

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.315.592

ХОРОШКО

Виталий Викторович

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА И
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ
ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Минск 2016

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель

Цырельчук Игорь Николаевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты:

Богатырев Юрий Владимирович, доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории радиационных воздействий Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Павловский Вячеслав Николаевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики и техники полупроводников Государственного научного учреждения «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация Белорусский государственный университет

Защита диссертации состоится 27 октября 2016 года в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, Минск, ул. П.Бровки, 6, копр. 1, ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail: dissovvet@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «_____» сентября 2016 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
д-р техн.наук, профессор

Бордусов С.В.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Производство оптоэлектронных приборов и солнечных элементов является направлением науки и промышленности уже более 20 лет. Постоянно увеличивается номенклатура выпускаемых устройств, улучшаются их характеристики. Это происходит за счёт использования новых материалов и усовершенствования технологии производства уже известных. Использование тонкопленочной технологии в фотопреобразователях позволило реализовать новый класс оптоэлектронных приборов. Одними из основных преимуществ использования тонких пленок являются возможность создания приборов толщиной в несколько микрометров, что позволяет существенно снизить расходы материалов, а также применение низкотемпературных процессов на подложках из стекла, нержавеющей стали, полиимида, титана.

Важнейшей частью любого фотопреобразователя является активный поглощающий слой. Среди различных вариантов полупроводниковых материалов интерес представляет система твердых растворов $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. Это обусловлено следующими факторами: $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, изменяющейся в зависимости от состава от 1,02 эВ для CuInSe_2 до 2,67 эВ для ZnSe ; высокий коэффициент оптического поглощения $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$; высокая радиационная стойкость CuInSe_2 и $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$; использование цинка позволяет снизить стоимость тонких пленок. Указанные свойства обуславливают перспективность исследований тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ при реализации различных технических устройств: фотодетекторов естественного излучения, тонкопленочных солнечных элементов.

На данный момент существует большое количество работ по получению и характеристикам $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ тонких плёнок. Наиболее значимые результаты были получены белорусскими и российскими учёными, которые проводили исследования в таких областях как получение монокристаллов твёрдых растворов, микроструктурные и оптические свойства (И. В. Боднар, Л. В. Чибусова); получение тонких пленок, микроструктурные, оптические, электрические свойства, а также получение фотопреобразователей на основе $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ (В. Ф. Гременок, В. Б. Залесский, В. А. Иванов, Е. П. Зарецкая); фотоэлектрические свойства тонких пленок (В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь). Среди зарубежных авторов интерес вызывают работы W. Shmitz, K. Bente, S. Wagner, в которых показана перспективность применения $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ в качестве активного слоя фотопреобразователей солнечного излучения.

Однако проблема получения однородных тонких пленок решена не в полной мере. В частности, научный и практический интерес представляет раз-

работка условий получения тонких пленок, элементный состав и кристаллическая структура которых соответствуют объемным кристаллам.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках государственной программы научных исследований «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.01. «Характеристики кристаллической структуры и физические свойства кристаллов, пленочных структур халькогенидных полупроводников и сегнетоэлектриков на основе оксидов висмута и переходных элементов» (2014-2015 гг., № ГР 20142666); договора «Новые технологии изготовления тонкопленочных солнечных элементов для возобновляемых источников энергии» (2012-2013 г., № ГР 20121542).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь, а именно пунктам 6.9. «Принципы схемотехнического построения и технологии создания интегральных, в том числе трехмерных, микросхем, устройств функциональной и СВЧ-электроники, опто- и микроэлектромеханических систем, светодиодных и фоточувствительных приборов, высокоэффективных солнечных элементов» и 8.1. «Структура и физические свойства конденсированных сред, новые магнитные, сегнетоэлектрические, полупроводниковые, сверхпроводящие, радиационноустойчивые и сверхтвердые материалы и композиты, фотонные и нелинейно-оптические кристаллы» Перечня приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 годы (утверждено постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г., № 585).

Цели и задачи исследования

Цель диссертационной работы состоит в установлении оптимальных условий формирования $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ тонких пленок со структурой халькопирита, определении особенностей изменения микроструктуры тонких пленок от условий их получения; закономерностей изменения оптических, электрических свойств тонких пленок в зависимости от их элементного состава; получении фоточувствительных структур на основе тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ и исследование их характеристик.

Для достижения поставленной цели работа проводилась в несколько этапов, на каждом из которых решались следующие задачи:

1. Определить оптимальные температурно-временные режимы получения $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ тонких пленок, формируемых из базовых слоев ZnSe/Cu-In , при термической обработке в парах селена.
2. Определить элементный состав, кристаллическую структуру тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$.
3. Установить закономерности изменения оптических, электрических свойств в зависимости от состава $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ тонких пленок.
4. Изготовить фоточувствительные элементы на основе $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ тонких пленок и исследовать их фотоэлектрические свойства.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы состоит в определении кристаллической структуры, фазового и элементного состава, морфологии поверхности, размеров кристаллитов, оптических и электрических характеристик тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, полученных методом селенизации базовых слоев ZnSe/Cu-In . Метод позволяет получать пленки, по своему элементному составу и кристаллической структуре соответствующие объемным кристаллам. Установлены зависимости изменения удельного сопротивления, термоЭДС пленок от элементного состава.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально обоснованные температурно-временные режимы формирования тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, получаемых при термической обработке базовых слоев ZnSe/Cu-In в парах селена, переносимых потоком азота, при температурах 240 – 270 °С в течение 25–30 минут на первой стадии, на второй стадии – при температурах 500 – 510 °С в течение 35–40 минут, что позволяет сформировать однофазные тонкие пленки с однородным распределением компонентов по глубине слоя и плотноупакованными кристаллитами с размерами, сравнимыми с толщиной пленки.
2. Установленные особенности и параметры полученных тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$: параметры элементарной ячейки ($a = 5,782 \pm 0,005 \text{ \AA} - 5,761 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 11,612 \pm 0,01 \text{ \AA} - 11,413 \pm 0,01 \text{ \AA}$ при x от 1 до 0,6); зависимости ширины запрещенной зоны ($E_g = 1,02 - 1,23 \text{ эВ}$), удельного сопротивления ($\rho = 1 - 200 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), коэффициента термоЭДС ($\sigma = 6 - 180 \text{ мкВ/К}$) от состава тонких пленок, что позволяет применять полученные данные при проектировании фотопреобразователей.

3. Получены $\text{Mo/Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Ni-Al}$ фоточувствительные элементы со спектральной чувствительностью в диапазоне 0,5 – 1,15 мкм, максимальной фоточувствительностью $S_{\text{Um}} \approx 400 \text{ В/Вт}$, плотностью тока короткого замыкания $J_{\text{кз}} - 31,12 \text{ мА/см}^2$, напряжением холостого хода $U_{\text{oc}} - 0,548 \text{ В}$, коэффициентом заполнения ВАХ FF – 53,6% и коэффициентом полезного действия – 9,1 %, что указывает на возможность эффективного применения полученных тонких пленок в качестве фотопреобразователей солнечного излучения.

Личный вклад соискателя

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в научном обосновании режимов формирования тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, определении их состава, исследовании электрических и оптических свойств полученных тонких пленок, создании образцов фоточувствительных структур $\text{Mo/Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Ni-Al}$.

Определение целей и задач, интерпретация и обобщение полученных результатов проводились с научным руководителем, кандидатом технических наук Цырельчуком И.Н. Совместно с доктором физико-математических наук Гременком В.Ф. были получены тонкие пленки и фотовольтаические структуры. Совместно с кандидатом физико-математических наук Ивановым В.А. проводились исследования характеристик тонких пленок и фоточувствительных элементов.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований докладывались и обсуждались на 9-й и 11-й международных конференциях «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций» (Севастополь 2013, 2015); международной научно-технической конференции, приуроченной к 50-летию МРТИ–БГУИР (Минск, Беларусь, 18–19 марта 2014 года); конференциях студентов, магистрантов, аспирантов Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроник (Минск, Республика Беларусь, 2011–2015 гг.).

Опубликованность результатов диссертации

Изложенные в диссертации основные положения опубликованы в 10 печатных работах. В их числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, 2 статьи в сборниках материалов международных конференций, 2 тезисов докладов на научных конференциях.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 2,5 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и трёх приложений.

Общий объем диссертации составляет 123 страницы. Из них 82 страницы текста, 56 иллюстраций на 21 странице, 11 таблиц на 3 страницах, библиографический список из 150 источников на 10 страницах, список собственных публикаций соискателя из 10 наименований на 2 страницах, 3 приложения на 5 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** и в **общей характеристике работы** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также ее структура и объем.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников. Рассмотрены результаты исследований кристаллической структуры тонких пленок и кристаллов $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. Проведён анализ работ по изучению взаимосвязи методов получения и основных свойств $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. Рассмотрена конструкция фоточувствительного элемента *Mo/поглощающая пленка/CdS/ZnO/Ni-Al* и последовательность операций при изготовлении фотопреобразователя. Проведён обзор тонкопленочных полупроводниковых материалов, применяющихся при производстве фотоэлектрических преобразователей. Рассмотрены методы формирования и способы контроля слоев, входящих в фотопреобразователь. Обоснована актуальность решаемых в диссертационной работе задач.

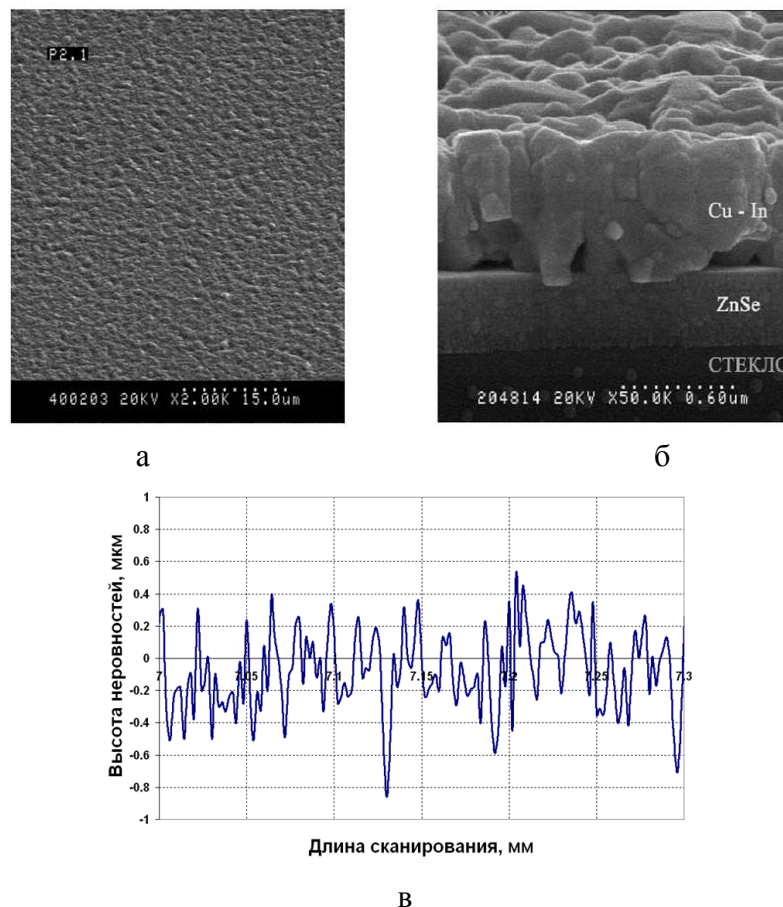
Во **второй главе** представлены методы, оборудование и программное обеспечение, использованные при получении пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ и фоточувствительных структур *Mo/Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se₂/CdS/ZnO/Ni-Al*. Рассмотрены методы изучения микроструктуры, электрических, оптических свойств тонких пленок.

Фазовый состав пленок определялся на дифрактометре «ДРОН-3М». Элементный состав определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии на аппарате «Stereoscan-360» с EDX-спектрометром «АН-1000».

Спектры оптического пропускания исследовались на спектрофотометре «Cary-500 Scan». Измерение удельного сопротивления образцов проводилось по методу Ван-дер-Пау, позволяющему исключить погрешность, связанную с контактным сопротивлением, а также не требующему введения дополнительных поправок на геометрические параметры образцов. Тип проводимости определялся согласно знаку термоЭДС.

В **третьей главе** описаны режимы формирования пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ методом селенизации базовых слоев $\text{ZnSe}/(\text{Cu-In})$. Получение базового слоя, содержащего цинк, осуществлялось методом испарения ZnSe , который испарялся возгонкой с сохранением стехиометрии. Cu и In испарялись из молибденовой лодочки одновременно со средней скоростью 0,05 мкм/мин и соотношение металлов в пленке определялось величиной заранее подобранных навесок. Конечная толщина слоев $\text{ZnSe}/(\text{Cu-In})$ составляла 0,60 – 0,75 мкм.

Исследование морфологии и поперечного скола слоев $\text{ZnSe}/(\text{Cu-In})$ выявило поверхность, сформированную плотно упакованными мелкими кристаллитами со средними размерами 0,2–0,4 мкм. Результаты исследований микроструктуры представлены на рисунке 1.

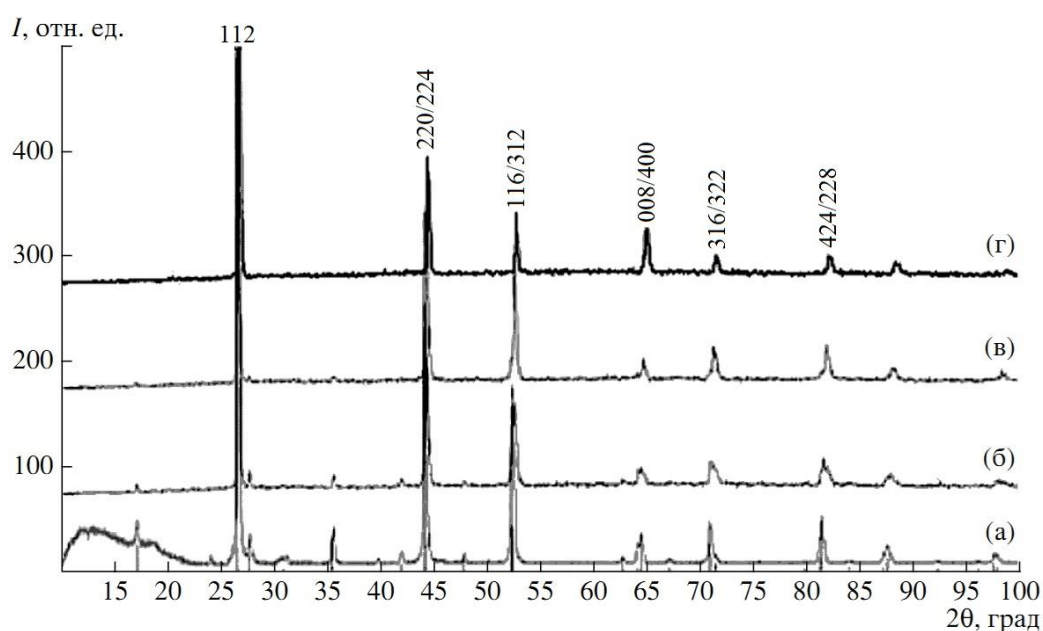


а – поверхность; **б** – поперечное сечение; **в** – профилограмма
Рисунок 1. – Микроструктура слоев $\text{ZnSe}/(\text{Cu-In})$

На основании анализа достоинств и недостатков известных методов синтеза тонких пленок CuInSe_2 , $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ и экологической безопасности были разработаны режимы селенизации базовых слоев.

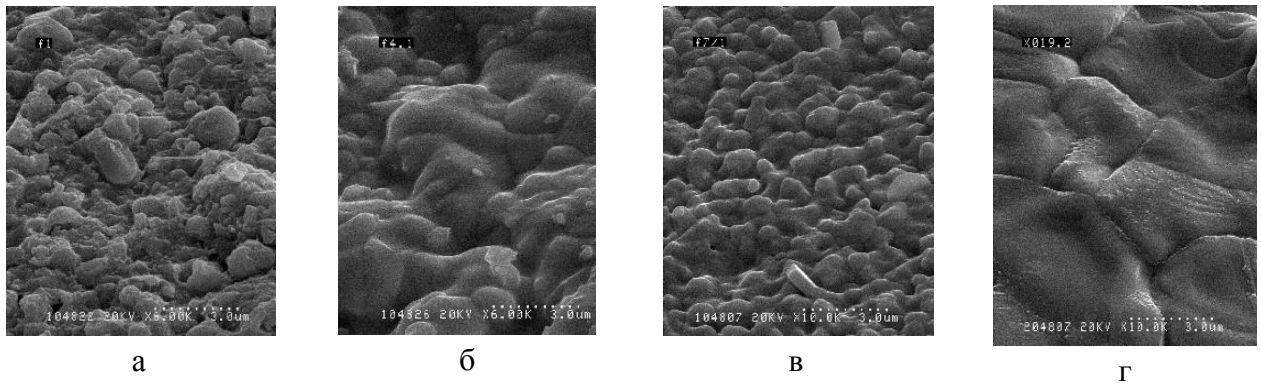
Процессы селенизации протекали в атмосфере инертного газа азота, подаваемого по технологической магистрали. Инертная газовая атмосфера создавалась за счёт непрерывного потока азота (35–50 л/ч) и изоляции открытого конца реактора. Необходимая концентрация паров селена обеспечивалась с помощью величины зазора между нанесёнными слоями ZnSe/Cu-In и источником селена. Источником паров селена служили гранулы селена, массой около 60 мг каждая. Первая стадия селенизации осуществлялась при температуре 240 – 270 °С в течение 25–30 минут, вторая стадия при температуре 500 – 510 °С в течение 35–40 минут. После завершения селенизации проводилось 2-х часовое постепенное остывание для охлаждения синтезированных образцов до комнатной температуры.

Исследование микроструктуры синтезированных слоев $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ показывает, что механизм их роста определяется условиями селенизации. Рентгенограммы однофазных пленок представлены на рисунке 2. Микрофотографии пленок, полученных при различных температурах второй стадии, приведены на рисунке 3. При температуре 500 – 510 °С формируются пленки со структурой халькопирита, состоящие из плотноупакованных зерен, сравнимых с толщиной пленки, что соответствует известным критериям создания высокоэффективных фотопреобразователей.



а– $x=1$; б– $x=0,875$; в– $x=0,7$; г– $x=0,6$

Рисунок 2. – Рентгенограммы пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$



а– 300 °С; б– 380 °С; в– 400 °С; г– 510 °С

Рисунок 3. – Микрофотографии пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, показывающие изменение микрорельефа в зависимости от температуры синтеза

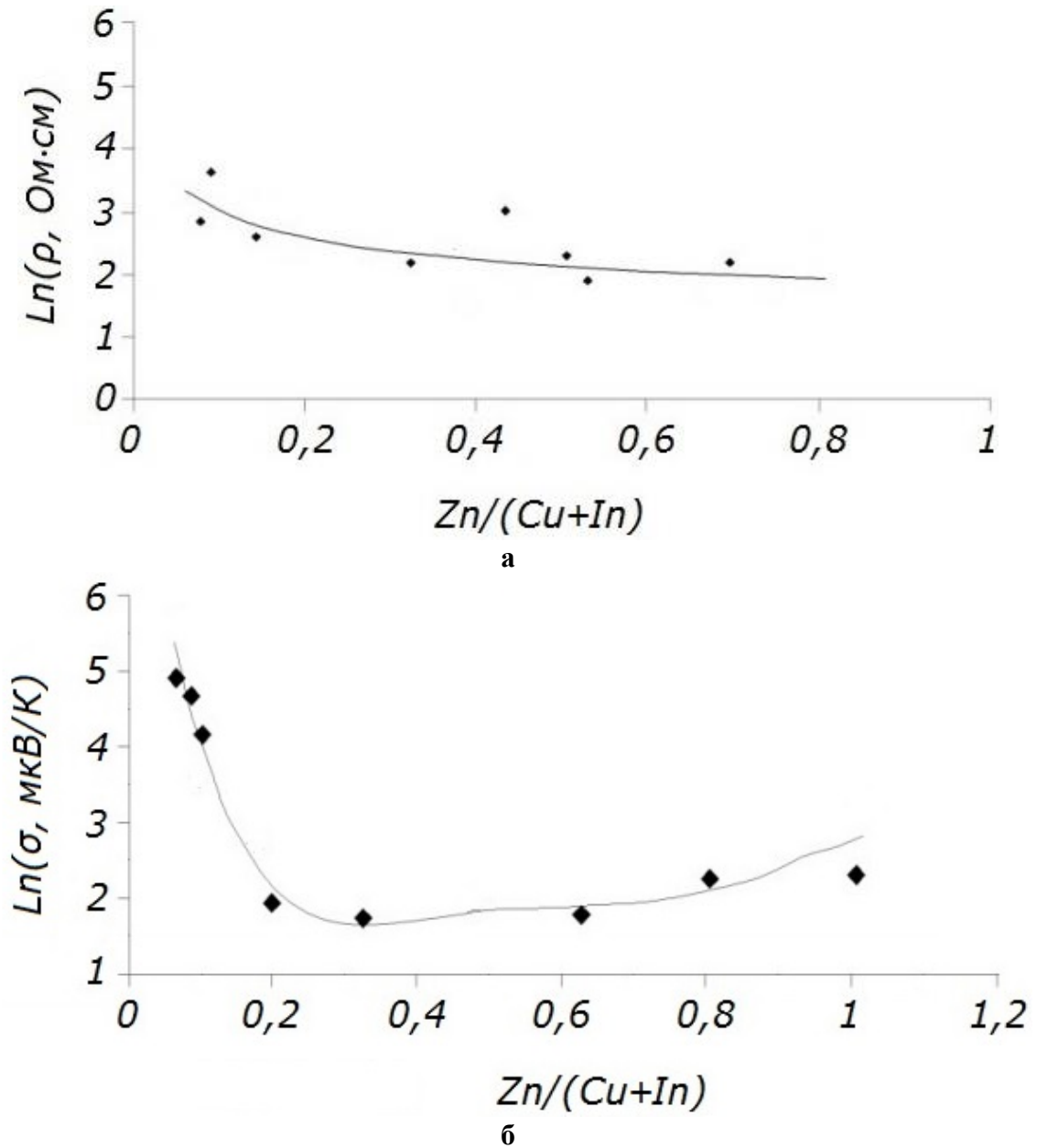
В четвертой главе представлены результаты изучения оптических, электрических свойств полученных пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ и их фотолюминесценции. Спектры пропускания экспериментальных пленочных образцов исследовались в диапазоне длин волн 0,19–3,00 мкм. Полученные спектры использовались как первичные экспериментальные данные для оценки коэффициента оптического поглощения α и значений ширины запрещенной зоны E_g .

Таблица 1 – Составы образцов и ширина запрещенной зоны

Химический состав пленок						
№ образца	Молярная фракция	Состав, ат %				Ширина запрещенной зоны, эВ
		Cu	In	Zn	Se	
1	CuInSe_2	24,89	26,07	–	49,04	1,02
2	$\text{Cu}_{0,81}\text{In}_{0,97}\text{Zn}_{0,22}\text{Se}_2$	21,10	25,33	5,82	47,75	1,04
3	$\text{Cu}_{0,78}\text{In}_{0,84}\text{Zn}_{0,38}\text{Se}_2$	19,09	24,00	9,66	47,25	1,07
4	$\text{Cu}_{0,67}\text{In}_{0,78}\text{Zn}_{0,55}\text{Se}_2$	17,52	20,48	14,29	47,71	1,17
5	$\text{Cu}_{0,52}\text{In}_{0,51}\text{Zn}_{0,81}\text{Se}_2$	15,52	14,45	19,78	50,25	1,23

Исследования позволили заключить, что полученные тонкие пленки характеризуются прямыми межзонными переходами, имеют коэффициент оптического поглощения $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ в области края фундаментального поглощения. Ширина запрещенной зоны E_g пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ ($1 \geq x \geq 0,6$) с увеличением содержания цинка увеличивается в пределах 1,02–1,23 эВ.

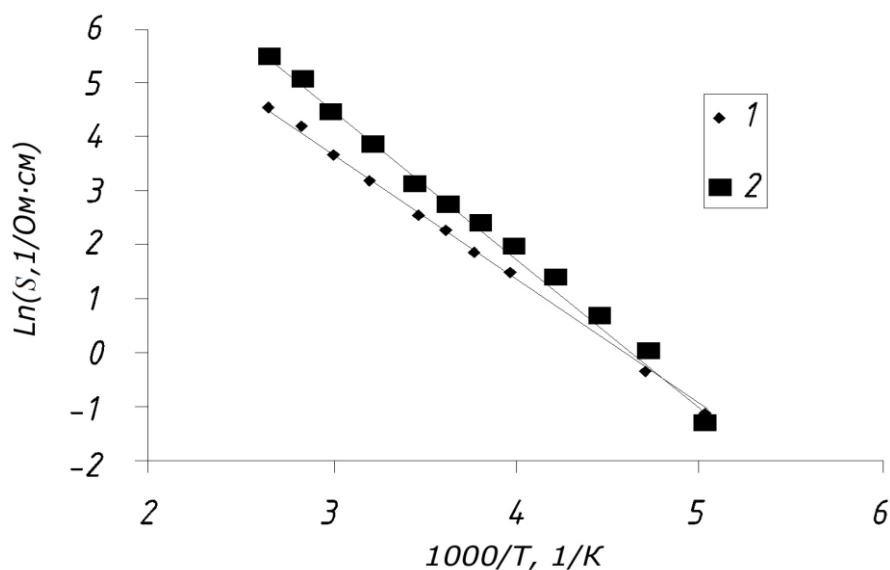
На полученных образцах было измерено удельное сопротивление методом Ван-дер-Пау, а также коэффициент Зеебека.



а– удельное сопротивление пленок; б– коэффициент Зеебека пленок
 Рисунок 4. – Зависимости некоторых характеристик пленок при комнатной температуре от концентрации атомов цинка

Значения находились в пределах: удельное сопротивление $\rho = 1 - 200$ Ом·см, коэффициент термоЭДС $\sigma = 6 - 180$ мкВ/К при изменении x от 1 до 0,6.

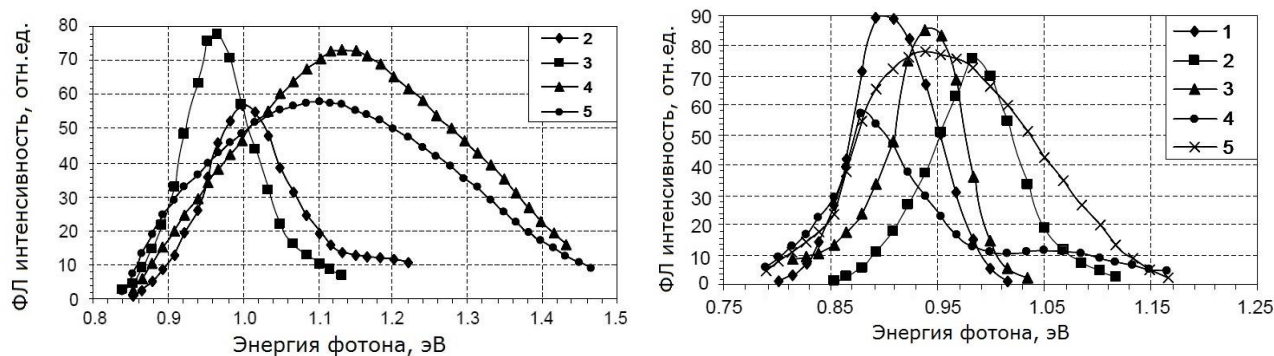
Для определения энергий активации энергетических уровней, созданных в запрещенной зоне собственными дефектами были исследованы температурные зависимости электропроводности пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ в температурном интервале $\Delta T = 80 - 380$ К. На рисунке 5 представлены результаты исследований. Рассчитанные значения энергий активации для исследованных пленок позволили сделать вывод, что дефекты типа Zn_{Cu} образуют в запрещенной зоне донорные энергетические уровни с энергией активации $\Delta E_a = 0,18$ эВ, а дефекты типа Zn_{In} образуют акцепторные уровни с энергией активации $\Delta E_a = 0,23$ эВ.



1 – 5,8 ат.%, 2 – 14,2 ат.%

Рисунок 5. – Температурные зависимости электропроводности для пленок с различной концентрацией цинка

Излучательные свойства пленок исследовались методом фотолюминесценции в температурном интервале 80 – 300 К. Спектры фотолюминесценции образцов 1– 5, указанных в таблице 1 регистрировались призматическим спектрометром. Результаты показаны на рисунке 6.



а

б

а) образцы 2 – 5 при 300 К; б) образцы 1 – 5 при 80 К;

Рисунок 6. – Спектры фотолюминесценции пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$

Для пленок с содержанием цинка порядка 5 ат.% максимум полосы излучения находится в спектральном диапазоне 0,92 – 0,94 эВ. Учитывая величину ширины запрещенной зоны, определенную из спектров оптического поглощения установлено, что полоса излучения обусловлена дефектами замещения типа Zn_{Cu} . Для пленок с концентрацией атомов цинка 19 ат.% определено, что энергетическая разница между максимумами излучения, обусловленными дефектами и межзонными переходами составляет порядка 0,220 эВ, что близко к значе-

ниям энергий активации (дефекты типа Zn_{In}), определенным из температурных зависимостей электропроводности.

В пятой главе разработаны режимы формирования фоточувствительных гетероструктур стекло/Mo/ $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ /CdS/ZnO/Ni-Al. Для расчёта оптимального элементного состава поглощающего слоя была использована математическая дрейфо-диффузная модель фоточувствительной структуры. Рассчитано влияние ширины запрещённой зоны $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$, толщины поглощающего слоя, последовательного и параллельного сопротивления пленок на основные параметры фотоэлементов. На основании результатов математического моделирования оптимальными параметрами пленок $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ являются: ширина запрещённой зоны – в интервале 1,15–1,25 эВ; толщина слоя не менее 1,5 мкм; шунтирующее сопротивление >1 кОм. На рисунке 7 приведена модель сформированного фотопреобразователя.

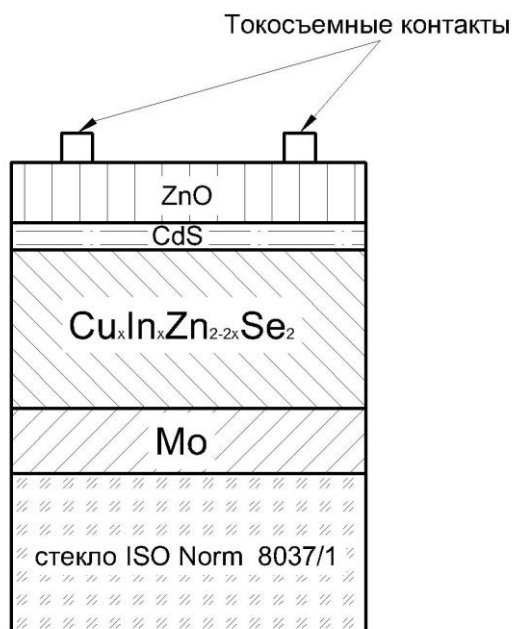


Рисунок 7. – Структура фотопреобразователя Mo/ $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ /CdS/ZnO/Ni-Al

Получение макетных образцов фотопреобразователей проводилось на стеклянной подложке модели ISO Norm 8037/1, покрытой слоем молибдена, который являлся нижним контактом структуры. На слое молибдена в порядке очередности была сформирована пленочная структура $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ /CdS/ZnO. Верхним электрическим контактом к структуре служили вакуумнонапыленные Al площадки, также, был применен токопроводящий клей типа “Leit-C”, с помощью которого к указанной поверхности приклеивались медные проводники.

Для получения CdS толщиной 50 нм использовалась смесь трех компонент: 1 М аммония, 0,3 М 3-ацетатамида, 0,01 М растворимой соли кадмия – CdI, CdSO₄. Этот процесс проводился в течение 10 мин при температуре 60 °С.

Тонкие пленки ZnO осаждались на слой CdS на установке магнетронного распыления. Толщина двухслойной пленочной структуры ZnO, состоящей из слоев *i*-ZnO (100 нм)/*n*-ZnO (300 нм) составила 400 нм.

После выполнения вышеуказанных процедур осуществлялось нанесение с помощью токопроводящего клея типа “Leit-C” верхнего токосъемного контакта, а затем создание методом скрайбирования элементов площадью $\sim 0,5 \text{ см}^2$. На полученных образцах были измерены спектральная зависимость fotocувствительности и проведен расчет внутренней квантовой эффективности фотоэлементов в спектральном диапазоне 0,3 – 1,5 мкм. На рисунке 8 представлена спектральная чувствительность фотопреобразователя. Фоточувствительность хорошо согласуется со спектром солнечного излучения.

Проведены исследования стационарных вольт-амперных характеристик. Полученные тонкопленочные структуры обнаруживают четкое выпрямление, причем пропускное направление всегда реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на контактах к пленке ZnO. При освещении образцов ВАХ смещается в сторону отрицательных токов пропорционально интенсивности освещения.

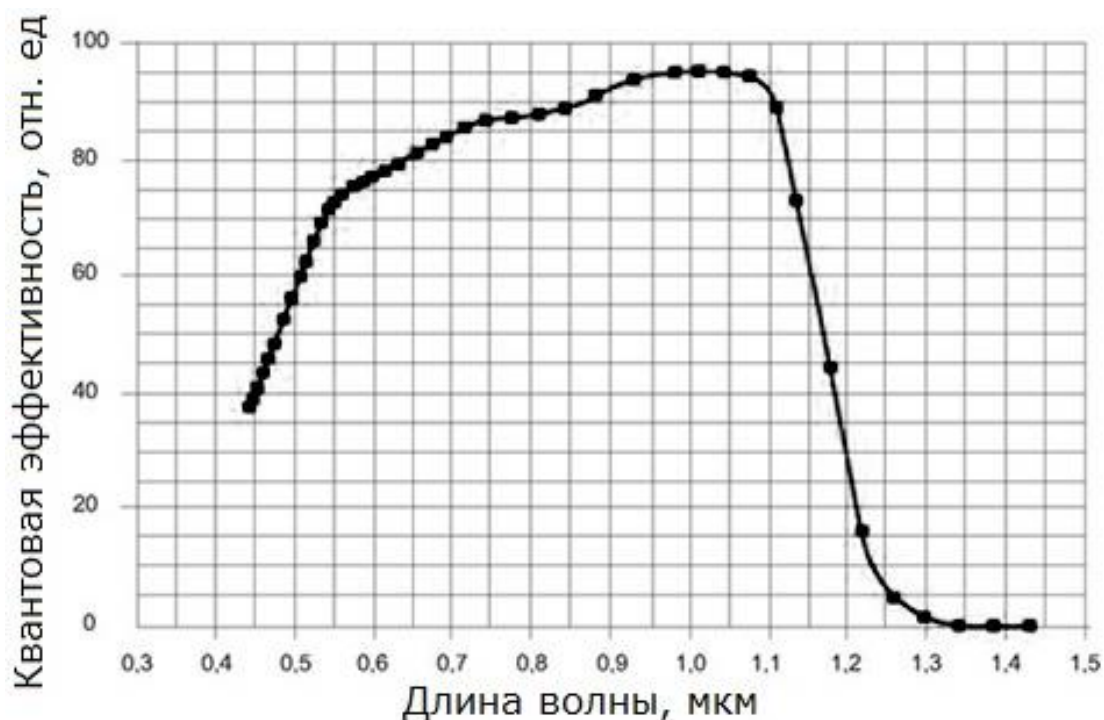


Рисунок 8. – Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности от длины волны падающего излучения при комнатной температуре для фотопреобразователя

Проведено исследование темновых ВАХ фотопреобразователя в температурном интервале 290–418 К (рисунок 9).

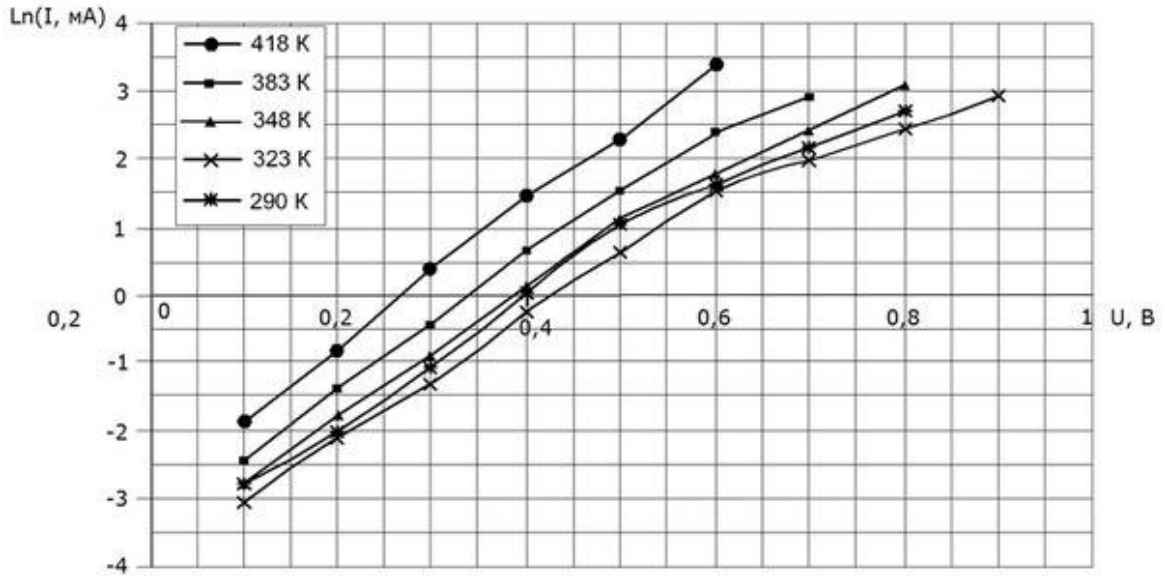


Рисунок 9. – Темновые зависимости прямых ветвей ВАХ фотопреобразователя при различных температурах

Начальный участок значений тока I прямых ветвей вольтамперных характеристик в интервале напряжений 0–0,6 В можно описать известной зависимостью:

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{qU}{mkT} \right) - 1 \right),$$

где I_s – ток насыщения;

q – заряд электрона;

U – напряжение;

m – коэффициент неидеальности;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Значение коэффициента неидеальности при $T = 300$ К составил $m \approx 3$, а ток насыщения $I_s = 0,5 \cdot 10^{-6}$ А. При повышении температуры ток насыщения увеличивается до $I_s = 0,6 \cdot 10^{-6}$ А, а коэффициент неидеальности уменьшается до 2. Такие значения коэффициента позволяют предположить туннельно-рекомбинационную природу прохождения тока. Механизм протекания тока в структуре был проанализирован согласно полулогарифмическим зависимостям прямого тока от приложенного к структуре прямого напряжения (рисунок 9).

При напряжениях более 0,5 В механизм протекания тока носит эмиссионный характер и обусловлен эмиссией носителей заряда через барьер, а при прямых напряжениях менее 0,5 В действует туннельно-рекомбинационный механизм протекания тока. Из приведенного рисунка 9 видны две области прямых напряжений с прямолинейными зависимостями $0,1 \text{ В} < U < 0,6 \text{ В}$; $0,6 \text{ В} < U < 0,8 \text{ В}$.

Плотность обратного тока насыщения слабо зависит от температуры, а коэффициент неидеальности прямо зависит от температуры и имеет значения $m > 2$. Показано, что туннелирование играет важную роль в механизме протекания тока. На рисунке 10 показаны ВАХ образцов в темноте и при освещении светом стандарта АМ 1.5 при температуре 300 К. Из полученной световой ВАХ были рассчитаны основные параметры фотопреобразователя, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры фотопреобразователя при температуре 300 К

Параметр	Значение
Активная площадь	0,5 см ²
Напряжение холостого хода (U_{oc})	0,548 В
Плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$)	31,12 мА/см ²
Плотность фототока (J_{ph})	20 мА/см ²
Коэффициент заполнения ВАХ (FF)	53,6 %
Коэффициент полезного действия (КПД)	9,106 %

Видно, что при освещении наряду со сдвигом по оси токов вниз наблюдается пересечение темновой и световой ВАХ при прямом смещении. Одной из возможных причин, вызывающих это явление, может быть различное значение фотопроводимости материалов, образующих фотопреобразователь.

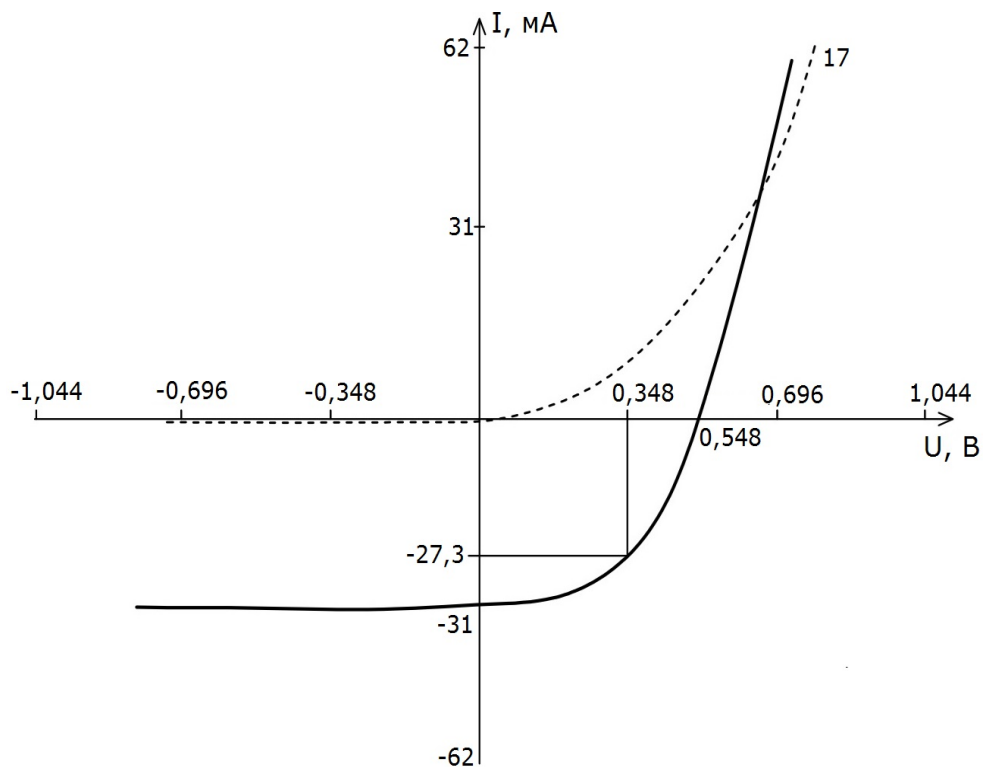


Рисунок 10. – Темновая (показана штриховой линией) и световая (показана сплошной линией) ВАХ фотопреобразователя

На основе установленных особенностей формирования тонких пленок оптимизированы условия их получения, удовлетворяющие требованиям для использования их в качестве поглощающего слоя при создании тонкопленочных фоточувствительных структур на их основе. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения исследованных пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ в оптоэлектронных приборах.

В приложениях приведены акты внедрения результатов диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. В пленках $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, полученных при термической обработке слоев $\text{ZnSe}/(\text{Cu}-\text{In})$ в парах Se методами рентгеновского анализа и сканирующей электронной микроскопии было обнаружено:

- на рентгенограммах пленок, синтезированных при температурах до $400\text{ }^\circ\text{C}$ проявляются рефлексы сильно разориентированной структуры сфалерита и бинарного соединения ZnSe , что указывает на недостаточно высокую температуру селенизации для полного взаимодействия компонент с ZnSe ; при температурах $500 - 510\text{ }^\circ\text{C}$ проявляются линии соответствующие твердому раствору $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ со структурой халькопирита;
- полученные при температурах до $400\text{ }^\circ\text{C}$ пленки имеют неоднородную поверхность и высокую шероховатость; образцы, синтезированные при температурах $500 - 510\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуются плотной упаковкой зерен, размеры которых сравнимы с толщиной пленки.

На основании приведенных данных были разработаны и экспериментально обоснованы оптимальные температурно-временные режимы получения тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. Определены оптимальные условия синтеза тонких пленок методом двухстадийной селенизации (первая стадия $240-270\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $25-30$ мин, на второй стадии – при температурах $500-510\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $35-40$ мин), переносимых потоком азота, что позволило сформировать однородные пленки на подложках из стекла, нержавеющей стали, титана [1, 2, 6, 7].

2. На полученных пленках $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ исследованы: коэффициент оптического поглощения, который в диапазоне излучения $1-3\text{ эВ}$ составил $\alpha > 10^4\text{ см}^{-1}$; по спектрам пропускания установлена зависимость ширины запрещенной зоны: с увеличением содержания цинка ($1 \geq x \geq 0,6$) увеличивается $1,02 - 1,23\text{ эВ}$; удельное сопротивление с изменением содержания цинка находится в интервале $\rho = 1-200\text{ Ом}\cdot\text{см}$; коэффициент термоЭДС в интервале $6-180\text{ мкВ/К}$. Установлена природа энергетических уровней основных оптически активных

ростовых дефектов. Результаты исследования показали, что введение в исходное соединение CuInSe_2 атомов цинка приводит к образованию собственных дефектов замещения типа атом цинка на месте атома меди (Zn_{Cu}) и атом цинка на месте атома индия (Zn_{In}), которые проявляются в спектрах фотолюминесценции. Таким образом, показано, что управление шириной запрещённой зоны за счёт влияет на значение удельного сопротивления пленок, но не приводит к изменению типа проводимости пленок и доминирующих дефектов [2, 3, 10].

3. Сформированы образцы стекло/ $\text{Mo}/\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Ni-Al}$ фоточувствительных структур. Проведены исследования фотоэлектрических характеристик с использованием автоматизированного комплекса при освещении AM1.5 (1000 Вт/м^2). Анализ результатов показал, что использование $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ поглощающего слоя позволяет получать фотоэлементы с выходными параметрами: напряжением холостого хода $U_{\text{oc}} - 0,548 \text{ В}$, плотностью тока короткого замыкания $J_{\text{кз}} - 31,1 \text{ мА/см}^2$, коэффициент заполнения ВАХ FF – 53,6 %, коэффициент полезного действия – 9,1 %. Это указывает на перспективность синтезированных пленок для создания на их основе эффективных фотоэлементов [4, 5, 9].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Представленные в работе результаты позволяют оптимизировать режимы формирования однофазных $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ с высоким структурным совершенством, однородным распределением компонент по толщине и могут быть использованы при формировании активного поглощающего слоя оптоэлектронных приборов [1, 2, 5].

2. Информация о фундаментальных физических параметрах тонких плёнок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ (параметры элементарной ячейки, коэффициент поглощения, ширина запрещённой зоны, коэффициент термоЭДС) может быть использована в качестве справочных данных для полупроводникового материаловедения, при разработке тонкопленочных фотопреобразователей и расчете их основных характеристик [2, 3, 6, 10].

3. В работе приведены последовательность действий и условия формирования тонкопленочных фотопреобразователей с $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ поглощающим слоем, что позволяет получать фотопреобразователи с коэффициентом полезного действия – 9,1 % [4, 5].

4. Результаты диссертационной работы внедрены в структурном подразделении «Технология» ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», НПЦ НАН РБ по материаловедению а также в учебный процесс на кафедре проектирования информационно-компьютерных систем в БГУИР.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Цырельчук, И.Н. Структурно-морфологические свойства слоев ZnSe/(Cu-In), полученных термическим испарением / И.Н.Цырельчук, В.Ф.Гременок, В.В. Хорошко // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2011. – № 4. – С. 14-18.

2. Электрические свойства тонких пленок полупроводниковых твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_x-(2\text{ZnSe})_{1-x}$ / И.Н. Цырельчук, В.В. Хорошко, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов // Доклады БГУИР. – 2013. – №8 (78). – С. 95-100.

3. Хорошко, В.В. Оптическое поглощение в пленках $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ / В.В. Хорошко, И.Н. Цырельчук, В.Ф. Гременок // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2013. – №12 – С. 91-94.

4. Оптимизация параметров поглощающего слоя $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ для тонкопленочных солнечных элементов / В.В. Хорошко, И.Н. Цырельчук, В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский, А.А. Ходин // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук. – 2014. – №2 – С. 91-96.

5. Солнечные элементы с $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ поглощающим слоем / В.В. Хорошко, И.Н. Цырельчук, В.Ф. Гременок, А.Н. Петлицкий // Проблемы физики, математики и техники. – 2015. – № 4 (25). – С. 33-36.

6. Структурные и морфологические свойства тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, полученных на гибких подложках. / В.В. Хорошко, И.Н. Цырельчук, В.Ф. Гременок, В.В. Шаталова // Доклады БГУИР. – 2015. – №8 (94). – С. 71-75.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

7. Влияние Na на микроструктурные свойства пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ / В.В. Хорошко, И.Н. Цырельчук, В.Ф. Гременок, А.М. Струц // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ–БГУИР (Минск, 18–19 марта 2014 года) : материалы конф. в 2 ч. Ч. 2 / редкол. : А. Н. Осипов [и др.]. – Минск : БГУИР, 2014. – С. 24-25.

8. Особенности синтеза пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ методом селенизации слоев ZnSe/Cu-In / И.Н. Цырельчук, В.А. Мишута, В.В. Хорошко, В.Ф. Гременок // Международная научно-техническая конференция, приуроченная к 50-летию МРТИ–БГУИР (Минск, 18–19 марта 2014 года) : материалы конф. в 2 ч. Ч. 2 / редкол. : А. Н. Осипов [и др.]. – Минск : БГУИР, 2014. – С. 26-27

Тезисы докладов на научных конференциях

9. Струц, А.М. Анализ развития фотоэнергетики Республики Беларусь / А.М. Струц, В.В. Хорошко, В.А. Мишута // Современные проблемы радиотех-

ники и телекоммуникаций, РТ-2013: материалы 9-й Международной научно-технической конференции, Севастополь, 22-26 апреля 2013 г. / М-во освіти и науки Украины, Севастополь: СевНТУ, 2013. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2013. – С.171.

10. Фотолюминесценция пленок $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ пленок на металлических подложках/ Хорошко В. В., Серета А. С., Веремейчик А.И., Боровская О.О. // Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций, РТ-2015: материалы 11-й Международной научно-технической конференции, Севастополь 16–20 ноября 2015. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2015. – С.193.

РЭЗІЮМЭ

Харошка Віталій Віктаравіч

**Фармаванне тонкіх плёнак цвёрдых раствораў
 $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ са структурай халькапірыта і фотаадчувальных
элементарнаў на іх аснове**

Ключавыя словы: тонкія плёнкі, цвёрдыя растворы $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, двухстадыйная селенізацыя, мікраструктура, электрычныя ўласцівасці, паглынне, шырыня забароненай зоны, фотаэлементы.

Мэта працы: усталяванне аптымальных умоў фармавання тонкіх плёнак $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, усталяванне заканамернасцяў змены элементарнай ячэйкі, аптычных, электрычных ўласцівасцей тонкіх плёнак у залежнасці ад іх складу, а таксама стварэнне фотаадчувальных элементаў на падставе тонкіх плёнак цвёрдых раствораў і даследаванне іх фотаэлектрычных ўласцівасцей.

Метады даследавання: рентгенафазавы аналіз, энергадысперсійны аналіз, сканавальная электронная мікраскапія, атамна-сілавая мікраскапія, метады Ван-дэр-Паў, спектраскапія прапускання і адлюстравання ў бачнай і блізкай інфрачырвонай вобласці спектру

Атрыманыя вынікі і іх навізна: усталяваны аптымальныя ўмовы сінтэзы аднафазных слаёў $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ ($1 \geq x \geq 0,6$) са структурай халькапірыта метадам двухстадыйнай селенізацыі. Палучаны новыя вынікі па аптычных характэрыстыках тонкіх плёнак $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ (каэфіцыенты паглынання, аптычная шырыня забароненай зоны, фоталюмінесценцыя), якія дазваляюць удакладніць звесткі аб прыродзе аптычных пераходаў у $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. Усталяваны залежнасці ўдзельнай супраціву тонкіх плёнак ад элементнага складу, каэфіцыента Зеебека тонкіх плёнак ад элементнага складу. Сфармаваны фотаадчувальныя структуры шкло/ $\text{Mo}/\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Ni-Al}$, даследаваны іх фотаэлектрычныя ўласцівасці.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: дадзеныя могуць быць выкарыстаны ў якасці даведачнай інфармацыі для распрацоўкі і канструявання тонкаплёнкавых сонечных элементаў і оптаэлектронных прыбораў на аснове дадзенага матэрыялу.

Вобласць ужывання: фізіка і тэхналогія тонкіх плёнак, тонкаплёнкавыя прыборы паўправадніковай оптаэлектронікі, якія працуюць у бачнай і бліжняй інфрачырвонай вобласці спектру.

РЕЗЮМЕ

Хорошко Виталий Викторович

Формирование тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ со структурой халькопирита и фоточувствительных элементов на их основе

Ключевые слова: тонкие пленки, твердые растворы $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, двухстадийная селенизация, микроструктура, электрические свойства, поглощение, ширина запрещенной зоны, фотоэлементы.

Цель работы: установление оптимальных условий формирования тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, установление закономерностей изменения параметров элементарной ячейки, оптических, электрических свойств тонких пленок в зависимости от их состава, а также создание фоточувствительных элементов на основе тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ и исследование их фотоэлектрических свойств.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный микроанализ, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, метод Ван-дер-Пау, спектроскопия пропускания и отражения в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

Полученные результаты и их новизна: установлены оптимальные условия синтеза однофазных слоев $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ ($1 \geq x \geq 0,6$) со структурой халькопирита методом двухстадийной селенизации. Получены новые результаты по оптическим характеристикам тонких пленок $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ (коэффициенты поглощения, оптическая ширина запрещенной зоны, фотолюминесценция), позволяющие уточнить сведения о природе оптических переходов в тонких пленках $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. Установлены зависимости удельного сопротивления тонких пленок от элементного состава, коэффициента Зеебека тонких пленок от элементного состава. Сформированы тонкопленочные фоточувствительные структуры стекло/ $\text{Mo}/\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Ni-Al}$, исследованы их фотоэлектрические свойства.

Рекомендации по использованию: данные могут быть использованы в качестве справочной информации для разработки и конструирования тонкопленочных солнечных элементов и оптоэлектронных приборов на основе данного материала.

Область применения: физика и технология тонких пленок, тонкопленочные приборы полупроводниковой оптоэлектроники, работающие в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

SUMMARY

Khoroshko Vitalii Viktorovich

Formation of thin films of solid solutions $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ with the chalcopyrite structure and on it's based photosensitive elements

Keywords: thin films, solid solutions of $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, two-stage selenization, microstructure, electrical properties, absorption, band gap, photocell.

Objective: the determination of the optimal conditions for the formation of $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ thin films, the determination of the change unit cell, optical, and electrical properties of the thin films depending on their composition, as well as the creation of photosensitive elements based on $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ thin films and investigation of their photoelectric properties.

Methods: X-ray diffraction analysis, X-ray microanalysis, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Van der Pauw method, transmittance and reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared spectrum.

The obtained results and their novelty: the optimal conditions for the synthesis of $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ single-phase layers ($1 \geq x \geq 0,6$) with a chalcopyrite structure by a two-stage selenization. The new results on the optical characteristics of $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ thin films (absorption coefficients, optical band gap, photoluminescence) which can allows to specify details about the nature of the optical transitions in $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ were obtained. The dependences of the resistivity and the Seebeck coefficient of thin films on the elemental composition were established, the nature of the energy levels of the main optically active growth defects was defined. Photosensitive glass/Mo/ $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ /CdS/ZnO/Ni-Al structures were formed and their photovoltaic properties were studied.

Recommended use: the data can be used as a reference for the design and development of thin-film solar cells and optoelectronic devices based on this material.

Application field: physics and technology of thin films, thin film devices for semiconductor optoelectronic operating in the visible and near infrared region of the spectrum.

Научное издание

Хорошко Виталий Викторович

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА И
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ
ОСНОВЕ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Подписано в печать	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Отпечатано на ризографе.	Усл. печ. л.
Уч.-изд. л.	Тираж 60 экз.	Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/238 от 24.03.2014
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014
ЛИ №02330/264 от 14.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6.