

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, 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, mudryi@physics.by

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Университет Стратклайда, Глазго, Великобритания

В связи с возрастающим интересом к исследованию новых материалов для создания высокоэффективных преобразователей солнечной энергии важное место заняли полупроводниковые твердые растворы $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe). Этот прямозонный полупроводник обладает высоким коэффициентом фундаментального поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и высокой радиационной стойкостью. Экспериментально установлено, что деградация электронных свойств солнечных элементов на основе CIGSe происходит при облучении дозой $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что на порядок выше, чем для других материалов (Si, GaAs, InP и др.) [1]. Кроме того, был обнаружен эффект пассивации оборванных электронных связей на поверхности и границах раздела кристаллических зерен, приводящий к улучшению физических характеристик материала при облучении ионами водорода [2]. Однако к настоящему времени процессы радиационного дефектообразования все еще остаются недостаточно изученными.

В настоящей работе представлены новые данные по установлению влияния условий облучения тонких пленок CIGSe на изменение их оптических характеристик. Тонкие пленки CIGSe были получены методом соиспарения высокочистых элементов Cu, In, Ga и Se из независимых источников на стеклянные натрийсодержащие подложки, покрытые Mo. Облучение пленок ионами водорода осуществлялось в диапазоне энергий 2.5 – 10 кэВ дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при температуре жидкого гелия $\sim 4.2 \text{ К}$ при непосредственном погружении исследуемых образцов в охлаждающую жидкость. В качестве источников возбуждения использовались твердотельные лазеры, работающие на длинах волн $\sim 405 \text{ нм}$ и $\sim 532 \text{ нм}$, плотность мощности лазерного излучения составляла $\sim 8 \text{ Вт/см}^2$.

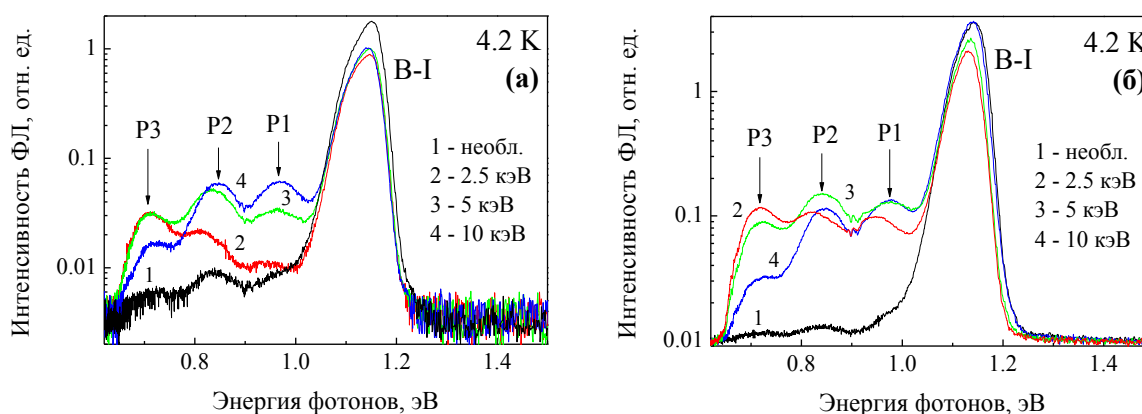


Рисунок 1 - Спектры ФЛ необлученной и облученных тонких пленок CIGSe, снятые с использованием лазеров с длинами волн 405 нм (а) и 532 нм (б)

На рис. 1(а) представлены спектры ФЛ тонких пленок CIGSe – необлученной и облученных ионами водорода, снятые при возбуждении неравновесных носителей заряда лазером с длиной волны 405 нм. Спектры ФЛ характеризуются высокоинтенсивной полосой ближкряевой люминесценции В-I ~ 1.149 эВ, энергетическое положение которой смещается в низкоэнергетическую область приблизительно на ~ 10 мэВ при увеличении энергии облучения. Наблюдаемый эффект обусловлен образованием радиационно-индуцированных дефектов, приводящих к увеличению флуктуаций потенциала кристаллической решетки твердых растворов CIGSe, что отражается в изменении интенсивностей и энергетического положения полос ФЛ. Интерпретация механизма излучательной рекомбинации, ответственного за появление полосы ближкряевой люминесценции, неоднозначна. Во многих работах основным механизмом излучательной рекомбинации считается рекомбинация на донорно-акцепторных парах, образующихся в пленках при их выращивании [3]. Однако, по-нашему мнению, этот процесс обусловлен оптическими переходами с участием свободных электронов зоны проводимости и дырок, локализованных на примесных акцепторных уровнях вблизи валентной зоны и подверженных влиянию сильных флуктуаций кристаллической решетки CIGSe.

Низкоэнергетическая спектральная область < 1.05 эВ характеризуются наличием трех дополнительных полос: P1 ~ 0.97 эВ, P2 ~ 0.84 эВ, P3 ~ 0.71 эВ, рис. 1(а). Их присутствие в спектре ФЛ необлученной пленки позволяет сделать предположение о наличии собственных ростовых дефектов в исходном материале, образующихся из-за отклонения состава твердых растворов от стехиометрии. При облучении с увеличением энергии внедряемых ионов водорода происходит дополнительное образование радиационно-индуцированных дефектов, являющихся центрами излучательной рекомбинации и заметное увеличение интенсивностей соответствующих полос ФЛ. Кроме этого возможно перераспределение каналов излучательной и безызлучательной рекомбинации, что также влияет на изменение относительной интенсивности примесных полос ФЛ. С ростом энергии внедряемых ионов наблюдается заметное увеличение интенсивностей полос P1 и P2, а также их спектральное смещение в высокоэнергетическую область. Как видно на рис. 1(а), интенсивность полосы P3 увеличивается при облучении ионами с энергиями 2.5 – 5 кэВ, но уменьшается для энергии ~ 10 кэВ.

На рис. 1(б) представлены спектры ФЛ этих же образцов, снятые с использованием лазера с длиной волны 532 нм. Большая глубина проникновения лазерного излучения позволила зарегистрировать спектры ФЛ с большей интенсивностью полос. Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивности полос люминесценции В-I в спектрах необлученной и облученной ионами водорода с энергией 2.5 кэВ пленках практически совпадают, что может быть проявлением эффекта пассивации оборванных электронных связей внедренными ионами водорода в более глубоких слоях пленок. Характер перераспределения относительных интенсивностей трех полос в низкоэнергетической области спектра ФЛ на рис. 1(б) имеет некоторые отличия, по сравнению с рис. 1(а). На рис. 1(б) наблюдается уменьшение интенсивности полосы P3 в спектрах ФЛ пленок, облученных ионами с энергией 5 – 10 кэВ. Интенсивность полосы P2 растет при увеличении энергии ионов, рис. 1(а), но на рис. 1(б) заметно ее уменьшение в спектре ФЛ пленки, облученной ионами с энергией 10 кэВ. Для полосы P1 наблюдается увеличение интенсивности в спектрах ФЛ пленок, облученных во всем диапазоне энергий 2.5 – 10 кэВ. Это указывает на влияние различных каналов безызлучательной рекомбинации (уровней ловушек для неравновесных носителей заряда) в местах локализации радиационно-индуцированных дефектов, которые являются центрами излучательной рекомбинации.

С целью определения ширины запрещенной зоны исследовавшихся пленок были зарегистрированы спектры возбуждения люминесценции (СВЛ). В качестве источника возбуждения использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью ~ 250 Вт. При записи СВЛ энергия детектирования соответствовала максимуму полосы ближкряевой люминесценции. Математическая обработка СВЛ была проведена с применением следующей зависимости [4]:

$$\alpha \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g - E_{g,mean}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g,$$

где α – коэффициент поглощения, σ – стандартное отклонение, E_g – ширина запрещенной зоны, $E_{g,mean}$ – среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ – энергия фотонов.

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры ФЛ и СВЛ необлученной пленки CIGSe. Определенное численное значение ширины запрещенной зоны E_g составило ~ 1.174 эВ.

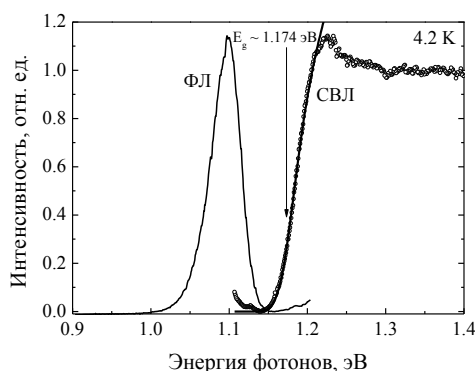


Рисунок 2 - Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции необлученной пленки CIGSe

Основываясь на экспериментально установленном значении $E_g \sim 1.17$ эВ и энергетическом положении примесных полос ФЛ – P1 ~ 0.97 эВ, P2 ~ 0.84 эВ, P3 ~ 0.71 эВ, оценено энергетическое положение глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне тонких пленок CIGSe, составившее ~ 0.20 эВ, 0.33 эВ и 0.46 эВ, соответственно. В качестве наиболее вероятных структурных дефектов, ответственных за появление полос P1, P2 и P3 в спектрах ФЛ, могут быть – атомы меди, замещающие индий Cu_{In} , и комплексы вакансии меди–вакансия селена ($V_{Cu}-V_{Se}$) или вакансии индия V_{In} , соответственно [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф18М-042) и гранта Российского научного фонда №17-12-01500.

Литература

1. M. Yamaguchi. J. Appl. Phys. 78, 1476 (1995).
2. M. V. Yakushev, R. W. Martin, F. Urquhart, A. V. Mudryi, H.-W. Shock, J. Krustok, R. Pikington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson. Jap. J. Appl. Phys. 39, 320 (2000).
3. N. Rega, S. Siebentritt, J. Albert, S. Nishiwaki, A. Zajogin, M. Luxsteiner, R. Kniese, M. Romero. Thin Solid Films 480–481, 286 (2005).
4. T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi. Appl. Phys. Lett. 103, 103506 (2013).
5. J. Pohl, K. Albe. Phys. Rev. B 87, 245203 (2013).