

УДК 539.216.2; 535.37

Живулько В. Д.<sup>1</sup>, Мудрый А. В.<sup>1</sup>, Бородавченко О. М.<sup>1</sup>,  
Павловский В. П.<sup>2</sup>, Луценко Е. В.<sup>2</sup>, Яблонский Г. П.<sup>2</sup>, Якушев М. В.<sup>3</sup>

## ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОГЛОЩАЮЩИХ СЛОЕВ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

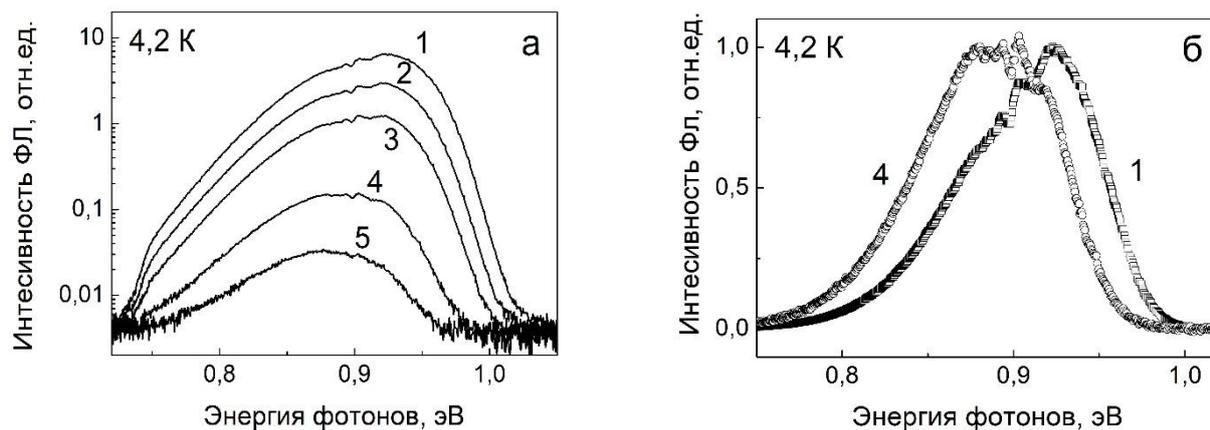
<sup>3</sup>Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Исследована зависимость спектров фотолюминесценции тонких поликристаллических пленок прямозонных полупроводников  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  от температуры в диапазоне 4,2 – 78 К и плотности мощности непрерывного лазерного возбуждения на длине волны 532 нм ( $0,06 - 4 \text{ Вт/см}^2$ ) и импульсного на длине волны 337,1 нм ( $1,4 - 17,4 \text{ кВт/см}^2$ ). Обсуждаются механизмы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  со структурой кестерита.

Поликристаллические тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) со структурой кестерита являются перспективным и востребованным полупроводниковым материалом для создания солнечных элементов [1]. В настоящее время достигнутый коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов, созданных на основе соединения CZTSe, составляет ~ 12,6 % [1]. Дальнейшее увеличение к.п.д. солнечных элементов может быть достигнуто при достоверном определении механизмов излучательной рекомбинации в этих прямозонных полупроводниках [2,3]. В настоящей работе приведены новые данные по определению оптических характеристик соединения CZTSe с использованием фотолюминесценции.

Исследования проводились на пленках CZTSe с толщиной ~ 2 мкм, сформированных на натрийсодержащих стеклянных подложках с предварительно осажденным контактным слоем Mo. Тонкие пленки CZTSe формировались с использованием метода магнетронного распыления металлических прекурсоров (Cu, Zn, Sn) и селенизации их наноразмерных слоев в диапазоне температур 300 – 550 °С [2]. Элементный состав тонких пленок CZTSe, определенный методом рентгеноспектрального локального микроанализа с энергетической дисперсией, показал дефицит меди по отношению к суммарному содержанию Zn и Sn на уровне  $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}]) \sim 0,83$ . Избыток цинка составил  $[\text{Zn}]/[\text{Sn}] \sim 1,17$ , а соотношение селена с металлами –  $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{Zn}]+[\text{Sn}]) \sim 0,99$ . Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось в диапазоне температур ~ 4,2 – 78 К по методикам, описанным ранее [4,5].

На рисунках 1а и 1б приведены ненормированные и нормированные спектры ФЛ, соответственно, зарегистрированные при температуре жидкого гелия  $T \sim 4,2 \text{ К}$  при возбуждении лазерным излучением на длине волны ~ 532 нм в диапазоне плотностей мощности возбуждения ~  $0,06 - 4 \text{ Вт/см}^2$ . Как видно, в спектрах ФЛ присутствует широкая полоса, которая смещается в область высоких энергий с 0,886 эВ до 0,923 эВ, ее интенсивность увеличивается, и полуширина уменьшается с 95 мэВ до 90 мэВ с повышением плотности мощности возбуждения, рисунок 1а. При этом низкоэнергетический контур полосы становится более пологим, а высокоэнергетический практически не изменяется, рисунок 1б. Такие оптические характеристики полосы позволяют отнести ее к излучательной рекомбинации электронов из зоны проводимости в «хвосты» акцепторных состояний вблизи валентной зоны [2]. Эксперименты показали, что зависимость интенсивности полосы ближней фотолюминесценции от плотности мощности лазерного излучения описывается выражением  $I = P^k$ , где коэффициент  $k \approx 1,0$ . Коэффициент  $j$ -shift, характеризующий высокоэнергетическое смещение полосы при изменении плотности мощности возбуждения на порядок лазерного излучения, составил  $j \approx 15 \text{ мэВ}$ , что указывает на сильное влияние флуктуаций потенциала в кристаллической решетке CZTSe на энергетические уровни дефектов структуры, ответственных за появление

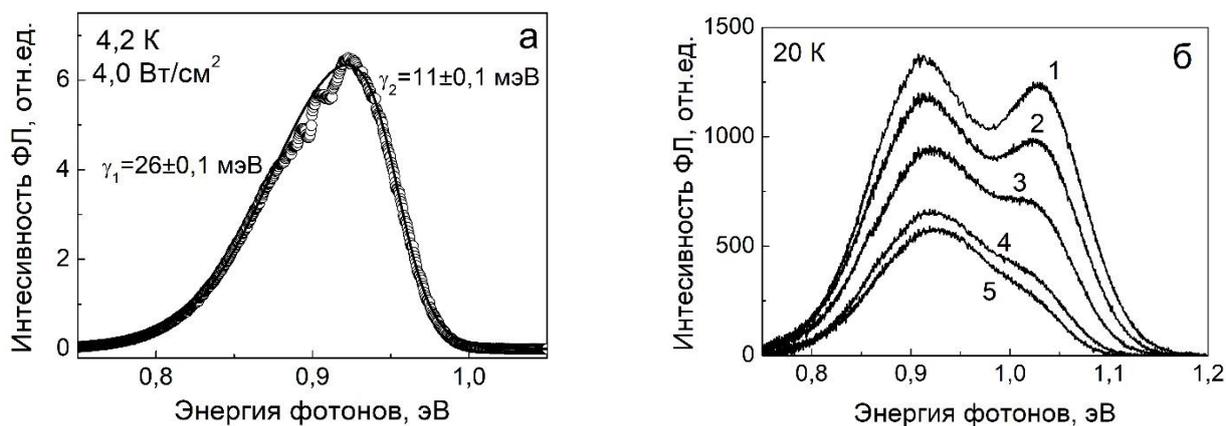


1 – 4,0 Вт/см<sup>2</sup>; 2 – 1,59 Вт/см<sup>2</sup>; 3 – 0,62 Вт/см<sup>2</sup>; 4 – 0,23 Вт/см<sup>2</sup>; 5 – 0,06 Вт/см<sup>2</sup>

Рисунок 1 – Зависимость спектров фотолюминесценции тонкой пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  от плотности мощности лазерного излучения

в спектрах полосы ФЛ. Такой механизм излучательной рекомбинации характерен для сильно легированных и сильно компенсированных прямозонных полупроводников  $p$ -типа проводимости [6]. Образование высокой концентрации собственных дефектов структуры акцепторного и донорного типа обусловлено отклонением состава соединения CZTSe от идеальной стехиометрии при осаждении тонких пленок.

На рисунке 2а приведены полоса ФЛ и подгоночная кривая обработки ее контура по формулам, приведенным в Таблице 1 [3,5,6]. Данные Таблицы указывают на изменение численных значений коэффициентов  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma$  при увеличении плотности мощности непрерывного лазерного излучения и перераспределении каналов излучательной рекомбинации носителей заряда. На рисунке 2б приведены спектры ФЛ, зарегистрированные при возбуждении импульсным лазером с длиной волны  $\sim 337$  нм в диапазоне плотности мощности  $\sim 1,4 - 17,4$  кВт/см<sup>2</sup> (длительность импульса  $\tau_{\text{имп}} = 8$  нс, частота повторения импульсов  $f = 525$  Гц). При плотности мощности 1,4 кВт/см<sup>2</sup> спектральное положение полосы ФЛ составляет  $\sim 0,925$  эВ, а при 17,4 кВт/см<sup>2</sup>  $\sim 0,914$  эВ.



1 – 1,4 кВт/см<sup>2</sup>; 2 – 2,9 кВт/см<sup>2</sup>; 3 – 5,8 кВт/см<sup>2</sup>; 4 – 11,6 кВт/см<sup>2</sup>; 5 – 17,4 кВт/см<sup>2</sup>

Рисунок 2 – Спектр фотолюминесценции и математическая обработка его контура для пленки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  при плотности мощности возбуждения 4 Вт/см<sup>2</sup> (а).

Зависимость спектров фотолюминесценции от плотности мощности при возбуждении импульсным лазером 337 нм (б)

#### Секция 4. Прикладные проблемы физики конденсированного состояния

Таблица 1 – Параметры  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , характеризующие наклоны низкоэнергетического и высокоэнергетического контуров полосы фотолюминесценции, соответственно. Параметр  $\gamma$  характеризует среднюю глубину флуктуаций потенциала при различных уровнях лазерного возбуждения в соответствии с формулами [3,5,6].

P, Вт/см <sup>2</sup>	$I(h\nu) \approx A \left[ 1 + \exp\left(-\frac{(h\nu - E_1)}{\gamma_1}\right) \right]^{-1} * \left( 1 - \left[ 1 + \exp\left(-\frac{(h\nu - E_2)}{\gamma_2}\right) \right]^{-1} \right)$		$I(h\nu) \approx \exp\left[-\frac{(h\nu - E_0)^2}{2\gamma^2}\right]$
	$\gamma_1$ , мэВ	$\gamma_2$ , мэВ	$\gamma$ , мэВ
4,0	26 ± 0,1	11 ± 0,1	56 ± 0,2
1,59	26 ± 0,1	11 ± 0,1	56 ± 0,2
0,62	25 ± 0,1	11 ± 0,1	55 ± 0,2
0,23	24 ± 0,1	12 ± 0,1	53 ± 0,2
0,06	22 ± 0,3	12 ± 0,2	48 ± 0,4

Эти данные указывают на то, что не только флуктуации потенциала «хвостов» энергетических зон или локализованных энергетических уровней играют определяющую роль, но и уровень возбуждения значительно изменяет механизмы излучательной рекомбинации даже при криогенных температурах в соответствии с теорией [6], в отличие от данных работы [3]. Наиболее важным результатом данной работы является обнаружение высокоэнергетической полосы ~ 1,03 эВ, относящейся к близкраевой межзонной излучательной рекомбинации, при импульсном лазерном излучении, рисунок 2б. Это указывает на возможность определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  тонких пленок CZTSe в широком диапазоне температур ~ 4,2 – 300 К с использованием более интенсивного импульсного лазерного излучения.

Работа выполнена по проекту ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения», задание 1.4.4.

#### Список литературы

1. Solar cell efficiency tables (version 57) / M. Green [et al.] // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2020. – Vol. 29, Iss. 1. – P. 3–15.
2. Radiative recombination in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films with Cu deficiency and Zn excess / M. V. Yakushev [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – Vol.48. – P. 475109-1–475109-7.
3. Photoluminescence studies in epitaxial CSTSe thin films / J. Sandler [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 120. – P. 125701-1–125701-7.
4. Photoluminescence, stimulated and laser emission in CuInSe<sub>2</sub> crystals / I. E. Svitsiankou [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2021. – Vol. 118. – P. 212103-1–212103-5.
5. Radiative recombination at ion-induced defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> alloy thin films / O. M. Borodavchenko // Semiconductors. – 2021. – Vol. 55, №. 2. – P. 168–174.
6. Леванюк, А. П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А. П. Леванюк, В. В. Осипов // УФН. – 1981. – Том 133, Вып. 3. – С. 427–477.