

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. International Roadmap for Devices and Systems. 2021 Update: Yield Enhancement. – 47 p. [электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2021/2021IRDS\\_UE.pdf](https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2021/2021IRDS_UE.pdf). – Дата доступа: 25.07.2022.
2. Пантелеев, К.В. Особенности распределения пространственного заряда композитных полимеров под действием внутренних механических напряжений / К.В. Пантелеев, О.К. Гусев, А.И. Свистун, Р.И. Воробей, К.Л. Тявловский, И.А. Жарин, А.В. Самарина // Приборостроение: материалы 12 междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13–15 ноября 2019 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: О. К. Гусев (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 17–19.
3. Зондовые электрометрические методы для измерения удельного электрического сопротивления ионно-легированных и диффузионных слоев / Тявловский А.К., Воробей Р.И., Гусев О.К., Жарин А.Л., Пантелеев К.В., Петлицкий А.Н., Пилипенко В.А., Свистун А.И., Тявловский К.Л. // Приборостроение: материалы 12 междунар. науч.-техн. конф., Минск, 13–15 ноября 2019 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: О. К. Гусев (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 36–38.
4. Воробей, Р.И. Цифровой измеритель контактной разности потенциалов для сканирующей зондовой электрометрии / Р.И. Воробей, О.К. Гусев, А.Л. Жарин, В.А. Микитевич, К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.К. Тявловский, К.Л. Тявловский // Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации («Шлядинские чтения - 2020»): материалы XII Между нар. науч.-техн. конф. с элементами науч. шк и кон-курсом науч.-исслед. работ для студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Пенза, 16-18 марта 2020 г.) / под ред. д-ра техн. наук Е. А. Печерской. - Пенза: Изд-во ПТУ, 2020. – С. 56-60.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

**В. Д. Живулько<sup>1</sup>, А. В. Мудрый<sup>1</sup>, О. М. Бородавченко<sup>1</sup>, А. В. Гацак<sup>1</sup>,  
В. П. Павловский<sup>2</sup>, Е. В. Луценко<sup>2</sup>, Г. П. Яблонский<sup>2</sup>, М. В. Якушев<sup>3</sup>**

---

<sup>1)</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь; e-mail: mudryi@physics.by

<sup>2)</sup> Институт физики НАН Беларуси,  
пр. Независимости, 68-2, 220072 Минск, Беларусь; e-mail: v.pavlovskii@ifanbell.bas-net.by

<sup>3)</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, 620108 Екатеринбург, Россия; e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

Измерены оптическое пропускание и отражение тонких пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составами  $x = 0,34$  и  $x = 0,41$  при температурах 20, 80 и 300 К. Определена оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  для двух составов тонких пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Ширина запрещенной зоны для тонких пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с  $x = 0,34$  составила 1,256 эВ, 1,256 эВ и 1,237 эВ при температурах 20, 80 и 300 К, а для  $x = 0,41$  – 1,387 эВ, 1,377 эВ и 1,290 эВ, соответственно. Обнаруженный эффект аномально большого температурного смещения на 97 мэВ оптической ширины запрещенной зоны твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с  $x = 0,41$  обусловлен термическим перераспределением носителей заряда на энергетических уровнях в потенциальных ямах разрешенных зон, обусловленных флуктуациями состава и электростатического потенциала в пленке.

**Ключевые слова:**  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ; тонкие пленки; оптическое пропускание; отражение.

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF OPTICAL ABSORPTION OF THIN FILMS OF $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ SOLID SOLUTIONS

V. D. Zhivulko<sup>1</sup>, A. V. Mudryi<sup>1</sup>, O. M. Borodavchenko<sup>1</sup>, A. V. Hatsak<sup>1</sup>,  
V. N. Pavlovskii<sup>2</sup>, E. V. Lutsenko<sup>2</sup>, G. P. Yablonskii<sup>2</sup>, M. V. Yakushev<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup>) *Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>) *B.I. Stepanov. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

<sup>3</sup>) *Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*  
Corresponding author: V. D. Zhivulko (zhivulko@physics.by)

The optical transmission and reflection of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  thin films with compositions  $x = 0.34$  and  $x = 0.41$  were measured at temperatures of 20, 80, and 300 K. The optical band gap  $E_g$  was determined for the two compositions of the films. The bandgap for  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  thin films with  $x = 0.34$  was 1.256 eV, 1.256 eV and 1.237 eV at the temperatures 20, 80 and 300 K, whereas for  $x = 0.41$   $E_g$  was 1.387 eV, 1.377 eV and 1.290 eV, respectively. The detected effect of the anomalously large temperature shift of 97 meV of the optical band gap of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solid solution with  $x = 0.41$  is due to thermal redistribution of charge carriers at energy levels in potential wells of the allowed bands due to presence of space composition fluctuations and electrostatic potential fluctuations in the film.

**Key words:**  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ; thin films; optical transmission; reflection

### ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование тонкопленочной технологии формирования солнечных элементов на основе твердых растворов прямозонных полупроводников  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGSe) со структурой халькопирита позволило к настоящему времени увеличить их коэффициент полезного действия до 23,3 % [1–3]. Многочисленные исследования показали, что тонкие пленки твердых растворов CIGSe, сформированные на стеклянных подложках, имеют высокий коэффициент поглощения  $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  и ширину прямой запрещенной зоны  $E_g \sim 1,1\text{--}1,4 \text{ эВ}$  в зависимости от состава, близкую к максимуму спектрального распределения солнечного излучения. Изготовление солнечных элементов на основе CIGSe с использованием тонкопленочной технологий на дешевых стеклянных и полиимидных подложках имеет преимущество по сравнению с другими полупроводниками: Si, CdTe, GaAs, InP, и др. [1]. Дальнейшее повышение эффективности солнечных элементов и модулей на основе CIGSe может быть достигнуто при более детальном исследовании их элементного состава, структурных и оптических характеристик твердых растворов при замещении атомов In атомами Ga, в частности, для соотношения элементов в диапазоне  $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0,2\text{--}0,5$  [4]. В настоящей работе представлены новые данные по определению ширины запрещенной зоны тонких пленок CIGSe в широком диапазоне температур 20–300 К.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на тонких пленках твердых растворов CIGSe толщиной 1,6–1,7 мкм, сформированных на натрийсодержащих стеклянных подложках методом одновременного соиспарения элементов [5]. Анализ микроструктуры поверх-

ности и поперечных сколов тонких пленок проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В экспериментах использовался электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 (TESCAN, Чехия), оснащенный рентгеноспектральным анализатором EDX X-max (рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия) для определения элементного состава. Кристаллическое совершенство и фазовый состав твердых растворов  $\text{CuGaSe}$  были определены методом анализа рентгеновских дифрактограмм, измеренных на дифрактометре ДРОН-3. Спектры оптического пропускания и отражения при температурах 20, 80 и 300 К были зарегистрированы с использованием монохроматора M266 (Солар ЛС, РБ) с установленным на его выходе детектором ИК излучения Hamamatsu G9212-512S, работающим в спектральном диапазоне  $\sim 0,9\text{--}1,7$  мкм, а также монохроматора МДР-23У с дифракционной решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия  $\sim 5,2$  нм/мм) с  $\text{InGaAs } p\text{-}i\text{-}n$ -фотодиодом, работающим в спектральном диапазоне 0,5–1,7 мкм. При регистрации спектров оптического пропускания и отражения использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью  $\sim 170$  Вт. При низкотемпературных измерениях исследуемые образцы помещались на медный держатель оптического гелиевого рефрижератора замкнутого цикла CCS-150 (Janis Research Co., USA).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение микроструктуры поверхности базовых поглощающих слоев  $\text{CuGaSe}$  показало, что обе поликристаллические пленки характеризуются плотной упаковкой однородных зерен с размерами  $\sim 0,3\text{--}1,2$  мкм, а их толщина, определенная по перпендикулярному сколу, составила  $\sim 1,6$  мкм и  $\sim 1,7$  мкм для образцов 1 и 2, соответственно. По данным электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с энергетической дисперсией с использованием СЭМ элементный состав на поверхности тонких пленок составил: Cu  $\sim 25,4$ , In  $\sim 16,1$ , Ga  $\sim 8,3$ , Se  $\sim 50,2$  ат. % для образца 1 с соотношением  $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0,34$  и Cu  $\sim 25,1$ , In  $\sim 14,7$ , Ga  $\sim 10,3$ , Se  $\sim 49,9$  ат. % с соотношением  $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0,41$  для образца 2. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что пленки характеризуются наличием высокоинтенсивных рефлексов отражения с малой полушириной: 112, 220/204, 312/116, 008/400 и 316/332, относящихся к фазе халькопирита, что указывает на высокое качество структуры и однородность состава осажденных пленок  $\text{CuGaSe}$ . Определение параметров элементарной ячейки твердых растворов  $\text{CuGaSe}$  проводилось на основании вычислений с использованием известного соотношения Вульфа-Брэгга для тетрагональной решетки. Параметры элементарной ячейки для образцов 1 и 2 составили  $a = 5,720$  Å,  $c = 11,37$  Å и  $a = 5,712$  Å,  $c = 11,35$  Å, соответственно. Сопоставление определенных нами значений  $a$  и  $c$  с известными данными по рентгеноструктурному анализу кристаллических микропорошков твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  в диапазоне составов  $0 \leq x \leq 1$  также подтверждает факт того, что пленки имеют элементный состав на уровне  $x \sim 0,34$  и  $x \sim 0,41$  [6].

На рис. 1, а представлены спектры оптического пропускания образца 1, измеренные при температурах 20, 80 и 300 К. Как видно на рис. 1, а, спектры характеризуются высоким пропусканием  $\sim 62\%$  и наличием интерференционной структуры в области энергий  $< 1,25$  эВ. Измерение спектров отражения показало наличие интерференционной структуры в противофазе с оптическим пропусканием в спектральной области  $< 1,25$  эВ с постоянным коэффициентом отражения за краем фундаментального поглощения  $> 1,25$  эВ, составившим  $R \sim 0,18$ .

На рис. 1, б приведена зависимость параметра  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов  $hv$  при различных температурах. Коэффициент поглощения тонких пленок CIGSe был рассчитан на основании экспериментальных данных пропускания и отражения с использованием следующего выражения [6, 7]:

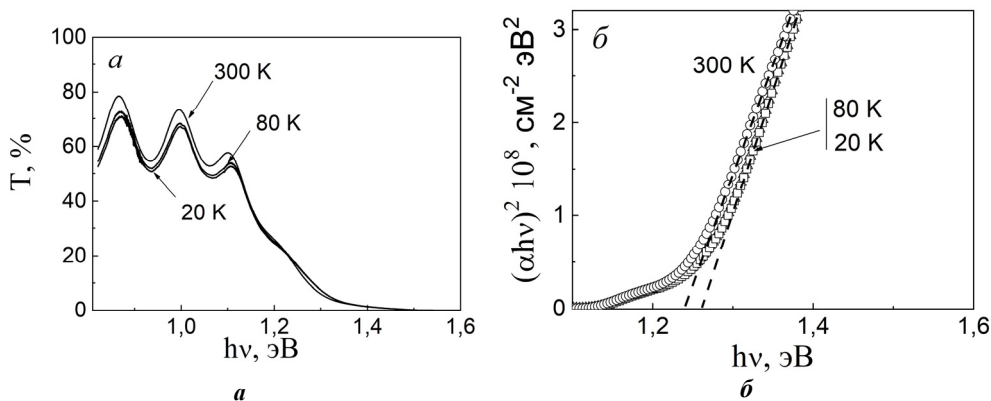
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} + (1-R)^2}{2T} \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина пленки,  $T$  и  $R$  – коэффициенты пропускания и отражения, соответственно. Для разрешенных оптических переходов прямозонных полупроводников  $\alpha$  в области края фундаментального поглощения описывается следующим выражением:

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

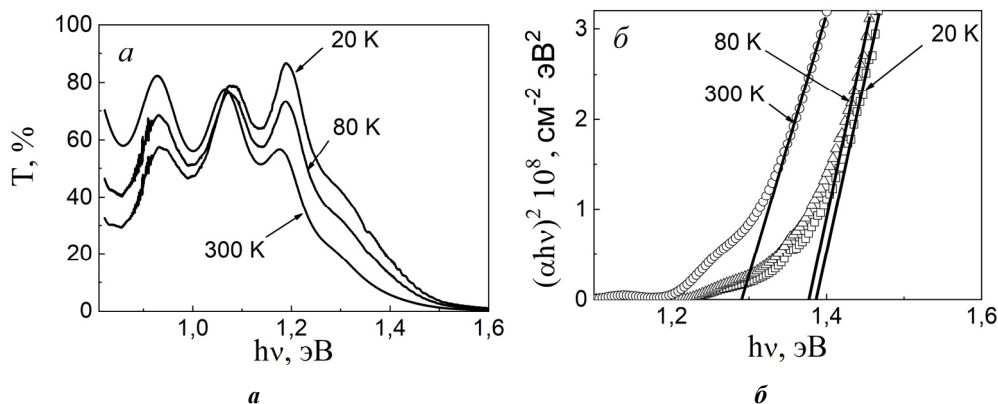
где  $A$  – постоянная и  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника.

При экстраполяции линейной области спектральной зависимости  $(\alpha hv)^2 \sim f(hv)$  к оси энергии фотонов определена оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  для тонких пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,34$ , которая составила 1,256, 1,256 и 1,237 эВ при температурах 20, 80 и 300 К, рис. 1, б. Температурное изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  для образца 1 в диапазоне 20–300 К составило  $\sim 19$  мэВ, что сопоставимо с температурным смещением края фундаментального поглощения  $\sim 18$ –21 мэВ для монокристаллов и высококачественных тонких пленок соединения  $\text{CuInSe}_2$  от 4,2 К до 300 К [8]. Это указывает на высокое структурное совершенство тонких пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , наличие незначительных флуктуаций потенциала и пространственных флуктуаций ширины запрещенной зоны в твердых растворах с  $x = 0,34$ .



**Рисунок 1.** Спектры оптического пропускания (а) и зависимость параметра  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов (б) для тонких пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,34$  (образец 1), измеренные при температурах 20, 80 и 300 К

На рис. 2, *a* представлены спектры оптического пропускания образца 2, измеренные для температур 20, 80 и 300 К.



**Рисунок 2. Спектры оптического пропускания (*a*) и зависимость параметра  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов (*б*) для тонких пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,41$  (образец 2), измеренные при температурах 20, 80 и 300 К**

Спектры характеризуются высоким пропусканием  $\sim 60\%$  и наличием интерференционной структуры в области энергий  $< 1,30$  эВ. Подобная интерференционная структура в противофазе с оптическим пропусканием наблюдалась в спектрах отражения в спектральной области  $< 1,30$  эВ с коэффициентом отражения  $R \sim 0,18$  за краем фундаментального поглощения  $> 1,30$  эВ.

На рис. 2, *б* для образца 2 приведена зависимость параметра  $(\alpha hv)^2$  от энергии фотонов при температурах 20, 80 и 300 К. Для твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,41$  оптическая ширина запрещенной зоны составила 1,387, 1,377 и 1,290 эВ при температурах измерения 20, 80 и 300 К, соответственно. Для образца 2 эксперименты показали значительное увеличение оптической ширины запрещенной зоны с ее большим температурным смещением в диапазоне температур 20–300 К, составившее 97 мэВ. Это температурное изменение ширины запрещенной зоны для образца 2 более чем в 5 раз превышает смещение края оптического поглощения для образца 1.

Как известно, пространственное распределение заряженных дефектов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке определяет электронную структуру прямозонных сильнолегированных и компенсированных полупроводников вблизи экстремумов зон проводимости и валентной [9]. Поэтому большое значение энергетического смещения края фундаментального поглощения для образца 2 при изменении температуры указывает на наличие значительного разупорядочения в кристаллической решетке тонких пленок из-за отклонения состава твердых растворов  $\text{CuInSe}_2$  от стехиометрии и высокой концентрации дефектов структуры. В результате этого происходит размытие энергетических уровней дефектов с образованием «примесных зон» и появление «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне [9]. Изменение энергетического спектра электронных состояний в твердых растворах  $\text{CuInSe}_2$  обусловлено влиянием флуктуаций потенциала в кристаллической решетке. Определенный вклад в температурное изменение ширины запрещенной зоны образца 2 может

вносить неоднородность распределения элементного состава по толщине тонкой пленки (градиента концентрации замещающих элементов – In и Ga), обуславливающая образование дефектов разного типа с различными энергетическими уровнями в запрещенной зоне [7, 10, 11]. Отметим, что полученные в настоящей работе данные согласуются с моделью, описывающей спектры поглощения неоднородных прямозонных полупроводников CIGSe с локальными флуктуациями ширины запрещенной зоны и уширением края фундаментального поглощения [11, 12].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным измерения оптического пропускания и отражения для тонких пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,34$  определена оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  при температурах 20, 80 и 300 К, составившая 1,256 эВ, 1,256 эВ и 1,237 эВ, соответственно. Оптическая ширина запрещенной зоны для тонких пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,41$  при температурах 20, 80 и 300 К, составила 1,387 эВ, 1,377 эВ и 1,290 эВ, соответственно. Предполагается, что обнаруженный эффект аномально большого температурного изменения на 97 мэВ ширины запрещенной зоны твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = 0,41$  может быть связан с термическим перераспределением носителей заряда на энергетических уровнях в потенциальных ямах.

Работа выполнена по программе ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.1 (задание 1.4.4).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (Version 60) / M.A. Green [et. al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2022. – V. 30, Iss.7. – P. 687–701.
2. Kato, T. Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status / T. Kato // Jpn J. Appl. Phys. – 2017. – V. 56. – P. 04CA02-1–04CA02-8.
3. Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> 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. Compositional investigation of potassium doped of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell with efficiencies up to 20.8 % / P. Jackson [et. al.] // Phys. Status Solidi PRL. – 2014. – V. 26, № 3. – P. 219–222.
5. Jasenek A. Defect generation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation / A. Jasenek, U. Rau // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90, № 2. – P. 650–658.
6. Comparative optical absorption and photoreflectance study of n-type CuInSe<sub>2</sub> single crystals / H. Neumann [et. al.] // Crystal Research and Technology. – 1994. – V. 29, № 5. – P. 719–726.
7. Influence of chemical composition heterogeneity on the spectral position of the fundamental absorption edge of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solid solutions / N. Refahati [et. al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2014. – V. 81, № 3. – P. 404–410.
8. Band gap energies of bulk, thin-films, and epitaxial layers of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> / S. Chichibu [et. al.] // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83, № 7. – P. 3678–3689.
9. Леванюк, А.П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, №8. – С. 427–477.
10. Dielectric function of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based polycrystalline materials / S. Minoura [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113, № 6. – P. 063505-1–063505-14.
11. Light absorption and emission in semiconductors with band gap fluctuations – A study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films / J. Mattheis, U. Rau, J. H. Werner // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101, Iss. 11, – P. 404–410.
12. Katahara, J.K. Quasi-Fermi level splitting and sub-bandgap absorptivity from semiconductor photoluminescence / J.K. Katahara, H.W. Hillhouse // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116, № 17. – P. 173504-1–173504-12.