

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов, Д. В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы / Д. В. Свиридов // Успехи химии. 2002. Т. 71, в. 4. С. 363–377.
2. Оджаев, В. Б. Ионная имплантация полимеров / В. Б. Оджаев, И. П. Козлов, В. Н. Попок, Д. В. Свиридов // Мн.: Белгосуниверситет. 1998. 197 С.

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

А. В. Мудрый¹, О. М. Бородавченко¹, В. Д. Живулько¹, М. V. Yakushev²

¹ГНПО «НПЦ по материаловедению НАН Беларуси», mudryi@physics.by

²University of Strathclyde, Glasgow, UK

На современном этапе развития полупроводниковой фотовольтаики одним из наиболее востребованных материалов является твердый раствор $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) со структурой халькопирита, обеспечивающий создание на его основе тонкопленочных солнечных элементов с коэффициентом полезного действия (к.п.д.) ~ 22,6 % [1]. Для использования солнечных элементов и модулей в космосе требуется постановка исследований по изучению деградации их основных характеристик при радиационном воздействии (электроны, гамма-кванты, протоны, нейтроны и др.) [2–4]. Немногочисленные эксперименты по облучению солнечных элементов на основе CIGS показали их более высокую радиационную стойкость среди известных полупроводниковых материалов (Si, GaAs, InP и др.) [2, 4]. Причина повышенной радиационной стойкости достоверно не выяснена и поэтому требуются дальнейшие исследования физических свойств облученных твердых растворов CIGS [3,5]. В настоящей работе приведены новые данные по установлению природы дефектов структуры, образуемых в пленках CIGS при облучении электронами с энергией 5 МэВ, полученные с использованием фотолюминесценции (ФЛ).

Поликристаллические пленки CIGS создавались на стеклянных подложках методом со-испарения элементов Cu, In, Ga и Se из независимых источников с использованием трехстадийного процесса [6]. Элементный состав пленок по данным рентгеноспектрального локального микроанализа и сканирующей оже-электронной спектроскопии с послойным распылением составил: Cu – 23,5; In – 18,1; Ga – 6,2 и Se – 52,2 ат.%. Соотношение элементов In и Ga, определяющих ширину запрещенной зоны E_g , оказалось равным $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \sim 0,25$. Исследования морфологии поверхности и поперечного скола пленок CIGS, проведенные с использованием сканирующей электронной микроскопии, показали наличие крупных ~ 0,3–1,0 мкм плотно упакованных зерен с малой пористостью. Толщина пленок составила ~ 1,4 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки CIGS имеют однофазную структуру халькопирита, а кристаллиты имеют преимущественную ориентацию в направлении $\langle 112 \rangle$. Параметры элементарной ячейки CIGS оказались равными $a \sim 5,736 \text{ \AA}$ и $c \sim 11,475 \text{ \AA}$, что в соответствии с данными [7] дает соотношение элементного состава $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \sim 0,25$. Спектры ФЛ пленок CIGS регистрировались в интервале температур от 6 К до 180 К при возбуждении аргоновым лазером с $\lambda \approx 514 \text{ нм}$ и мощностью до 300 мВт по методике, описанной в работе [8].

На рисунке 1 приведены спектры ФЛ, снятые при 5 К со спектральным разрешением ~ 1 мэВ, для необлученных и облученных электронами с энергией ~ 5 МэВ дозами $6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ и 10^{18} см $^{-2}$ пленок CIGS.

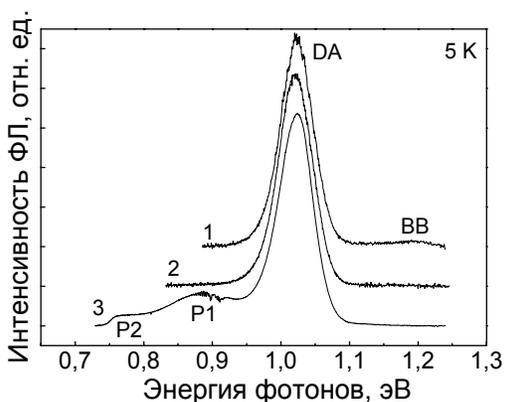


Рисунок 1. – Спектры ФЛ необлученной (1) и облученных дозой $\sim 8 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ (2) и $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$ (3) пленок CIGS

Необлученные пленки CIGS характеризуются полосой DA с максимумом $\sim 1,023$ эВ и полушириной ~ 57 мэВ, которая соответствует излучательной рекомбинации между донорами (D) и акцепторами (A), находящимися под влиянием сильных флуктуаций потенциала кристаллической решетки твердых растворов CIGS, которые образуются из-за отклонения состава от стехиометрии [5]. Исследования показали, что облучение не изменяет энергетического положения этой полосы, но приводит к незначительному увеличению ее полуширины с $\Gamma \sim 57$ мэВ до $\Gamma \sim 62$ мэВ для дозы $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$. Кроме этого, облучение приводит к деградации интенсивности полосы BB ~ 1.2 эВ, соответствующей межзонной излучательной рекомбинации электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны в твердых растворах CIGS. Отнесение близкраевой полосы BB ~ 1.2 эВ к рекомбинации типа «зона – зона» подтверждается тем, что ширина запрещенной зоны E_g , определенная нами по данным измерения оптического пропускания и отражения, а также расчету коэффициента фундаментального поглощения и использованию зависимости $\alpha(h\nu) \sim A (h\nu - E_g)^{1/2}$, характерной для прямых переходов, составила $\sim 1,2$ эВ.

Основной эффект облучения дозой $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$ сводится к появлению в спектре ФЛ в низкоэнергетической области двух широких полос P1 $\sim 0,89$ эВ и P2 $\sim 0,77$ эВ, отстоящих от полосы близкраевой люминесценции на 0,31 эВ и 0,43 эВ, соответственно. Эти полосы могут быть отнесены к излучательной рекомбинации на радиационных дефектах с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне твердых растворов CIGS.

Исследование зависимости спектрального смещения полос люминесценции от мощности лазерного возбуждения в диапазоне 0,01 – 2,0 Вт/см 2 позволило установить, что коэффициент высокоэнергетического смещения на порядок изменения интенсивности возбуждения j для полосы DA в необлученных и облученных пленках CIGS составляет $j \sim 10$ мэВ и $j \sim 7$ мэВ, соответственно. Уменьшение коэффициента j при облучении указывает на «залечивания» ростовых дефектов радиационными на-

рушениями, что уменьшает величину флуктуаций потенциала в кристаллической решетке твердых растворов CIGS.

На рисунке 2 приведена температурная зависимость спектров ФЛ пленки CIGS, снятая для уточнения механизмов излучательной рекомбинации.

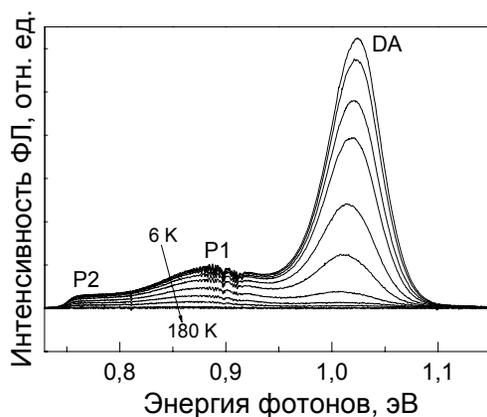


Рисунок 2. – Температурная зависимость спектров ФЛ пленки CIGS, облученной электронами дозой 10^{18} см^{-2}

Основной эффект увеличения температуры сводится к уменьшению интенсивности полос, увеличению их полуширины и изменению спектрального положения, рисунок 3. Полоса DA смещается по закону S-образной зависимости, характерной для сильно легированных полупроводников с наличием хвостов плотности энергетических состояний вблизи разрешенных зон из-за сильных флуктуаций потенциала в кристаллической матрице.

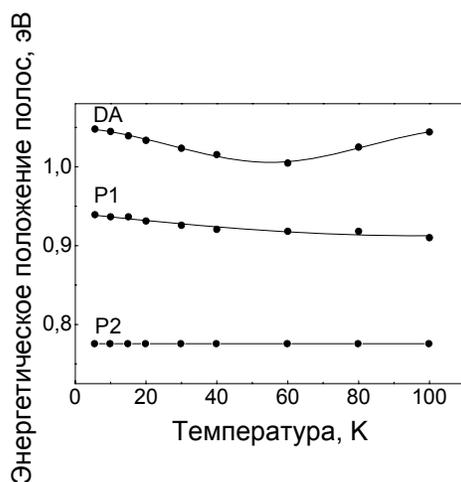


Рисунок 3. – Смещение полос ФЛ в облученных пленках CIGS для дозы $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Полоса P2 не изменяет своего спектрального положения, а полоса P1 смещается в область низких энергий на величину ~ 10 мэВ. На основании зависимости интенсивности полосы DA от температуры, описываемой выражением $I(T)=I_0/[1+A\cdot\exp(-E_A/kT)]$, определена энергия активации E_A , составившая ~ 40 мэВ. Предполагается, что эта энергия соответствует ионизации акцепторов и относится к вакансиям меди V_{Cu} в CIGS. Оцененная энергия ионизации доноров без учета кулоновского взаимодействия составляет $\sim 120 - 130$ мэВ при значении $E_g \sim 1.2$ эВ. В качестве доноров можно рассматривать собственные дефекты Ga_{Cu} , V_{Se} и In_{Cu} . Полосы P1 и P2, имеющие глубокие энергетические уровни $\sim 0,31$ эВ и $0,43$ эВ, соответственно, могут быть связаны с радиационно-индуцированными дефектами Cu_{In} и V_{In} по аналогии с данными [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Jackson, P. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6 % / P. Jackson [et.al] // Phys. Status Solidi RRL. 2016. P. 1–4.
2. Yamaguchi, M. Radiation resistance of compound semiconductor solar cells / M. Yamaguchi // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78 (3). P. 1476–1480.
3. Jasenek, A. Defect generation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation / A. Jasenek, U. Rau // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 650–658.
4. Morioka, C. First flight demonstration on film-laminated InGaP/GaAs and CIGS thin-film solar cells by JAXA's small satellite in LEO / C. Morioka [et.al] // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2011. Vol. 19. P. 825–833.
5. Короткий, А. В. Структурные и оптические свойства гетероструктур CdS/Cu(In,Ga)Se₂, облученных высокоэнергетическими электронами / А. В. Короткий [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. № 5. С. 725–731.
6. Gabor, A. M. High efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films / A. M. Gabor [et.al] // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. P. 198–200.
7. Tinoco, T. Phase diagram and optical energy gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ alloys / T. Tinoco [et.al] // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. Vol. 124. P. 427–434.
8. Yakushev, M. V. Radiative recombination in Cu₂ZnSnSe₄ thin films with Cu deficiency and Zn excess / M. V. Yakushev [et.al] // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. Vol. 48. P. 475109.

СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС ТЕРМОБАРИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

А. Е. Лигачев¹, Н. М. Лапчук², С. В. Леончик³, А. Н. Олешкевич²,
Т. М. Лапчук², Т. В. Шевченко³

¹Институт общей физики РАН, Москва, Россия

²Белорусский государственный университет, lapchuk@bsu.by

³Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

Для современной электроники важно овладение способами активного контроля и манипуляции электронными спиновыми степенями свободы в твердых телах. Путь к решению этой задачи лежит через накопление и обобщение знаний о свойствах электронных спиновых систем различных разновидностей твердых тел. Метод ЭПР является одним из прямых и эффективных инструментов изучения свойств, которыми обладает спиновая система носителей тока в интеркалированных графитах и ее взаимодействия с решеткой. [1]. Пиролитический графит – продукт пиролиза газообразных углеводородов, прежде всего метана, на нагретых до 1273–2773 К поверхностях –