

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ

А.В. Мудрый¹⁾, Н. Рефахати¹⁾, А.В. Короткий¹⁾, В.Д. Живулько¹⁾, М.В. Якушев²⁾, Р. Мартин²⁾
¹⁾ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, тел. 284-12-29, mudryi@iftf.bas-net.by
²⁾ Факультет физики, Страдкляйдский Университет, ул. Роттенроу, 107, G40NG Глазго, Великобритания, тел. 44(141)5483374, michael.yakushev@strath.ac.uk

Исследованы оптические свойства тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) облученных ионами водорода с энергией 2.5 – 10 кэВ в диапазоне доз 10^{14} – 10^{17} см⁻². Установлено, что ширина запрещенной зоны $E_g \sim 1.195$ эВ пленок CIGS не изменяется при увеличении энергии протонов от 2.5 до 10 кэВ. Обсуждается возможный механизм излучательной рекомбинации на дефектах структуры, индуцированных протонным облучением.

Введение

Облучение полупроводниковых соединений ионами водорода представляется важным не только для радиационной физики, но и для модификации свойств материалов и практических приложений [1]. Изучение воздействия ионов водорода с энергиями ~ 1 – 500 кэВ является основой получения надежной научной информации о процессах деформирования в полупроводниковых твердых растворах $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), используемых для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии [2-6].

В настоящей работе приведены новые данные по изучению влияния низкоэнергетического ~ 2.5 – 10 кэВ протонного облучения в интервале доз 10^{14} – 10^{17} см⁻² на оптические свойства тонких пленок твердых растворов CIGS, которые использовались в качестве базовых поглощающих слоев солнечных элементов с к.п.д. 11 – 14 %.

Методика эксперимента

Исследовались пленки твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с толщиной 1.5 мкм и химическим составом – Cu \sim 25.5 ат.%, In \sim 18.1 ат.%, Ga \sim 6.1 ат.%, Se \sim 50.2 ат.% с соотношением элементов $x = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}]) \sim 0.25$ сформированные на стеклянных подложках методом соиспарения исходных элементов. Химический состав и профиль распределения элементов по глубине пленок CIGS определялся методами рентгеноспектрального локального микроанализа и Оже-электронной спектроскопии с послойным стравливанием слоев пучком ионов аргона [7]. Измерение оптического пропускания T , коэффициента отражения R , спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось в области энергий фотонов 0.8 – 1.4 эВ при непосредственном погружении образцов в жидкий гелий ~ 4.2 К в соответствии с методиками описанными в работах [3,4,7].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры пропускания необлученной пленки CIGS и пленок облученных протонами с энергией ~ 2.5 , 5.0 и 10 кэВ дозой $\sim 10^{15}$ см⁻². Видно, что пропускание образцов превышает 40 % в области энергий < 1.15 эВ

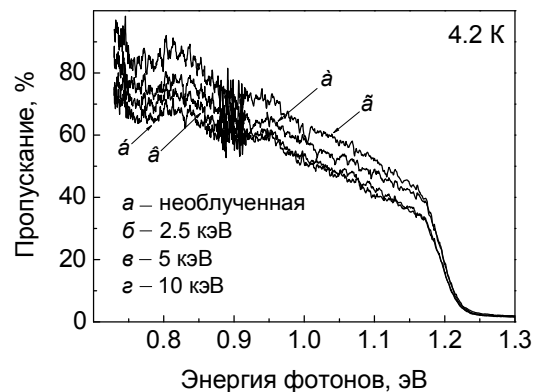


Рис. 1. Спектры пропускания, исходной и облученных протонами пленок CIGS при 4.2 К

и достигает ~ 80 % при энергии фотонов ~ 0.73 эВ. Расчет коэффициентов поглощения проводился по аналогии с данными работы [7] с учетом значения коэффициента отражения $R \sim 0.15$. Для разрешенных прямых межзонных переходов выполняется следующее соотношение $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, где A – постоянная величина, E_g – ширина запрещенной зоны [8]. С учетом этого для полупроводников, в которых поглощение света определяется прямыми электронными переходами зависимость

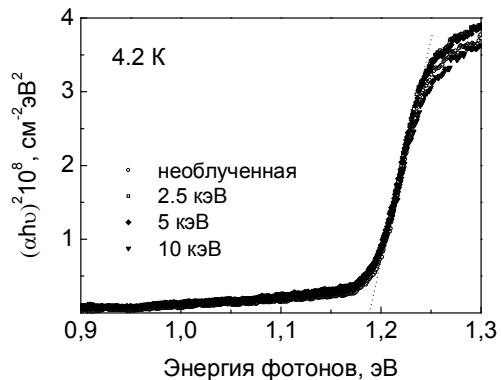


Рис. 2. Спектральные зависимости параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ для необлученной пленки CIGS и пленок облученных протонами с различной энергией

$(\alpha hv)^2$ от hv имеет вид прямой линии. Экстраполяция наклона прямолинейных участков спектра к оси энергий фотонов позволило определить значение ширины запрещенной зоны E_g . На рис. 2 представлена зависимость параметра $(\alpha hv)^2$ от энергии фотонов hv . Значение ширины запрещенной зоны для всех исследованных пленок CIGS составило $E_g \sim 1.195 \pm 0.004$ эВ. Таким образом, эксперименты показали, что в пределах этой погрешности не происходит изменения значения E_g в зависимости от энергии протонов в диапазоне 2.5 – 10 кэВ и доз от 10^{14} до 10^{17} см⁻². Поскольку пробеги ионов H^+ с энергиями 2.5, 5.0 и 10 кэВ составляют ~ 70 , 120 и 200 нм в соответствии с расчетами по программе TRIM [9] и данными работы [10], то повреждения возникают только в приповерхностной области соответствующей глубине пробега и не влияют на смещение края фундаментального поглощения и E_g . Наиболее важная информация о радиационных повреждениях в пленках при облучении протонами была получена из измерения спектров ФЛ при 4.2 К. Как видно из рис. 3 в спектрах фотолюминесценции, зарегистрированных при 4.2 К наблюдается широкая полоса с максимумом в области энергий

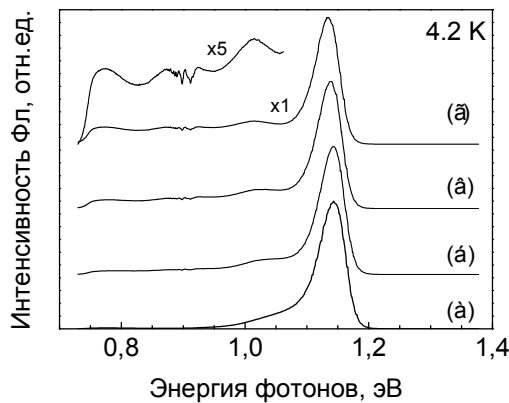


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленок CIGS, необлученной (а) и облученных протонами с энергией 2.5 кэВ (б), 5 кэВ (в) и 10 кэВ (г), снятые при 4.2 К

1.145 ± 0.003 эВ. Эта полоса соответствует так называемой «близкраевой» излучательной рекомбинации и обусловлена электронными переходами из зоны проводимости в хвосты акцепторных состояний вблизи валентной зоны. Подобный механизм рекомбинации обусловлен р-типом проводимости пленок CIGS и относительно высоким ($\sim 10^{18}$ см⁻³) уровнем легирования, за счет собственных дефектов структуры, образуемых при отклонении состава твердых растворов от идеальной стехиометрии. Как видно, с увеличением энергии бомбардируемых протонов в спектральной области 0.7 – 1.1 эВ наблюдается увеличение фона, на котором можно наблюдать несколько полос с максимумами 1.05, 0.93 и 0.78 эВ. По сути эффект протонного облучения сводится к

образованию в пленках CIGS радиационно-индуцированных дефектов, являющихся эффективными каналами излучательной рекомбинации. Можно утверждать, что облучение пленок CIGS ионами водорода приводит к образованию трех типов собственных дефектов. Кроме этого в спектрах ФЛ зарегистрировано низкоэнергетическое смещение полосы 1.145 эВ приблизительно на 10 – 15 мэВ при увеличении энергии ионов водорода. Подобный факт указывает на увеличение разупорядочения в твердых растворах CIGS за счет образования радиационных повреждений, вызывающих увеличение флуктуаций потенциала в кристаллической решетке. Относительно небольшое смещение основной полосы близкраевой люминесценции ~ 1.145 эВ относительно края фундаментального поглощения составляет ~ 50 мэВ, что предполагает существование акцепторных уровней в запрещенной зоне соединений CIGS ~ 50 мэВ от потолка валентной зоны. Энергетические уровни радиационно-индуцированных дефектов являются более глубокими и имеют энергию ионизации ~ 0.14 , 0.26 и 0.41 эВ. Для уточнения механизмов излучательной рекомбинации были проведены эксперименты по исследованию спектрального положения полос ФЛ от уровня возбуждения (1 – 0.008, 2 – 0.021, 3 – 0.112, 4 – 0.971, 5 – 2.921, 6 – 7.500 Вт/см²), рис. 4. В качестве примера на рис. 4 приведены спектры ФЛ необлученных

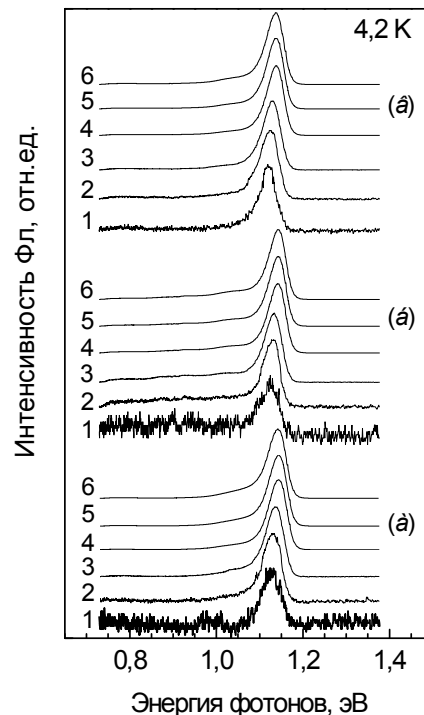


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок CIGS, необлученной (а) и облученных протонами с энергией 2.5 кэВ дозой 10^{15} см⁻² (б) и 10^{17} см⁻² (в), снятые при 4.2 К с различным уровнем возбуждения

и облученных ионами H^+ с энергией 2.5 кэВ дозами 10^{15} и 10^{17} см^{-2} пленок CIGS. Эффект облучения протонами с энергией 2.5 кэВ сводится к незначительному смещению полосы в низкоэнергетическую область $\sim 8 \text{ мэВ}$ при больших дозах облучения $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что отражает факт образования радиационно-индуцированных дефектов в кристаллической матрице пленок CIGS. При этом в низкоэнергетической области $< 1.1 \text{ эВ}$ облучение индуцирует появление нескольких дополнительных полос, обусловленных радиационными дефектами.

На рис. 5 представлены зависимости смещения максимумов полос люминесценции от уровня возбуждения для исходных пленок CIGS, а также пленок CIGS облученных протонами дозами 10^{15} см^{-2} и 10^{17} см^{-2} . Как видно,

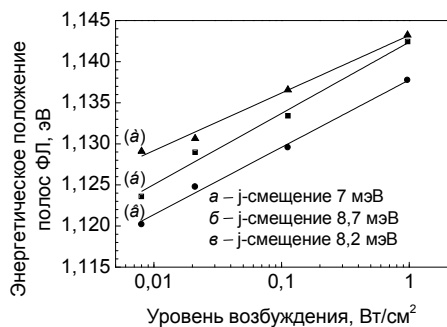


Рис. 5. Зависимость энергетического положения полос люминесценции пленок CIGS от уровня возбуждения для необлученной (а) и облученных протонами с энергией 2.5 кэВ и дозами (б) 10^{15} см^{-2} , (в) 10^{17} см^{-2}

смещение полосы в области $\sim 1.145 \text{ эВ}$ различно для необлученных и облученных пленок. Так если для необлученных пленок CIGS скорость, так называемого, (j-shift) – смещения полосы ФЛ в высокоэнергетическую область составляла $\sim 7 \text{ мэВ}$ на один порядок изменения интенсивности возбуждающего света, то для облученных пленок она составляла 8.2 мэВ или 8.7 мэВ в зависимости от дозы облучения $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ или 10^{17} см^{-2} , соответственно. Подобные эффекты высокоэнергетического смещения полос в зависимости от уровня возбуждения были выявлены нами и для других энергий облучения протонами, а именно 5 кэВ и

10 кэВ. Проведенный сравнительный анализ сдвига полос для образцов, облученных протонами с энергиями 2.5, 5 и 10 кэВ при одинаковой дозе облучения $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ показал увеличение коэффициента j-смещения от энергии. Этот факт отражает более эффективное введение радиационных повреждений в пленках CIGS с повышением энергии протонов.

Заключение

Облучение тонких пленок твердых растворов CIGS протонами с энергией $\sim 2.5 - 10 \text{ кэВ}$ в интервале доз $10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к смещению края фундаментального поглощения. Обнаружен эффект различного высокоэнергетического смещения (j-shift) близкраевой полосы фотолюминесценции $\sim 1.145 \text{ эВ}$ от уровня возбуждения, связанный с различной степенью разупорядочения твердых растворов CIGS при протонном облучении.

Работа выполнена по заданию 4.5.01 ГПНИ «Материалы в технике» и заданию 3.03 ГПНИ «Функциональные материалы».

Список литературы

1. *Pearson S.J., Corbett J.W., Stavola M.* // Hydrogen in Crystalline Semiconductors. – Springer-Verlag. Berlin. – 1992. – 363 p.
2. *Yakushev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schook H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D.* // Jap. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39 (Suppl. 39-1). – P. 320.
3. *Yakushev M.V., Neumann H., Mudryi A.V.* // Proceedings of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France. – 2004. – P. 1799.
4. *Мудрый А.В., Иванюкович А.В., Якушев М.В., Куликаускас В.С., Черныш В.С.* // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73. – С. 828.
5. *Yoshida K., Tajima M., Kawakita S., Sakurai K., Niki S.* // Proceedings of the 21st European Photovoltaic Conference, Dresden, Germany. – 2006. – P. 517.
6. *Hirose Y., Warasawa M., Tsunoda I., Takaura K., Sugiyama M.* // Jap. J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 51. – P. 111802.
7. *Короткий А.В., Мудрый А.В., Якушев М.В., Луккерт Ф., Мартин Р.* // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77. – С. 725.
8. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
9. *Biersack J.P., Haggmark L.G.* // Nucl. Instrum. Methods. – 1980. – V. 174. – P. 257.
10. *Yakushev M.V., Ogorodnikov I.I., Volkov V.A., Mudryi A.V.* // J. Vac. Sci. Technol. A – 2011. – Vol. 29. – P. 051201.

OPTICAL SPECTROSCOPY OF $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ THIN FILMS IRRADIATED WITH PROTONS

A.V. Mudryi¹⁾, N. Refahati¹⁾, A.V. Karotki¹⁾, V.D. Zhyvulka¹⁾, M.V. Yakushev²⁾, R.W. Martin²⁾

¹⁾Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka st., 220072 Minsk, Belarus, tel. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾Department of Physics, Strathclyde University, 107 Rottenrow, G40NG Glasgow, United Kingdom, tel. 44(141)5483374, Michael.yakushev@strath.ac.uk

Optical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films irradiated with 2.5 – 10 keV hydrogen ions to fluencies ranging from 10^{14} to 10^{17} см^{-2} have been investigated. It is found that the band gap energy $E_g \sim 1.195 \text{ эВ}$ of CIGS thin films did not change with increasing of proton energy in range from 2.5 to 10 keV. The possible radiative recombination mechanisms on proton induced defects are discussed.