

Исходя из этого возрастание величин ФМЭ в кремниевых слоях КНС структур и его сравнительно высокие значения с ростом толщины кремниевого слоя (рис.2) по сравнению с исходными образцами, связана с уменьшением дефектности в монокристаллической части эпитаксиального кремниевого слоя в результате ИФО.

Исходя из данных, приведенных на рис.2, видно, что если провести экстраполяцию в сторону меньших толщин, то ФМЭ становится неизмеримым. Сравнивая данные, полученные в [2] и приведенные на рис.2 настоящей работы следует, что ФМЭ становится неизмеримым для образцов, подвергнутых ИФО со стороны сапфировой подложки, сравнительно высокими при малых толщинах кремниевой пленки, чем в случае образцов подвергнутых ИФО со стороны кремниевой пленки. Этот факт указывает на уменьшения влияния переходного слоя на кремниевую пленку.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Панков В.С.* Эпитаксиальные кремниевые слои на диэлектрических подложках и приборы на их основе / В. С. Попков, М.: Энергия, 1979, 88с.
2. *Чирадзе Г. Д.* Фотомеханический эффект в кремниевых слоях структур кремний на сапфире: сб. Научных трудов V Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» / Г. Д. Чирадзе, 10-11 октября 2012. Минск. С.101.
3. *Воротынцев В. М.* Применение имплантации ионов кремния для формирования структурно-совершенных слоев кремния на сапфире / В. М. Воротынцев, Е. Л. Шолобов, В. А. Герасимов // ФТП. 2011. Т.45. №12. С.1662.
4. *Афанасьев В.А.* Оптические измерения / В. А. Афанасьев, М.: Высшая школа, 1981. 229 с.
5. *Герасимов А. Б.* Исследование физической природы фотомеханического эффекта / А. Б. Герасимов, Г. Д. Чирадзе, Н. Г. Кутивадзе // ФТП. 2001. Т.35. №1. С.70.

### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CuInSe}_2$

**В. Д. Живулько, С. В. Леончик**

---

*ГНПО «НПЦ по материаловедению НАН Беларуси», vad.zhiv@gmail.com*

Полупроводниковое соединение  $\text{CuInSe}_2$  является основой для создания тонкопленочных солнечных элементов с высокой эффективностью, достигающей ~ 12 %. Ширина прямой запрещенной зоны соединения  $\text{CuInSe}_2$  при комнатной температуре составляет ~ 1.03 эВ [1]. Введение атомов Ga в кристаллическую решетку  $\text{CuInSe}_2$  в концентрации до 6 – 20 ат. % способствует смещению края фундаментального поглощения в область до 1.15 – 1.25 эВ и более эффективному фотопреобразованию солнечной энергии в тонкопленочных солнечных элементах. К настоящему времени на основе твердых растворов  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  созданы солнечные элементы с к.п.д. ~ 20.8 % [2]. Дальнейшее улучшение эффективности солнечных элементов на основе твердых растворов  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  возможно при детальном установлении природы ростовых дефектов в базовом соединении  $\text{CuInSe}_2$ .

В настоящей работе исследования проводились на монокристаллах  $\text{CuInSe}_2$ , выращенных вертикальным методом Бриджмена. Элементный состав по данным рентгеноспектрального микроанализа с волновой дисперсией оказался близким к идеальной стехиометрии и составил: Cu ~ 25.2, In ~ 24.9 и Se ~ 49.9. На рис. 1а показаны спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CuInSe}_2$ , вырезанных из различных высококачественных слитков. Спектры регистрировались в условиях высокого спек-

трального разрешения  $\sim 0.1 - 0.2$  мэВ, которое было в 3 – 5 раз меньше полуширины узких линий. Как видно из рис. 1а, все образцы содержат хорошо разрешаемые линии свободных экситонов А  $\sim 1.0416$  эВ и В  $\sim 1.0447$  эВ, а также линии связанных экситонов М1  $\sim 1.0393$  эВ, М2  $\sim 1.0360$  эВ, М3  $\sim 1.0341$  эВ и М5  $\sim 1.0391$  эВ. Отношение линий серии М1 – М5 к связанным экситонам подтверждается тем фактом, что их полуширина при температурах 4.6 – 20 К составляет 0.3 – 0.5 мэВ, т.е. в ряде случаев была меньше энергии  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура. Как видно, в спектральной области  $< 1.02$  эВ наблюдается ряд узких линий, которые следует отнести к более «глубоким» рекомбинационным центрам, в частности, линию с максимумом М6  $\sim 1.0174$  эВ с высокоэнергетической компонентой 1.0192 эВ. К глубоким центрам также относится другая серия линий из группы, обозначенной как N, где головными линиями является дублет N1  $\sim 1.0045$  эВ и N2  $\sim 1.0055$  эВ. За этим головным дублетом N1 и N2 на фоне сопутствующей уширенной полосы в области 1.0 эВ можно наблюдать менее интенсивные дублеты, в частности, пару линий с максимумами в области энергий 1.0023 эВ и 1.0012 эВ и другую пару линий с максимумами 0.9990 эВ и 0.9977 эВ.

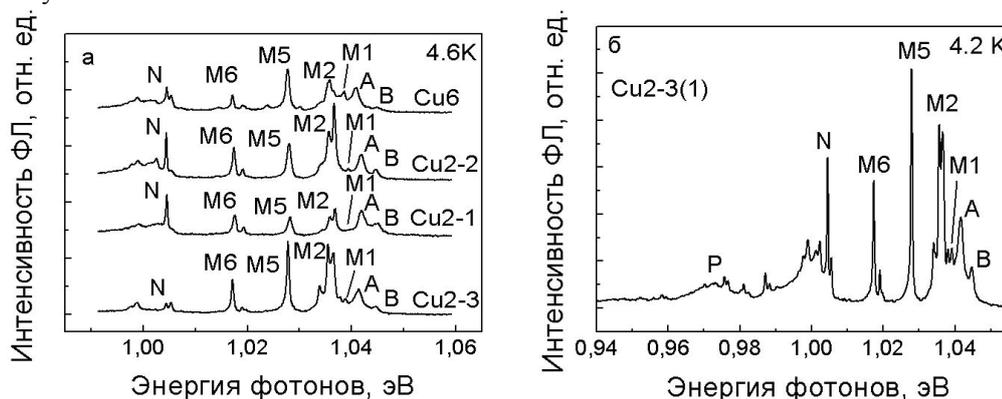


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CuInSe}_2$ , снятые при различных температурах и спектральном разрешении: а – 4.6 К, 0.2 мэВ; б – 4.2 К, 0.1 мэВ

На рис. 1б для наиболее качественного монокристалла Cu 2-3(1) представлен спектр фотолюминесценции, снятый при погружении образца в жидкий гелий  $\sim 4.2$  К. В этих экспериментах использовался специальный криостат с возможностью непосредственного размещения исследуемых образцов в жидком гелии. С одной стороны это позволяло достичь более глубокого охлаждения образцов и уменьшения полуширины линий в спектрах фотолюминесценции, а с другой стороны позволяло реализовать возможность использования более высокой плотности мощности возбуждения до  $50 \text{ Вт/см}^2$  и предотвращение при этом разогрева поверхности исследуемых образцов. Увеличение мощности возбуждения способствовало значительному увеличению интенсивности люминесценции (до 5 – 10 раз) и появлялась возможность регистрации спектров фотолюминесценции с более высоким спектральным разрешением  $\sim 0.1$  мэВ.

На рис. 1б приведена более широкая спектральная область регистрации спектров фотолюминесценции от 1.055 эВ до 0.940 эВ по сравнению с данными рис. 1а.

Как видно для образцов более высокого качества из серии Cu 2-3(1) разрешены все спектральные особенности и достигнута меньшая полуширина всех линий в

спектрах люминесценции. В частности, для линий свободных экситонов А и В достигнута полуширина  $\sim 0.8 - 1.0$  мэВ, а линий связанных экситонов  $\sim 0.3$  мэВ. Это указывает на высокое качество структуры монокристаллов  $\text{CuInSe}_2$ . Как видно в области энергии  $< 0.99$  эВ наблюдается квазилинейчатая структура на фоне более широкой полосы, обозначенной Р. Важно отметить, что в структуре линий в спектральной области  $0.97 - 0.99$  эВ удастся выделить пары линий с расщеплением  $\sim 1.0 - 1.3$  мэВ, по аналогии с парами линий М6 и N.

На рис. 2 в спектральной области  $1.08 - 0.84$  эВ приведен полный спектр фотолюминесценции одного из образцов  $\text{CuInSe}_2$ , демонстрирующий фононное повторение основных спектральных особенностей. В частности, полоса Р имеет фононное повторение отстоящее от головной полосы Р  $\sim 0.973$  эВ в низкоэнергетической области приблизительно на  $29$  мэВ. Как известно, для соединения  $\text{CuInSe}_2$  энергия продольных оптических фононов LO составляет  $\sim 29$  мэВ [3]. Поэтому менее интенсивная полоса в области энергий  $\sim 0.945$  эВ для монокристалла  $\text{CuInSe}_2$  (образец Cu 2-3)

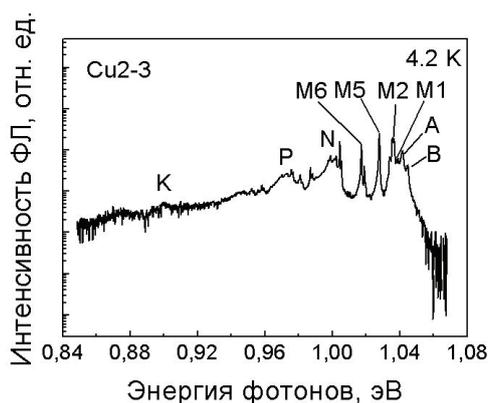


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CuInSe}_2$  (Cu2-3), снятые при  $4.2$  К со спектральным разрешением  $0.1$  мэВ

может быть отнесена к фононному повторению по продольному оптическому фонону LO с энергией  $\sim 29$  мэВ. При этом важно отметить, что тонкая квазилинейчатая структура линий, существующая в высокоэнергетической части головной полосы Р полностью повторяется и отчетливо видна на ее фононном повторении, рис. 1б. В низкоэнергетической области  $< 0.920$  эВ видна еще одна полоса К с максимумом в области К  $\sim 0.9$  эВ с сопутствующим LO колебательным повторением по частоте продольного оптического фонона  $\sim 29$  мэВ, характерного для соединения  $\text{CuInSe}_2$ . Для более глубоких центров излучательной рекомбинации можно предположить существование нескольких механизмов люминесценции. В частности, появления узких линий М5 и М6 можно связать с излучательной рекомбинацией связанных экситонов на изоэлектронных «глубоких» центрах. Механизм рекомбинации в этом случае, в отличие от механизма рекомбинации связанных экситонов при их захвате на мелкие донорные и акцепторные дефекты (линии М1 – М3), следует считать принципиально другим. На первом этапе процесса рекомбинации происходит захват только одного носителя заряда электрона (или дырки) в зависимости от природы изоэлектронных центров. После этого к заряженному центру притягивается другой носитель заряда дырка (или электрон), соответственно. Таким образом, на изоэлектронном глубоком центре люминесценции формируется связанный экситон. Рекомбинация электрона и дырки, в форме связанного экситона на изоэлектронном центре, и обуславливает появление узких линий М5 или М6. Потенциальная яма в области таких изоэлектронных центров является ловушкой для локализации только одного типа носителей заряда электронов или дырок. Появление квазилинейчатой структуры в высокоэнергетической области полосы N (узкие линии на фоне полосы) и полосы Р можно объяснить процессом рекомби-

нации на донорно-акцепторных парах. Тогда полосы N, P и K можно отнести к излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах (DAP-рекомбинация). В частности возможными центрами излучательной рекомбинации могут быть собственные структурные дефекты кристаллической решетки  $\text{CuInSe}_2 - \text{InCu}$  (или  $\text{Cu}$ ) для полосы M2, акцептор  $\text{CuIn}$  для полосы P [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Mudryi, A.V.* Optical characterisation of high-quality  $\text{CuInSe}_2$  thin films synthesised by two-stage selenisation process / A.V. Mudryi [et. al.] // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 431-432. P. 193.
2. *Jackson, P.* Compositional investigation of potassium doped  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells with efficiencies up to 20.8% / P. Jackson [et. al.] // *Phys. Status Solidi RRL*. 2014. Vol. 8. № 3. P. 219.
3. *Tanino, H.* Raman spectra of  $\text{CuInSe}_2$  / H. Tanino [et. al.] // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45. №23. P. 45.

### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{InN}$ , ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

В. Д. Живулько<sup>1</sup>, А. В. Мудрый<sup>1</sup>, W. J. Schaff<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНПО «НПЦ по материаловедению НАН Беларуси», vad.zhiv@gmail.com

<sup>2</sup>Cornell University, New York, USA

В настоящее время нитридные соединения  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$  и  $\text{InN}$  являются наиболее востребованными полупроводниками, обеспечивающими создание светоизлучающих диодов для широкого спектрального диапазона от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области спектра. Прежде всего, отметим, что наибольший интерес представляет твердые растворы  $\text{AlGaIn}$  на основе более широкозонных полупроводников  $\text{AlN}$  с  $E_g \sim 6.2$  эВ и  $\text{GaN}$  с  $E_g \sim 3.4$  эВ для ультрафиолетовой области спектра. Однако, недавно найденное новое значение ширины запрещенной зоны  $E_g \sim 0.7$  эВ для нитрида индия  $\text{InN}$ , стимулирует исследователей для использования твердых растворов  $\text{InGaIn}$  и расширения спектрального диапазона вплоть до инфракрасной области спектра ( $\sim 2$  мкм) [1]. Поэтому в последние годы уделяется все больше внимания изучению физических свойств  $\text{InN}$  [2].

В настоящей работе исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводились на тонких пленках  $\text{InN}$ , осажденных на сапфировые подложки с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщина осажденных тонких пленок  $\text{InN}$  составляла  $\sim 7 - 12$  мкм. Измерения, проведенные с использованием эффекта Холла, показали, что материал обладает n-типом проводимости с концентрацией электронов для образцов 1 и 2 составляет  $n_e \sim 3.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $n_e \sim 5.4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Следует отметить, что эти значения концентраций электронов для тонких пленок  $\text{InN}$  являются самими низкими среди известных к настоящему времени.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ  $\text{InN}$ , снятые при 4.2 К со спектральным разрешением 3 мЭВ для образцов 1 и 2. Как видно из рис. 1а, для спектров, снятых для различных плотностей мощности возбуждения, характерно присутствие нескольких полос. Приведенные спектры были нормированы на максимум интенсивности самой высокоэнергетической полосы с максимумом 0.663 эВ. На рис. 1а возле менее интенсивных низкоэнергетических полос указаны коэффициенты усиления по отношению к интенсивности высокоэнергетической полосы. Прежде всего отметим высо-