

## РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПРОТОНОВ

А.В. Мудрый<sup>1)</sup>, Н. Рефахати<sup>1)</sup>, А.В. Короткий<sup>1)</sup>, В.Д. Живулько<sup>1)</sup>, М.В. Якушев<sup>2)</sup>, Р. Мартин<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, тел. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by  
<sup>2)</sup> Факультет физики, Страдкляйдский Университет, ул. Роттенроу, 107, G40NG Глазго, Великобритания, тел. 44(141)5483374, michael.yakushev@strath.ac.uk

С использованием методов оптического пропускания и фотолюминесценции (ФЛ) изучено влияние протонного облучения ~ 2.5 кэВ на оптические свойства тонких пленок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS). Установлено, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  пленок CIGS не изменяется при облучении до доз ~  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Индуцированные протонным облучением полосы ФЛ 0.78, 0.93 и 1.05 эВ отнесены к электронным переходам зона проводимости-акцепторные уровни.

### Введение

Важная роль при изучении радиационных эффектов в полупроводниковых соединениях  $\text{CuInSe}_2$  и твердых растворах  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) со структурой халькопирита отводится пучкам низкоэнергетических протонов 1 – 10 кэВ [1,2]. Это необходимо для практических приложений и создания радиационной технологии контролируемого изменения свойств твердых растворов CIGS и солнечных элементов, создаваемых на их основе [3,4].

В настоящей работе приведены новые данные по влиянию протонов с энергией ~ 2.5 кэВ на оптические свойства (люминесценцию и пропускание) тонких пленок прямозонных полупроводников CIGS, используемых при создании на их основе фотопреобразователей солнечной энергии с коэффициентом полезного действия на уровне 11 – 14 %.

### Методика эксперимента

Исследовавшиеся тонкие пленки твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  с составом  $x = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}]) \sim 0.25$  и толщиной ~ 1.5 мкм были сформированы методом соиспарения элементов Cu, In, Ga и Se из разных источников на стеклянных подложках при температуре ~ 550 °С. Химический состав твердых растворов CIGS составлял – Cu ~ 25.5 ат.%, In ~ 18.1 ат.%, Ga ~ 6.1 ат.%, Se ~ 50.2 ат.%. Пленки CIGS облучались ионами водорода с энергией ~ 2.5 кэВ в интервале доз  $10^{14} - 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Измерения фотолюминесценции (ФЛ), оптического пропускания  $T$  и коэффициента отражения  $R$  в спектральной области 0.8 – 1.4 эВ проводились при температуре 4.2 К по методикам [2, 4].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания тонких пленок CIGS облученных ионами водорода с энергией ~ 2.5 кэВ в интервале доз  $10^{14} - 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Как видно, спектры характеризуются относительно резким краем фундаментального поглощения в области 1.17 – 1.22 эВ и пропусканием на уровне 40 – 80 % в спектральной области 1.15 – 0.80 эВ. Коэффициент отражения пленок в спектральной области 0.8 – 1.4 эВ составлял  $R \sim 0.15$ . Коэффициент поглощения был рассчитан с

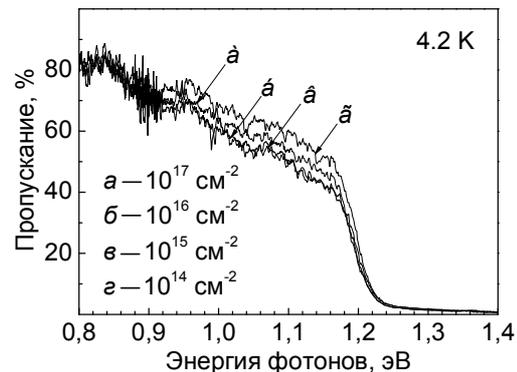


Рис. 1. Спектры пропускания тонких пленок CIGS, облученных ионами водорода с энергией 2.5 кэВ

использованием следующего выражения [5]:

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

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина пленки,  $T$  и  $R$  – коэффициенты пропускания и отражения, соответственно. Для прямых разрешенных оптических переходов коэффициент поглощения в области края фундаментального поглощения описывается следующим выражением [6]:

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

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

На рис. 2 представлена зависимость параметра  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотонов  $h\nu$  вычисленная с использованием соотношений (1) и (2) при температуре измерения 4.2 К для пленок CIGS облученных различными дозами протонов в интервале  $10^{14} - 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  определялось по экстраполяции наклона кривых  $(\alpha h\nu)^2 \sim f(h\nu)$  к оси энергии фотонов и составило ~ 1.195 эВ для всех образцов. Точность определения  $E_g$  составила  $\pm 4$  мэВ и была обусловлена несколькими причинами, во-первых, особенностями методики измерения спектров пропускания и

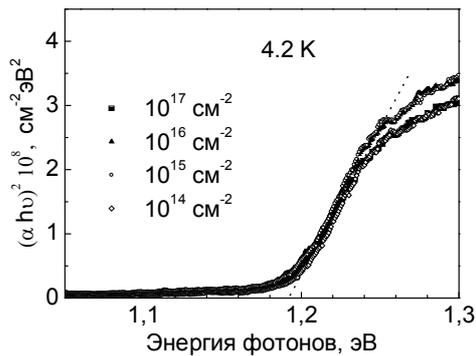


Рис. 2. Зависимость параметра  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотонов  $h\nu$  для пленок CIGS, облученных различными дозами протонов

отражения при гелиевых температурах, в которых, неоднородностью состава твердых растворов CIGS по поверхности и объему тонких пленок из-за наличия градиента распределения Ga. В соответствии с данными Оже-электронной спектроскопии, как правило, при трехстадийном способе выращивания концентрация Ga увеличивается по мере удаления от поверхности тонких пленок. На основании проведенных экспериментов можно утверждать, что протонное облучение не приводит к смещению края фундаментального поглощения соединений CIGS. И это оправдано с физической точки зрения, поскольку для энергии  $\sim 2.5$  кэВ длина пробега ионов водорода в твердых растворах CIGS по данным расчета с использованием программ TRIM составляет  $\sim 70$  нм [1]. Это означает, что облучению ионами водорода подвергается только поверхностный слой, а основная объемная часть пленки при ее толщине  $\sim 1.5$  мкм остается неповрежденной и поглощение определяется этой частью пленки. Следует отметить, что значение  $E_g$  по данным настоящей работы удовлетворительно согласуется с результатами других оптических измерений для такого же химического состава пленок CIGS ( $x \sim 0.25$ ) [7].

В качестве примера на рис. 3 приведены спектры ФЛ пленок CIGS, снятые при 4.2 K со спектральным разрешением  $\sim 1$  мэВ при погружении образцов в жидкий гелий. Как видно, спектры люминесценции характеризуются интенсивной полосой с максимумом 1.145 мэВ и полушириной  $\sim 44$  мэВ при 4.2 K. Спектральное положение полосы в необлученных пленках также составляло 1.145 эВ. Кроме этого, в спектрах ФЛ пленок CIGS после облучения в низкоэнергетической области наблюдается ряд других менее интенсивных полос индуцируемых протонным облучением, более отчетливо спектральная форма и структура этих полос показана на рис. 4. При увеличении дозы облучения от  $10^{14}$  см $^{-2}$  до  $10^{17}$  см $^{-2}$  происходит смещение полосы 1.145 эВ приблизительно до 8 мэВ в область низких энергий. Это смещение объясняется образованием радиационных

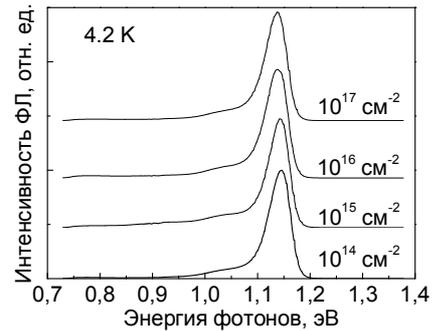


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при 4.2 K пленок CIGS, облученных различными дозами протонов

при облучении протонами и усиливающимся разупорядочением кристаллической решетки твердых растворов CIGS с увеличением дозы, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$  и положению энергетических уровней дефектов в приповерхностной области  $\sim 70$  нм, соответствующей пробегу ионов водорода в пленках. При этом полуширина полос практически не изменяется от дозы облучения. Важно отметить, что основная полоса люминесценции 1.145 эВ отстоит от края фундаментального

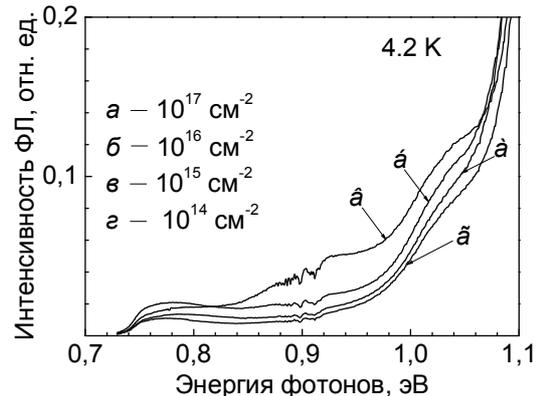


Рис. 4. Низкоэнергетическая область спектров люминесценции при 4.2 K пленок CIGS, облученных различными дозами протонов

поглощения приблизительно на 50 мэВ и может быть отнесена к так называемой «близкраевой» люминесценции, характерной для неупорядоченных сильно-легированных прямозонных полупроводников, т.е. материала обладающего статистически неупорядоченным распределением состава, а также наличием дефектов и примесей в кристаллической решетке [8]. Анализ показывает, что полоса 1.145 эВ может быть отнесена к рекомбинации электронов из зоны проводимости на хвосты акцепторных состояний вблизи валентной зоны (так называемые переходы ВТ [8]). Эксперименты по облучению протонами подтверждают эту гипотезу, поскольку при увеличении дозы облучения наблюдается уменьшение энергии

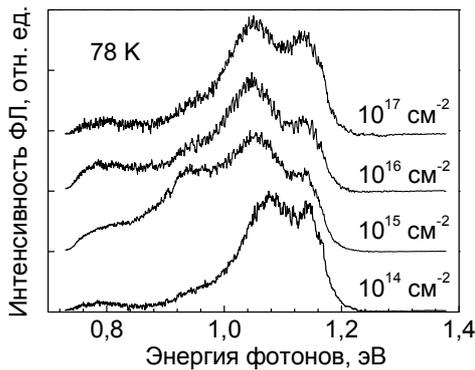


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции пленок CIGS, облученных различными дозами протонов, снятые при температуре 78 К

полосы излучения из-за образования дополнительных радиационных дефектов и увеличение степени разупорядочения состава твердых растворов. Наибольший интерес представляет появление при облучении протонами полос ФЛ  $\sim 0.78$  эВ,  $0.93$  эВ и  $1.05$  эВ. Совершенно очевидно, что они обусловлены излучательной рекомбинацией на дефектах индуцированных протонным облучением. Важно отметить, что слабо интенсивная полоса  $0.78$  эВ в спектрах ФЛ пленок CIGS присутствует до облучения и обусловлена ростовыми дефектами с глубокими акцепторными уровнями. Эксперименты показали, что облучение приводит лишь к увеличению интенсивности этой полосы, рис. 4. Интенсивность других полос  $0.93$  эВ и  $1.05$  эВ также увеличивается с дозой облучения. В дополнение к этому в зависимости от дозы облучения может происходить относительное перераспределение интенсивности между полосами. Это связано с неоднородностью распределения состава по поверхности и объему тонких пленок твердых растворов CIGS и сильной зависимостью вероятности рекомбинации неравновесных носителей заряда через соответствующие энергетические уровни глубоких центров и близкраевой люминесценции типа ВТ (полоса  $1.145$  эВ). Наиболее наглядно эффект радиационного воздействия представлен на рис.5, где показана дозовая зависимость спектров ФЛ снятая при температуре жидкого азота. Видно, что с увеличением дозы облучения интенсивность полосы «близкраевой»

люминесценции уменьшается и происходит ее низкоэнергетическое смещение. При  $78$  К радиационно-индуцированные полосы ФЛ проявляются более отчетливо чем в спектрах ФЛ зарегистрированных при  $4.2$  К. Спектральное положение «близкраевой» полосы люминесценции остается практически одинаковым для температур  $4.2$  К и  $78$  К, рис. 3 и рис. 4, соответственно. В качестве возможных центров излучательной рекомбинации рассматриваются собственные дефекты структуры с глубокими акцепторными уровнями  $\sim 0.41$  эВ (вакансии индия  $V_{In}$  или атомы индия заменяющие медь  $In_{Cu}$ , полоса  $0.78$  эВ),  $\sim 0.26$  эВ (атомы меди, замещающие индий  $Cu_{In}$ , полоса  $0.93$  эВ) и  $\sim 0.14$  эВ (вакансия меди  $V_{Cu}$  полоса  $1.05$  эВ).

### Заключение

Облучение тонких пленок твердых растворов CIGS низкоэнергетическими протонами  $\sim 2.5$  кэВ до доз  $10^{17}$   $cm^{-2}$  не приводит к смещению края фундаментального поглощения. Обнаруженные полосы ФЛ  $\sim 0.78$ ,  $0.93$  и  $1.05$  эВ обусловлены излучательной рекомбинацией на дефектах индуцированных протонным облучением.

Работа выполнена по заданию 4.5.01 ГПНИ «Материалы в технике» и заданию 3.03 ГПНИ «Функциональные материалы».

### Список литературы

1. Yakushev M.V., Ogrodnikov I.I., Volkov V.A., Mudryi A.V. // J. Vac. Sci. Technol. A – 2011. – Vol. 29. – P. 051201.
2. Yakushev M.V., Martin R.W., Krustok J., Mudryi A.V., Holman D., Schock H.W., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. // Thin Solids Films. – 2001. – Vol. 387. – P. 201.
3. Jasenek A/, Rau U. // J.Appl. Phys. – 2001. – Vol.9. – P. 650.
4. Короткий А.В., Мудрый А.В., Якушев М.В., Луккерт Ф., Мартин Р. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77. – С. 725.
5. Neumann H., Hörig W., Jones P.A., Lippold G., Sobotta H., Tomlinson R.D., Yakushev M.V. // Cryst. Res. Technol. – 1994. – Vol. 29. – P. 719.
6. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
7. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Rega N., Siebentrit S., Lux-Steiner M.Ch. // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 511-512. – P. 690.
8. Krustok J., Collan H., Yakushev M., Hjelt K. // Physica Scripta. – 1999. – Vol. T79. – P. 179.

## RADIATION EFFECTS IN Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> THIN FILMS UNDER THE INFLUENCE OF PROTONS

A.V. Mudryi<sup>1</sup>), N. Refahati<sup>1</sup>), A.V. Karotki<sup>1</sup>), V.D. Zhyvulka<sup>1</sup>), M.V. Yakushev<sup>2</sup>), R.W. Martin<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P.Brovka st., 220072 Minsk, Belarus, tel. 284-12-29, mudryi@ifttp.bas-net.by

<sup>2</sup>Department of Physics, Strathclyde University, 107 Rottenrow, G40NG Glasgow, United Kingdom, tel. 44(141)5483374, Michael.yakushev@strath.ac.uk

The effect of  $2.5$  keV proton irradiation on optical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin films with employing optical transmission and photoluminescence (PL) method has been studied. It is found that the band gap energy  $E_g$  of CIGS films don't changes up to a fluence of  $10^{17}$   $cm^{-2}$ . The irradiation-induced PL bands at  $0.78$ ,  $0.93$  and  $1.05$  eV were assigned to free-to-acceptor optical transitions.