# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu(In,Ga)Se_2$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ВОДОРОДА

В.Д. Живулько[1)], А.В. Мудрый[1)], И.Д. Мялик[1)], М.В. Якушев[2)], М.А. Сулимов[2)]
[1)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск 220072, Беларусь, vad.zhiv@gmail.com*
[2)]*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Новосибирск 630090, Россия*

В диапазоне температур от 8 до 280 K исследована фотолюминесценция (ФЛ) тонких пленок твердых растворов $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGSe) с содержанием галлия x = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0.22, созданных методом магнетронного распыления металлических прекурсоров (Cu, In, Ga) на стеклянные подложки с контактным слоем Mo и их последующей селенизации. Установлено, что облучение тонких пленок ионами водорода $H^+$ с энергией 2.5 кэВ и дозой $10^{17}$ см$^{-2}$ приводит к уменьшению интенсивности доминирующей полосы ФЛ в близкраевой области BT ~ 1.16 эВ в 3 раза. При имплантации водорода также изменяется спектральное положение и происходит перераспределение интенсивности других полос в области энергии от 1.1 до 0.7 эВ. Анализ зависимостей интенсивности ФЛ, энергетического положения и спектральной формы полос ФЛ от температуры образцов позволил определить отличие процессов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в необлученных и имплантированных водородом пленках CIGSe. Обсуждаются возможные механизмы излучательной рекомбинации и природа дефектов структуры в тонких пленках CIGSe.

***Ключевые слова:*** $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$; тонкие пленки; фотолюминесценция; дефекты структуры.

# PHOTOLUMINESCENCE OF $Cu(In,Ga)Se_2$ THIN FILMS IMPLANTED WITH IOW ENERGY HYDROGEN IONS

V.D. Zhivulko[1)], A.V. Mudryi[1)], I.D. Myalik[1)], M.V. Yakushev[2)], M.A. Sulimov[2)]
[1)]*Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, 220072 Minsk, Belarus, vad.zhiv@gmail.com*
[2)]*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620108 Ekaterinburg, Russia*

The photoluminescence (PL) in the region from 4 K and 280 K of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGSe) solid solutions thin films with a gallium content of x = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0.22, produced by magnetron sputtering of metals (Cu, In, Ga) on the glass substrates with a Mo back contact layer and their subsequent selenization, has been investigated. It was established that irradiation of the films with hydrogen ions $H^+$ with an energy of 2.5 keV and a dose of $10^{17}$ cm$^{-2}$ leads to a decrease in the intensity of a PL band, dominating the spectrum in the near-band-edge region, BT ~ 1.16 eV by a factor of 3. Hydrogen implantation also changes the BT spectral position and redistributes the intensity of other bands in the energy region from 1.1 to 0.7 eV. Analysis of dependencies on the sample temperature on the intensity, energy position, and spectral shape of the PL bands made it possible to determine the difference between the processes of radiative recombination of nonequilibrium charge carriers in the unirradiated and hydrogen-implanted CIGSe thin films. Possible mechanisms of radiative recombination and the nature of structural defects in CIGSe thin films are discussed.

***Keywords:*** $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$; thin films; photoluminescence; дефекты структуры.

## Введение

В последние годы солнечные элементы на основе прямозонных полупроводников $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGSe) со структурой халькопирита достигли относительно высоких значений коэффициента полезного действия ~ 22.6 –23.3 % [1-3]. Исследования показали высокую радиационную стойкость электрических характеристик солнечных элементов при облучении электронами с энергией 3 МэВ, что важно для их использования в космосе [4]. Известно, что имплантация ионов водорода приводит к образованию дефектов структуры и

пассивации оборванных электронных состояний в поликристаллических зернах и на их границах в тонких пленках CIGSe [5, 6]. В настоящей работе приведены новые данные по механизмам излучательной рекомбинации на дефектах структуры в тонких пленках твердых растворов CIGSe.

**Материалы и методы**

Пленки создавались методом магнетронного распыления высокочистых металлических прекурсоров (Cu, In, Ga) на стеклянные подложки с контактным слоем Mo и их последующей селенизацией при высоких температурах 300 – 550°C в многостадийном процессе (гетероструктуры CIGSe/Mo/стекло) [5-7]. Толщина поликристаллических пленок составляла ~ 1.6 – 1.8 мкм с размерами зерен ~ 0.6 – 1.2 мкм. Твердые растворы $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ имели состав x = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0.22. Тонки пленки CIGSe имплантировались водородом $H^+$ с энергией 2.5 кэВ и дозой ~ $10^{17}$ см$^{-2}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием лазерного возбуждения на длине волны 532 нм с плотностью мощности 3 Вт/см$^2$ по методике, описанной в [5, 6].

**Результаты и их обсуждение**

На рисунке 1 приведены спектры ФЛ для необлученной пленки CIGSe, снятые в диапазоне температур T ~ 8 – 280 K. Как видно, при T ~ 8 K доминирующей является полоса с максимумом BT ~ 1.159 эВ. При увеличении температуры до 50 – 70 K полоса BT смещается в область низких энергий на ~ 15 мэВ, а затем происходит изменение механизма излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, и полоса сдвигается в область высоких энергий до BB ~ 1.187 эВ при T~ 280 K. Полоса BT обусловлена рекомбинацией свободных электронов с дырками в «хвостах» плотности состояний валентной зоны [8]. Полоса BI ~ 1.06 эВ может быть отнесена к рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на акцепторных уровнях дефектов выше «хвостов» плотности состояний, и она также сдвигается в область высоких энергий при возрастании температуры.

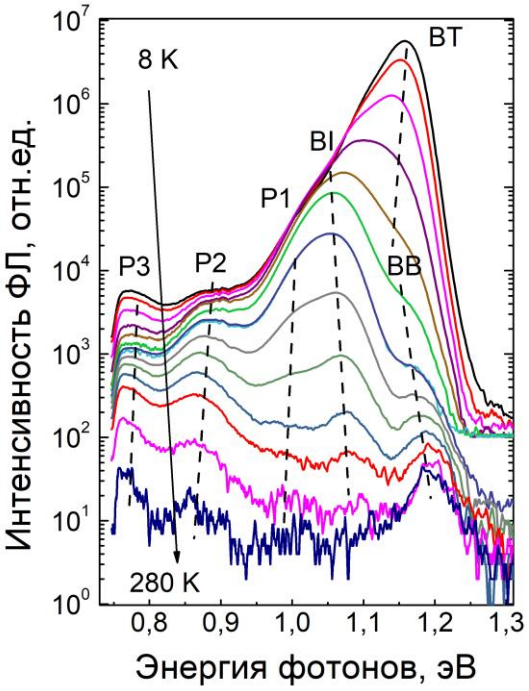


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции необлученной тонкой пленки твердых растворов $Cu(In,Ga)Se_2$ при различных температурах

Полосы P1 ~ 0.99 эВ, P2 ~ 0.88 эВ и P3 ~ 0.78 эВ при повышении температуры сдвигаются в область низких энергий и их появление в спектрах ФЛ обусловлено излучательной рекомбинацией на более глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне твердых растворов CIGSe. Образование собственных дефектов структуры (атомы меди, замещающие индий – $Cu_{In}$, вакансий меди и селена $V_{Cu}$ и $V_{Se}$ и др.), в процессе формирования тонких пленок CIGSe является причиной появления полос ФЛ. Смещение полос ФЛ в область низких энергий указывает на то что при увеличении температуры все более глубокие уровни в «хвосте» валентной зоны термически опустошены и поэтому демаркационный уровень $\varepsilon_p$ разделяет состояния на рекомбинационные центры и уровни прилипания, опустошенные термической ионизацией [8].

На рисунке 2 представлены спектры ФЛ тонких пленок, облученных ионами $H^+$ с энергией 2.5 кэВ и дозой ~ $10^{17}$ см$^{-2}$.

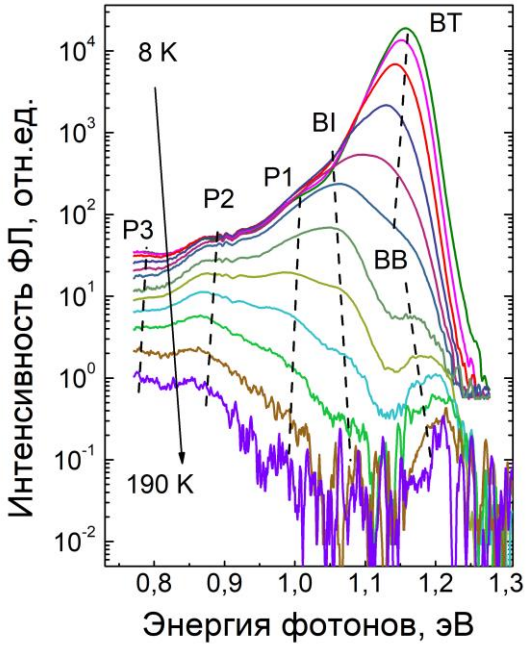


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при различных температурах тонкой пленки $Cu(In,Ga)Se_2$, облученной протонами с дозой $10^{17}$ см$^{-2}$

Как видно из сравнительного анализа спектров ФЛ имплантация водорода приводит к уменьшению интенсивности ФЛ в 3 раза, что указывает на образование ионно-индуцированных дефектов структуры, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. При этом наблюдается некоторое различие в спектральном положении полос ФЛ и относительное перераспределения их интенсивности. В частности, при повышении температуры полоса BI смещается в высокоэнергетическую область меньше по сравнения с её смещением для необлученной пленки CIGSe. Необходимо отметить, что ширина запрещённой зоны $E_g$ твердых растворов, определенная по данным измерения фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции для пленок CIGSe составила ~ 1.195 эВ при 8 К. Это значение близко к величине энергии межзонных переходов BB ~ 1.187 эВ и BB ~ 1.191 эВ для необлученных и имплантированных пленок CIGSe.

## Заключение

Воздействие ионов водорода приводит к образованию дефектов структуры в тонких пленках CIGSe, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Это уменьшает интенсивности фотолюминесценции близкраевой полосы BT и способствует перераспределению каналов излучательной рекомбинации (полосы BI, P1, P2 и P3).

Работа выполнена по ГПНИ «8. Материаловедение, новые материалы и технологии», задание 1.4.4.

## Библиографические ссылки

1. Green M.A., Dunlop E.D., Siefer G., Yoshita M., Kopidakis N., Hao X. Solar cell efficiency tables (version 61). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2023; 31(1): 3-16.
2. Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H. Cd-free $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE J. Photovolt.* 2019; 9(6): 1863-1867.
3. Spindler C., Babbe F., Wolter M.H., Ehre F., Santosh K., Hilgert P., Werner F., Siebentritt S. Electronic defects in $Cu(In,Ga)Se_2$: Towards a comprehensive model. *Phys. Rev. Mater.* 2019; 3: 090302.
4. Weinert K., Jasenek A., Rau U. Consequence of 3-Mev electron irradiation on the photovoltaic output parameters of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells. *Thin Solid Films* 2003; 431-432: 453-456.
5. Yakushev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schock H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. Photoluminescence study of hydrogen implanted Cu(In,Ga)Se2 thin films. *Jap. J. Appl. Phys.* 2000; 39(39-1) 320-321.
6. Borodavchenko O.M., Zhivulko V.D., Mudryi A.V., Yakushev M.V., Mogilnikov I.A. Radiative recombination at ion-implanted defects in $Cu(In,Ga)Se_2$ alloy thin films. *Semiconductors* 2021; 55(2): 127-133.
7. 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 Sol. Films* 2001; 387(1-2): 201-204.
8. Леванюк А.П., Осипов В.В. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников. *УФН* 1984; 133 (3): 427-477.