

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОПИРИТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu(In,Ga)Se_2 ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А.В.Мудрый¹⁾, В.Ф.Гременок¹⁾, 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. Создание высокоэффективных солнечных элементов на основе Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) является актуальной научно-технической задачей современной полупроводниковой фотоэнергетики [1,2]. Достигнутое к настоящему времени значение к.п.д. для солнечных элементов на основе CIGS составляет $\sim 19.2\%$ [3]. При этом, особое внимание уделяется созданию радиационно-стойких полупроводниковых фотопреобразователей, способных надежно и долговечно функционировать в условиях воздействия проникающей радиации, в частности, космосе [4,5]. Наиболее распространенным способом определения критериев радиационной стойкости солнечных элементов и пленок CIGS в наземных условиях является изучение деградации их параметров и физических свойств при воздействии высокоэнергетических протонов и электронов [6,7]. В настоящей работе описаны эксперименты по установлению природы радиационных дефектов при высокоэнергетическом электронном облучении в пленках CIGS, обычно используемых при серийном производстве солнечных элементов с к.п.д. $\sim 12 - 14\%$ [8]. Впервые для определения влияния воздействия электронов на CIGS соединения использован неразрушающий спектроскопический метод (люминесценция), позволяющий регистрировать образование энергетических уровней в запрещенной зоне и проводить идентификацию типа образуемых дефектов на атомарном уровне.

Методика эксперимента. В данной работе исследовались тонкие (~ 1 мкм) пленки CIGS р-типа проводимости, выращенные непосредственно на стеклянных подложках или на тонком слое молибдена, предварительно напыленном на стекло. Элементный состав пленок определялся с использованием рентгеноспектрального анализа (РСА) и сканирующей Оже электронной спектроскопии (СОЭС). Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе дозой $\sim 10^{18}$ см⁻² при температуре менее 50 °С. Плотность потока электронов составляла $\sim 2 \cdot 10^{12}$ см⁻²·сек⁻¹. Регистрация спектров поглощения в области 0.2 - 3.0 мкм проводилась на двулучевом спектрометре CARRY-500 UV-VIS-NIR (фирма Varian, США). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием дифракционного монохроматора МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \sim 0.6$ м [9]. 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 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. Элементный состав пленок CIGS, определенный с использованием РСА (усреднение проводилось по трём измерениям в разных частях образцов) и СОЭС (усреднение проводилось по измерениям концентрации на каждой стадии послойного распыления плёнки) приведен в табл.1. В этой таблице

Таблица 1. Элементный состав пленок CIGS (образец UMS 0071-2) по данным PCA и СОЭС, ($Se/M = [Se]/([Cu] + [Ga] + [In])$)

Метод измерения	Cu ат. %	In ат. %	Ga ат. %	Se ат. %	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Se/M
PCA	25.19	20.87	5.70	48.24	0.948	0.214	0.932
СОЭС	24.95	19.95	6.58	48.52	0.940	0.248	0.942

указано также соотношение разных элементов для этих методов измерения. На рис. 1 показана зависимость распределения элементов по толщине плёнки CIGS, полученная с использованием СОЭС. Как видно атомы Se и Cu распределены практически однородно по толщине пленки. В то же время атомы In и Ga распределены неравномерно, и их концентрация уменьшается и увеличивается вглубь от поверхности, соответственно. На рис. 2 приведена морфология поверхности и поперечный разрез поликристаллической пленки CIGS, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии. Как видно, для пленок характерен крупный размер отдельных кристаллитов $\sim 1-1.5$ мкм, а поверхностный слой является однородным с шероховатостью ≤ 0.1 мкм. Контуры отдельных кристаллитов размыты, очертания не четкие, а на поверхности пленки наблюдаются отдельные ячейки с размерами $\sim 0.05 - 0.2$ мкм.

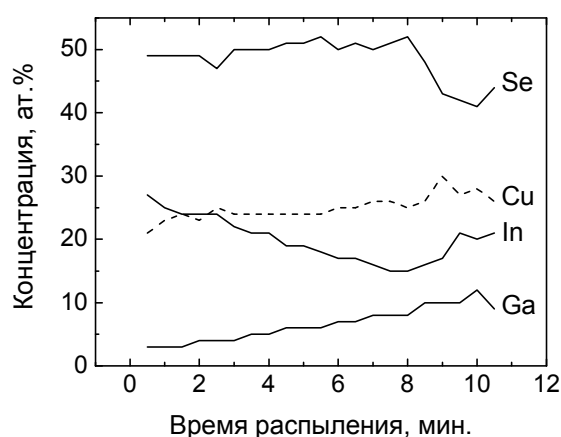


Рис.1. Профиль распределения атомов по толщине пленки CIGS по данным СОЭС.

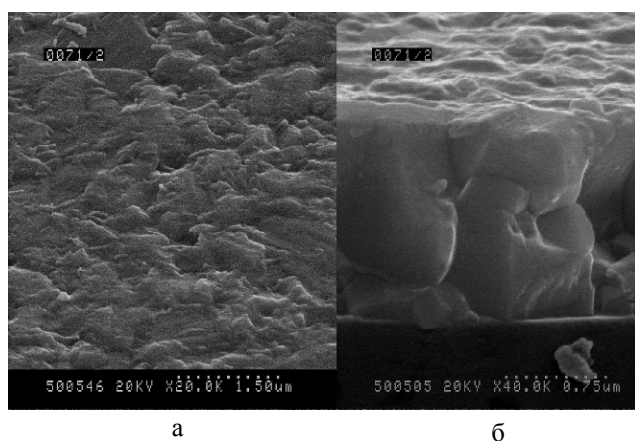


Рис.2. Морфология поверхности (а) и фрагменты поперечного скола (б) пленки CIGS.

В качестве примера на рис. 3 представлен спектр пропускания пленки CIGS, измеренный при комнатной температуре. Как видно, спектр характеризуется относительно высоким пропусканием, наличием интерференции и резким краем фундаментального поглощения, что свидетельствует о структурном совершенстве пленок. На вставке показана зависимость квадрата коэффициента поглощения (α^2) от энергии фотонов ($h\nu$), позволившая определить значение ширины запрещенной зоны (E_g) из выражения $\alpha \sim A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$, где A - константа. При расчете α учитывалось многократное внутреннее отражение, а коэффициент отражения (R), измеренный нами в спектральной области 600 – 1300 нм, составлял $R \sim 0.22$. По данным

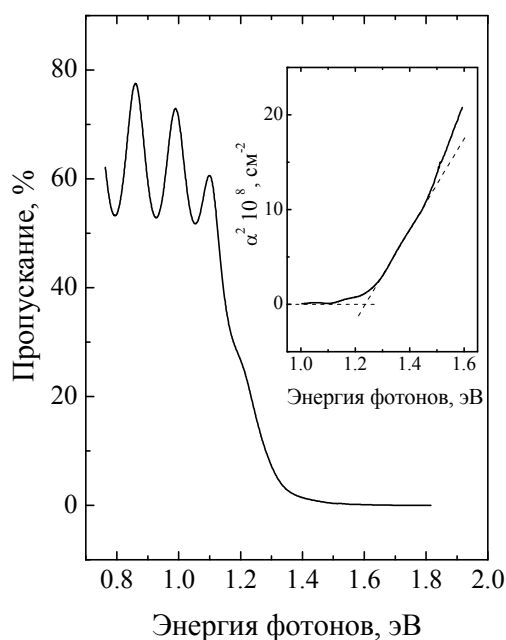


Рис.3. Спектр пропускания пленки CIGS. На вставке показана зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов.

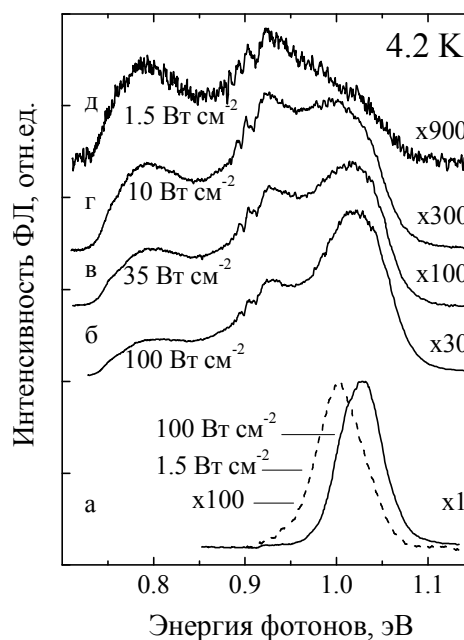


Рис.4. Спектры фотолюминесценции необлученной пленки (а) и облученной электронами для разных интенсивностей возбуждения (б-д).

поглощения значение ширины запрещенной зоны E_g при комнатной температуре составляло ~ 1.24 эВ и при 4.2 К ~ 1.28 эВ. На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции необлученной (а) и облученной пленки CIGS для разных уровней возбуждения (б-д), снятые при 4.2 К. Как видно, для спектров ФЛ необлученных пленок характерно присутствие широкой полосы 1.03 эВ с полушириной $\Gamma \sim 65$ мэВ, обусловленной близкраевой люминесценцией [10-12]. При комнатной температуре полоса имеет полуширину $\Gamma \sim 100$ мэВ и спектральное положение вблизи 1.09 эВ. Относительный сдвиг полосы при изменении интенсивности возбуждения в 10 раз составлял ~ 15 мэВ при 4.2 К. В качестве примера на рис. 4а приведены спектры ФЛ необлученной пленки для двух интенсивностей возбуждения. Высокэнергетическое смещение полос при увеличении уровня возбуждения обычно характерно для донорно-акцепторной рекомбинации или излучательной рекомбинации с участием хвостов плотности состояний вблизи зон в разупорядоченных сильнолегированных халькопиритных материалах [10-12].

При облучении пленок CIGS электронами дозой $\sim 10^{18}$ cm^{-2} происходит сильное уменьшение интенсивности близкраевой люминесценции приблизительно в 30 раз (соответствующие коэффициенты усиления указаны возле спектров), и одновременно с этим в спектрах ФЛ появляются две широкие низкоэнергетические полосы с максимумами 0.93 и 0.79 эВ, обусловленные излучательной рекомбинацией на радиационных дефектах. Общее уменьшение интенсивности полосы 1.03 эВ обусловлено двумя факторами – образованием радиационных дефектов, являющихся эффективными центрами безызлучательной рекомбинации, и образованием новых центров излучательной рекомбинации (полосы 0.93 и 0.79 эВ), т.е. относительным перераспределением интенсивности краевой полосы и полос от новых центров излучательной рекомбинации. Из рис. 4 видно, что с уменьшением

интенсивности возбуждения происходит относительное уменьшение интенсивности ближней полосы 1.03 эВ и ее низкоэнергетическое смещение по величине соответствующее смещению этой полосы в необлученных пленках. Относительного перераспределения интенсивности полос 0.93 и 0.79 эВ и их сдвига от уровня возбуждения не наблюдалось. В связи с этим предполагается, что полосы 0.93 и 0.79 эВ обусловлены оптическими переходами электронов из зоны проводимости на глубокие акцепторные уровни ~ 0.35 и 0.48 эВ, соответственно. Наиболее вероятно, что при электронном облучении образуются собственные структурные дефекты Cu_{In} и V_{In} , с уровнями 0.35 и 0.48 эВ, соответственно. Такая интерпретация основывается на теоретических квантово-химических расчетах, термодинамических оценках и экспериментально определенном положении энергетических уровней в запрещенной зоне для собственных структурных дефектов в халькопиритном соединении CuInSe_2 [13]. Вместе с этим мы не можем исключить возможности вхождения в состав оптически активных радиационных дефектов в монокристаллах CuInSe_2 остаточных технологических примесей (кислорода, углерода, водорода и т.д.). Известно, что именно примесные атомы, наряду с собственными структурными дефектами, определяют природу основных радиационных дефектов в других полупроводниках – кремний, германий, арсениде галлия и т.д.

Выражаем благодарность сотрудникам Штутгартского университета (Германия) Х. Шоку, У. Рау и К. Вейнерт за предоставление плёнок халькопиритных полупроводниковых соединений CIGS для оптических исследований. Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 01-283) и БРФФИ (проект Ф05МС-030).

Список литературы

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock. *Mater. Science Engineering R* **40**, 1 (2003).
- [2] B.A. Andersson. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **8**, 61 (2000).
- [3] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzge, R. Noufi, J. Ward, A. Duda. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **11**, 225 (2003).
- [4] U. Yamaguchi. *J. Appl. Phys.* **78**, 1476 (1995).
- [5] 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.
- [6] 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).
- [7] H.S. Lee, H. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, T. Ohshima, H. Itoh. *J. Appl. Phys.* **94**, 276 (2003).
- [8] U. Rau, H.W. Schock. *Appl. Phys. A* **69**, 131 (1999).
- [9] A.V. Mudryi, I.A. Victorov, V.F. Gremenok, A.I. Patuk, I.A. Shakin, M.V. Yakuchev. *Thin Solid Films* **431-432**, 197 (2003).
- [10] J. Krustok, H. Collan, M. Yakuchev, K. Hjelt. *Physica Scripta T* **79**, 179 (1999).
- [11] I. Dirnstorfer, Mt. Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer. *Phys. Stat. Sol. (a)* **168**, 163 (1998).
- [12] M.V. Yakuchev, R.W. Martin, F. Urquhart, A.V. Mudryi, H.W. Schock, J. Krustok, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (Suppl. 39–1), 320 (2000).
- [13] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).