

Спонтанное и стимулированное излучение в тонких пленках твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ в составе солнечных элементов

© И.Е. Свитенков¹, В.Н. Павловский¹, Е.В. Муравицкая¹, Е.В. Луценко¹, Г.П. Яблонский¹,
О.М. Бородавченко², В.Д. Живулько², А.В. Мудрый^{2,¶}, М.В. Якушев^{3,4}, С.О. Когновицкий⁵

¹ Институт физики Национальной академии наук Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

² Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
220072 Минск, Беларусь

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
620108 Екатеринбург, Россия

⁴ Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: mudryi@physics.by

Поступила в Редакцию 15 июня 2020 г.

В окончательной редакции 22 июня 2020 г.

Принята к публикации 22 июня 2020 г.

Представлены результаты исследования спектров излучения тонких нанокристаллических пленок прямозонных твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ (CIGSSe) в структуре солнечных элементов при непрерывном ~ 0.5 Вт/см² и наносекундном импульсном лазерном возбуждении в диапазоне плотности мощности возбуждения 0.1–53 кВт/см² и температурах 10–300 К. Обнаружено, что в тонких пленках CIGSSe возникает стимулированное излучение в интервале температур от 10 до 90 К в спектральной области $h\nu = 1.062$ – 1.081 эВ с минимальным уровнем пороговой накачки ~ 1 кВт/см². Показано, что с ростом интенсивности возбуждающего излучения полосы спонтанного излучения смещаются в сторону больших энергий. Установлено, что полосы фотолюминесценции при низких уровнях возбуждения и полосы стимулированного излучения смещаются с ростом температуры в сторону высоких энергий, а полосы ФЛ при высоких уровнях возбуждения смещаются при этом в сторону низких энергий. Обсуждаются возможные причины и механизмы влияния температуры и интенсивности возбуждения на спектральные положения полос спонтанного и стимулированного излучения пленок твердых растворов.

Ключевые слова: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, CIGSSe, тонкие пленки, фотолюминесценция, стимулированное излучение, температурная зависимость, солнечный элемент.

DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49943.9466

1. Введение

Прямозонные полупроводниковые соединения CuInS_2 , CuInSe_2 , CuGaS_2 , CuGaSe_2 и твердые растворы на их основе $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe), $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ (CIGSSe) имеют структуру халькопирита и ширину запрещенной зоны, изменяющуюся в диапазоне энергий $E_g \sim 1.00$ – 2.43 эВ [1]. Варьирование элементного состава в твердых растворах этих полупроводников позволяет приблизить значение E_g к оптимальному значению для фотовольтаического преобразования энергии в однопереходных солнечных элементах и способствовать созданию высокоэффективных солнечных элементов на основе твердых растворов CIGSe и CIGSSe [2–7]. Коэффициент полезного действия (кпд) солнечных элементов на основе тонких пленок $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ к настоящему времени достиг значения 23.35% [7]. Улучшение структурных характеристик и оптических свойств базовых поглощающих слоев CIGSe и CIGSSe может привести к дальнейшему повышению КПД солнечных элементов на их основе [8]. Импульсное лазерное возбуждение,

до недавнего времени практически не использовавшееся для исследования фотолюминесценции пленок CIGSSe при высоких уровнях возбуждения, может дать новую информацию о поведении свободных неравновесных носителей заряда (ННЗ), ответственных за создание фототока в солнечных элементах и, соответственно, качестве тонких пленок и их применимости для фотовольтаического преобразования [9]. В настоящей работе впервые представлены данные по стимулированному излучению (СИ) пленок CIGSSe в солнечных элементах при низких температурах (10–90 К) и уровнях импульсного лазерного возбуждения $I_{\text{exc}} = 0.1$ – 53 кВт/см².

2. Эксперимент

Исследовались промышленно созданные солнечные элементы с КПД $\sim 6\%$ (напряжение холостого хода — $U_{oc} \sim 4.615$ В, плотность тока короткого замыкания — $J_{sc} \sim 3.174$ мА/см², фактор заполнения вольт-амперной характеристики — $FF \sim 0.4092$, усло-

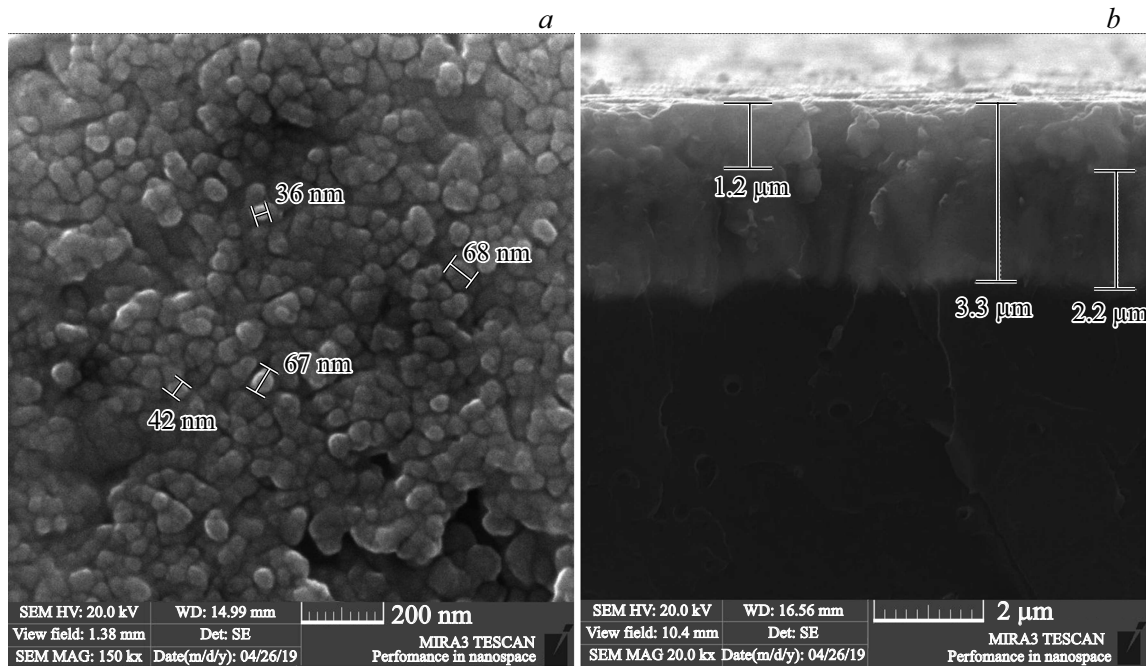


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности тонкой пленки CIGSSe (a) и поперечного среза гетероструктуры: EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe (b).

вия освещения — AM1.5G, 1000 Вт/м²) на основе твердых растворов CIGSSe, сформированных на стеклянных подложках по технологии, разработанной ранее [10,11]. Солнечный элемент имел следующую структуру: EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло, в которой верхний прозрачный слой, обозначенный EVA (этиленвинилацетат), являлся защитным. Халькогенизация прекурсоров Cu, Ga, In и Se проводилась с использованием быстрого термического процесса в атмосфере H₂S [10,11]. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α-излучения. Дифрактограмма снималась в области углов дифракции 2θ ~ 15–80° в режиме сканирования с шагом 0.02° и временем накопления сигнала 4 с. Микроструктура поверхности и поперечных срезов солнечных элементов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN MIRA 3, оснащенный рентгеноспектральным анализатором EDX X-Max (рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, РЭС). Фотолюминесценция (ФЛ) тонких пленок CIGSSe возбуждалась с использованием непрерывного или импульсного лазерного излучения с длиной волны λ = 532 нм (τ_{imp} = 15 нс, f = 15 Гц). Возбуждающее излучение фокусировалось на поверхность образцов в пятно площадью ~ 1 мм². Для исследования ФЛ при низких температурах образцы помещались в оптический гелиевый рефрижератор замкнутого цикла CCS-150 (Janis Research Company, USA), позволяющий устанавливать температуру образцов в диапазоне 10–325 К и поддерживать ее с точностью 0.1 К. Регистрация ФЛ осуществлялась монохроматором M266 (Солар ЛС, Минск) с установленным на его выходе детектором ИК излу-

чения Hamamatsu G9212-512S, рабочий спектральный диапазон 0.9–1.7 мкм, соединенным с компьютером.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, a и b приведены СЭМ-изображения поверхности и поперечного среза тонкой пленки твердых растворов CIGSSe в структуре солнечного элемента соответственно. Необходимо отметить, что СЭМ-изображение поверхности получено с тыльной стороны тонкой пленки CIGSSe после специальной процедуры отделения стеклянной подложки со слоем Mo, т.е. структуры Mo/стекло от готового солнечного элемента. Как видно на рис. 1, a, нанокристаллы в базовом поглощающем слое CIGSSe плотно упакованы и их типичные размеры составляют ~ 30–80 нм. На рис. 1, b видно, что общая толщина полупроводниковой гетероструктуры ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe составляет ~ 3.3 мкм с толщиной пленки твердых растворов CIGSSe ~ 1.2 мкм (верхний слой) и общей толщиной слоев ZnO:Al/i-ZnO/CdS ~ 2.2 мкм (средний слой). Нижний темный слой в структуре относится к покровной пленке EVA.

На рис. 2 приведена экспериментальная дифрактограмма структуры EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe, снятая со стороны базового поглощающего слоя CIGSSe. Доминирующими рефлексами на дифрактограмме являются 101, 112, 204/220 и 116/312 в области углов 2θ ~ 17.26, 26.89, 44.57 и 56.76° соответственно, относящиеся к тонкой пленке CIGSSe со структурой халькопирита. На рис. 2 видно, что соотношение интенсив-

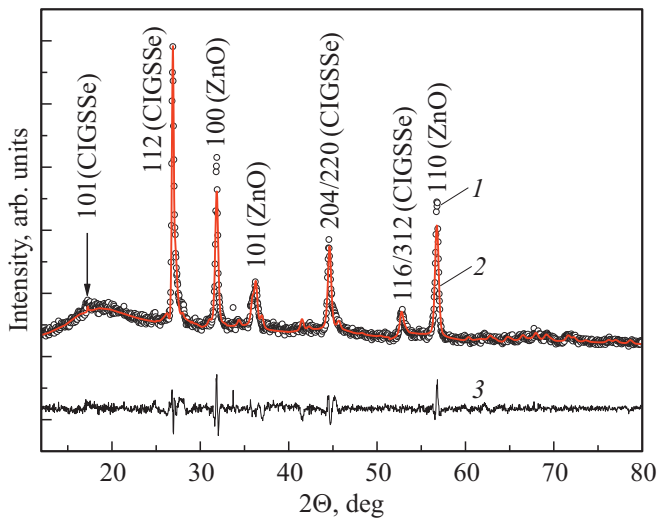


Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктуры EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe, снятая с тыльной стороны тонкой пленки CIGSSe: 1 — эксперимент, 2 — подгоночная кривая, 3 — разностная кривая.

ностей основного рефлекса 112 и рефлексов 204/220 на дифрактограмме составляет $I_{112}/I_{204/220} \sim 3$. Это указывает на преимущественную ориентацию нанокристаллов в кристаллографическом направлении $\langle 112 \rangle$ в твердых растворах CIGSSe. Высокая интенсивность и малая полуширина рефлексов свидетельствуют об однородности состава и высоком качестве кристаллической структуры сформированных твердых растворов. Дополнительные рефлексы отражения 100, 101 и 110 в области углов дифракции $2\theta \sim 31.85, 36.27$ и 56.76° , соответственно, относятся к слоям ZnO (рис. 2). Широкий рефлекс в области углов $2\theta \sim 18^\circ$ обусловлен наличием слоя EVA.

Определение параметров элементарных ячеек для двух фаз CIGSSe и ZnO проводилось методом аппроксимации экспериментальных контуров дифракционных рефлексов псевдофойгтовыми кривыми с использованием метода Ритвельда и полнопрофильной процедуры их подгонки к экспериментальным данным по программе FullProf [12,13]. На рис. 2 приведена разностная кривая 3, демонстрирующая хорошее согласие экспериментальных (кривая 1) и подгоночных данных (кривая 2) по результатам обработки дифрактограмм методом Ритвельда. Параметры элементарных ячеек для тонких пленок соединения ZnO составили: $a \sim 3.248 \text{ \AA}$ и $c \sim 5.217 \text{ \AA}$, что соответствует гексагональной структуре на основе вюрцита [14]. Для твердых растворов CIGSSe параметры элементарной ячейки составили: $a \sim 5.729 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.47 \text{ \AA}$, что соответствует тетрагональной системе (структура халькопирита) с пространственной группой симметрии $I-42d$ (No.122) [15].

Сравнительный анализ углового положения основных рефлексов на дифрактограмме и параметров элементарной ячейки a и c , полученных в настоящей работе, с аналогичными данными, приведенными в рабо-

тах [16–19], позволил нам оценить усредненный состав исследовавшихся твердых растворов CIGSSe. Анализ основывался на том, что по мере увеличения содержания Ga и S в твердых растворах CIGSSe дифракционные рефлексы смещаются в область больших углов 2θ [16–19]. При этом учитывалось, что, согласно закону Вегарда, параметры элементарных ячеек соединений со структурой халькопирита уменьшаются от $a \sim 5.782 \text{ \AA}$ (CuInSe_2) до $a \sim 5.349 \text{ \AA}$ (CuGaS_2) и от $c \sim 11.619 \text{ \AA}$ (CuInSe_2) до $c \sim 10.470 \text{ \AA}$ (CuGaS_2) при уменьшении содержания In и Se в нанокристаллах твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ [18]. На основании проведенных нами вычислений для параметров элементарной ячейки $a \sim 5.729 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.47 \text{ \AA}$ с использованием данных работы [18] численные значения соотношения элементов $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ и $y = \text{S}/(\text{S} + \text{Se})$ в тонких пленках твердых растворах $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ составляют: $x \approx 0.13$ и $y \approx 0.13$.

Необходимо отметить, что дифрактограмма, снятая со стороны слоя EVA, закрывающего гетероструктуру ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe, была подобна дифрактограмме, представленной на рис. 2. Рентгенодифракционные исследования показали наличие рефлексов отражения от двух фаз ZnO и CIGSSe с углами дифракции 2θ , близкими к вышеуказанным значениям. Отличие состояло в том, что интенсивность широкого рефлекса в области углов дифракции $2\theta \sim 18^\circ$ была в 2.5 раза больше по сравнению с данными, представленными на рис. 2.

Состав твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, определенный методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии при сканировании электронного зонда по тыльной поверхности тонкой пленки, показал усредненное по 10 различным точкам соотношение атомных долей элементов, составившее: $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.12$ и $y = \text{S}/(\text{S} + \text{Se}) \sim 0.12$. Эти значения оказались близки к соотношению атомных долей элементов, определенных на основе рентгеноструктурных исследований.

Основываясь на экспериментально установленных значениях соотношений элементов x и y в твердых растворах $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, представлялось целесообразным определение их ширины запрещенной зоны. Как известно, ширина запрещенной зоны пятикомпонентных твердых растворов E_g^{CIGSSe} в диапазоне составов $0 \leq x \leq 1$ и $0 \leq y \leq 1$ может быть теоретически определена с использованием следующего выражения [1,18,19]:

$$E_g^{\text{CIGSSe}}(x, y) = (1 - y) \times [(1 - x)E_g^{\text{CISSe}}(y) + xE_g^{\text{CGSSe}}(y) - b^{\text{CIGSe}}x(1 - x)] + y [(1 - x)E_g^{\text{CISSe}}(y) + xE_g^{\text{CGSSe}}(y) - b^{\text{CIGS}}x(1 - x)], \quad (1)$$

где сокращенные обозначения элементов соответствуют определенным типам твердых растворов: CISSe — $\text{CuIn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, CGSSe — $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$, CIGSe —

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, CIGS — $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$, а коэффициент b отражает прогиб их прямых энергетических зон в зависимости от состава x или y .

Отметим, что с учетом известных [1] численных значений ширины запрещенной зоны для соединений CuInSe_2 ($E_g \sim 0.98$ эВ), CuInS_2 ($E_g \sim 1.46$ эВ), CuGaSe_2 ($E_g \sim 1.67$ эВ) и CuGaS_2 ($E_g \sim 2.4$ эВ), а также коэффициентов прогиба зон для соответствующих твердых растворов CISSe ($b \sim 0.17$), CGSSe ($b \sim 0$), CIGSe ($b \sim 0.167$) и CIGS ($b \sim 0.19$) формула (1), по данным работ [18,19], была преобразована к следующему виду:

$$E_g^{\text{CIGSSe}}(x, y) = (0.98 + 0.167x^2 + 0.17y^2 + 0.023x^2y - 0.17xy^2 + 0.397xy + 0.31y + 0.523x) \text{ эВ.} \quad (2)$$

Используя формулу (2) и определенные соотношения элементов $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.12$ и $y = \text{S}/(\text{S} + \text{Se}) \sim 0.12$, нами оценено численное значение ширины запрещенной зоны исследовавшихся твердых растворов, составившее $E_g^{\text{CIGSSe}} \sim 1.09$ эВ. Необходимо отметить, что определенное в настоящей работе значение E_g согласуется с экспериментальными данными различных работ по величине $E_g \sim 1.07\text{--}1.10$ эВ для твердых растворов CIGSSe с подобными составами, характеризующимися неоднородным распределением S и Ga [1,10,18–21].

Наличие неоднородного распределения элементов In и Ga, а также S и Se в твердых растворах приводит к флуктуациям ширины запрещенной зоны в тонких пленках, т.е. наличие локальных потенциальных ям в разрешенных зонах [22]. Вследствие этого возможна межзонная излучательная рекомбинация с энергией кванта, меньшей среднего значения ширины запрещенной зоны CIGSSe . Поликристаллическая пленка твердых растворов CIGSSe является частично компенсированным полупроводником p -типа проводимости. Значительная концентрация ионизованных примесей приводит к флуктуациям электростатического потенциала в твердых растворах, которые не могут быть экранированы при малой концентрации свободных ННЗ. Флуктуации электростатического потенциала приводят к искривлению разрешенных зон и появлению локальных потенциальных ям в энергетической зонной структуре, которые при достаточном уровне возбуждения импульсным лазерным излучением могут частично или полностью заполняться носителями заряда с последующей их излучательной рекомбинацией [23].

На рис. 3, *a* представлены спектры излучения пленки при различной плотности мощности возбуждающего импульсного лазерного излучения при $T = 10$ К. При минимальном уровне возбуждения максимум спектра излучения расположен около 1.013 эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны монокристаллического CuInSe_2 (1.05 эВ при $T = 4.2$ К) [24]. При низком уровне возбуждения доминирующей является рекомбинация через состояния примесей и дефектов в хвостах

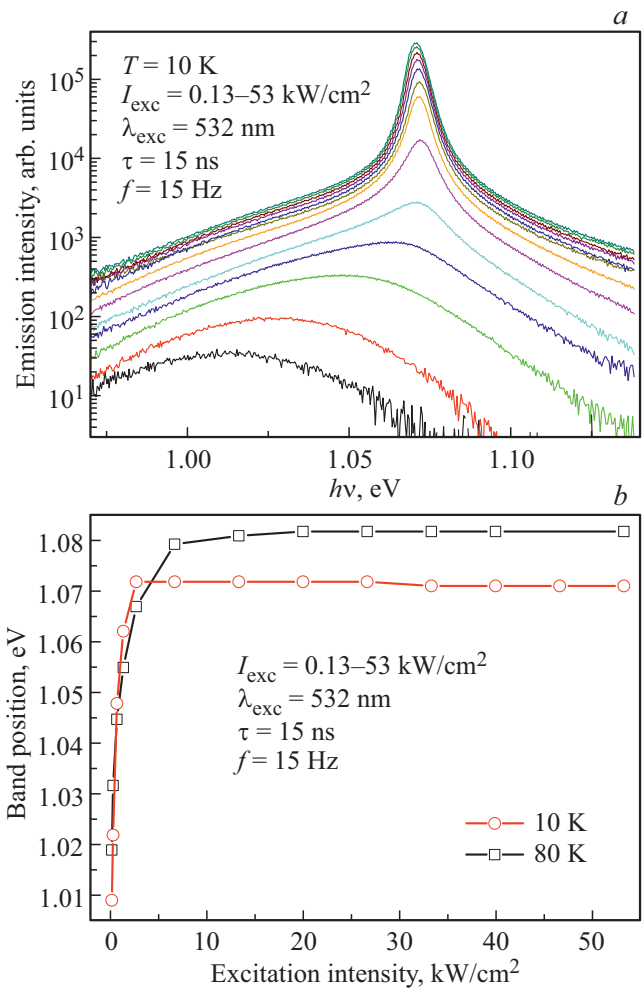


Рис. 3. Спектры излучения пленки CIGSSe при различных интенсивностях возбуждения при $T = 10$ К (*a*) и положение максимума полосы ее излучения в зависимости от интенсивности возбуждения при 10 и 80 К (*b*).

зон CIGSSe . При увеличении интенсивности возбуждения наблюдается значительное высокоэнергетическое смещение спектра спонтанного излучения, так как происходит заполнение ННЗ энергетических состояний в хвостах зон. При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения до ~ 1 кВт/см² с высокоэнергетической стороны от максимума спонтанного излучения ~ 1.07 эВ появляется узкая полоса СИ, спектральное положение которой практически не изменяется при повышении уровня возбуждения (рис. 3, *b*), что свидетельствует о достижении ННЗ энергетических уровней в области высокой плотности состояний, соответствующей межзонной излучательной рекомбинации. При этом межзонное СИ создается рекомбинационными переходами ННЗ из локальных потенциальных ям в разрешенных зонах и энергия кванта $h\nu = 1.07$ эВ СИ при 10 К меньше среднего значения ширины запрещенной зоны $E_g = 1.09$ эВ для исследуемой пленки на 20 мЭВ. При $T = 80$ К максимум СИ смещается в сторону больших

энергий на ~ 10 мэВ до 1.08 эВ, а порог его появления увеличивается до ~ 7 кВт/см².

Смещение спектра излучения пленки в направлении повышения плотности состояний в локальных потенциальных ямах разрешенных зон является одной из причин замедления и остановки высокоэнергетического сдвига спектра СИ. При наличии СИ происходит насыщение каналов рекомбинации в твердых растворах CIGSSe в энергетическом интервале меньше энергии кванта СИ. Нарастание интенсивности СИ при повышении уровня возбуждения приводит к стабилизации концентрации ННЗ, оно препятствует заполнению потенциальных ям и является второй причиной остановки высокоэнергетического сдвига спектра СИ. При низких температурах, когда остановка высокоэнергетического смещения спектра СИ уже произошла вследствие повышения уровня возбуждения, повышение температуры приводит к дальнейшему высокоэнергетическому сдвигу этого спектра вследствие термического выброса ННЗ на более высокие уровни в локальных потенциальных ямах разрешенных зон (рис. 4). Таким образом, в пленке CIGSSe проявляется неполное заполнение локальных потенциальных ям в зонах при создаваемых импульсным лазерным излучением концентрациях ННЗ при низких температурах даже при больших интенсивностях возбуждающего лазерного излучения, соответствующих остановке высокоэнергетического сдвига спектра стимулированного излучения (10 и 80 К). В пленке CIGSSe наблюдается низкий порог СИ (~ 1 кВт/см² при $T = 10$ К, рис. 3, b). Остановка при этой температуре высокоэнергетического смещения спектра СИ около $h\nu \sim 1.07$ эВ при сравнительно невысоком уровне возбуждения, незначительно превышающем порог, свидетельствует об ограничении стимулированным излучением, нарастающим с накачкой, концентрации ННЗ в пленке на невысоком уровне, хотя и достаточном для развития СИ. Таким образом, СИ „носит“ избыточную концентрацию ННЗ. Продолжение при повышении температуры до $T = 80$ К высокоэнергетического сдвига спектра СИ до $h\nu \sim 1.08$ эВ после его остановки при $T = 10$ К вследствие повышения уровня возбуждения свидетельствует о неполном заполнении локальных потенциальных ям при $T = 10$ К. Важно отметить, что ширина запрещенной зоны $E_g \sim 1.08$ эВ, найденная по оптическим измерениям, при высоких уровнях возбуждения согласуется со значением $E_g \sim 1.09$ эВ, полученным на основе рентгеноструктурных измерений и по данным определения химического состава твердых растворов CIGSSe.

Повышение температуры при наличии СИ при фиксированном уровне возбуждения приводит к термическому перераспределению ННЗ на более высокие уровни энергии в потенциальных ямах разрешенных зон, сопровождающемуся высокоэнергетическим смещением спектра СИ.

Для фиксированного уровня импульсного лазерного возбуждения $I_{exc} = 8$ кВт/см² (рис. 4) при повышении температуры наблюдаются два участка смещения спектра излучения: сначала до 90 К — высокоэнергетическое

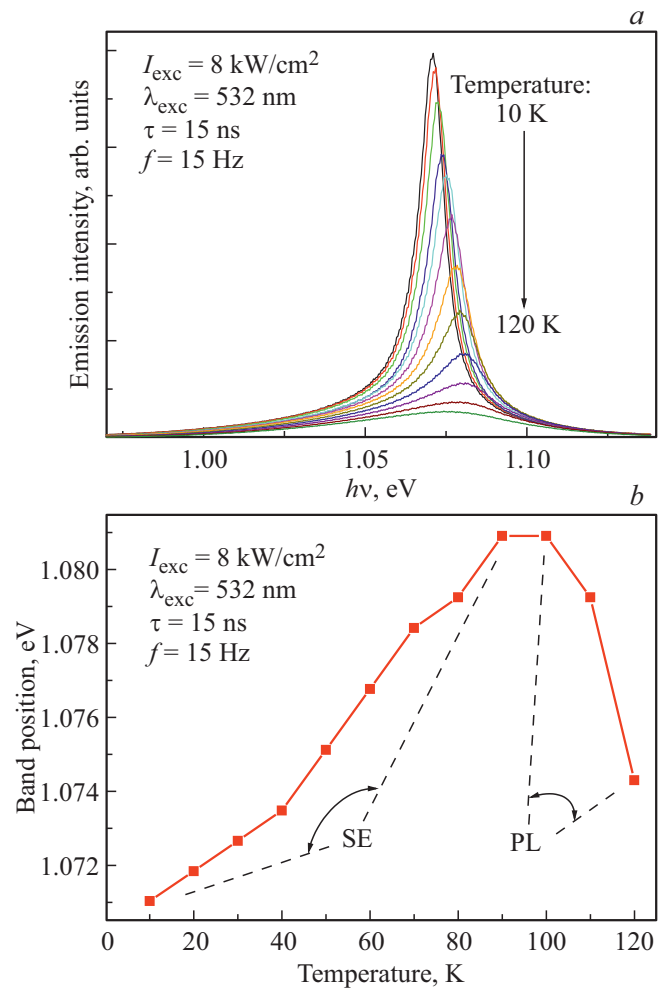


Рис. 4. Спектры излучения пленки CIGSSe при различных температурах (a) и положение максимума полосы ее излучения в зависимости от температуры (b) при неизменной интенсивности возбуждения $I_{exc} = 8$ кВт/см² излучением импульсного лазера.

от 1.071 до 1.081 эВ при наличии СИ, а затем от 100 до 120 К — низкоэнергетическое до 1.074 эВ в отсутствие СИ. Для $I_{exc} = 1.33$ кВт/см² (рис. 5) при повышении температуры до 30 К спектр смещается сначала в высокоэнергетическую область от 1.062 до 1.065 эВ при наличии СИ, а затем от 40 до 110 К в низкоэнергетическую до 1.057 эВ. Очевидно, переход к СИ сопровождается изменением направления смещения спектра излучения пленки. Смена направления спектрального сдвига излучения пленки при повышении температуры обусловлена температурным срывом СИ вследствие активации каналов безызлучательной рекомбинации.

При уменьшении уровня возбуждения до исчезновения СИ, в энергетическом интервале меньше энергии кванта СИ (предпороговый режим, рис. 5) происходит частичное снятие заселенности неравновесными носителями заряда уровней энергии в локальных потенциальных ямах разрешенных зон. Повышение температуры приводит к активации каналов безызлучательной реком-

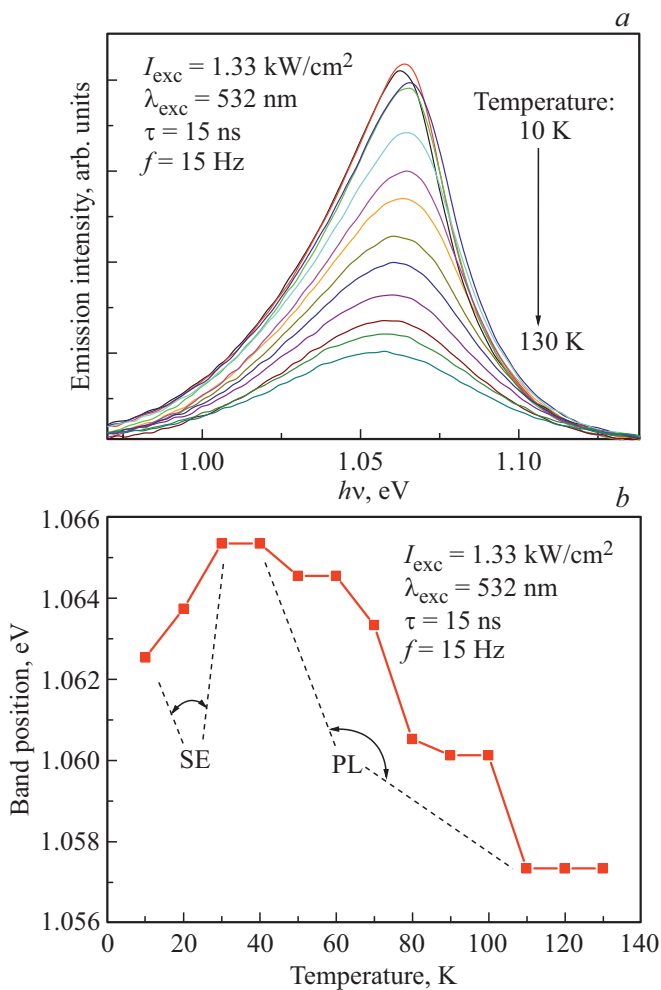


Рис. 5. Спектры излучения пленки CIGSSe при различных температурах (a) и положение максимума полосы ее излучения в зависимости от температуры (b) при неизменной интенсивности возбуждения $I_{\text{exc}} = 1.33 \text{ кВт/см}^2$ излучением импульсного лазера.

бинации и, как следствие, возрастающему с температурой опустошению уровней энергии в потенциальных ямах разрешенных зон и процесс излучательной рекомбинации реализуется с участием нижележащих уровней, заполняемых неравновесными носителями заряда перед излучательной рекомбинацией. Это приводит к низкоэнергетическому сдвигу спектра спонтанного излучения при постоянном (вблизи, но ниже порога СИ) уровне возбуждения. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны при повышении температуры является еще одним фактором, приводящим к низкоэнергетическому сдвигу спектра спонтанного излучения при межзонном механизме излучательной рекомбинации.

На рис. 6, a представлены спектры ФЛ пленки CIGSSe при низком уровне возбуждения $I_{\text{exc}} = 0.5 \text{ Вт/см}^2$ излучением непрерывного лазера, зарегистрированные при различных температурах. При повышении температуры от 10 до 300 К происходит уменьшение интенсивности полосы ФЛ и ее высокоэнергетический сдвиг от 0.985

до 1.028 эВ (рис. 6, b), что свидетельствует о наличии рекомбинации с участием уровней энергии в хвостах плотности состояний CIGSSe. В этом случае наблюдается близкраевая люминесценция с энергией кванта меньше ширины запрещенной зоны CIGSSe, что не позволяет непосредственно наблюдать поведение свободных носителей заряда, ответственных за создание фототока в солнечном элементе. Для постоянного низкого уровня возбуждения излучением непрерывного лазера при повышении температуры происходит термический выброс ННЗ на вышерасположенные уровни энергии в хвостах зон, вследствие чего наблюдается высокоэнергетический сдвиг спектра близкраевого излучения пленки.

Различие температурных зависимостей спектрального положения полос ФЛ в тонких пленках твердых растворов CIGSSe при низком уровне возбуждения непрерывным лазером ($I_{\text{exc}} \sim 0.5 \text{ Вт/см}^2$, рис. 6) и предпороговом уровне импульсного лазерного возбуждения ($I_{\text{exc}} \sim 1 \text{ кВт/см}^2$, рис. 5) свидетельствует об изменении механизма излучательной рекомбинации через примеси

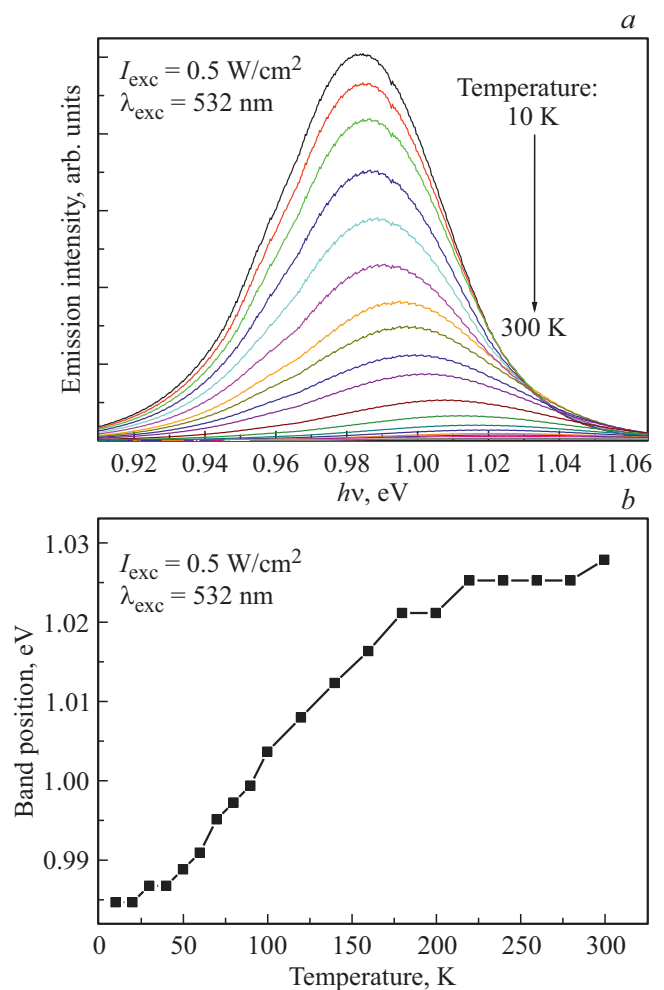


Рис. 6. Спектры излучения пленки CIGSSe при различных температурах (a) и положение полосы ФЛ пленки CIGSSe в зависимости от температуры (b) при низком уровне возбуждения $I_{\text{exc}} = 0.5 \text{ Вт/см}^2$ излучением непрерывного лазера.

и дефекты на межзонные оптические переходы. При повышении уровня возбуждения остановка высокоэнергетического смещения спектра СИ доказывает преобладание межзонной излучательной рекомбинации в CIGSSe.

4. Заключение

Впервые получено СИ с $h\nu \sim 1.062-1.081$ эВ в диапазоне температур $T = 10-90$ К в базовых поглощающих слоях солнечных элементов, созданных на основе твердого раствора CIGSSe, при возбуждении импульсами излучения лазера наносекундной длительности. Повышение уровня импульсного лазерного возбуждения приводит сначала к высокоэнергетическому смещению спектра излучения вследствие заполнения состояний в хвостах зон CIGSSe, а затем к стабилизации положения спектра при появлении СИ вследствие достижения ННЗ энергетических уровней в области высокой плотности состояний. Таким образом реализуются переход к межзонной излучательной рекомбинации из локальных потенциальных ям в разрешенных зонах, образованных флуктуациями состава и электростатического потенциала, и снятие стимулированным излучением избыточной концентрации ННЗ.

В условиях возбуждения непрерывным лазерным излучением увеличение температуры пленок CIGSSe приводит к высокоэнергетическому сдвигу спектров их излучения из-за термического перераспределения ННЗ между энергетическими уровнями в хвостах зон.

Высокоэнергетический сдвиг спектров СИ при повышении температуры пленок обусловлен термическим перераспределением ННЗ в локальных потенциальных ямах разрешенных зон в условиях насыщения каналов рекомбинации в энергетическом интервале меньше энергии кванта СИ.

Низкоэнергетический сдвиг спектра ФЛ при повышении температуры при импульсном возбуждении вблизи, но ниже порога СИ, обусловлен перераспределением ННЗ в локальных потенциальных ямах разрешенных зон. Это перераспределение происходит в условиях отсутствия полной заселенности неравновесными носителями заряда уровней энергии в этих ямах в энергетическом интервале меньше энергии кванта СИ и термической активации каналов безызлучательной рекомбинации, а также температурного уменьшения ширины запрещенной зоны.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания 2.1.01 Государственной программы научных исследований „Фотоника, опто- и микроэлектроника“, проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Ф20М-058, Государственного задания Министерства образования и науки России („Спин“ № АААА-А18-118020290104-2) и при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 17-79-30035.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Linder, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, T.P. Niesen, F. Karg. *J. Appl. Phys.*, **96**, 3857 (2004).
- [2] J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, T. Kato, H. Sugimoto. *Sol. Energy*, **184**, 553 (2019).
- [3] V. Bermudes, A. Peres-Rodriguez. *Nature Energy*, **3**, 466 (2018).
- [4] T. Kato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 04CA02 (2017).
- [5] Y. Aida, V. Depredurand, J.K. Larsen, H. Arai, D. Tanaka, M. Kurihara, S. Siebentritt. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **23**, 754 (2014).
- [6] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariscos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. *Phys. Status Solidi (RRL)*, **10**, 583 (2016).
- [7] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **27**, 565 (2019).
- [8] J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **26**, 868 (2018).
- [9] I.E. Svitsiankou, V.N. Pavlovskii, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, M.V. Yakushev, R.W. Martin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 095106 (2016).
- [10] V. Probst, W. Stetter, W. Reidl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.D. Ufert, B. Freenstein, H. Cerva, F.H. Karg. *Thin Sol. Films*, **387**, 262 (2001).
- [11] F.H. Karg. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **66**, 645 (2001).
- [12] H.M. Rietveld. *Acta Crystallogr. A*, **22**, 151 (1967).
- [13] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 67 (1968).
- [14] H. Sawada, R. Wang, A.W. Sleight. *J. Solid State Chem.*, **122**, 148 (1996).
- [15] E.J. Friedrich, R. Fernandez-Ruiz, J.M. Merino, M. Leon. *Powder Diffraction*, **25**, 253 (2010).
- [16] Q. Guo, G.M. Ford, H.W. Hillhouse, R. Agrawal. *Nano Lett.*, **9**, 3060 (2009).
- [17] V. Alberts. *Thin Sol. Films*, **517**, 2115 (2009).
- [18] S.-H. Chang, M.-Y. Chiang, Ch.-Ch. Chiang, F.-W. Yuan, Ch.-Y. Chen, B.-Ch. Chiu, T.-L. Kao, Ch.-H. Lai, H.-Y. Tuan. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4929 (2011).
- [19] R. Knecht, M.S. Hammer, J. Parisi, I. Riedel. *Phys. Status Solidi A*, **210**, 1392 (2013).
- [20] M. Rusu, W. Eisele, R. Wurz, A. Ennaoui, M.Ch. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg. *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 2037 (2003).
- [21] J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto. *Current Appl. Phys.*, **17**, 461 (2017).
- [22] S.A. Schumacher, J.R. Botha, V. Alberts. *J. Appl. Phys.*, **99**, 063508 (2006).
- [23] M.J. Romero, H. Du, G. Teeter et al. *Phys. Rev. B*, **84**, 165324 (2011).
- [24] M.V. Yakushev, F. Luckert, C. Faugeras, A.V. Karotki, A.V. Mudryi, R.W. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 152110 (2010).

Редактор Г.А. Оганесян

Spontaneous and stimulated emission in thin films of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ solid solutions in the composition of solar cells

*I.E. Svitsiankou*¹, *V.N. Pavlovskii*¹, *E.V. Muravitskaya*¹,
*E.V. Lutsenko*¹, *G.P. Yablonskii*¹,
*O.M. Borodavchenko*², *V.D. Zhivulko*², *A.V. Mudryi*²,
M.V. Yakushev^{3,4}, *S.O. Kognovitckii*⁵

¹ Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

² Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

³ Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620108 Ekaterinburg, Russia

⁴ Ural Federal University,
620002 Ekaterinburg, Russia

⁵ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of a study of the emission spectra of thin nanocrystalline films of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ (CIGSSe) direct-band-gap solid solutions in the structure of solar cells at $\sim 0.5 \text{ W/cm}^2$ continuous wave and nanosecond pulsed laser excitation in the range of excitation power density $0.1\text{--}53 \text{ kW/cm}^2$ and temperatures of $10\text{--}300 \text{ K}$ are presented. It was found that stimulated emission (SE) occurs in thin CIGSSe films in the temperature range from 10 to 90 K in the spectral region $h\nu = 1.062\text{--}1.081 \text{ eV}$ with a minimum threshold pump level of about 1 kW/cm^2 . It was shown, that, with increasing intensity of the exciting emission, the spontaneous emission bands shift toward higher energies. It was found that the photoluminescence bands at low excitation levels and the stimulated emission bands shift with increasing temperature toward higher energies, and the PL bands at high excitation levels shift toward low energies. Possible causes and mechanisms of the influence of temperature and excitation intensity on the spectral positions of spontaneous and stimulated emission of the films of solid solutions are discussed.