

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная методика уменьшения систематической погрешности результатов измерений светового потока из-за нестабильности подводимой электрической мощности в процессе измерений позволяет уменьшить разброс этих данных, что повышает точность их аппроксимации и последующей экстраполяции в область больших времен, способствуя увеличению точности прогнозирования ресурса и более точному описанию динамики процессов деградации активных сред светодиодных ламп.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Advances in Reliability Testing and Standards Development for LED Packages and Systems / Qian C. [et al.] // Solid State Lighting Reliability. Part 2: Components to Systems. Solid State Lighting Technology and Application Series. – 2018. – Vol. 3. – P. 76–114.
2. IES TM-21-11. Projecting long term lumen maintenance of LED light sources. – New York: Illuminating Engineering Society of North America, 2011 – 33 p.
3. Гурский, А.Л. Влияние внешних факторов на параметры светодиодных ламп, измеряемые в процессе их испытаний / А.Л. Гурский, М.Ю. Дерябина, Н.В. Машедо // Квантовая электроника: материалы XIV Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 21–23 нояб. 2023 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: М.М. Кугейко (гл. ред.), А.А. Афоненко, А.В. Баркова. – Минск: БГУ, 2023. – С.268–273.
4. Fan J. J. Lifetime estimation of high-power white LED using degradation-data-driven method / Fan J. J., Yung K. C., Pecht M. // IEEE Trans. Device Mater. Reliab. – 2012. – Vol. 12, № 2. – P. 470–477.
5. A hybrid prediction method on luminous flux maintenance of high-power LED lamps / Cai M. [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2016. – Vol. 95, № 2. – P. 482–490.
6. Гурский А.Л. Усовершенствование методов прогнозирования ресурса светодиодных ламп по результатам регистрации светового потока в ходе испытаний / А.Л. Гурский, Н.В. Машедо // Квантовая электроника: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–26 ноября 2021 г. / БГУ, НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, БРФФИ; редкол.: М.М. Кугейко (отв. ред.), А.А. Афоненко, А.В. Баркова]. – Минск: БГУ, 2021. – С.259–262.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$

**В. Д. Живулько¹, А. В. Мудрый¹, О. М. Бородавченко¹, К. В. Усенко¹,
И. А. Могильников², М. А. Сулимов², М. В. Якушев², И. Форбс³**

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

²⁾ Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, 620108 Екатеринбург, Россия,
e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

³⁾ Department of Physics and Electrical Engineering, Northumbria University,
Newcastle upon Tyne NE1 8ST, UK

Исследована фотолюминесценция тонких пленок соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ со структурой кестерита в солнечных элементах, созданных на их основе. По данным рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ составившие: $a = 5,692 \text{ \AA}$ и $c = 11,33 \text{ \AA}$. При температуре 4,2 К установлена ширина запрещенной зоны тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, составившая

$E_g = 1,048$ эВ и определены механизмы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Обсуждается возможная природа дефектов структуры, обуславливающих примесную фотолюминесценцию в спектральной области < 1 эВ.

Ключевые слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; тонкие пленки; фотолюминесценция; дефекты структуры; ширина запрещенной зоны.

PHOTOLUMINESCENCE OF SOLAR CELLS WITH THE STRUCTURE $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/glass}$

V. D. Zhivulko¹, A. V. Mudryi¹, O. M. Borodavchenko¹, K. V. Usenko¹,
I. A. Mogilnikov², M. A. Sulimov², M. V. Yakushev², I. Forbes³

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

²⁾ *Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*

³⁾ *Department of Physics and Electrical Engineering, Northumbria University, Newcastle upon Tyne NE1 8ST, UK*

Corresponding author: V. D. Zhivulko (zhivulko@physics.by)

Photoluminescence of thin films of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound with a kesterite structure in solar cells created on their basis was studied. According to X-ray diffraction data, the unit cell parameters of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound were determined to be $a = 5.692$ Å and $c = 11.33$ Å. At temperature 4.2 K, the band gap of thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films was established to be $E_g = 1.048$ eV and the mechanisms of radiative recombination of nonequilibrium charge carriers were determined. The possible nature of structural defects that cause impurity photoluminescence in the spectral region < 1.0 eV is discussed.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; thin films; photoluminescence; defect structure; band gap.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прямозонные полупроводники $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSe) со структурой кестерита являются одними из наиболее перспективных материалов для современной фотовольтаики [1]. Коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов, создаваемых на основе тонких пленок и дешевых стеклянных подложках, для CZTSe и CZTSSe составляет $\sim 12.5\text{--}15,1\%$ [1, 2]. Дальнейшее повышение эффективности фотопреобразования солнечных элементов на основе этих полупроводников может быть достигнуто при совершенствовании технологических процессов и получения новых данных о фундаментальных оптических характеристиках базовых поглощающих слоев CZTSe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Солнечные элементы со структурой $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$ создавались методом селенизации последовательно нанесенных металлических прекурсоров Cu, Zn и Sn на стеклянную подложку со слоем молибдена [3]. Перед нанесением буферного слоя CdS тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ подверглись химическому травлению с использованием KCN и аммиака. Рентгеновский структурный анализ тонких плёнок CZTSe проводился на дифрактометре ADANI POWDIX600 с использованием CuK_α -излучения при комнатной температуре в интервале углов дифракции

$2\Theta \sim 15 - 90^\circ$ в режиме сканирования с шагом $0,02^\circ$ и времени накопления сигнала в течение 3 секунд. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) базовых поглощающих слоёв CZTSe были зарегистрированы с использованием монохроматора МДР-23У в специальном оптическом криостате при температуре 4,2 К. В экспериментах использовался детектор на основе *p-i-n*-фотодиода InGaAs (G10899-03К, Hamamatsu, Japan) с рабочим спектральным диапазоном 0,5–1,7 мкм, расположенный на выходной щели монохроматора. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм в диапазоне плотности мощности излучения $\sim 0,025-4$ Вт/см². Регистрация спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) проводилась с использованием монохроматора МДР-12 и вольфрамовой лампы накаливания мощностью 170 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма солнечного элемента с базовым поглощающим слоем CZTSe. Наиболее интенсивные рефлексы относятся к фазе CZTSe, а менее интенсивные к фазам ZnO, MoSe₂ и Mo. Параметры элементарной ячейки тонкой пленки CZTSe в структуре солнечного элемента составили: $a = 5,692 \text{ \AA}$ и $c = 11,33 \text{ \AA}$.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ и СВЛ солнечного элемента, созданного на основе тонкой пленки CZTSe, с математической обработкой контура СВЛ, что необходимо для определения ширины запрещенной зоны E_g базового поглощающего слоя. Регистрация спектров СВЛ проводилась в максимуме интенсивности полосы ФЛ $\sim 0,909$ эВ.

Ширина запрещенной зоны E_g соединения CZTSe определялась по математической обработке СВЛ с использованием формулы (1) [4, 5]:

$$\alpha \propto \int_0^\infty \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{E_g - E_{g,\text{mean}}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, σ – стандартное отклонение, $E_{g,\text{mean}}$ – среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ – энергия фотонов [4, 5].

По результатам обработки СВЛ установлено, что E_g и соответствующие параметры составляют: $E_g = 1,048$ эВ и $\sigma = 34$ meV (величина флуктуаций зон).

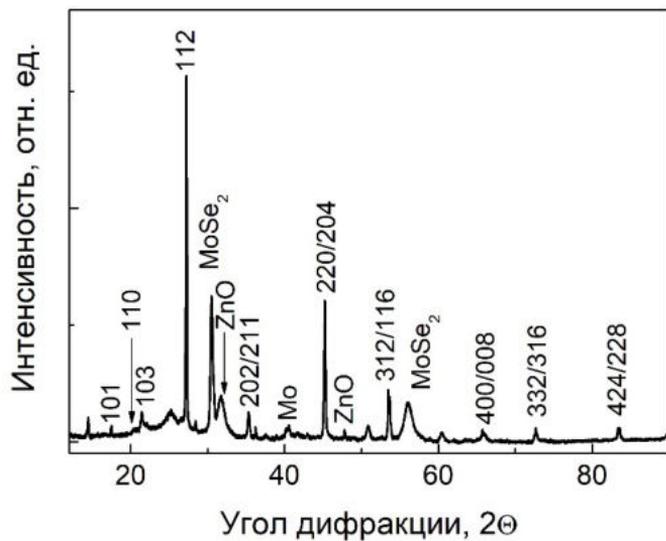


Рис. 1. Дифрактограмма солнечного элемента со структурой ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu₂ZnSnSe₄/Mo/стекло

На рис. 3 представлены спектры ФЛ тонкой пленки CZTSe в зависимости от плотности мощности лазерного излучения. Эксперименты показали, что энергетическое положение полосы ФЛ в соединении CZTSe по мере увеличения плотности мощности возбуждения изменяется от 0,928 эВ до 0,959 эВ. При обработке зависимости спектрального положения полосы ФЛ величина её смещения на порядок изменения плотности мощности составила $\sim 13,2$ мэВ. На основании зависимости интенсивности полосы $I \sim P^k$ от плотности мощности возбуждения определён коэффициент $k \approx 0,83$, характеризующий тип энергетических переходов в соединении CZTSe. Значение коэффициента $k < 1$ указывает на отнесение полосы к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на дефектах структуры [6].

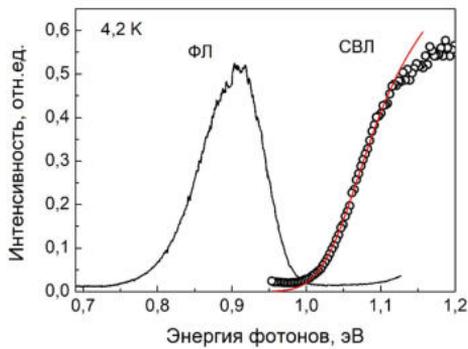


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ) тонкой пленки CZTSe

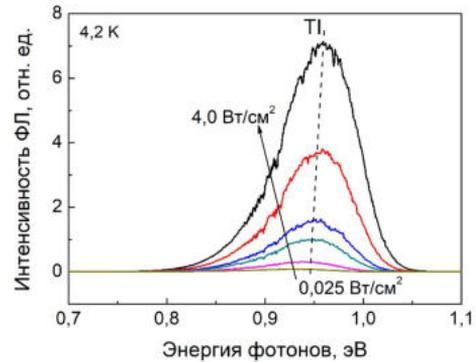


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки CZTSe в структуре солнечного элемента, снятые при температуре 4,2 К с разной плотностью мощности возбуждения

Дополнительным доказательством участия дефектов структуры в процессах излучательной рекомбинации является большой энергетический зазор ~ 139 мэВ между полосой TI $\sim 0,909$ эВ, отнесенной к переходам (хвост-примесь), по отношению к значению $E_g = 1,048$ эВ. При этом в соответствии с теорией межпримесной излучательной рекомбинации для сильно компенсированных прямозонных полупроводников к которым относится соединение CZTSe предполагается участие в процессах как акцепторных, так и донорных дефектов структуры [6]. Измерение спектров ФЛ в диапазоне $T \sim 7-300$ К показало, что с увеличением температуры максимум полосы TI $\sim 0,959$ эВ смещается в область низких энергий до 0,907 эВ при $T \sim 80-120$ К и её интенсивность значительно уменьшается. При дальнейшем повышении температуры от 200 до 300 К в области энергий $\sim 1,0$ эВ появляется полоса ФЛ, обусловленная межзонными оптическими переходами. Необходимо отметить, что при регистрации СВЛ (рис. 2) энергетическое положение полосы TI $\sim 0,909$ эВ оказывается также заниженным из-за малой плотности возбуждения и близко к значению, определённому при измерении температурной зависимости спектров ФЛ. Низкоэнергетическое смещение полосы TI при повышении температуры дополнительно подтверждает её отнесение к каналу излучательной рекомбинации электронов, захваченных в локализованные состояния зоны проводимости (кластеры дефектов) с дырками на одном из

соседних акцепторов в соответствии с теорией межпримесной излучательной рекомбинации для сильно компенсированных прямозонных полупроводников [6]. В соответствии с проведенными спектроскопическими исследованиями и теорией классификации дефектов в соединении CZTSe со структурой кестерита [7], предполагается, что самокомпенсирующиеся дефектные кластеры ($2\text{Cu}_{\text{Zn}^-} + \text{Sn}_{\text{Zn}^{2+}}$) определяют канал излучательной рекомбинации ПИ в спектрах ФЛ соединения CZTSe в области энергий до 0,96 эВ. Основываясь на значениях энергии активации локализованных уровней акцепторов для тонких пленок соединения CZTSe, составляющих 41–63 мэВ по данным измерения спектров ФЛ [8], а также определенном значении энергетического зазора ~ 139 мэВ между полосой ПИ $\sim 0,909$ эВ (оптические переходы хвост-примесь) и шириной запрещенной зоны $E_g = 1,048$ эВ, оценено энергетическое положение глубокого донорного уровня, составившее $\sim 87 \pm 11$ мэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Параметры элементарной ячейки тонкой пленки CZTSe в солнечном элементе со структурой $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$ составили: $a = 5,692$ Å и $c = 11,33$ Å. Тонкие пленки соединения CZTSe относятся к сильно компенсированным (невырожденным) прямозонным полупроводникам с глубокими энергетическими уровнями дефектов структуры акцепторного и донорного типа. Процессы излучательной рекомбинации происходят в условиях сильных локальных флуктуаций электростатического потенциала и образования хвостов зон. Величина флуктуаций зон составляет ~ 34 мэВ. Ширина запрещенной зоны соединения CZTSe составляет $E_g \sim 1,048$ эВ при температуре 4,2 К. соответственно.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ Ф24–010.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (Version 64) / M.A. Green [et. al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2024. V. 32, № 7. – P. 425–441.
2. Defect control for 12.5 % efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite thin-film solar cells by engineering of local chemical environment / J. Li [et. al.] Advanced Materials. – 2020. – V. 32, № 52. – P. 202005268 (1–9).
3. Influence of the copper content on optical properties of CZTSe thin films / M.V. Yakushev [et. al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – V. 168. – P. 69–77.
4. Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells / T. Gokmen [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103, № 10. – P. 103506-1–103506-5.
5. Characterization of CuIn(Ga)Se_2 thin films III. In rich layers / Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – V. 168. – P. 163–175.
6. Леванюк, А. П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, № 3. – С. 427–477.
7. Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers / S. Chen [et. al.] // Advanced Materials. – 2013. – V. 25, 1522 – P. 1539.
8. Impact of the selenization temperature on the structural and optical properties of CZTSe absorbers / J. Marquez-Prieto [et.al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – V. 152. – P. 42–50.