

03,16

Влияние интенсивности возбуждения и температуры на фотолюминесценцию тонких пленок соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

© В.Д. Живулько¹, А.В. Мудрый¹, Е.В. Луценко², В.Н. Павловский², Г.П. Яблонский²,
I. Forbes³, М.В. Якушев^{4,5,6}

¹ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Институт физики Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь

³ Northumbria Photovoltaic Application Group, Faculty of Engineering and Environment,
Northumbria University, Ellison Place,
Newcastle upon Tyne NE 18ST, UK

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

⁵ Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

⁶ Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: zhivulko@physics.by

Поступила в Редакцию 14 августа 2024 г.

В окончательной редакции 24 августа 2024 г.

Принята к публикации 25 августа 2024 г.

Представлены результаты исследования фазового состава, структурных характеристик и фотолюминесценции тонких пленок прямозонного соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) со структурой кестерита. Рентгеноспектральный локальный микроанализ с энергетической дисперсией показал, что соотношение элементов в соединении CZTSe составляет: $[\text{Cu}]/[\text{Zn} + \text{Sn}] \sim 0.75$ и $[\text{Zn}]/[\text{Sn}] \sim 1.17$. С использованием рентгенодифракционного анализа определены параметры элементарной ячейки тонких пленок соединения CZTSe, составившие: $a \sim 5.692 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.33 \text{ \AA}$. По данным измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции при температурах в диапазоне 6–300 К определена ширина запрещенной зоны $E_g \sim 1.052 \text{ eV}$ тонких пленок CZTSe, положение энергетических уровней дефектов структуры в запрещенной зоне и установлены механизмы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Обсуждается природа ростовых дефектов структуры в соединении CZTSe.

Ключевые слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, тонкие пленки, фотолюминесценция, ширина запрещенной зоны, энергетические уровни дефектов.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59074.215

1. Введение

В последние годы значительное внимание уделяется созданию фотопреобразователей солнечной энергии на основе прямозонных твердых растворов со структурой халькопирита $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ и $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ с коэффициентом полезного действия (КПД), составляющим $\sim 20.8\text{--}23.35\%$ [1–6]. Однако возрастание стоимости основных элементов In и Ga и ограниченность их запасов в земной коре указывают на необходимость использования более дешевых и широко распространенных в земной коре элементов Zn и Sn, составляющих основу прямозонных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) со структурой кестерита. Поэтому создание солнечных элементов на основе прямозонных соединений CZTSe и твердых растворов CZTSSe *p*-типа проводимости в последние годы стало одним из важных научных направлений развития полупроводниковой

фотогальваники [1,7–14]. КПД солнечных элементов на основе тонких пленок твердых растворов CZTSSe в настоящее время составляет $\sim 13.8\text{--}14.9\%$, что считается перспективным и обнадеживающим для этих малоизученных прямозонных полупроводников [1,7]. Очевидно, что для дальнейшего прогресса в создании солнечных элементов на основе тонких пленок CZTSe и твердых растворов CZTSSe, а также повышения эффективности преобразования солнечной энергии необходимо получение новой информации о фазовом составе, структурных и оптических характеристиках этих полупроводниковых материалов. Отметим, что в настоящее время значение ширины запрещенной зоны E_g тонких пленок соединения CZTSe варьируется в диапазоне 0.93–1.133 eV в зависимости от технологии их осаждения и температурной обработки [14–20]. Поэтому особенно важным является установление достоверного значения E_g соединения CZTSe и механизмов излучательной рекомбинации

неравновесных носителей заряда. В настоящей работе приводятся новые данные по определению оптических характеристик тонких пленок CZTSe в диапазоне температур 6–300 К. Полученные результаты отражают реальное значение E_g соединения CZTSe, энергетическое положение уровней дефектов структуры и их природу (акцепторы и доноры), которые определяют процессы излучательной рекомбинации в спектральном диапазоне $\sim 0.8\text{--}1.1\text{ eV}$.

2. Метод получения образцов и техника эксперимента

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) проводилось на пленках CZTSe толщиной $\sim 2\ \mu\text{m}$, сформированных на натрийсодержащих стеклянных подложках с предварительно осажденным на них контактным слоем молибдена толщиной $0.5\ \mu\text{m}$ (гетероструктура CZTSe/Mo/стекло). Тонкие пленки CZTSe формировались селенизацией металлических прекурсоров, нанесенных на подложки методом магнетронного напыления высокочистых металлов (Cu, Zn, Sn) при комнатной температуре. Селенизация чередующихся наноразмерных слоев металлов проводилась в диапазоне температур $450\text{--}550^\circ\text{C}$ [12]. Солнечные элементы, созданные на основе таких пленок CZTSe со структурой — ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTSe/Mo/стекло, имели КПД $\sim 3.2\text{--}8.1\%$ [11–13]. Микроструктура поверхности, поперечных сколов и элементный состав тонких пленок CZTSe/Mo/стекло анализировались методом сканирующей электронной микроскопии с волновой дисперсией [12]. Определение фазового состава и параметров элементарной ячейки соединения CZTSe проводилось на дифрактометре Siemens D-5000 в геометрии Bragg–Brentano с источником монохроматического CuK_α — излучения на длине волны $\lambda = 1.5405\ \text{Å}$. Спектры ФЛ тонких пленок CZTSe регистрировались при температурах 6–300 К в оптическом криостате замкнутого цикла DE-202SE (Advanced Research Systems, USA) на дифракционном монохроматоре с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \sim 100\text{ cm}$ с установленным на его выходе охлаждаемом фотоэлектронном умножителе (Hamamatsu H10330-75, Japan), работающем в инфракрасном спектральном диапазоне $0.75\text{--}1.65\ \mu\text{m}$ [11]. Регистрация спектров ФЛ пленок CZTSe проводилась с использованием излучения аргонного лазера на длине волны 514 nm с плотностью мощности в диапазоне $0.001\text{--}0.13\text{ W/cm}^2$. В экспериментах также использовались дифракционные монохроматоры с $f \sim 60\text{ cm}$ и $f \sim 30\text{ cm}$ с детекторами на основе InGaAs $p\text{--}i\text{--}n$ -фотодиодов в спектральном диапазоне $0.9\text{--}1.7\ \mu\text{m}$. Спектры ФЛ регистрировались также с использованием твердотельного лазера с длиной волны 532 nm в диапазоне плотности мощности излучения $\sim 0.001\text{--}9\text{ W/cm}^2$. Спектральное разрешение при регистрации спектров ФЛ составляло

$\sim 0.5\text{ meV}$. Регистрация спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) проводилась на основе дифракционного монохроматора с $f \sim 30\text{ cm}$, освещаемого сфокусированным светом от вольфрамовой лампы накаливания мощностью 170 W . Спектры ФЛ регистрировались также с использованием лазерного импульсного излучения с длиной волны 532 nm ($\tau_{imp} = 15\text{ ns}$, $f = 15\text{ Hz}$, $I_{exc} = 13\text{--}467\text{ kW/cm}^2$) и 337 nm ($\tau_{imp} = 8\text{ ns}$, $f = 525\text{ Hz}$, $I_{exc} = 150\text{ kW/cm}^2$).

3. Результаты и их обсуждение

Проведенный на сканирующем электронном микроскопе рентгеноспектральный локальный микроанализ с энергетической дисперсией тонких пленок CZTSe в структуре CZTSe/Mo/стекло показал дефицит меди по отношению к суммарному содержанию Zn и Sn на уровне $[\text{Cu}]/([\text{Zn}] + [\text{Sn}]) \sim 0.77$. Избыток цинка и соотношение селена к металлам составили: $[\text{Zn}]/[\text{Sn}] \sim 1.18$ и $[\text{Se}]/([\text{Cu}] + [\text{Zn}] + [\text{Sn}]) \sim 1.00$, соответственно. Исследование микроструктуры поверхности и поперечных сколов тонких пленок CZTSe методом сканирующей электронной спектроскопии показало наличие плотно упакованных однородных наноразмерных зерен с размерами $\sim 50\text{--}500\text{ nm}$ и толщиной пленок $\sim 2\ \mu\text{m}$, что соответствует результатам, полученным ранее для аналогичных солнечных элементов [11,12]. Параметры элементарной ячейки тонких пленок CZTSe в структуре CZTSe/Mo/стекло, определенные на основе рентгеноструктурных дифракционных измерений, составили $a = 5.692\ \text{Å}$, $c = 11.33\ \text{Å}$.

Оптические характеристики тонких пленок соединения CZTSe на подложках Mo/стекло определялись при температурах $\sim 6\text{--}300\text{ K}$ в широком диапазоне плотности мощности лазерного излучения $\sim 0.13\text{ W/cm}^2\text{--}467\text{ kW/cm}^2$. Возможность реализации различных механизмов излучательной рекомбинации в соединении CZTSe по анализу спектров ФЛ при температурах в диапазоне $\sim 4\text{--}300\text{ K}$ с участием дефектов структуры акцепторного и донорного типа, была рассмотрена в работах [9,10,11–20]. В настоящей работе анализ оптических характеристик тонких пленок CZTSe на подложках Mo/стекло проведен в соответствии с теорией межпримесной излучательной рекомбинации для сильно компенсированных (невырожденных) прямозонных полупроводников [21].

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе представлены спектры ФЛ тонких пленок CZTSe в структуре CZTSe/Mo/стекло, измеренные в диапазоне температур 6–240 К при возбуждении неравновесных носителей заряда лазером на длине волны 514 nm с плотностью мощности $\sim 0.13\text{ W/cm}^2$. Как видно, спектр ФЛ при $T = 6\text{ K}$ содержит полосу $TI_1 \sim 0.922\text{ eV}$ с шириной $\sim 85\text{ meV}$ и затянутым низкоэнергетическим контуром. При увеличении температуры в диапазоне $T \sim 6\text{--}170\text{ K}$ интенсивность полосы TI_1 уменьшается,

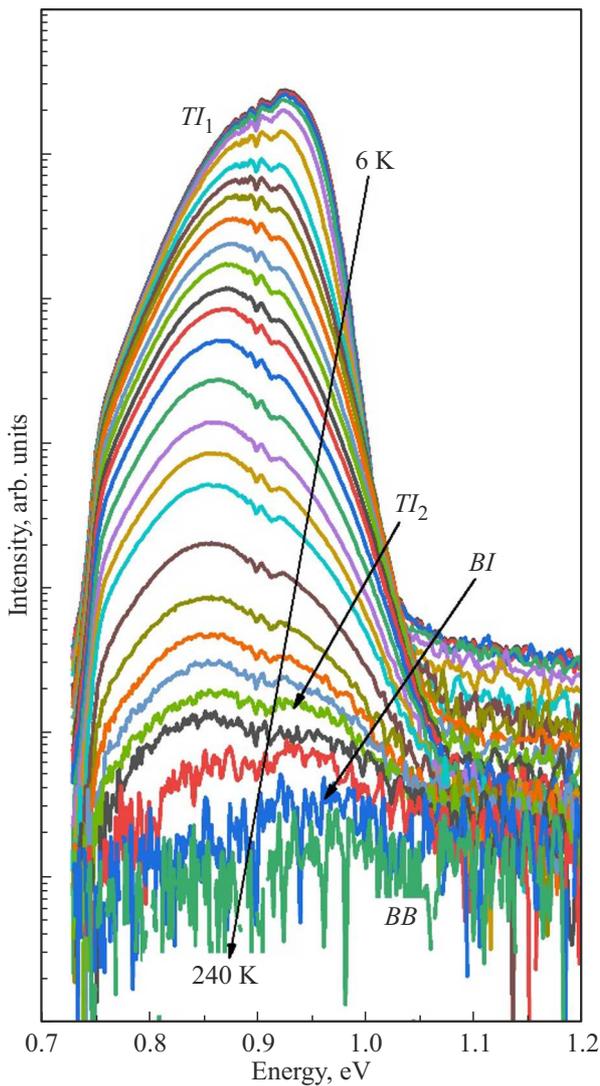


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки CZTSe в интервале температур 6–240 К при плотности мощности возбуждения 0.13 W/cm^2 .

максимум смещается в область низких энергий до $\sim 0.856 \text{ eV}$, а полуширина увеличивается от $\sim 85 \text{ meV}$ до $\sim 180 \text{ meV}$. При повышении температуры от 105 до 240 К в спектрах ФЛ соединения CZTSe в высокоэнергетической области $\sim 0.93\text{--}1.00 \text{ eV}$ появляются дополнительные полосы. Предполагается, что полоса TI_1 соответствует рекомбинации электронов из мелких потенциальных ям с дырками, захваченными на локализованные уровни акцепторов в запрещенной зоне. Полоса TI_2 обусловлена перераспределением каналов излучательной рекомбинации на дефектах структуры (акцепторы и доноры). Полоса BI соответствует оптическим переходам (зона — локализованные акцепторные состояния), а полоса BB межзонным переходам в соответствии с теорией межпримесной излучательной рекомбинации [21].

На рис. 2 приведены спектры ФЛ и СВЛ с их математической обработкой при $T = 6 \text{ K}$, что необходимо для определения ширины запрещенной зоны E_g тонких пленок соединения CZTSe и установления механизмов излучательной рекомбинации. Регистрация СВЛ проводилась в максимуме интенсивности полосы $TI_1 \sim 0.904 \text{ eV}$.

Ширина запрещенной зоны E_g определялась по математической обработке СВЛ с использованием формул (1), (2) и (3) [8,22–24]:

$$\alpha \propto \int_0^\infty (1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp(-1/2[(E_g - E_{g,mean})/\sigma]^2) \times (\sqrt{h\omega - E_g}/h\omega) dE_g, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, σ — параметр флуктуаций зон, $E_{g,mean}$ — среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ — энергия фотонов [8].

$$I(E) \approx \alpha_0 / [1 + \exp(E_g - E)/\Delta E], \quad (2)$$

где ΔE — параметр уширения, α_0 — постоянная, E — энергия возбуждения, при которой регистрируется интенсивность люминесценции [22].

$$\alpha \exp(-2/5\sqrt{\pi}[2(E_g - hv)/\gamma_{opt}]^{5/4}), \quad (3)$$

где γ_{opt} — амплитуда флуктуаций электростатического потенциала для оптических переходов [8,23,24].

По результатам обработки СВЛ установлено, что E_g и соответствующие параметры составляют: $E_g = 1.010 \text{ eV}$ и $\sigma = 24 \text{ meV}$ (величина флуктуаций зон), $E_g = 1.031 \text{ eV}$ и $\Delta E = 22 \text{ meV}$ (параметр уширения), $E_g = 1.052 \text{ eV}$ и $\gamma_{opt} = 25 \text{ meV}$ (амплитуда флуктуаций потенциала) по

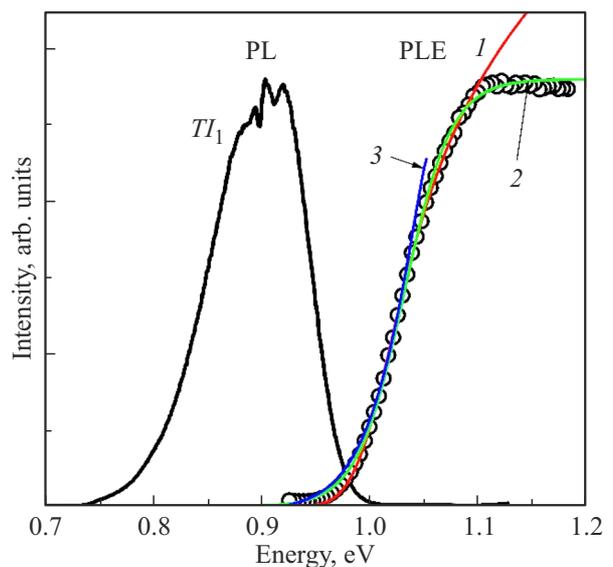


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения люминесценции (PLE) тонкой пленки CZTSe по формулам (1), (2) и (3), соответственно.

формулам (1)–(3), соответственно. Наиболее высокое значение $E_g = 1.052$ eV для тонких пленок CZTSe получено по формуле (3), используемой для прямозонных полупроводников с высокой концентрацией хаотически распределенных дефектов структуры (заряженных доноров и акцепторов) в кристаллической решетке, определяющих величину флуктуаций потенциала в тонких пленках CZTSe [8,23–25]. Общая амплитуда флуктуаций потенциала и энергетических зон может быть определена с использованием формулы, приведенной в работах [17–25]:

$$\gamma^2 = \gamma_{opt}^2 + \sigma^2, \quad (4)$$

На основании такой оценки общая амплитуда флуктуаций потенциала и ширины запрещенной зоны в тонких пленках при $T = 6$ К составляет $\gamma \sim 35$ meV. Наличие сильных флуктуаций потенциала в тонких пленках CZTSe подтверждается также экспериментами по высокоэнергетическому смещению полосы TI_1 при $T = 6$ К в зависимости от плотности мощности лазерного излучения в широком диапазоне уровней возбуждения от 0.001 до 4 W/cm². Установлено, что увеличение плотности мощности возбуждения на один порядок величины (*j*-shift) приводит к смещению максимума полосы TI_1 на 16 meV. Энергетический зазор между $E_g = 1.052$ eV и полосой $TI_1 \sim 0.922$ eV при $T = 6$ К составляет 130 meV, а для температур 60–170 К ~ 196 meV. Такие большие значения смещения полосы ФЛ указывают на участие в процессах излучательной рекомбинации не только свободных и нелокализованных электронов в мелких „хвостах“ зоны проводимости с дырками, но и электронов, локализованных в более глубоких „хвостах“, т. е. предполагают наличие глубоких энергетических уровней дефектов структуры донорного типа в запрещенной зоне соединения CZTSe *p*-типа проводимости. Обнаруженные ранее в спектрах ФЛ соединения CZTSe полосы в области энергий < 0.96 eV были отнесены к различным каналам излучательной рекомбинации на основании теории краевой люминесценции прямозонных полупроводников [21]. В частности, излучательной рекомбинации свободных электронов с дырками на глубоких локализованных акцепторных состояниях (*BI*) [9,12,13], электронов с дырками в „хвостах“ валентной зоны (*BT*) [11], *DAP* или *Q – DAP* (донорно-акцепторной рекомбинации) [10,14,16], рекомбинации (*BT*, *BI* и *BB*) [18], *TI* (хвост–примесь) [17,19], а также *TI*, *BI* и *BB* [20]. Отметим, что отнесение оптических переходов *BB* (зона–зона) к области энергий < 0.96 eV при исследовании ФЛ соединения CZTSe [17,18,20] и определение значения $E_g \sim 0.959$ eV по спектрам поглощения [17] не согласуется с известными экспериментальными данными $E_g \sim 1.01 – 1.05$ eV, установленными в работах [9,12–14,26]. Проведенные в настоящей работе измерения спектров ФЛ и СВЛ и использование импульсного лазерного излучения позволили установить, что E_g находится в области > 1.01 eV и уточнить механизмы излучательной рекомбинации. Предполагает-

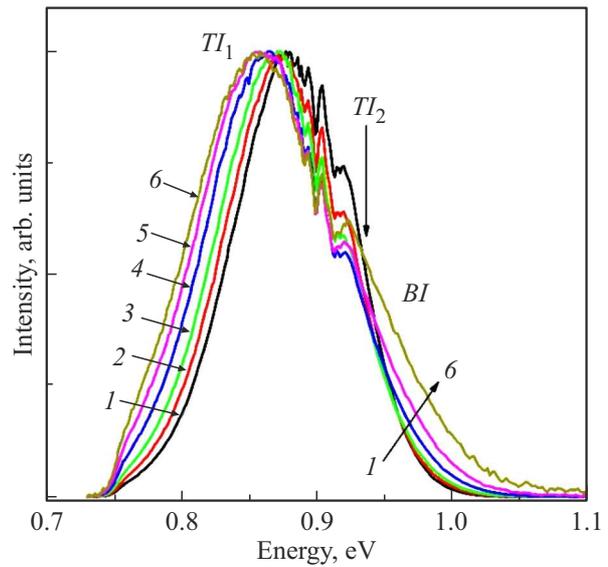


Рис. 3. Нормированные спектры фотолюминесценции тонкой пленки CZTSe при температурах: 1 – 95, 2 – 105, 3 – 115, 4 – 129, 5 – 139, 6 – 148 К.

ся, что в диапазоне температур $\sim 6–205$ К процессы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда (электронов, дырок) в тонких пленках CZTSe определяются оптическими переходами TI_1 , TI_2 и *BI* на энергетических уровнях ростовых дефектов структуры донорного и акцепторного типа, а также межзонными переходами *BB* при $T \sim 240$ К, рис. 1. Полосы TI_1 и TI_2 обусловлены рекомбинацией электронов из мелких и глубоких потенциальных ям донорного типа с дырками, захваченными на локализованные уровни акцепторов в запрещенной зоне. При этом энергетические уровни доноров для полосы TI_2 локализованы в глубоких потенциальных ямах ниже уровня протекания электронов [21] (донорные кластеры из нескольких дефектов), а дырки, локализованы на энергетических уровнях акцепторного типа. Полоса *BI* обусловлена излучательной рекомбинацией свободных электронов с локализованными дырками на глубоких акцепторах в запрещенной зоне.

На рис. 3 приведены нормированные спектры ФЛ пленок CZTSe, зарегистрированные в диапазоне $T \sim 95–148$ К. По сравнению с рис. 1, в линейном масштабе более отчетливо проявляется смещение полосы TI_1 в область низких энергий без изменения формы низкоэнергетического контура. При повышении температуры от $T \sim 95$ до 148 К на высокоэнергетическом контуре полосы TI_1 при $T > 95$ К в области энергий 0.932–0.944 eV на уровне 15–55% нормированной интенсивности полос происходит перекрытие контуров всех полос ФЛ, рис. 3. Этот эффект указывает на образование новой полосы в области энергий $TI_2 \sim 0.943$ eV и может быть объяснен только монотонным перераспределением каналов излучательной рекомбинации от TI_1 к TI_2 , рис. 3 и рис. 1. В дополнение к этому, в обла-

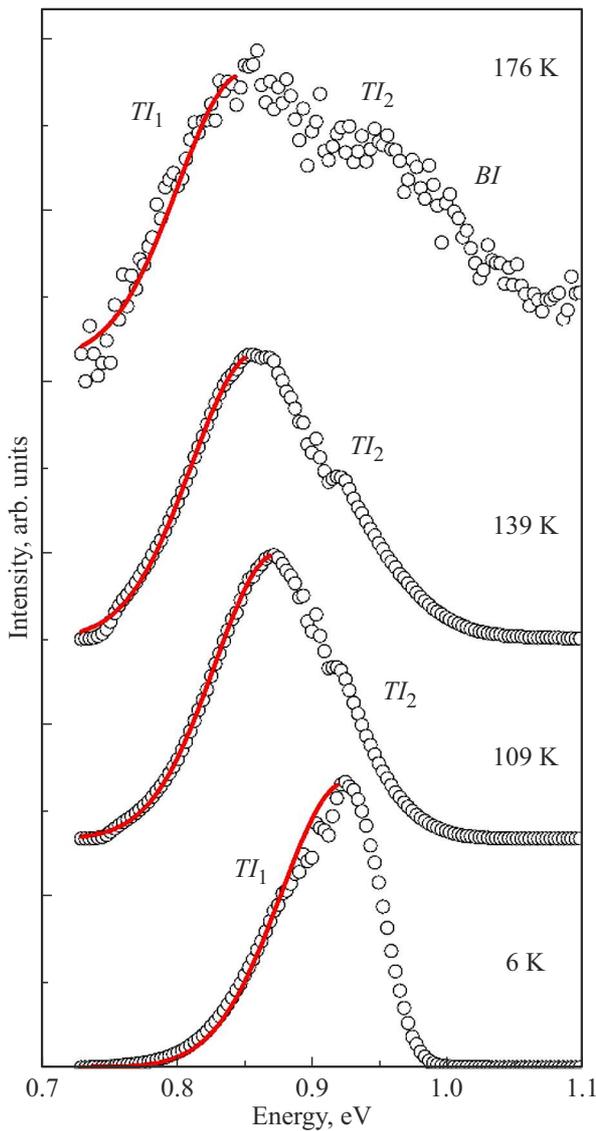


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленки CZTSe, снятые при $T = 6\text{--}176\text{ K}$ (кружки) и аппроксимация низкоэнергетического контура (сплошная линия) полосы TI_1 по формуле (5).

сти энергий $\sim 0.946\text{--}1.050\text{ eV}$ происходит значительное смещение „хвоста“ контура полосы и возрастание его интенсивности на уровне $\sim 0.970\text{ eV}$ при увеличении температуры, что обусловлено образованием канала излучательной рекомбинации BI , рис. 3.

В качестве примера, на рис. 4 приведены спектры ФЛ пленки CZTSe для температур $\sim 6\text{ K}$, 109 K , 139 K и 176 K с аппроксимацией низкоэнергетического контура полосы TI_1 по формуле [21,18]:

$$I(\omega) \approx \exp[-(E_g^0 - \omega)^2/2\gamma^2], \quad (5)$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны, γ — величина флуктуаций потенциала.

Аппроксимация низкоэнергетических контуров по формуле (5) показала незначительное изменение ве-

личины флуктуаций потенциала от температуры, составившее: $\gamma \approx 53, 47, 46$ и 49 meV при $T \approx 6, 109, 139$ и 176 K , соответственно, рис. 4. Отметим, что такая аппроксимация проводилась для всех спектров ФЛ, представленных на рис. 1. Значительный сдвиг полосы TI_1 в область низких энергий и изменение ее спектрального контура, а также относительная стабильность усредненной (по 25 спектрам) величины флуктуаций потенциала на уровне $\gamma \sim 49\text{ meV}$ в диапазоне температур $\sim 6\text{--}176\text{ K}$ указывает на возможный процесс излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Поскольку соединение CZTSe обладает p -типом проводимости, при низких температурах и невысоких уровнях возбуждения излучательная рекомбинация в области низких энергий может определяться оптическими переходами TI_1 и TI_2 с участием электронов из мелких и глубоких (ниже уровня протекания) потенциальных ям, соответственно, с дырками, локализованными на акцепторах в запрещенной зоне [21].

На рис. 5 представлены данные по зависимости смещения максимума полос TI_1 , TI_2 и BI от температуры в диапазоне $T \sim 6\text{--}180\text{ K}$ при различных плотностях мощности непрерывного лазерного возбуждения пленок CZTSe.

Как видно на рис. 5, при плотности мощности 0.5 W/cm^2 в области температур $T \sim 6\text{--}155\text{ K}$, происходит низкоэнергетический сдвиг полосы TI_1 на 66 meV от 0.922 eV до 0.856 eV . При повышении плотности мощности лазерного излучения до 9 W/cm^2 (зависимость 2, рис. 5) максимум полосы TI_1 составляет $\sim 0.942\text{ eV}$ при $T = 6\text{ K}$ и $\sim 0.933\text{ eV}$ при 80 K , т.е. снижается на $\sim 9\text{ meV}$. Дальнейшее увеличение температуры в диапазоне $80\text{--}175\text{ K}$ приводит к увеличению энергии оптических переходов TI_2 и BI , рис. 5. Как видно, минимумы энергетического положения полос TI_1 и TI_2 достигаются при разных температурах 160 K

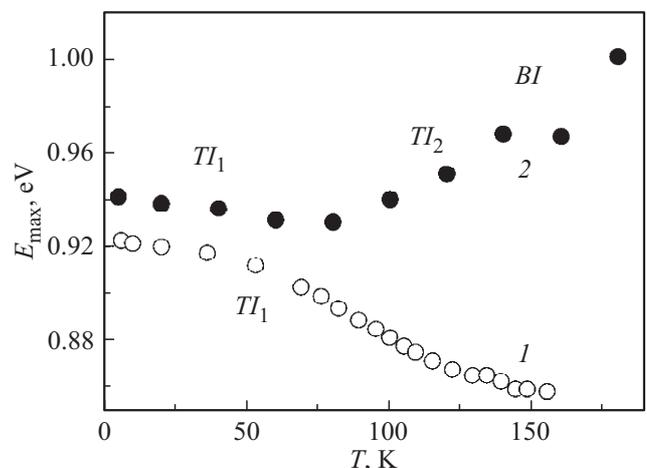


Рис. 5. Зависимость положения максимумов полос TI_1 (пустые кружки — 1) и полос TI_1 , TI_2 и BI (заполненные кружки — 2) от температуры при плотности мощности возбуждения: 0.5 W/cm^2 и 9 W/cm^2 , соответственно.

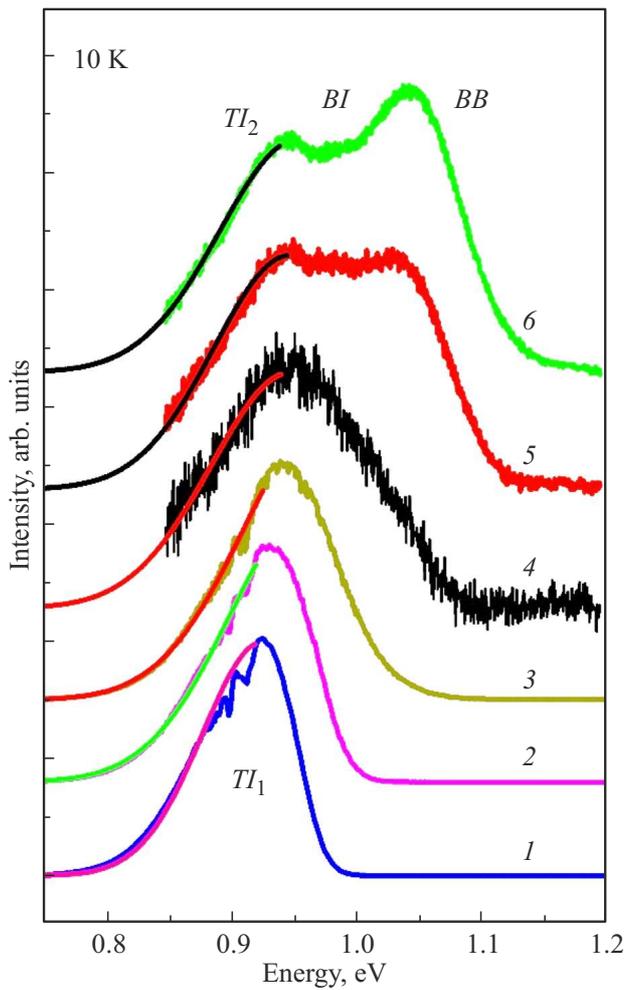


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции пленки CZTSe при 10 К, полученные с разной мощностью непрерывного лазерного излучения $\lambda = 532 \text{ nm}$ (I_{exc} , W/cm^2 : 1 — 0.5, 2 — 2.5, 3 — 9) и импульсного $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 15 \text{ ns}$ (I_{exc} , kW/cm^2 : 4 — 13, 5 — 67, 6 — 467). Сплошные цветные линии на контурах полос $< 0.95 \text{ eV}$ отражают подгонку по формуле (5).

и 80 К, а соотношение величин относительных „прогибов“ 66 meV и 9 meV составляет ~ 7.3 раза. Эти данные указывают на значительное влияние температуры и плотности мощности лазерного возбуждения на перераспределение каналов излучательной рекомбинации в соединении CZTSe.

На рис. 6 приведены спектры ФЛ тонкой пленки CZTSe при непрерывном и импульсном лазерном возбуждении при $T = 10 \text{ K}$.

Установлено, что при мощности непрерывного возбуждения 0.5, 2.5 и $9 \text{ W}/\text{cm}^2$ спектральное положение максимума полосы TI_1 составляет: 0.922, 0.932 и 0.943 eV, соответственно. При мощности импульсного лазерного возбуждения 13, 67 и $467 \text{ kW}/\text{cm}^2$ положение максимума полосы TI_2 составляет: 0.949, 0.948 и 0.946 eV. Таким образом, повышение мощности накачки приводит к перераспределению каналов излучатель-

ной рекомбинации, увеличению интенсивности полосы TI_2 и появлению в области энергий выше 0.95 eV двух полос BI в области энергий $\sim 0.964\text{--}1.000 \text{ eV}$ и $BB \sim 1.043 \text{ eV}$, соответственно. Предполагается, что полоса BI обусловлена излучательной рекомбинацией свободных электронов с дырками на локализованных акцепторах при значительном разупорядочении кристаллической решетки из-за отклонения состава соединения CZTSe от стехиометрии, а полоса BB оптическими переходами зона–зона [12,13]. Обработка низкоэнергетического контура полос TI_1 и TI_2 по формуле (5) показала, что увеличение мощности непрерывного излучения от 0.5 до $9 \text{ W}/\text{cm}^2$ не изменяет величину флуктуаций потенциала $\gamma = 53 \pm 1 \text{ meV}$, (см. контуры 1–3, на рис. 6). При импульсной накачке 13, 67 и $467 \text{ kW}/\text{cm}^2$ происходит изменение коэффициента $\gamma = 64, 61$ и 57 meV для контуров 4, 5 и 6, соответственно, рис. 6. Такое изменение величины флуктуаций потенциала с $\gamma = 64 \text{ meV}$ до $\gamma = 57 \text{ meV}$ при увеличении мощности накачки указывает на перераспределение каналов излучательной рекомбинации TI_2 и BI , рис. 6. Проведенные исследования показывают определяющую роль плотности мощности лазерного излучения и температуры эксперимента на перераспределение каналов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в соединении CZTSe. Важно отметить, что максимальная разность энергетического положения полосы TI_2 и TI_1 в диапазоне низких температур (10–155 К) составляет $\sim 93 \text{ meV}$. В соответствии с теорией люминесценции конкурирующими процессами являются: межпримесная рекомбинация, с участием доноров и акцепторов [21]. Поэтому механизмы излучательной рекомбинации в этой области энергий могут иметь до трех максимумов, причем два из них связаны с TI -каналом, а один с BI каналом [21]. Смещение полосы TI_2 на 3 meV в низкоэнергетическую область при увеличении мощности от 13 до $467 \text{ kW}/\text{cm}^2$ указывает на перераспределение каналов рекомбинации TI_2 и BI . Предполагается, что полоса TI_2 обусловлена рекомбинацией электронов, захваченных в локализованные состояния хвостов зоны проводимости (кластеры доноров), с дырками на одном из соседних акцепторов. При этом локализованные состояния хвоста зоны проводимости находятся ниже энергетического уровня протекания [21]. Такой канал TI_2 межпримесной рекомбинации в сильно компенсированных полупроводниках соответствует трансформации донорно-акцепторной рекомбинации [21]. Наиболее важно то, что спектральное положение полосы TI_2 изменяется по-разному в зависимости от температуры и уровня возбуждения, рис. 5 и рис. 6. В соответствии с теорией, развитой для межпримесной излучательной рекомбинации, при низких температурах максимум полосы TI_2 смещается в область высоких энергий с увеличением температуры независимо от уровня возбуждения и определяется следующей зависи-

мостью [21]:

$$\omega_m^{TI} = E_g^0 - \gamma_e - I_a + 2\sqrt{T\gamma_e}, \quad (6)$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны, γ_e — величина флуктуаций потенциала, I_a — глубина залегания акцепторного уровня и T — температура.

Использование формулы (6) позволяет определить положение акцепторного уровня (плотности состояний акцепторов в запрещенной зоне). На основании определенных численных значений $E_g = 1.052$ eV, $\gamma_e = 64$ meV при $T = 10$ K глубина залегания акцепторного уровня составляет ~ 89 meV. При этом спектральное положение полосы $TI_2 \sim 0.949$ eV по отношению к $E_g = 1.052$ eV указывает на наличие глубокого донорного уровня ~ 106 meV (максимума плотности состояний доноров), рис. 1 и рис. 6. Таким образом, донорные уровни ~ 106 meV являются более глубокими, чем акцепторные ~ 89 meV, по отношению к зоне проводимости и валентной зоне, соответственно. Обнаружение глубоких донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне указывает на необходимость отнесения соединения CZTSe к сильно компенсированным прямозонным полупроводникам.

Дополнительным доказательством наличия глубокого донорного уровня является анализ температурной зависимости спектров ФЛ от температуры при импульсном лазерном возбуждении. На рис. 7 приведены спектры ФЛ пленки CZTSe при различных температурах в диапазоне 10–300 K при неизменной интенсивности импульсного лазерного возбуждения $I_{exc} = 150$ kW/cm².

Установлено, что повышение температуры не изменяет спектрального положения полосы TI_2 , но приводит к сильному гашению ее интенсивности в диапазоне $T \sim 10$ –100 K, рис. 7. Это подтверждает отнесение полосы TI_2 к излучательной рекомбинации электронов, локализованных в хвостах зоны проводимости (донорные кластеры, содержащие несколько дефектов), с дырками на энергетических уровнях близлежащих акцепторов в соединении CZTSe. В высокоэнергетической области отчетливо проявляется полоса BB , обусловленная межзонной излучательной рекомбинацией свободных электронов из зоны проводимости с дырками в валентной зоне (оптические переходы зона–зона). Эксперименты показали, что спектральное положение полосы BB составило: 1.036, 1.038, 1.041, 1.044 и 1.037 eV при температурах 10, 60, 80, 100 и 300 K, соответственно. Уменьшение энергии оптических переходов BB на 7 meV в диапазоне температур 100–300 K обусловлено проявлением электрон-фононного взаимодействия в прямозонном соединении CZTSe.

Отметим, что данные по определению оптических характеристик соединения CZTSe немногочисленны и противоречивы, что обусловлено его многокомпонентностью и значительным отклонением состава от стехиометрии. Как известно, основу интерпретации составляет

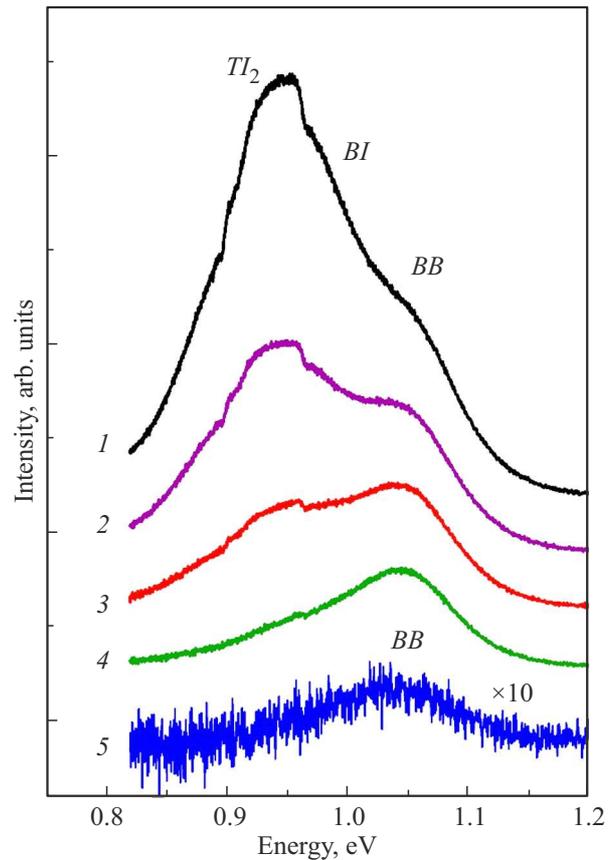


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции пленки CZTSe при плотности мощности возбуждения $I_{exc} = 150$ kW/cm² импульсным азотным лазером ($\lambda_{exc} = 337$ nm) и разных температурах T , K: 1 — 10, 2 — 60, 3 — 80, 4 — 100, 5 — 300.

теория классификации дефектов структуры в кристаллической решетке соединения CZTSe [27]. Например, по измерению ФЛ и обработке края фундаментального поглощения тонких пленок CZTSe, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, при максимально достигнутом значении $E_g = 0.959$ eV широкие полосы ФЛ отнесены к каналам излучательной рекомбинацией TI и TT на дефектных кластерах ($2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+}$) [17]. В спектрах ФЛ тонких пленок CZTSe, полученных методом магнетронного распыления, широкая полоса с максимумом $TI \sim 0.892$ eV также отнесена к излучательной рекомбинации на дефектах структуры ($2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+}$ при значении $E_g = 1.133$ eV [19]. Недавно в спектрах ФЛ микрокристаллов CZTSe обнаружены широкие полосы, относящиеся к разным каналам излучательной рекомбинацией TI_1 , TI_2 , BI и межзонным переходам BB в области энергий < 0.94 eV в зависимости от степени разупорядочения кристаллической структуры порошков [20]. В соответствии с теорией [27] авторы работы [20] предположили, что в микрокристаллах CZTSe дефектные кластеры ($2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{2+}$) могут создавать глубокие ячейки для электронов ~ 100 meV ниже зоны

проводимости при наличии межзонных переходов VB менее 0.94 eV.

В соответствии с проведенными в настоящей работе комплексными спектроскопическими исследованиями (рис. 1–7) и теорией классификации дефектов в соединении CZTSe со структурой кестерита [27], также предполагается, что самокомпенсирующиеся дефектные кластеры $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+})$ определяют каналы излучательной рекомбинации TI_1 и TI_2 в спектрах ФЛ соединения CZTSe в области энергий до 0.95 eV. Появление полосы BI в области энергий более 0.95 eV обусловлено излучательной рекомбинацией свободных электронов с дырками на дефектах акцепторного типа Cu_{Zn}^- [27] с энергетическими уровнями ~ 89 meV, рис. 6. Таким образом, впервые экспериментально доказано образование глубокого донорного уровня ~ 106 meV (максимума плотности состояний доноров) в области энергии ~ 0.949 eV, определяющего канал излучательной рекомбинации TI_2 и акцепторного уровня ~ 89 meV (максимума плотности состояний акцепторов), определяющего канал BI при значении $E_g = 1.052$ eV при $T \sim 10$ К. Обнаруженный эффект перераспределения интенсивности полос TI_2 и BI в спектрах ФЛ соединения CZTSe в области энергий ~ 0.936 – 0.964 eV указывает на наличие конкурирующих каналов излучательной рекомбинации с участием доноров и акцепторов. Очевидно, что для повышения эффективности фотопреобразования в солнечных элементах, создаваемых на основе соединения CZTSe с дефицитом Cu по отношению к суммарному содержанию Zn и Sn и избытке цинка необходимо снижение концентрации глубоких доноров (дефекты $\text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}$) и увеличение концентрации дефектов акцепторного типа, в частности, с более мелкими акцепторными уровнями, что важно для практических приложений. Отметим, что солнечные элементы, созданные на основе тонких пленок CZTSe, исследовавшихся в настоящей работе с соотношением $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \sim 0.77$ и $\text{Zn}/\text{Sn} \sim 1.18$, имели коэффициент полезного действия 6.4–7.4% [16].

Определенные в настоящей работе значения $E_g = 1.052$ eV и энергии межзонных переходов $VB \sim 1.044$ eV, согласуются с установленным ранее значениям $E_g = 1.051$ eV при $T = 4.2$ К и $E_g = 1.01$ eV при $T = 300$ К, определенными по спектральному положению края фундаментального поглощения [26], а также обнаруженной узкой линией $EX \sim 1.033$ eV свободных экситонов в спектрах ФЛ в высококачественных тонких пленках CZTSe [14].

4. Заключение

По данным положений спектральных полос и перераспределения энергий излучения в спектрах фотолюминесценции при изменении температуры в интервале 10–300 К и уровня непрерывного и импульсного возбуждения в интервале 0.01 W/cm²– 467 kW/cm² установлены механизмы излучательной рекомбинации

в тонких пленках соединения CZTSe. Показано, что тонкие пленки соединения CZTSe относятся к сильно компенсированному (невырожденным) прямозонным полупроводникам с глубокими акцепторными и донорными уровнями. Широкая полоса ФЛ в области энергий ~ 0.949 eV обусловлена захватом электронов на локализованные глубокие ~ 103 meV донорные уровни дефектов в хвостах зоны проводимости и их рекомбинацией с локализованными дырками на акцепторах. Появление полос ФЛ в спектральной области > 0.95 eV обусловлено излучательной рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на глубоких акцепторах ~ 89 meV и оптическими переходами зона–зона. Экспериментально доказано наличие конкурирующих каналов излучательной рекомбинации с участием доноров и акцепторов в сильно компенсированном прямозонном соединении CZTSe со структурой кестерита. При этом процессы излучательной рекомбинации происходят в условиях более сильных локальных флуктуаций электростатического потенциала ~ 64 – 53 meV, обусловленных наличием донорных и акцепторных дефектов структуры с глубокими энергетическими уровнями, по сравнению с флуктуациями ширины запрещенной зоны, составляющими ~ 24 – 22 meV в прямозонном соединении CZTSe с значением $E_g \sim 1.05$ – 1.02 eV в диапазоне температур 10–300 К соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена по программе ГПНИ „Материаловедение, новые материалы и технологии“, подпрограмма „Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения“, задание 1.4.4 и проекту Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации („Спин“ № 122021000036-3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefert, X. Xiao. Prog. Photovolt. Res. Appl. **32**, 1, 3 (2024).
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischman, M. Powalla. Phys. Status Solidi RRL **8**, 3, 219 (2014).
- [3] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. Phys. Status Solidi RRL **10**, 8, 583 (2016).
- [4] T. Kato, J.L. Wu, Y. Hirai, H. Sugimoto, V. Bermudez. IEEE J. Photovolt. **9**, 1, 325 (2019).
- [5] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke. Science. V. 352, Is. 6283.–P.aad4424-1–aad4424-10 (2016).
- [6] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto. IEEE J. Photovolt., **9**, 6, 1863 (2019).

- [7] J. Zhou, X. Xu, H. Wu, J. Wang, L. Lou, K. Yin, Y. Gong, J. Shi, Y. Lou, D. Li, H. Xin, Q. Meng. *Nature Energy* **8**, 5, 526 (2023).
- [8] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 10, 103506 (2013).
- [9] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, A. Altosaar. *Thin Solid Films* **517**, 36, 2489 (2009).
- [10] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffiere, C. Koble, T. Oualid, M. Meuris, J. Poortmans. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **134**, 340 (2016).
- [11] M.V. Yakushev, J. Marquez-Prieto, I. Forbes, J. Krustok, P.R. Edwards, V.D. Zhivulko, A.V. Mudryi, J. Krustok, R.W. Martin. *J. Phys. D* **48**, 475109 (2015).
- [12] J. Marquez-Prieto, M.V. Yakushev, I. Forbes, J. Krustok, P.R. Edwards, V.D. Zhivulko, O.M. Borodavchenko, A.V. Mudryi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca, N.M. Pearssall, R.W. Martin. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **152**, 42 (2016).
- [13] M.V. Yakushev, M.A. Sulimov, J. Marquez-Prieto, I. Forbes, J. Krustok, P.R. Edwards, V.D. Zhivulko, O.M. Borodavchenko, A.V. Mudryi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **169**, 69 (2017).
- [14] F. Luckert, D.I. Hamilton, M.V. Yakushev, N.S. Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A.V. Karotki, A.V. Mudryi, G. Grossberg, J. Krustok, R.W. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 6, 062104 (2011).
- [15] S. Siebentritt, S. Schorr. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **20**, 5, 512 (2012).
- [16] D.M. Bishop, B. McCandless, T. Gershon, M.A. Lloyd, P. Haight, R. Birkmire. *J. Appl. Phys.* **121**, 065704 (2017).
- [17] G. Rey, G. Larramona, S. Bourdais, C. Chone, B. Delatouche, A. Jacob, G. Dennler. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **179**, 142 (2018).
- [18] J. Sendler, M. Thevenin, F. Werner, A. Redinger, S. Li, C. Hagglund, C. Platzer-Bjorkman, S. Siebentritt. *J. Appl. Phys.* **120**, 12, 125701 (2016).
- [19] F.I. Lai, D.H. Hsieh, J.F. Yang, Y.C. Hsu, S.Y. Kuo. *Sol. Energy* **251**, 240 (2023).
- [20] I. Mengü, J. Krustok, R. Kaupmees, V. Mikli, M. Kauk-Kuusik, M. Grossberg-Kuusik. *Mater. Chemistry. Phys.* **301**, 127685 (2023).
- [21] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. *Успехи физических наук* **133**, 3, 427 (1981).
- [22] R.W. Martin, P.G. Middleton, K.P. O'Donnell, W. Van der Stricht. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2, 263 (1999).
- [23] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [24] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer. *Phys. Stat. Sol. A* **168**, 163 (1998).
- [25] S. Thomas, T. Bertram, C. Kaufman, T. Kodalle, J.A. Marquez Prieto, H. Hempel, L. Choubrac, W. White, D. Hariskos, R. Mainz, R. Carron, J. Keller, P. Reyes-Figueroa, R. Klenk, D. Abou-Ras. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **30**, 1238 (2022).
- [26] M.V. Yakushev, I. Forbes, A.V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, N.S. Beattie, M. Moynihan, A. Rockett, R.W. Martin. *Thin Solid States*, **582**, 154 (2015).
- [27] S. Chen, A. Walsh, Xin-Gao Gong, Su-Huai Wei. *Adv. Mater.* **25**, 1522 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов