

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРЯМОЗОННОГО СОЕДИНЕНИЯ CuInSe_2 ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

¹ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

² Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Исследована зависимость спектров фотолюминесценции тонких пленок соединения CuInSe_2 с соотношением металлов $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 1,05$ от температуры в диапазоне $\sim 4,2 - 70$ К. В спектрах фотолюминесценции наблюдаются узкие линии $\sim 1,040$ эВ, $1,043$ эВ и $\sim 1,034$ эВ, относящиеся к свободным экситонам А, В и связанным экситонам М2 на дефектах структуры, соответственно. Интенсивная широкая полоса $P \sim 0,970$ эВ отнесена к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда (электронов и дырок) на донорно-акцепторных парах (DAP).

Прямозонное полупроводниковое соединение CuInSe_2 и твердые растворы на его основе $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ являются перспективными материалами современной фотовольтаики с эффективностью фотопреобразования на уровне $\sim 15 - 23,35$ % [1–3]. К настоящему времени опубликовано небольшое число научных статей по оптическим характеристикам тонких пленок CuInSe_2 высокого структурного качества с составом близким к стехиометрии $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 1$. Поэтому исследование структурных и оптических характеристик высококачественных тонких пленок CuInSe_2 , как базового материала с малой концентрацией собственных дефектов, является методологической основой для достоверного установления процессов дефектообразования в материалах такого типа с разной степенью отклонения состава от стехиометрии. В данной работе определены механизмы излучательной рекомбинации носителей заряда в интервале криогенных температур $\sim 4,2 - 70$ К и установлено положение энергетических уровней ростовых дефектов в запрещенной зоне соединения CuInSe_2 .

Исследования проведены на тонких пленках CuInSe_2 с толщиной $1,5 - 1,6$ мкм, выращенных на стеклянных подложках в процессе двухстадийной селенизации [4]. Элементный состав пленок определялся методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе. Установлено, что пленки CuInSe_2 имеют состав $\text{Cu} \sim 25,2$ ат.%, $\text{In} \sim 24,0$ ат.%, $\text{Se} \sim 50,8$ ат.% с соотношением атомных долей элементов $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 1,05$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались дифракционным монохроматором с фокусным расстоянием зеркального объектива ~ 100 см с Ge *p-i-n* фотодетектором, работающим в спектральном диапазоне $0,5 - 1,7$ мкм (Рисунок 1). Возбуждение неравновесных носителей заряда осуществлялось аргоновым лазером на длине волны 514 нм. В экспериментах использовался криостат замкнутого цикла (Advanced Research Systems, США).

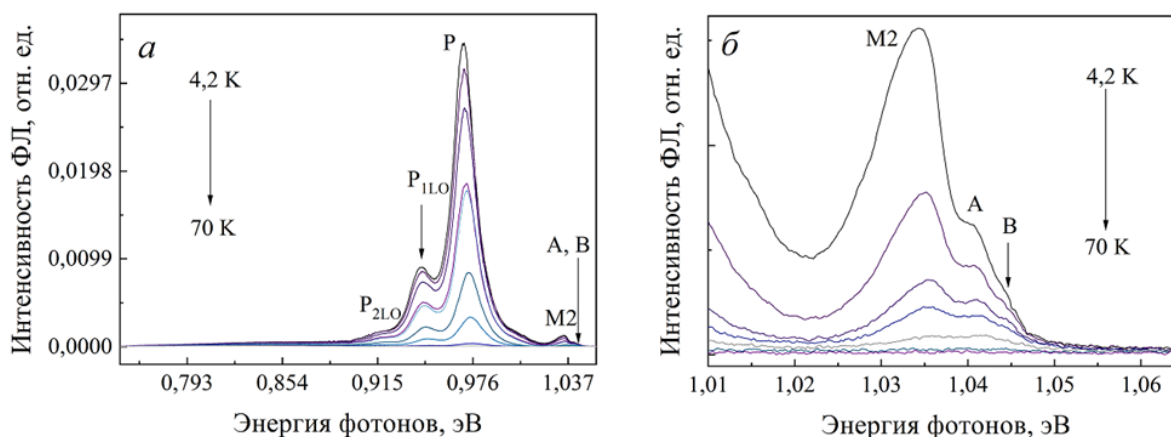


Рисунок 1 – Температурная зависимость спектров фотолюминесценции тонкой пленки CuInSe_2 с $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 1,05$.

На рисунке 1а представлены спектры ФЛ тонкой пленки CuInSe₂, снятые при криогенных температурах ~ 4,2 – 70 К. Рисунок 1б демонстрирует увеличенную в масштабе спектральную область от 1,01 эВ до 1,07 эВ. Узкие линии с максимумами А ~ 1,040 эВ и В ~ 1,043 эВ обусловлены излучательной рекомбинацией свободных экситонов. Узкая линия М2 ~ 1,034 эВ соответствует излучательной рекомбинации связанных экситонов на дефектах структуры. При повышении температуры до 50 – 70 К интенсивность линий А, В и М2 уменьшается и они смещаются в область высоких энергий на ~ 1,8 мэВ. Эффект высокоэнергетического смещения линий А, В и М2 может быть обусловлен увеличением ширины запрещенной зоны E_g соединения CuInSe₂ из-за тетрагонального искажения кристаллической решетки и изменения параметров элементарной ячейки *a* и *c* в диапазоне температур 10 – 70 К в соответствии с данными работ [5,6].

Как видно на рисунке 1а, наиболее интенсивной в спектрах ФЛ является широкая полоса Р ~ 0,970 эВ с низкоэнергетическими компонентами Р_{1LO} ~ 0,943 эВ и Р_{2LO} ~ 0,916 эВ, обусловленная излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда в соединении CuInSe₂ с участием одного 1LO и двух 2LO продольных оптических фононов с энергией LO ~ 27 мэВ, соответственно [4]. С ростом температуры от 4,2 К до 70 К бесфононная полоса Р и ее фононные повторения Р_{1LO} и Р_{2LO} смещаются на ~ 6,8 мэВ в область высоких энергий.

Математическая обработка зависимости интенсивности *I* от температуры *T* осуществлена с использованием следующего выражения [7]:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + a_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right)\right]}$$

где *I*₀ – интенсивность излучения при температуре ~ 4,2 К, *a*₁, *a*₂ – подгоночные параметры, *E*_{а1}, *E*_{а2} – энергии активации, *k* – постоянная Больцмана.

Обработка экспериментальных данных полосы Р позволила определить значения энергии активации *E*_{а1} и *E*_{а2}, соответствующие двум наклонам кривой аппроксимации (Рисунок 2-3).

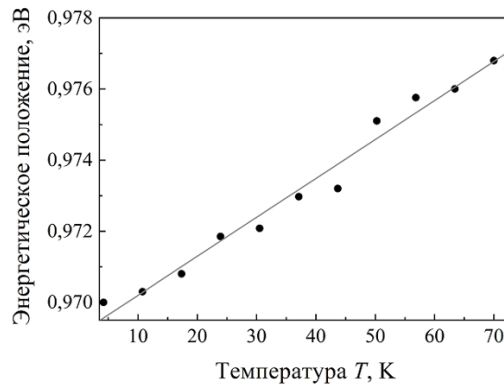


Рисунок 2– Зависимость энергетического положения полосы фотолюминесценции Р ~ 0,970 эВ от температуры.

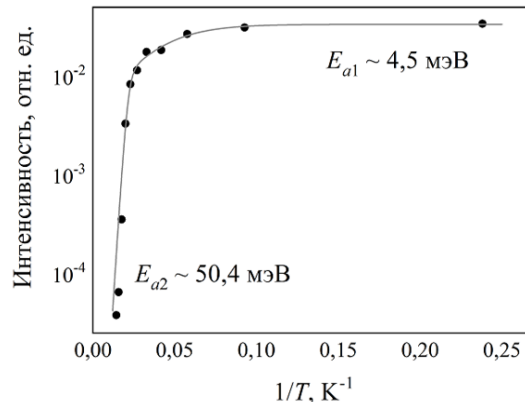


Рисунок 3 – Температурная зависимость гашения интенсивности полосы фотолюминесценции Р ~ 0,970 эВ

Для температурного диапазона 4,2 – 30 К энергия активации составила $E_{a1} \approx 4,5$ мэВ, а для диапазона > 30 К $E_{a2} \approx 50,4$ мэВ. Энергия активации $E_{a1} \approx 4,5$ мэВ определяет энергетическое положение донорного уровня вблизи зоны проводимости, а энергия активации $E_{a2} \approx 50,4$ мэВ определяет энергетическое положение акцепторного уровня вблизи валентной зоны. Донорный уровень может быть отнесен к дефектам структуры в тонких пленках CuInSe_2 – междоузельным атомам меди Cu_i или атомам индия, замещающим медь, In_{Cu} , а акцепторный уровень – к вакансиям меди V_{Cu} [8].

Работа выполнена при поддержке проекта БРФФИ Ф22М–010.

Список литературы

1. Potassium fluoride postdeposition treatment with etching step on both Cu-rich and Cu-poor CuInSe_2 thin film solar cells / F. Babbe [et al.] // *Phys. Rev. Mater.* – 2018. – Vol. 2. – P. 105405-1–105405-9.
2. Effects of heavy alkali elements in Cu (In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6 % / P. Jackson [et al.] // *Phys. Stat. Sol. PRL.* – 2016. – Vol. 10. – P. 583–586.
3. Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell with a New World Record Efficacy of 23.35 % / M. Nakamura [et al.] // *IEEE J. Photovolt.* – 2019. – Vol. 9. – P. 1863–1867.
4. Optical properties and band gap energy of CuInSe_2 thin films prepared by two-stage selenization process / M. V. Yakushev [et al.] // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2003. – Vol. 64, Iss. 9–10. – P. 2005–2009.
5. Optical properties of high-quality CuInSe_2 single crystals / A. V/ Mudryi [et al.]. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – P. 2542–2544.
6. Thermal expansion of CuInSe_2 in the 11– 1073 K range: an-X-ray diffraction study / W. Paszkowicz [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 2014. – Vol. 116. – P. 767–780.
7. Bimberg, D. Thermal Dissociation of Excitons Bounds to Neutral Acceptors in High-Purity GaAs / D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe // *Phys. Rev. B.* – 1971. – Vol. 4, № 10. – P. 3451–3455.
8. A photoluminescence study of excitonic grade CuInSe_2 single crystals irradiated with 6 MeV electrons / M. V. Yakushev [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118. – P.1555703-1–155703-7.