

**ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ПРЯМОЗОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$,
ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ВОДОРОДА**

¹Бородавченко О.М., ¹Мудрый А.В., ¹Живулько В.Д.,
^{2,3,4}Якушев М.В., ²Сулимов М.А.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь, E-mail: mudryi@physics.by

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

³Институт химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴Университет Стратклайда, г. Глазго, Великобритания

Интенсивные исследования в технологии и физике многокомпонентных твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) позволили этому перспективному материалу занять достойное место среди других полупроводников, в частности Si, α -Si, CdTe, GaAs и т.д., использующихся для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии [1,2]. Коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов, созданных на основе тонких плёнок CIGSe, достиг рекордного значения ~ 22.6 % [3]. Дальнейшее улучшение к.п.д. может быть достигнуто за счет получения новой информации о структурных и оптических характеристиках твердых растворов CIGSe и совершенствования технологии создания солнечных элементов.

В настоящей работе приведены новые данные по установлению природы дефектов структуры в тонких пленках CIGSe, облученных ионами водорода. Эти исследования представляются важными с практической точки зрения потому, что они связаны с разработкой и созданием радиационно-стойких солнечных элементов на основе многокомпонентных полупроводников CIGSe со структурой халькопирита.[4]. Тонкие плёнки твердых растворов CIGSe были получены методом со-испарения высокочистых элементов Cu, In, Ga, Se из независимых источников по технологии, разработанной ранее [5]. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер, работающий на длине волны ~ 405 нм в диапазоне от 40 до 160 мВт.

На рисунке 1 представлены спектры ФЛ тонких пленок CIGSe, облученных ионами водорода с различными энергиями дозой ~ $3 \cdot 10^{15}$ см⁻², снятые при ~ 4.2 К и возбуждении излучением лазера с плотностью мощности возбуждения ~ 4.0 Вт/см². Спектр ФЛ необлученной пленки CIGSe характеризуется широкой полосой ближкравеой люминесценции с максимумом ~ 1.156 эВ и полушириной ~ 55 мэВ. Полоса ФЛ имеет ассиметричную форму с резким высокоэнергетическим и затянутым низкоэнергетическим контурами. Эта полоса предположительно может быть отнесена к излучательной рекомбинации между донорами (D) и акцепторами (A) /D-A рекомбинация/, находящимися под влиянием сильных флуктуаций потенциала кристаллической решётки твёрдых растворов CIGSe из-за отклонения состава от стехиометрии [6].

На рисунке 1,а видно, что облучение ионами водорода с различными энергиями приводит к деградации интенсивности полосы ~ 1.156 эВ и незначительному изменению её полуширины. Основной эффект облучения тонких пленок CIGSe ионами водорода дозой ~ $3 \cdot 10^{15}$ см⁻² для разных энергий сводится к появлению в спектрах ФЛ в низкоэнергетической области двух широких полос с максимумами ~ 0.94 эВ и ~ 0.80 эВ. Эти полосы могут быть отнесены к излучательной рекомбинации на радиационных дефектах с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне твердых растворов CIGSe.

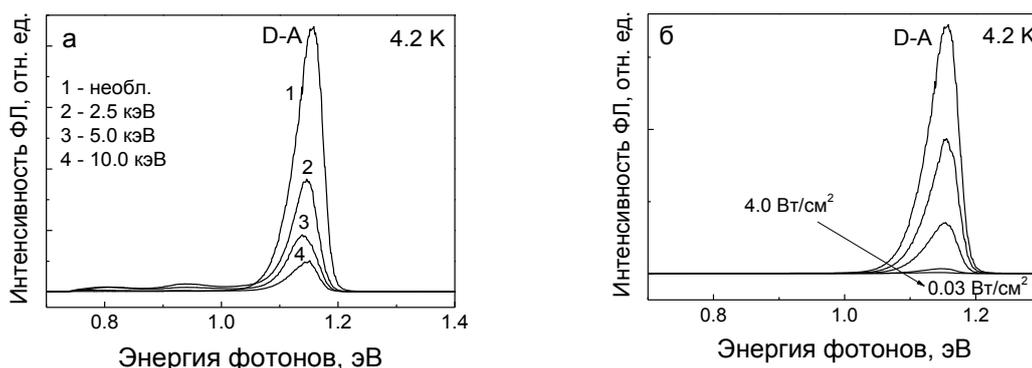


Рисунок 1 – Спектры ФЛ тонких плёнок CIGSe, облученных ионами водорода дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с различными энергиями (а) и зависимость спектров ФЛ необлучённой тонкой плёнки CIGSe от плотности мощности лазерного возбуждения, снятые при температуре 4.2 K

Дополнительно была исследована зависимость спектров ФЛ тонких пленок CIGSe, облученных ионами водорода с разной энергией, от плотности мощности лазерного возбуждения. В качестве примера на рисунке 1,б представлены спектры ФЛ необлученной тонкой пленки, снятые при изменении мощности возбуждения в диапазоне от 0.03 до 4.0 Вт/см². Установлено, что полоса близкраевой D-A рекомбинации смещается в область высоких энергий. Аналогичное смещение полосы близкраевой люминесценции в диапазоне плотности мощности возбуждения $\sim 0.03 - 4.0 \text{ Вт/см}^2$ было обнаружено для тонкой пленки CIGSe, облученной ионами с энергией 5 кэВ дозой $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, рисунок 2,а. Смещения полос ФЛ $\sim 0.94 \text{ эВ}$ и $\sim 0.80 \text{ эВ}$, связанных с излучательной рекомбинацией на дефектах, введенных имплантацией ионов водорода, обнаружено не было. Установлено, что коэффициент высокоэнергетического смещения на порядок изменения плотности мощности возбуждения j для полосы D-A в облучённой плёнке CIGSe составляет $j \sim 9.2 \text{ мэВ}$, рисунок 2,б. При этом величина коэффициента j для необлучённой плёнки составила $j \sim 10.3 \text{ мэВ}$. Уменьшение коэффициента j при облучении указывает на «залечивания» ростовых дефектов радиационными нарушениями, что уменьшает величину флуктуаций потенциала в кристаллической решётке твердых растворов CIGSe.

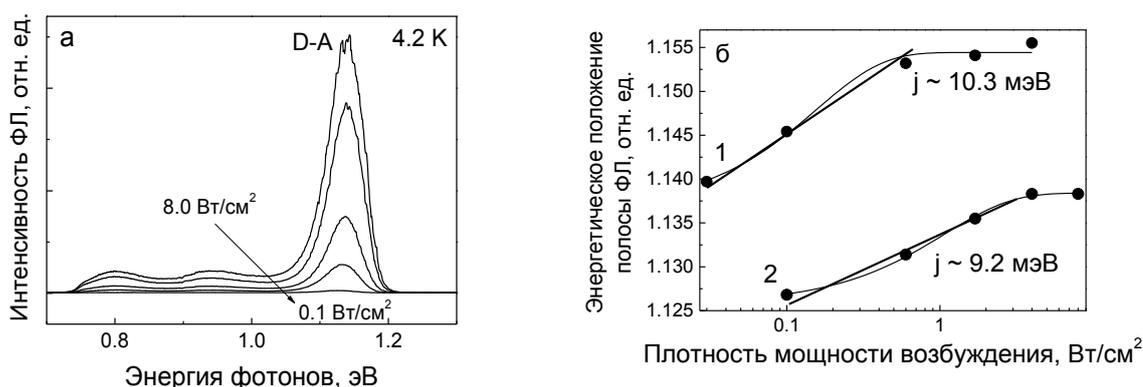


Рисунок 2 – Зависимость спектров ФЛ тонкой плёнки CIGSe, облученной ионами водорода с энергией 5 кэВ (а) и спектрального положения полос D-A близкраевой люминесценции (б) от плотности мощности лазерного возбуждения.

Проведенные эксперименты показали также, что облучение тонких пленок CIGSe приводит к значительному смещению D-A полосы в область низких энергий, это отчетливо видно из сравнительного анализа кривых, приведенных на рисунке 2,б. В частности, для плотности мощности возбуждения в диапазоне 0.1–0.8 Вт/см² величина снижения энергии оптических переходов составляет $\sim 22 \text{ мэВ}$. Смещение энергии

переходов для полосы D-A и уменьшение её интенсивности приблизительно в 5 раз указывают на ухудшение электронных характеристик тонких пленок после имплантации водорода.

Эксперименты по измерению спектров оптического пропускания и отражения в области края фундаментального поглощения от 1.00 до 1.25 эВ, расчету коэффициента поглощения и использованию зависимости $\alpha(h\nu) \sim A(h\nu - E_g)^{1/2}$, характерной для прямозонных полупроводников, позволили определить ширину запрещенной зоны твердых растворов CIGSe. Численное значение для E_g составило ~ 1.24 эВ при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К. С учетом значения ширины запрещенной зоны энергетическое положение глубоких уровней радиационно-индуцированных дефектов составляет ~ 0.30 эВ и 0.44 эВ. Центрами излучательной рекомбинации с глубокими акцепторными уровнями в запрещенной зоне прямозонных твердых растворов CIGSe могут быть атомы меди, замещающие индий Cu_{In} (полоса 0.94 эВ) и вакансии индия V_{In} или атомы индия, замещающие медь In_{Cu} (полоса 0.80 эВ).

Список литературы:

1. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Duulop, D. H. Levi, A. W. Y. Ho-Baillite. *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.* 25, 3 (2017).
2. P. Reinhard, A. Chirila, P. Blösch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A. N. Tiwari. *IEEE J. Photovoltaics* 3, 572 (2013).
3. I. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. *Phys. Status Solidi RRL* 10, 583 (2016).
4. А. В. Короткий, А. В. Мудрый, М. В. Якушев, Ф. Луккерт, Р. Мартин. *Журнал прикладной спектроскопии* 5, 725 (2010).
5. B. Dimmler, M. Powalla, H. W. Schock. *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.* 10, 149 (2002).
6. N. Rega, S. Siebentrit, J. Albert, S. Nishiwaki, A. Zajogin, M. Ch. Lux-Steiner, R. Kniese, M. J. Romero. *Thin Solid Films* 480–481, 286 (2005).