

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CuInSe_2 ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

А.В. Мудрый¹⁾, А.В. Иванюкович¹⁾, М.В. Якушев²⁾, Я.В. Феофанов²⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
ул. П.Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾ Стратклайдский университет, ул. Роттенроу 107, G40NG Глазго, Великобритания,
michael.yakushev@strath.ac.uk

Введение. Возросший в последние годы интерес к изучению физических свойств халькопиритных полупроводников CuInSe_2 (CIS) и твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) обусловлен их широким использованием при изготовлении высокоэффективных солнечных элементов [1]. К.п.д. солнечных фотопреобразователей на основе соединений CIGS достиг значения $\sim 19.2\%$ [2]. Особая роль при этом отводится исследованию влияния проникающей радиации (электроны, гамма-кванты ^{60}Co , протоны) на параметры солнечных элементов и физические свойства этих материалов [3-6]. Эксперименты по радиационному испытанию солнечных элементов и материалов в космосе [6] и лабораторных условиях [3-5] показали их повышенную стойкость к воздействию радиации по сравнению с известными полупроводниковыми материалами Si, GaAs, InP и т.д. [5]. Изменение характеристик солнечных элементов и основных физических параметров материала было обнаружено лишь при высоких дозах облучения, в частности, при дозах больше 10^{17} см^{-2} для электронов с энергией 1 МэВ [3]. Существующая на сегодняшний день ограниченная информация о процессах образования и природе радиационных дефектов сдерживает практическое использование солнечных элементов на основе соединений CIS и CIGS в условиях радиационного воздействия и, прежде всего, их применение в космосе. В настоящей работе приведены новые данные по изучению процессов радиационного дефектообразования в монокристаллах CIS при воздействии высокоэнергетических электронов.

Методика эксперимента. Объектом исследования являлись структурно-совершенные монокристаллы CIS p-типа проводимости, выращенные по методу Бриджмена. Элементный состав определялся с использованием рентгеноспектрального анализа и сканирующей Оже-электронной спектроскопии. Анализ результатов показал стехиометрический состав соединения CIS с соотношением элементов: Cu (25.2 ат. %), In (24.7 ат. %) и Se (50.1 ат. %). Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе в диапазоне доз $5 \cdot 10^{15} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температурах менее 50°C . Плотность потока электронов составляла $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при температуре 4.2 К с использованием дифракционного монохроматора МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \sim 0.6 \text{ м}$ [7]. В качестве детекторов оптических сигналов использовались охлаждаемые до температуры жидкого азота Ge p-i-n диод и InGaAs фотодиод (фирма Hamamatsu, Япония). Источником света служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления мощностью 1000 Вт (ДКСЭЛ-1000) с набором светофильтров, обеспечивающих возбуждение носителей заряда в образцах световым потоком в спектральной области 0.3 - 0.9 мкм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные спектры ФЛ, характерные для качественных структурно-совершенных монокристаллов CIS (рис. 1 а), а также кристаллов, облученных различными дозами электронов (рис. 1 б, в, г). Для спектров ФЛ исходных образцов характерно присутствие

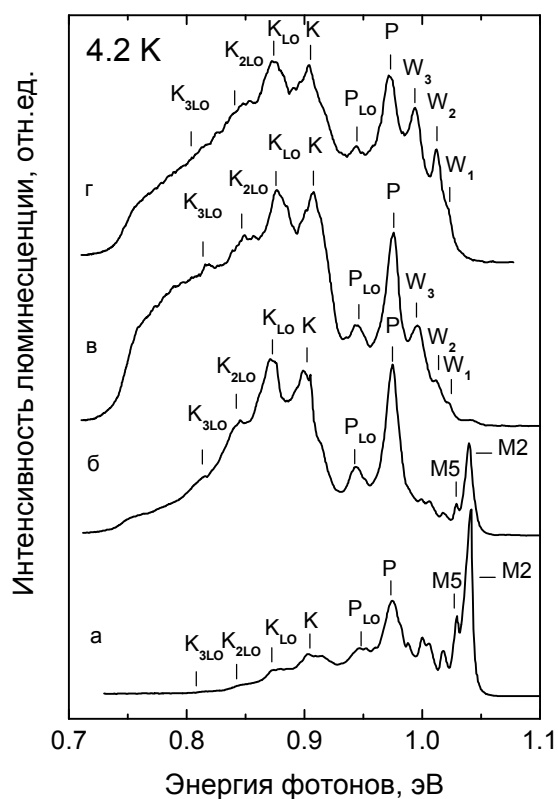


Рис.1. Спектры ФЛ необлученных кристаллов CIS (а) и кристаллов, облучённых различными дозами электронов: $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б), $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (в), 10^{18} см^{-2} (г).

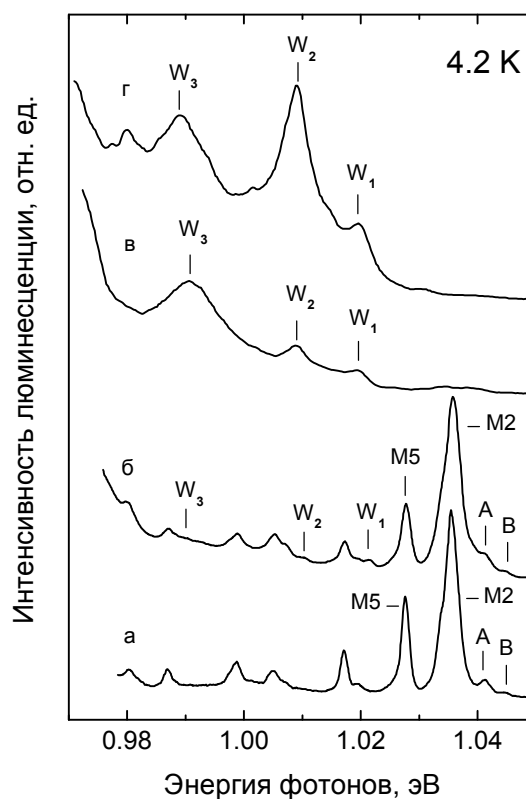


Рис.2. Высокоэнергетическая область спектров ФЛ необлученных кристаллов CIS (а) и кристаллов, облучённых различными дозами электронов: $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б), $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (в), 10^{18} см^{-2} (г).

нескольких широких полос $P \sim 0.972 \text{ эВ}$ и $K \sim 0.902 \text{ эВ}$ с сопутствующими им колебательными повторениями по частоте продольного оптического фона $LO \sim 29 \text{ мэВ}$ - $P_{LO} \sim 943 \text{ эВ}$ и $K_{LO} \sim 0.873 \text{ эВ}$, $K_{2LO} \sim 844 \text{ эВ}$, $K_{3LO} \sim 815 \text{ эВ}$, соответственно. В соответствие с ранее сделанной нами интерпретацией полоса P может быть отнесена к переходу электронов на акцепторные уровни $\sim 77 \text{ мэВ}$, обусловленные атомами меди в положении замещения индия (Cu_{In}) [7]. Полоса K обусловлена оптическими переходами электронов на глубокие акцепторные уровни $\sim 147 \text{ мэВ}$ междоузельных атомов селена (Se_i) [7]. Из рис. 1 видно, что в спектральной области $> 0.98 \text{ эВ}$ присутствует ряд узких линий люминесценции. Наиболее отчетливо эта область спектра представлена на рис. 2а. В спектрах ФЛ наблюдаются линии $A \sim 1.0412 \text{ эВ}$ и $B \sim 1.0444 \text{ эВ}$, обусловленные рекомбинацией свободных экситонов и узкие линии с полушириной $\Gamma \sim 1 - 2 \text{ мэВ}$, связанные с рекомбинацией экситонов локализованных на мелких донорах или акцепторах: 1.3555 эВ , 1.0277 эВ , 1.0174 эВ , 1.0051 эВ , 0.9989 эВ , 0.9868 эВ , 0.9804 эВ [8,9]. Эксперименты показали значительное изменение в спектрах ФЛ кристаллов CIS при облучении электронами. Основные эффекты при воздействии электронов заключаются в следующем: происходит уменьшение интенсивности близкраевой люминесценции, т.е. линий свободных и связанных

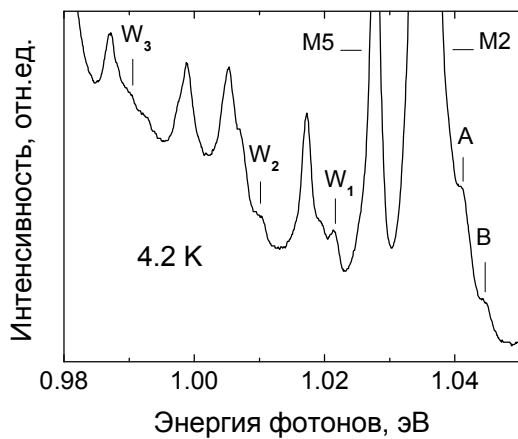


Рис.3. Высокоэнергетическая область спектров ФЛ кристаллов CIS, облучённых электронами дозой $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

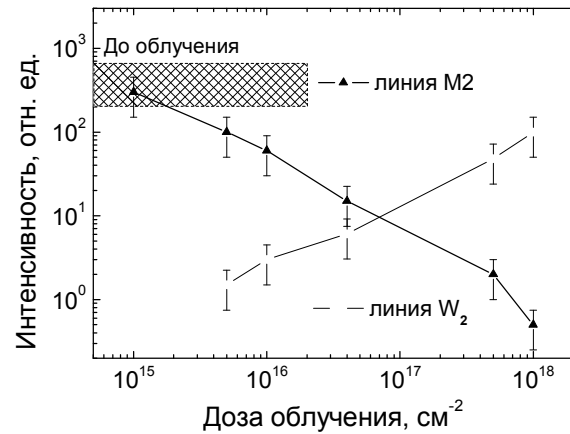


Рис.4. Зависимость интенсивности линий M2 и W в спектрах ФЛ от дозы облучения электронами.

экситонов (A, B, M2, M5 и др.) при увеличении дозы облучения (рис. 1, рис. 2 и рис. 4); возрастает интенсивность K и P полос и увеличивается интенсивность сплошного фона в области 0.75 - 1.00 эВ при увеличении дозы облучения, рис. 1 б - г; появляются новые линии люминесценции $W_1 \sim 1.0215 \text{ эВ}$, $W_2 \sim 1.0102 \text{ эВ}$ и $W_3 \sim 0.9909 \text{ эВ}$, обусловленные образованием оптически активных радиационных дефектов и возрастает их интенсивность по мере увеличения дозы облучения, рис. 4; происходит низкоэнергетическое смещение максимумов всех линий и полос A, B, M2, M5, K, P и т. д. приблизительно на 2 мэВ при увеличении дозы облучения от $5 \cdot 10^{16}$ до 10^{18} см^{-2} ; происходит уширение и низкоэнергетическое смещение приблизительно на 2 мэВ линий $W_1 - W_3$ при дозах облучения $> 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Как видно из рис. 1 в общем по мере увеличения дозы облучения происходит относительное перераспределение люминесценции в высокоэнергетической и низкоэнергетической областях спектра с преимущественным доминированием полосы K при дозах $> 10^{16} \text{ см}^{-2}$, т.е. возрастает вероятность рекомбинации неравновесных носителей заряда через глубокие энергетические уровни в облученных кристаллах CIS. Наиболее значительным представляется появление новых линий $W_1 - W_3$, связанных с радиационными дефектами точечного типа, предположительно собственными структурными дефектами кристаллической решетки CIS. При этом нам удалось обнаружить формирование радиационных дефектов уже при малых дозах облучения (рис. 2 б и рис. 3), т.е. при дозах на порядок меньших в отличие от результатов работ [3,5]. Основываясь на теоретических оценках энергии образования дефектов и энергии их уровней в запрещенной зоне CIS [10] наиболее предпочтительно отнесение линий W_1 , W_2 и W_3 к излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на радиационных дефектах точечного типа V_{Cu} , V_{Se} и $(Cu_{In} + Cu_i)$ парах, соответственно. Эффекты понижения энергии всех оптических переходов (A, B, M2, M5, W_1 , W_2 , W_3 , K, P и т. д.) и уширения соответствующих спектральных линий могут быть объяснены значительным увеличением концентрации радиационных дефектов при увеличении дозы облучения в диапазоне $5 \cdot 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и развитием внутренних напряжений в кристаллах CIS. Аналогичные эффекты для линий свободных и связанных экситонов были обнаружены нами ранее при изучении влияния отклонения от стехиометрического состава в зависимости от условий роста кристаллов CIS. Эти эффекты

были также объяснены образованием различных собственных дефектов и созданием внутренних напряжений из-за нарушения стехиометрии кристаллов [11]. Основной причиной повышенной радиационной стойкости халькопиритных соединений CIS и CIGS [3,5], по нашему мнению, является высокая концентрация дефектов в выращенных плёнках и кристаллах, образуемых из-за отклонения от стехиометрического состава. В связи с этим значительная часть, создаваемых при облучении точечных дефектов идёт на залечивание исходных ростовых дефектов, что и обуславливает кажущуюся повышенную стойкость соединений CIS и CIGS. Как показали результаты настоящей работы в структурно совершенном материале CIS возможно образование радиационных дефектов при более низких дозах облучения, поскольку в этих кристаллах значительно снижена исходная концентрация ростовых дефектов.

Закключение. Впервые обнаружены радиационные дефекты точечного типа, являющиеся эффективными каналами излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Установлено что радиационные дефекты обуславливают появление в спектрах ФЛ относительно интенсивных линий $W_1 \sim 1.0215$ эВ, $W_2 \sim 1.0102$ эВ и $W_3 \sim 0.9909$ эВ. Установлено, что изменение оптических свойств высококачественных монокристаллов CIS происходит при малых дозах электронного облучения $\sim 5 \cdot 10^{15}$ см⁻². Предполагается, что собственные структурные дефекты образуемые в монокристаллах CIS при электронном облучении ответственны за образование центров излучательной рекомбинации.

Работа выполнена при поддержке проекта INTAS 01-283 и проекта БРФФИ (Ф05МС - 030).

Список литературы

- [1] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta. Prog. Photovolt.: Res. Appl. **11**, 347 (2003).
- [2] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda. Prog. Photovolt.: Res. Appl. **11**, 225 (2003).
- [3] A. Jasenek, U. Rau, T. Hahn, G. Hanna, M. Schmidt, M. Hartmann, H.W. Schock, J.H. Werner, B. Schattat, S. Kraft, K.H. Schmid, W. Bolse. Appl. Phys. A **70**, 677 (2000).
- [4] Y. Akaki, K. Yoshino, T. Ikari, S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Niki, K. Sakurai, S. Ishizuka, T. Ohshima. Appl. Phys. Lett. **85**, 1347 (2004).
- [5] U. Yamaguchi. J. Appl. Phys. **78**, 1476 (1995).
- [6] S. Messenger, R. Walters, G. Summers, T. Morton, G. La Roche, C. Signorini, O. Anzawa, S. Matsuda. Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Glasgow, UK (2000). P. 974.
- [7] M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, V.B. Zalesski, P.I. Romanov, Y.V. Feofanov, R.W. Martin, R.D. Tomlinson. J. Phys. Chem. Solids. **64**, 2005 (2003).
- [8] A.V. Mudryi, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, A.E. Hill, R.D. Pilkington, I.V. Bodnar, I.A. Viktorov, V.F. Gremenok. Jpn. J. Appl. Phys. **39** (Suppl. 39-1), 92 (2000)
- [9] A.V. Mudryi, M.V. Yakushev, R.D. Tomlinson, A.E. Hill, R.D. Pilkington, I.V. Bodnar, I.A. Viktorov, V.F. Gremenok. Appl. Phys. Lett. **7**, 2542 (2000).
- [10] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. Phys. Rev. B **57**, 9642 (1998).
- [11] M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, R.D. Tomlinson. Appl. Phys. Lett. **82**, 3233 (2003).