

УДК 546.03;544.015.4

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССОВ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ХАЛЬКОПИРИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$)

© 2019 г. М. В. Гапанович¹, И. Н. Один², *, Е. В. Рабенюк¹, П. С. Оришина², Г. Ф. Новиков²

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2019 г.

Синтезированы медьдефицитные твердые растворы со структурой халькопирита $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$), установлена концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки. В спектрах катодолюминесценции при 78 К обнаружена полоса с максимумом 1.13 эВ, которая, по всей вероятности, обусловлена ассоциатами дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Исследования микроволновой фотопроводимости показали, что ассоциаты дефектов являются электронными ловушками, существенно снижающими время жизни фотогенерированных носителей тока.

Ключевые слова: медьдефицитные твердые растворы, структура халькопирита, параметры элементарной ячейки, катодолюминесценция, СВЧ-фотопроводимость, фотогенерированные носители тока

DOI: 10.1134/S0002337X19070054

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{1-v}\text{Ga}_v)\text{Se}_2$ (CIGS) со структурой халькопирита применяются в качестве поглощающих слоев для создания тонкопленочных солнечных батарей нового поколения [1, 2]. Образование и гибель фотогенерированных носителей тока являются наиболее важными процессами, происходящими в поглощающем слое солнечного элемента; от этих процессов зависит КПД преобразователя. Наилучшие характеристики солнечных батарей наблюдались для составов со значениями v в пределах 0.25–0.30 и значениями x 0.1–0.3 [2]. Эффективность преобразования солнечной энергии для лучших лабораторных образцов солнечных элементов на основе CIGS составляет около 20% [3]. Такое значение существенно ниже теоретически возможной величины 30% [4]. Повысить КПД солнечного элемента на основе CIGS пока не удается, что обусловлено недостаточной исследованностью материалов. В частности, сведения о влиянии состава на дефектную структуру халькопиритной фазы неполны, крайне ограничены данные о донорно-акцепторных свойствах ассоциатов, включающих вакансии меди, а данные о влиянии дефицита меди в твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ на времена жизни

фотогенерированных носителей тока отсутствуют [2].

В работе [5] изучены твердые растворы с дефицитом меди с общей формулой $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1+z/3}\text{Se}_2$; составы образцов лежат на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_2\text{Se}_3$. Во всех фазах по этому разрезу медь находится в степени окисления 1+. С другой стороны, в твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{1-v}\text{Ga}_v)\text{Se}_2$ может одновременно присутствовать медь в степенях окисления 1+ и 2+ [6]. Составы таких твердых растворов располагаются, например, по разрезу $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2-\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_4$; первая формула (известный халькопиритный твердый раствор) содержит медь со степенью окисления 1+, вторая формула соответствует существованию меди со степенью окисления 2+. Внедрение в практику таких медьдефицитных халькопиритных твердых растворов тормозится отсутствием данных по границам областей твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$, структурных данных, а также сведений о влиянии дефицита меди на времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Целью настоящей работы явилось получение структурных данных для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$), изучение люми-

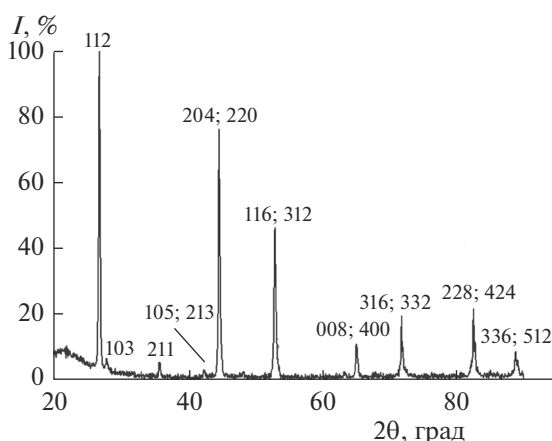


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ с $x=0.2$.

несцентных свойств в зависимости от дефектности структуры и исследование влияния содержания меди на процессы гибели фотогенерированных носителей тока в твердых растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$) проводили в два этапа, как описано в [6]. На первом этапе необходимые количества особо чистых меди, индия, галлия и селена (марок 4N, 6N, 5N и В-4 соответственно) выдерживали в вакуумированных (остаточное давление 2 Па) графитизированных кварцевых ампулах при температуре 1120°C в течение 10 ч. После вскрытия ампул их содержимое перетирали в агатовой ступке и для смесей в вакуумированных ампулах проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 750°C в течение 100 ч.

Исследование фазового состава и определение параметров элементарной ячейки полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА), съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (CuK_α -излучение).

Спектры катодолюминесценции (КЛ) снимали при 78 и 298 К. Возбуждение образцов проводили импульсным электронным пучком с энергией

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ в зависимости от x

x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	5.732(4)	11.464(8)	376.66
0.1	5.726(4)	11.452(8)	375.48
0.2	5.721(4)	11.442(8)	374.49
0.3	5.719(4)	11.437(8)	374.07

40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13, подробнее методика изложена в [7].

Для исследования кинетики гибели носителей тока в образцах применен метод частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FTRMC) [8, 9]. Кинетика гибели носителей тока исследовалась в диапазоне частот 9 ГГц с временным разрешением электрической цепи 50 нс при комнатной температуре. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ-505 (длина волны 337 нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная плотность светового потока I_0 , падающего на образец, была 6×10^{14} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли при помощи светофильтров.

Для определения времени жизни носителей тока использовали методику разделения вкладов сдвига резонансной частоты и изменения нагруженной добротности резонатора. Для этого анализировали зависимости фотоотклика $\Delta P(f, \tau)$ от частоты СВЧ-генератора в разные моменты времени, как описано в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и структурные данные для $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$. На рентгенограммах каждого из образцов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$, где $0 \leq x \leq 0.3$, все линии были проиндексированы в тетрагональной решетке халькопирита, пр. гр. $I\bar{4}2d$. Сверхструктурные линии на рентгенограммах образцов не обнаружены. Не обнаружены и линии примесных фаз. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ с $x=0.2$. Параметры a , c тетрагональной элементарной ячейки твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ уменьшаются с ростом x (табл. 1). Характер изменения параметров элементарной ячейки (табл. 1) свидетельствует о том, что в области значений $0 < x \leq 0.3$ действительно образовались твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$; образец с $x=0.32$ также был однофазным и относился к серии изучаемых халькопиритных твердых растворов. Образец с $x=0.35$ был неоднородным. Уменьшение параметров элементарной ячейки с ростом x обусловлено повышением концентрации Cu^{2+} .

Отметим, что для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ процентное содержание селена в образце повышается при увеличении x (от 50.00 ат. % при $x=0$ до 54.05 при $x=0.3$).

Спектры КЛ твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$. В спектре КЛ (298 К) образца $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (рис. 2а, спектр 1) имеется полоса с максимумом 1.17 эВ; это значение энергии отвечает ширине запрещенной зоны E_g ; переходу валентная зона—зона проводимости, что соответствует данным [10]. В спектрах КЛ (298 К) твердых растворов

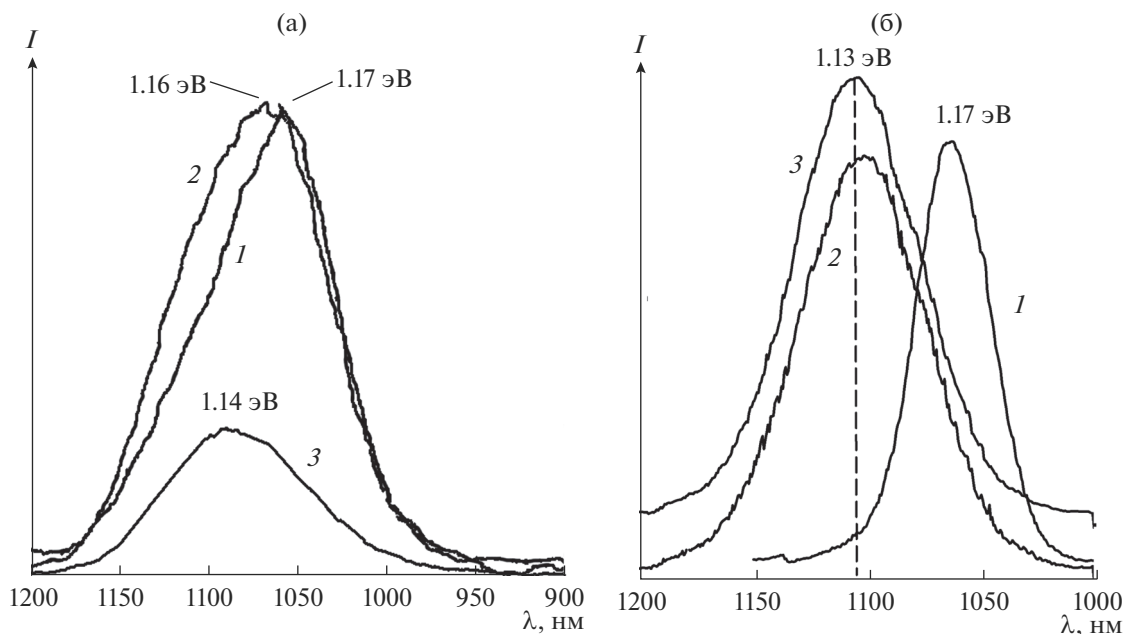


Рис. 2. Спектры КЛ твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3) при 298 (а) и 78 К (б).

$\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ на рис. 2а также наблюдается широкая полоса с максимумом 1.16 эВ при $x = 0.1$ (спектр 2) и 1.14 эВ при $x = 0.3$ эВ (спектр 3). Эти полосы также обусловлены межзонными переходами. Отметим, что при увеличении x до 0.3 происходит уменьшение интенсивности люминесценции (концентрационное гашение люминесценции).

В спектре КЛ (78 К) $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($x = 0$) также проявляется полоса с максимумом 1.17 эВ (рис. 2б, спектр 1). Экситонные линии, которые бы однозначно свидетельствовали о точном значении ширины запрещенной зоны E_g , не обнаружены. Значение E_g для образца с $x = 0$, определяемое из спектров оптического поглощения, составляет 1.20 эВ. Пик 1.17 эВ соответствует образованию в запрещенной зоне неглубокого акцепторного уровня, обусловленного вакансиями меди V_{Cu} [2].

В спектре КЛ (78 К) каждого из образцов твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ с $x = 0.1$ –0.3 наблюдается широкая полоса с максимумом 1.13 эВ (рис. 2б, спектры 2 и 3). Безусловно, полоса 1.13 эВ связана с наличием меди в степени окисления 2+ в образцах. Смещение пика 1.17 до 1.13 эВ (рис. 2, спектры 2, 3) обусловлено, по всей вероятности, тем, что происходит связывание вакансий меди в ассоциаты дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Медь в степени окисления 2+ находится в подрешетке меди в позициях, которые при $x = 0$ занимала медь в степени окисления 1+; концентрация вакансий V_{Cu} в подрешетке меди равна концентрации Cu^{2+} , эти

концентрации велики, и преобладающим типом дефектов будут ассоциаты $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. При 78 К кроме указанных ассоциатов велики также концентрации одиночных дефектов V_{Cu} и Cu^{2+} на местах одновалентной меди. Кроме того, следует учитывать, что указанные ассоциаты дефектов при повышении температуры с 78 до 298 К полностью диссоциируют.

Заметим, что положение максимума полосы при всех значениях x в области 0.1–0.3 остается одним и тем же (1.13 эВ), хотя состав изменяется в широких пределах: строение твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ одинаково для всей области составов, во всех случаях имеются вышеуказанные ассоциаты дефектов.

Данные микроволновой фотопроводимости. Процессы гибели фотогенерированных носителей тока в образцах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$. На рис. 3 показаны спады во времени τ микроволновой фотопроводимости в полулогарифмическом масштабе для двух составов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$. Пунктирная линия – результат приближения суммой двух экспоненциальных функций. Доверительный интервал 95% показан вертикальными отрезками. При таком приближении можно выделить две компоненты: “быструю” (для $\tau < 300$ нс) и “медленную” (для $\tau > 300$ нс). В табл. 2 приведены сводные данные по характеристическим временам экспоненциальных компонент спадов фототоклика. Зависимости амплитуды фототоклика от интенсивности света $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$ представлены на рис. 4. Предварительные данные опубликованы в [11]. Из рис. 3 и табл. 2 следует, что при

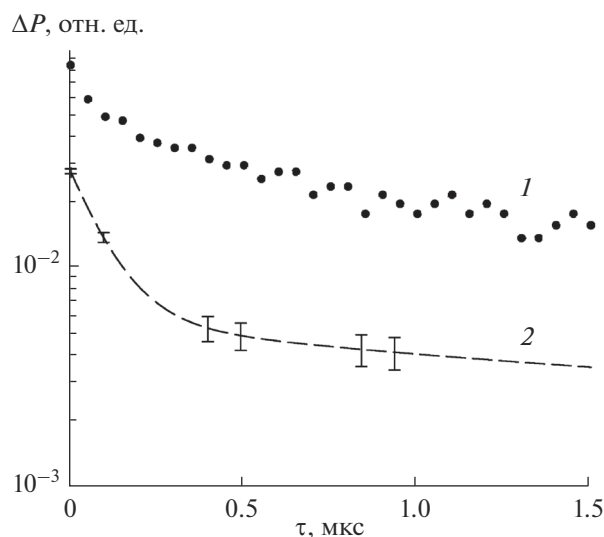


Рис. 3. Спады микроволновой фотопроводимости при $I_0 = 4 \times 10^{14}$ фотон/см² за импульс в полулогарифмическом масштабе для $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ с $x = 0$ (1), 0.2 (2).

уменьшении содержания меди в твердом растворе характеристические времена полуспада $\tau_{1/2}$ фотоотклика $\Delta P_{\max}(\tau)$ уменьшаются.

Следует отметить, что по данным КЛ с уменьшением содержания меди в $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ увеличивается концентрация ассоциатов дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Уменьшение времен жизни фотогенерированных носителей тока при увеличении x свидетельствует о том, что указанные ассоциаты дефектов являются ловушками для электронов. Однако с этим предположением плохо согласуется наблюдавшаяся зависимость формы кривых $\Delta P_{\max}(I_0)$ (рис. 4) от содержания меди: в твердых растворах с большим содержанием меди зависимость была линейной, тогда как в образцах с меньшим содержанием меди наблюдалась нелинейная зависимость. Для объяснения таких зависимостей обычно привлекают процесс нелинейной кинетики гибели носителей тока во время лазерного импульса [12]. Но в данном случае мы наблюдаем противоположный эффект.

Таблица 2. Времена полуспада $\tau_{1/2}$ фотоотклика при $I_0 = 5.19 \times 10^{14}$ фотон/см² за импульс твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ в зависимости от x

x	$\tau_{1/2}$, нс
0	140 ± 30
0.1	100 ± 15
0.2	75 ± 25
0.3	< 50

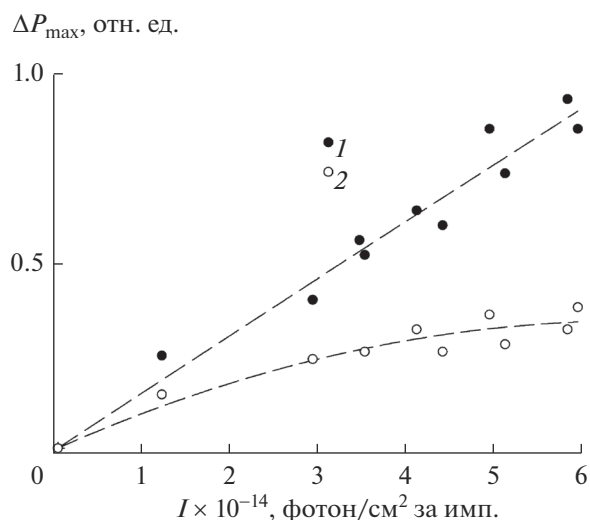


Рис. 4. Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности света $\Delta P_{\max}(I_0)$ для $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ с $x = 0$ (1), 0.3 (2).

В связи с этим заметим, что, поскольку свет поглощается в узком слое поверхности образца (коэффициент поглощения света $k_\lambda \sim 10^5$), при максимальной I_0 максимальная концентрация фотогенерированных носителей тока в этом слое на короткое время могла быть близкой к величине $n_0 = I_0 k_\lambda \sim 6 \times 10^{19}$ см⁻³. При таких концентрациях носителей тока в некоторых веществах глубина проникновения электромагнитного поля в образец (т.е. толщина скин-слоя) оказывается сравнимой с длиной волны поглощаемого света. Учитывая, что образец с $x = 0$ ($\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$) был диамагнитным, а твердый раствор состава $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ($x = 0.3$) — парамагнитным [6], в принципе можно ожидать, что степень участия носителей тока в потерях энергии в резонаторе при максимальных интенсивностях может занижаться и приводить к кажущейся нелинейности в зависимостях $\Delta P_{\max}(I_0)$ (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что в спектре КЛ (78 К) $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($x = 0$) полоса с максимумом 1.17 эВ соответствует образованию в запрещенной зоне неглубокого акцепторного уровня, обусловленного вакансиями меди V_{Cu} . В спектре КЛ (78 К) твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ при $x = 0.1-0.3$ обнаружена широкая полоса с максимумом 1.13 эВ, по всей вероятности, обусловленная ассоциатами дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Установлено, что с уменьшением содержания меди в твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ происходит увеличение концентрации дефектов, обусловлен-

ных Cu^{2+} , что приводит к уменьшению времени жизни фотогенерированных носителей тока.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием УНУ “Микроволновая фотопроводимость 9 ГГц” и “Микроволновая фотопроводимость 36 ГГц” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S, Se) // УФН. 2017. Т. 187. С. 173–191.
2. Conibeer G., Willoughby A. Solar Cell Materials: Developing Technologies. New Delhi: John Wiley & Sons, 2014. 332 p.
3. Jackson P., Hariskos D., Wuerz R. et al. Properties of Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells with New Record Efficiencies up to 21.7% // Phys. Status Solidi (RRL). 2015. V. 9. № 1. P. 28–31.
4. Baek E.R., Vita Astini, Andy Tirta, Bora Kim. Phase Evolution of CIGS Alloyed Compound Synthesis by Direct Melting Method // Curr. Appl. Phys. 2011. V. 11. № 1. P. S76–S80.
5. Souilah M., Lafond A., Guillot-Deudon C. et al. Structural Investigation of the $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ Phase Diagram, X-ray Photoemission and Optical Properties of the $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1+z/3}\text{Se}_2$ compound // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 10. P. 2274–2280.
6. Odin I.N., Chukichev M.V., Gapanovich M.V. et al. Magnetic and Luminescent Properties of Copper-Deficient $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.32$) Solid Solutions with Chalcopyrite Structure // Mendeleev Communications. 2018. V. 28. № 3. P. 248–250.
7. Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др. Синтез, структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.20$) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 56–59.
8. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенек Е.В. Микроволновые измерения импульсной фотопроводимости и фотоэлектрического эффекта // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 2. С. 83–89.
9. Novikov G.F. Two Advanced Research Methods: Frequency-Time-Resolved Microwave Photoconductivity and Broadband Photodielectric Spectroscopy // J. Renewable Sustainable Energy. 2015. V. 7. P. 011204-1–011204-6.
10. Venkatachalam M., Kannan M.D., Jayakumar S. et al. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2008. V. 92. P. 571–575.
11. Оришина П.С., Рабенек Е.В., Новиков Г.Ф. Влияние химического состава на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в твердых растворах Cu-In-Ga-Se // Научный альманах. 2018. Т. 41. № 3–2. С. 178–182.
12. Новиков Г.Ф. Электрон-ионные процессы в микродисперсных галогенидах серебра. Противоречивость литературных данных // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1997. Т. 42. № 6. С. 3–8.