

3. Н.А. Поклонский. Инвертирование при нормальных условиях сигнала электронного парамагнитно-го резонанса Р1-центра в монокристалле синтетического алмаза. Письма в журнал технической физики, том 32, выпуск 7, с. 61, 2006.
4. Дутов, В.Б. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко, Н.В. Шипило. Воздействие малых доз нейтронного облучения на свойства кристаллов синтетических алмазов. Неорганические материалы, 2003, Т. 39, № 4, с. 1–4.

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

О. М. Бородавченко¹, В. Д. Живулько¹, А. В. Мудрый¹,
М. А. Сулимов², И. А. Могильников², М. В. Якушев^{2,3}

¹⁾ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: borodavchenko@physics.by

²⁾ Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 18, 620108 Екатеринбург, Россия, e-mail: Sulimov.m.a@gmail.com

³⁾ Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Россия, e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

Микроструктура поверхности и размеры нанокристаллических зерен тонких пленок твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ в структуре солнечных элементов исследовались с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. По спектрам фотолюминесценции и спектрам возбуждения люминесценции определена оптическая ширина запрещенной зоны поглощающего слоя $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ солнечных элементов, которая составила $E_g \sim 1.122$ эВ при температуре ~ 4.2 К.

Ключевые слова: $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$; твердый раствор; солнечный элемент; фотолюминесценция; ширина запрещенной зоны.

STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF BASIC ABSORBING LAYERS OF $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ SOLID SOLUTIONS IN SOLAR CELLS

О. М. Borodavchenko¹, V. D. Zhiyulko¹, A. V. Mudryi¹,
M. A. Sulimov², I. A. Mogilnikov², M. V. Yakushev^{2,3}

¹⁾ Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus,
P. Brovki str., 19, 220072 Minsk, Belarus

²⁾ M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
Sophia Kovalevskaya str, 18, 620108 Ekaterinburg, Russia

³⁾ Ural Federal University, Mira str., 19, 620002 Ekaterinburg, Russia
Corresponding author: O. M. Borodavchenko (borodavchenko@physics.by)

The surface microstructure and sizes of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ nanocrystalline solid solutions in solar cells have been studied using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The photoluminescence and luminescence excitation spectra were used to determine the optical band gap of $E_g \sim 1.122$ eV at ~ 4.2 K for the solid solutions.

Key words: $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$; solid solution; solar cell; photoluminescence; band gap.

ВВЕДЕНИЕ

Для развития возобновляемой экологически безопасной энергетики в последние годы все большее внимание уделяется фотовольтаике, основанной на использовании новых перспективных полупроводниковых материалов [1]. К наиболее востребованным полупроводникам относят многокомпонентные твердые растворы $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSSe) со структурой халькопирита, которые обладают прямой энергетической зонной структурой и имеют ряд других преимуществ по сравнению с широко распространенными в фотовольтаике материалами (Si, GaAs, InP, CdTe и др.) [1]. Твердые растворы CIGSSe в области края фундаментального поглощения имеют высокий коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и ширину прямой запрещенной зоны $E_g \sim 1.0 - 1.25 \text{ эВ}$ [2], численное значение которой можно приблизить к максимуму солнечного излучения посредством регулирования соотношения между элементами Cu/(In+Ga) и S/(S+Se). Рекордное значение коэффициента полезного действия, достигнутое для этих материалов в лабораторных условиях, составляет $\sim 23.35\%$ [3]. Последующий прогресс в технологии создания солнечных элементов на основе прямозонных полупроводников CIGSSe может быть ускорен всесторонним исследованием их структурных и оптических характеристик для широкого диапазона составов твердых растворов [4]. Однако в настоящее время в литературе можно найти очень мало научных публикаций по исследованиям оптических характеристик твердых растворов CIGSSe. Опубликованные же результаты весьма противоречивы. В настоящей работе представлены новые результаты по исследованию структурных и оптических характеристик базовых поглощающих слоев солнечных элементов на основе прямозонных полупроводников CIGSSe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Солнечные элементы со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло (где EVA – верхний прозрачный защитный слой этиленвинилацетата) были изготовлены с использованием многостадийного технологического процесса, описанного в работах [5–7].

Определение элементного состава, микроструктуры поверхности и поперечных сколов солнечных элементов проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), TESCAN MIRA 3 (фирма «TESCAN», Чехия) с рентгеноспектральным анализатором EDX X-max. Определение фазового состава солнечных элементов и параметров элементарной ячейки твердых растворов было проведено с применением рентгенодифракционных исследований на дифрактометре ДРОН-3 в области углов дифракции $2\theta \sim 15-65^\circ$.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при температурах 4.2, 78 и 300 К были зарегистрированы с использованием монохроматора МДР-12 с дифракционной решеткой 600 штр./мм (обратная линейная дисперсия $\sim 52 \text{ \AA/мм}$). При низкотемпературных 4.2 и 78 К измерениях исследуемые образцы погружались непосредственно в оптические криостаты с жидким гелием или азотом, соответственно. Для возбуждения неравновесных носителей заряда в исследуемых образцах использовалось излучение твердотельного лазера с длиной волны $\sim 532 \text{ нм}$. При регистрации спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) в качестве источника света использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью $\sim 250 \text{ Вт}$. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs p-i-n фотодиод с рабочим спектральным диапазоном $\sim 0.5 - 1.7 \text{ мкм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение поверхности, снятое с тыльной стороны базового поглощающего слоя CIGSSe после отслоения солнечного элемента со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe от стеклянной подложки с контактным слоем Mo, представлено на рис. 1, *а*, а поперечный скол солнечного элемента – на рис. 1, *б*. Как видно на рис. 1, поверхность пленки характеризуется плотной упаковкой однородных зерен с размерами $\sim 30 - 600$ нм. Толщина пленки CIGSSe, определенная по поперечному сколу, составляет ~ 3.0 мкм. По данным рентгеноспектрального анализа тонкие пленки твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ имели соотношение атомных долей элементов $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.21$ и $y = \text{S}/(\text{S}+\text{Se}) \sim 0.11$.

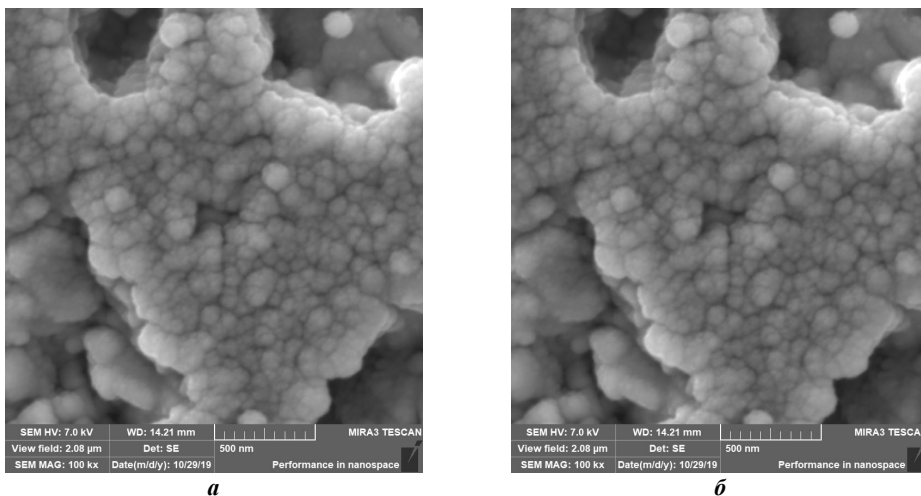


Рисунок 1. – СЭМ-изображения поверхности тонкой пленки CIGSSe (*а*) и поперечного скола гетероструктуры солнечного элемента EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло (*б*)

На рис. 2 представлена дифрактограмма солнечного элемента со структурой ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло. Математическая обработка с помощью программного обеспечения FullProf позволила провести полнопрофильный анализ дифрактограммы, выявить дополнительные фазы и определить параметры элементарной ячейки. Соответствующая разностная кривая приведена в нижней части рис. 2. Наиболее интенсивный рефлекс 112 с угловым положением $2\theta \sim 26.93^\circ$ относится к направлению 112 халькопиритной фазы CIGSSe. Соотношение интенсивности рефлексов $I_{112}/I_{204/220} \sim 2.5$ свидетельствует о преимущественной ориентации нанокристаллов в кристаллографическом направлении $\langle 112 \rangle$ в тонких пленках твердых растворов CIGSSe. Дополнительные рефлексы 100, 002, 101 в области углов $\sim 30 - 38^\circ$ и рефлекс 110 $\sim 56.76^\circ$ соответствуют фазе оксида цинка ZnO, как проводящего слоя в структуре солнечного элемента. Рефлекс 110 $\sim 40^\circ$ относится к тонкой пленке Mo (контактный слой солнечного элемента). Процедура последовательного уточнения по методу Ритвельда, реализуемая программным обеспечением FullProf, позволила определить параметры элементарной ячейки твердых растворов CIGSSe и проводящего слоя ZnO, численные значения которых составили: $a \sim 5.72 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.52 \text{ \AA}$ и $a \sim 3.25 \text{ \AA}$ и $c \sim 5.21 \text{ \AA}$, соответственно.

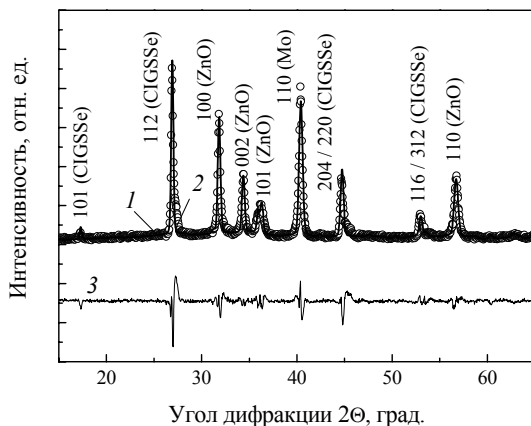


Рисунок 2. – Дифрактограмма солнечного элемента EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло:
 1 – эксперимент, 2 – подгоночная кривая, 3 – разностная кривая

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g тонкой пленки твердого раствора CIGSSe была определена с помощью математической обработки спектров ФЛ и СВЛ, снятых при ~ 4.2 К, рис. 3.

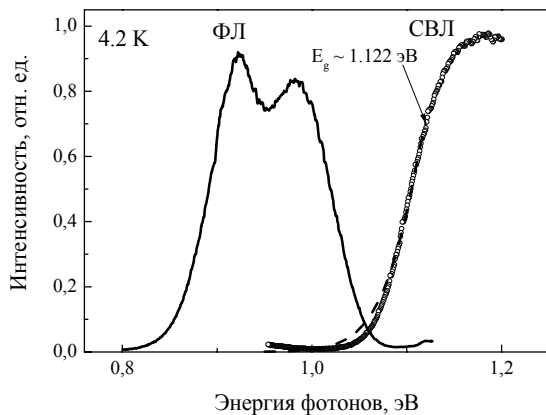


Рисунок 3. – Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции твердых растворов CIGSSe, снятые при температуре 4,2 К

Энергия детектирования $E_{\text{дет.}} \sim 0.924$ эВ при регистрации СВЛ соответствовала максимуму полосы ФЛ. Спектр СВЛ был обработан с помощью известной зависимости [8]:

$$\alpha \propto \exp \left(-\frac{2}{5\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_g - \hbar\omega}{\gamma_{\text{opt}}/2} \right)^{5/4} \right),$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, γ_{opt} – амплитуда флуктуаций потенциала.

По данным обработки СВЛ значение оптической ширины запрещенной зоны составило $E_g \sim 1.122$ эВ. В дополнение к определенному численному значению E_g было оценено среднее значение амплитуды электростатического потенциала, составившее $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$ мэВ. Как известно, флуктуации концентрации заряженных дефектов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке определяют электронную структуру прямозонных сильнолегированных и компенсированных полупроводников вблизи зоны проводимости и валентной зоны [9]. Поэтому коэффициент $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$ мэВ отражает искажение энергетической зонной структуры и соответствующее образование «хвостов» плотности электронных состояний в запрещенной зоне наноструктурированных тонких пленок твердых растворов CIGSSe.

Спектры ФЛ в полулогарифмическом масштабе, снятые в диапазоне плотностей мощности лазерного возбуждения $\sim 0.0034 - 4.0$ Вт/см² при температуре ~ 4.2 К, приведены на рис. 4. На данном рисунке видно, что спектры ФЛ при малых плотностях мощности лазерного возбуждения состоят из двух широких полос с максимумами ~ 0.93 эВ и ~ 1.02 эВ. Увеличение плотности мощности лазерного возбуждения приводит к высокоэнергетическому смещению полосы от 0.93 эВ до 1.013 эВ.

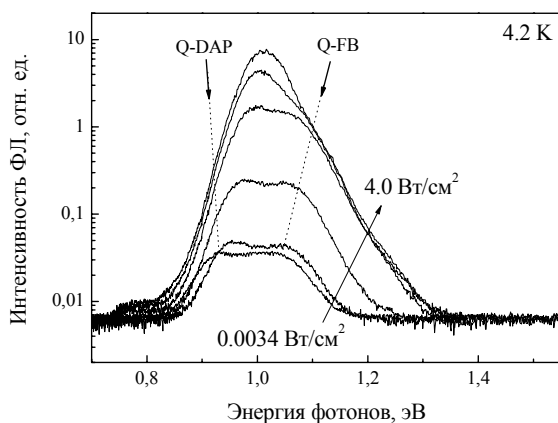


Рисунок 4. – Зависимость спектров фотолюминесценции от плотности мощности лазерного возбуждения для тонкой пленки твердого раствора CIGSSe, снятая при 4,2 К

Коэффициент j , характеризующий высокоэнергетическое смещение полос ФЛ с максимумами ~ 0.93 эВ и ~ 1.02 эВ при изменении плотности мощности возбуждения на порядок, составил $j \sim 24$ мэВ и $j \sim 16$ мэВ, соответственно. Относительно высокие значения коэффициента j указывают на сильное влияние флуктуаций потенциала в

кристаллической решетке твердых растворов CIGSSe на энергетические уровни дефектов структуры, ответственных за появление в спектрах этих полос ФЛ. Предполагается, что полоса ФЛ с максимумом ~ 0.93 эВ и полушириной ~ 85 мэВ обусловлена донор-акцепторными оптическими переходами в условиях наличия сильного электростатического потенциала и значительного разупорядочения в кристаллической решетке из-за отклонения состава твердых растворов от стехиометрии (модель квази-донор-акцепторной парной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда Q-DAP) [8, 9]. Наличие пространственных флуктуаций потенциала в кристаллической решетке наноструктурированных тонких пленок CIGSSe приводит к сильной зависимости энергетических состояний дефектов (доноры и акцепторы) от уровня лазерного возбуждения. Полоса ФЛ с максимумом ~ 1.02 эВ может быть отнесена к излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни дефектов структуры, что соответствует рекомбинации типа Q-FB [8, 9].

Спектры ФЛ тонких пленок твердых растворов CIGSSe, снятые при температуре ~ 78 К, характеризуются единичной полосой с максимумом ~ 1.015 эВ и полушириной ~ 87 мэВ, рис. 5.

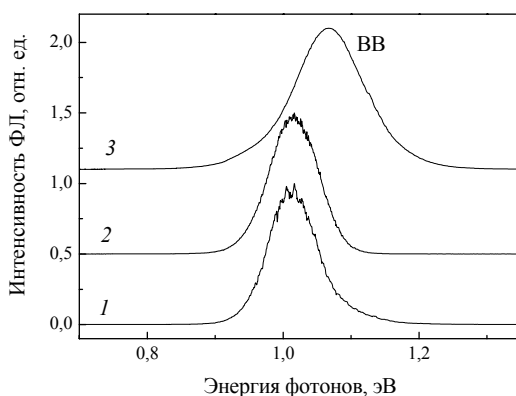


Рисунок 5. – Спектры фотолюминесценции тонкой пленки твердого раствора CIGSSe, записанные при температурах: 1 $\sim 4,2$, 2 ~ 78 и 3 ~ 300 К

При этом значительное высокоэнергетическое смещение полосы с коэффициентом $j \sim 34$ мэВ от плотности мощности лазерного возбуждения в диапазоне от 0.0034 до 4.0 Вт/см² подтверждает сильное влияние электростатического потенциала на энергетические уровни дефектов для обоих типов оптических переходов Q-DAP и Q-FB. На рис. 5 представлен также спектр ФЛ, снятый при комнатной температуре ~ 300 К. В этом спектре ФЛ наблюдается полоса ВВ с максимумом ~ 1.07 эВ, полушириной ~ 123 мэВ и спектральным положением, не зависящим от плотности мощности лазерного возбуждения. Предполагается, что полоса ВВ обусловлена межзонной излучательной рекомбинацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции определено значение оптической ширины запрещенной зоны $E_g \sim 1.122$ эВ и ~ 1.07 эВ при температурах ~ 4.2 К и 300 К для твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ с соотношением элементов $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.21$ и $y = \text{S}/(\text{S}+\text{Se}) \sim 0.11$. Предполагается, что при криогенных температурах ~ 4.2 К и 78 К процессы излучательной рекомбинации реализуются с участием квази-донор-акцепторных пар (полоса ФЛ ~ 0.93 эВ) и энергетических уровней акцепторов (полоса ФЛ ~ 1.02 эВ), а при комнатной температуре – через межзонные оптические переходы (полоса ВВ ~ 1.07 эВ).

Работа выполнена по проекту БРФФИ Ф20М – 058 и Государственного задания Минобрнауки России («Спин» № АААА-А18-118020290104-2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (Version 55) / M.A. Green [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2020. – V. 28. – P. 3–15.
2. Determination of the band gap depth profile of the pentenary $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ chalcopyrite from its composition gradient / M. Bär [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 96, № 7. – P. 3857–3860.
3. Cd-Free $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35% / M. Nakamura [et al.] // IEEE J. Photovolt. – 2019. – V. 9, Iss. 6. – P. 1863–1867.
4. Enhancement of photovoltaic performances of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ solar cell through combination of heat-light soaking and light soaking processes / J. Chantana [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2018. – V. 26. – P. 868–876.
5. Karg, F.H. Development and manufacturing of CIS thin film solar modules / F.H. Karg // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2001. – V. 66. – P. 645–653.
6. Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing / V. Probst [et. al.] // Thin Solid Films. – 2001. – V. 387. – P. 262–267.
7. Karg, F. High Efficiency CIGS Solar Modules / F. Karg // Energy Procedia. – 2012. – V. 15. – P. 275–282.
8. Band tailing and efficiency limitation in Kesterite solar cells / T. Gokmen [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 103506-1–103506-5.
9. Леванюк, А.П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, №8. – С. 427–477.

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СУРЬМЫ

Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, В. С. Просолович, Ю. Н. Янковский

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: brinkevich@bsu.by*

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы радиационно-индуцированные процессы, протекающие при имплантации ионов Sb^+ в пленки фоторезиста ФП9120 на кремнии. Установлено, что ионная имплантация приводит к появлению в спектре полосы при 2331 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Нарушение адгезии на границе раздела