

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}/\text{СТЕКЛО}$, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ВОДОРОДА

О.М. Бородавченко¹⁾, А.В. Мудрый¹⁾, В.Д. Живулько¹⁾,
К.В. Усенко¹⁾, П.М. Котов¹⁾, М.В. Якушев^{2), 3)}

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

²⁾Уральский федеральный университет, пр. Ленина 51, Екатеринбург 620075, Россия

³⁾Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург 620108, Россия

Анализ качества кристаллической структуры, определение фазового состава и соотношения элементов гетероструктур $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}/\text{стекло}$, облученных ионами водорода в диапазоне доз $10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$, проведен с использованием рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Параметры элементарной ячейки Cu(In,Ga)Se_2 составили $a \sim 5.736 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.448 \text{ \AA}$. В спектрах фотолюминесценции тонких пленок Cu(In,Ga)Se_2 обнаружена интенсивная полоса ВТ $\sim 1.158 \text{ эВ}$, обусловленная рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными в хвостах валентной зоны. Обсуждается влияние радиационно-индуцированных дефектов на оптические характеристики твердых растворов Cu(In,Ga)Se_2 со структурой халькопирита.

Ключевые слова: твердые растворы Cu(In,Ga)Se_2 ; облучение; рентгенограмма; фотолюминесценция.

STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF ION-IMPLANTED $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}/\text{GLASS SOLID SOLUTIONS}$

O. Borodavchenko¹⁾, A. Mudryi¹⁾, V. Zhivulko¹⁾, K. Usenko¹⁾, P. Kotov¹⁾, M. Yakushev^{2), 3)}

¹⁾State Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus

19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, borodavchenko@physics.by

²⁾Ural Federal University, 51 Lenin Ave., 620075 Ekaterinburg, Russia

³⁾M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the RAS,
18 Sofya Kovalevskaya Str., 620108 Ekaterinburg, Russia

X-ray diffraction and scanning electron microscopy are used to analyze the quality of the crystal structure, determine the phase composition and the ratio of elements of $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}/\text{glass}$ heterostructures irradiated with hydrogen ions in the dose range of $10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The unit cell parameters of Cu(In,Ga)Se_2 were $a \sim 5.736 \text{ \AA}$, $c \sim 11.448 \text{ \AA}$. In the photoluminescence spectra of Cu(In,Ga)Se_2 thin films an intense BT band $\sim 1.158 \text{ eV}$ was found due to the recombination of free electrons with holes localized in the tails of the valence band. The effect of radiation-induced defects on the optical characteristics of Cu(In,Ga)Se_2 is discussed.

Keywords: solid solutions Cu(In,Ga)Se_2 ; irradiation; X-ray diffraction; photoluminescence.

Введение

Твердые растворы со структурой халькопирита Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) являются прямозонными полупроводниками с коэффициентом поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и используются в качестве базовых поглощающих слоев в современных солнечных элементах с коэффициентом полезного действия $\sim 22,6 \%$ [1, 2]. Эти полупроводники обладают высокой радиационной стойкостью, однако в связи с их сложной

многокомпонентной структурой, публикации по исследованию данного научного направления содержат противоречивые сведения [3, 4]. В настоящей работе приведены новые данные по структурным и оптическим характеристикам тонких пленок CIGSe, облученных ионами водорода.

Материалы и методы исследования

Тонкие пленки CIGSe p-типа проводимости формировались на стеклянных под-

ложках, покрытых слоем Мо толщиной $\sim 0.4\text{--}0.8$ мкм, методом термического испарения в вакууме исходных высокочистых элементов Cu, In, Ga и Se. Имплантация пленок ионами водорода с энергией 2.5 кэВ осуществлялась в диапазоне доз $\sim 10^{14} - 10^{17}$ см $^{-2}$ на ускорителе с магнитным сепаратором.

Кристаллическое совершенство и фазовый состав тонких пленок CIGSe были проанализированы на основе рентгенографических измерений, проведенных на дифрактометре ДРОН-3. Анализ микроструктуры поверхности и поперечных сколов тонких пленок CIGSe проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа TESCAN MIRA 3. Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялась при криогенной температуре ~ 8 К с использованием твердотельного лазера с длиной волны ~ 532 нм.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограмма гетероструктуры CIGSe/Mo/стекло, облученной ионами водорода дозой $\sim 10^{15}$ см $^{-2}$, представлена на рис. 1. Рефлексы 112, 204/220, 116/312 и 316/332 на дифрактограмме соответствуют фазе халькопирита. Высокая интенсивность рефлекса 112 свидетельствует о высоком качестве кристаллической структуры, а также о преимущественной ориентации мелкодисперсных порошков в кристаллографическом направлении $\langle 112 \rangle$. Уширенный рефлекс $\sim 40.49^\circ$ относится к фазе молибдена, слой которого покрывал стеклянные подложки.

Параметры элементарной ячейки CIGSe, определенные с использованием метода полнопрофильной подгонки, реализованной в программе FullProf, составили $a \sim 5.736$ Å, $c \sim 11.448$ Å.

Исследования, проведенные на исходных и имплантированных пленках CIGSe, показали, что ионное воздействие не оказывает существенного влияния на угловое положение дифракционных рефлексов, их полуширины и соотношения интенсивно-

стей. Это объясняется небольшой глубиной залегания ионов водорода, средний пробег которых в соответствии с оценками по программе TRIM, составляет $\sim 35 - 100$ нм, в то время как рентгеноструктурный анализ проводится по всей толщине пленки ~ 1.6 мкм.

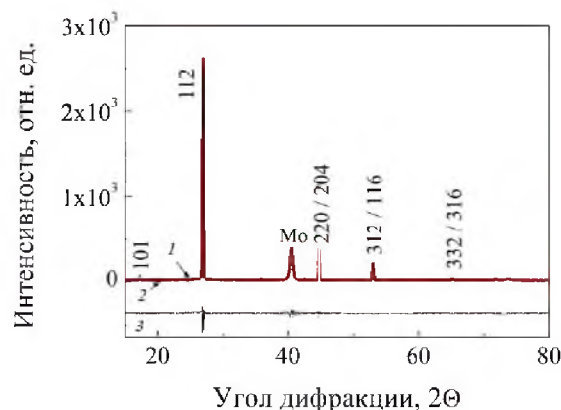


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры CIGS/Mo/стекло: 1 – эксперимент, 2 – расчет, 3 – разностная кривая

По данным СЭМ морфология поверхности тонких пленок CIGSe, сформированных на Мо/стекло, представляет собой однородную поликристаллическую структуру из плотно упакованных зерен с размерами $0.3 - 1.4$ мкм. По результатам рентгеноспектрального микроанализа с энергетической дисперсией соотношение элементов составило $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0.3$.

Наиболее достоверная информация о радиационно-индуцированных дефектах в полупроводниковых тонких пленках может быть получена посредством измерения оптических спектров.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ тонких пленок CIGSe, зарегистрированные при криогенной температуре ~ 8 К. Спектр не имплантированного образца характеризуется широкой полосой ВТ ~ 1.158 эВ, обусловленной рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными в хвостах валентной зоны. В имплантированных ионами пленках интенсивность полосы ВТ значительно уменьшается. При этом в спектре пленки, облученной ионами дозой 10^{15} см $^{-2}$,

наблюдается заметное высокоэнергетическое смещение полосы ВТ до ~ 1.162 эВ и повышение ее интенсивности по сравнению с другими спектрами на рис. 2б, что является проявлением известного эффекта пассивации оборванных электронных связей. Повышение дозы облучения до 10^{17} см $^{-2}$ приводит к незначительному ~ 2 мэВ увеличению полуширины полосы ВТ и ее смещению в низкоэнергетическую область. Полосы Р1 и Р2 в области энергий < 1.0 эВ относятся к излучательной рекомбинации на ростовых дефектах донорного и акцепторного типов.

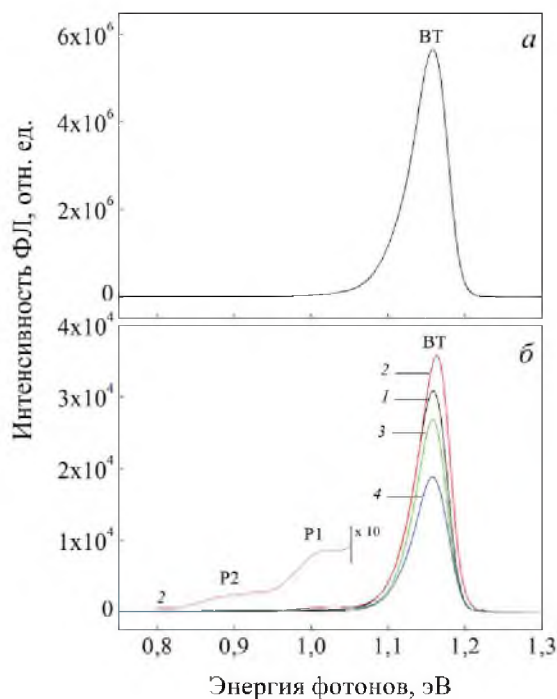


Рис. 2. Спектры ФЛ тонких пленок CIGSe исходных (а) и имплантированных ионами водорода (б): 1 – 10^{14} см $^{-2}$, 2 – 10^{15} см $^{-2}$, 3 – 10^{16} см $^{-2}$, 4 – 10^{17} см $^{-2}$

Уменьшение интенсивности полосы ВТ при дозах $\sim 10^{16} - 10^{17}$ см $^{-2}$ и появление в низкоэнергетической области широких примесных полос Р1 и Р2 свидетельствует о перераспределении каналов излучательной рекомбинации и увеличении концентрации ионно-индуцированных дефектов с более глубокими энергетическими уров-

нями в запрещенной зоне тонких пленок твердых растворов CIGSe.

Заключение

Рентгеноструктурный анализ тонких пленок CIGSe показал, что их имплантация ионами водорода в диапазоне доз $10^{14} - 10^{17}$ см $^{-2}$ не изменяет угловое положение дифракционных рефлексов. Полученные данные по оптическим характеристикам пленок CIGSe с р-типом проводимости, обусловленным наличием ростовых дефектов акцепторов V_{Se} и V_{Cu}, указывают на необходимость учета компенсации дефектами с донорными уровнями в запрещенной зоне, в частности, междоузельными атомами Cu и атомами In, замещающими Cu. Это важно для повышения коэффициента полезного действия при создании солнечных элементов на основе тонких пленок CIGSe.

Работа выполнена по проекту ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», задание 1.4.4 и договору БРФФИ Ф25М-010.

Библиографические ссылки

1. Green M.A., Dunlop E.D., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Siefert G., Hao X., Jiang J.Y. Solar cell efficiency tables (version 65). *Progress in Photovoltaics* 2025; 33: 3-15.
2. Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se $_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Physical Status Solidi rrl* 2016; 10(8): 583-586.
3. Siebentritt S., Weiss T.P. Chalcopyrite solar cells – state-of-the-art and options for improvement. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* 2023; 66: 217301-1–217301-15.
4. Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Мудрый А.В., Якушев М.В., Могильников И.А. Излучательная рекомбинация на ионно-индуцированных дефектах в тонких пленках твердых растворов Cu(In,Ga)Se $_2$. *Физика и техника полупроводников* 2021; 55(2): 127-133.