СЕ. До переваг γ -фази як матеріалу-замінника CuInSe_2 , окрім більших значень ширини забороненої зони, можна також віднести заміну приблизно на половину за масою Індію на більш дешевший Кадмій та більш близькі значення параметрів елементарної комірки (краще зчеплення між плівками).

Оскільки, найбільші значення ефективності перетворення одержані на гетеропереході з використанням $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), цікаво було б прослідкувати і цей випадок. Тому, дуже цікавим є дослідження четверної взаємної системи $(\text{CuIn}), (\text{CuGa}), \text{Cd}/\text{S}, \text{Se}$, яка враховує також і випадок із CIGSSe (зараз вивчення цієї системи триває). Раніше вивчена потрійна взаємна система $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \leftrightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ є однією із обмежуючих сторін системи (рис. 8). Імовірність існування фази із кубічною структурою типу сфалериту всередині пентатопу є дуже велика, оскільки в системі CuGaSe_2 – 2CdSe існує сполука $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$, що має велику область гомогенності і кристалізується в цій же кубічній структурі.

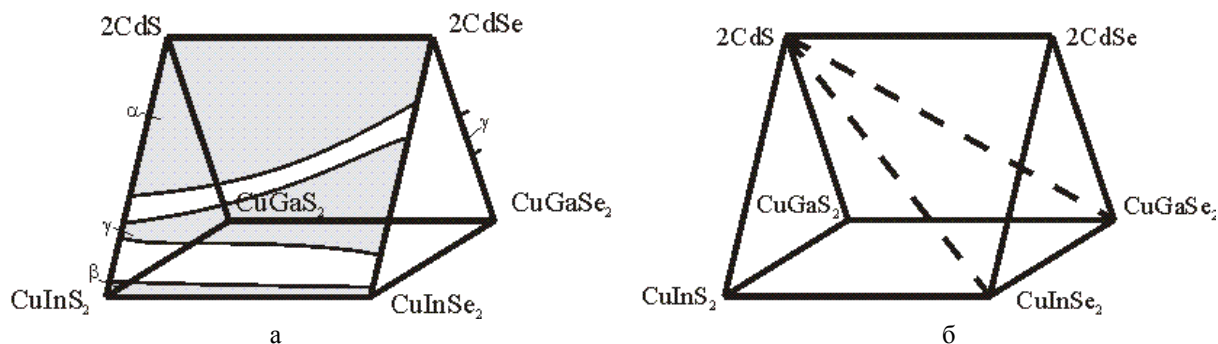


Рис. 8. Концентраційний пентатоп четверної взаємної системи $(\text{Cu}, \text{In}), (\text{Cu}, \text{Ga}), \text{Cd}/\text{S}, \text{Se}$ (а) та розміщення у ньому перерізу CuInSe_2 – CuGaSe_2 – 2CdS (б)

Висновки. Зазначені напрямки пошуку нових матеріалів для сонячних елементів є одними із багатьох, які проводяться зараз і включають широкий спектр речовин. Але, як зазначається в оцінках багатьох експертів, використання складних халькогенідів є багатообіцяючим, особливо у сукупності з останніми результатами з удосконалення технології одержання тонких плівок цих матеріалів, що повинно забезпечити прорив у їх використанні, який очікується у найближчі роки.

Література

1. Goetzberger A., Hebling C., Schock H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // Mater. Sci. Eng. R.– 2003.– Vol. 40.– P. 1–46.
2. Miles R. W., Hynes K. M., Forbes I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues // Progr. Cryst. Growth Character. Mater.– 2005.– Vol. 51.– P. 1–42.
3. Surek T., Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges // J. Cryst. Growth – 2005.– Vol. 275.– P. 292–304.
4. Tuttle J., Szalaj A., Keane J. A 15,2 % AM0/ 1433 W/kg thin-film $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell for space applications // Proc. 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.– Anchorage, 2000.
5. Parasyuk O. V., Piskach L. V., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Zarembo V. I., Pekhnyo V. I. Phase relations in the quasibinary Cu_2GeS_3 – ZnS and quasiternary Cu_2S – $\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}$ – GeS_2 systems and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ // J. Alloys Comp.– 2005.– Vol. 397/1–2.– P. 85–94.
6. Ramanathan K., Hasoon F. S., Smith S. et al. Surface treatment of CuInGaSe_2 thin films and its effect on the photovoltaic properties of solar cells // J. Phys. Chem. Sol.– 2003.– Vol. 64.– P. 1495–1498.

7. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. Создание и свойства гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ // ФТП.– 1999.– Т. 33, № 7.– С. 801–804.
8. Zhang L., Jiang F. D., Feng J. Y. Formation of CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films by electrodeposition and vacuum annealing treatment // Solar Energy Mater. and Solar Cells.– 2003.– Vol. 80, № 4.– P. 483–490.
9. Гременок В. Ф., Боднарь И. В., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Schock H.-W. Солнечные элементы на основе пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, полученных импульсным лазерным испарением // ФТП.– 2002.– Т. 36, № 2.– С. 360–363.
10. Miles R. W., Ramakrishna Reddy K. T., Forbes I. Formation of polycrystalline thin film of CuInS_2 by a two step process // J. Cryst. Growth.– 1999.– Vol. 198/199.– P. 316–320.
11. Bär M., Ennaoui A., Klaer J., Sáez-Araoz R., Kropp T., Weinhardt L., Heske C., Schock H.-W., Fischer Ch.-H., Lux-Steiner M. C. The electronic structure of the $[\text{Zn}(\text{S}, \text{O})/\text{ZnS}]/\text{CuInS}_2$ heterointerface – Impact of post-annealing // Chem. Phys. Let.– 2006.– Vol. 433.– P. 71–74.
12. Walter T., Content A., Velthaus K. O., Schock H.-W., Solar cells based on $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ // Solar Energy Mater. Solar Cell.– 1992.– Vol. 26.– P. 357–368.
13. Djordjevic J., Pietzker C., Scheer R. In situ XRD study of mixed CuInSe_2 – CuInS_2 formation // J. Phys. Chem. Sol.– 2003.– Vol. 64.– P. 1843–1848.
14. Probst V., Palm J., Visbeck S., Niesen T., Tölle R., Lerchenberger A., Wendl M., Vogt H., Calwer H., Stetter W., Karg F. New developments in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ thin film modules formed by rapid thermal processing of stacked elemental layers // Solar Energy Mater. & Solar Cells.– 2006.– Vol. 90.– P. 3115–3123.
15. Glatzel Th., Steigert H., Sadewasser S., Klenk R., Lux-Steiner M. Ch. Potential distribution of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ -solar cell cross-sections measured by Kelvin probe force microscopy // Thin Solid Films.– 2005.– Vol. 480–481.– P. 177–182.
16. Beach J. D., McCandless B. E. Materials challenges for CdTe and CuInSe_2 photovoltaics // MRS Bul.– 2007.– Vol. 32.– P. 225–229.
17. Meyer E. L., van Dyk E. E., Analysis of degradation in CuInSe_2 photovoltaic modules // Phys. Stat. Sol. (a).– 2004.– Vol. 201.– P. 2245–2250.
18. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Zaremba V. I., Dzham O. A., Lavrynyuk Z. V., Piskach L. V., Yanko O. G., Volkov S. V., Pekhnyo V. I. The reciprocal $\text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe} \rightleftharpoons \text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS}$ system. Part II. Liquid-solid equilibria in the system // J. Sol. State Chem.– 2006.– Vol. 179.– P. 2998–3006.
19. Romanyuk Y. E., Yu K. M., Walukiewicz W., Lavrynyuk Z. V., Pekhnyo V. I., Parasyuk O. V. Single crystal growth and properties of γ -phase in the $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \rightleftharpoons \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ reciprocal system // Solar Energy Mater. & Solar Cells.– 2008.– Vol. 92, № 11.– P. 1495–1499.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.

УДК 546:544.016:543.442.2:546.22/.24
(546.64+546.654+ 546.682)

І. В. Пашинський – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

Ізотермічні перерізи систем $\text{Y}(\text{La})_2\text{Se}_3$ – In_2Se_3 – PbSe при 870 К

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Взаємодію між компонентами в системах $\text{Y}(\text{La})_2\text{Se}_3$ – In_2Se_3 – PbSe при 870 К досліджено методом рентгенівської порошкової дифрактометрії. В системах не виявлено існування тетрарних сполук.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки Pb, сполуки In, ізотермічний перетин, кристалічна структура.