

**СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$** 

**О. М. Бородавченко**<sup>1\*</sup>, **В. Д. Живулько**<sup>1</sup>, **А. В. Мудрый**<sup>1</sup>,  
**И. А. Могильников**<sup>2</sup>, **М. В. Якушев**<sup>2,3</sup>

УДК 535.37:539.216.2

<sup>1</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
220072, Минск, Беларусь; e-mail: riayue@yandex.ru

<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской АН,  
620108, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

(Поступила 2 октября 2020)

Исследованы фазовый состав, структурные и оптические характеристики тонких пленок твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  со структурой халькопирита. По данным рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки  $a \sim 5.720 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 11.52 \text{ \AA}$  и элементный состав  $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.14$  и  $y = \text{S}/(\text{S} + \text{Se}) \sim 0.11$  тонких пленок  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ . Из спектров фотолюминесценции и возбуждения люминесценции при температуре  $\sim 4.2 \text{ K}$  определена оптическая ширина запрещенной зоны твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$   $E_g \sim 1.122 \text{ эВ}$ . Обсуждается механизм излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в тонких пленках твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ .

**Ключевые слова:** твердые растворы  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ , тонкая пленка, фотолюминесценция, оптическая ширина запрещенной зоны.

Phase composition, structural and optical characteristics of thin films of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  solid solutions with a chalcopyrite structure were investigated. According to the data of X-ray diffraction analysis the unit cell parameters were  $a \sim 5.720 \text{ \AA}$  and  $c \sim 11.52 \text{ \AA}$ , and the elemental compositions were  $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.14$  and  $y = \text{S}/(\text{S} + \text{Se}) \sim 0.11$  for  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  thin films. Optical band gap of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  solid solutions was determined from the measurements of photoluminescence spectra and luminescence excitation spectra at a temperature of  $\sim 4.2 \text{ K}$  and appeared to be equal  $\sim 1.122 \text{ eV}$ . Mechanism of radiative recombination of nonequilibrium charge carriers in thin films of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  solid solutions is discussed.

**Keywords:**  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  solid solutions, thin film, photoluminescence, optical band gap.

**Введение.** За последнее десятилетие достигнуты значительные успехи в области создания и исследования новых полупроводниковых материалов, перспективных для развития солнечной энергетики как наиболее эффективного альтернативного способа получения электроэнергии [1]. Твердые растворы многокомпонентных полупроводников  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  и  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  со структурой халькопирита обладают рядом преимуществ по сравнению с другими широко распространенными материалами (Si, GaAs, InP, CdTe и др.) и перспективны для освоения промышленного производства тонкопленочных солнечных элементов на их основе [1]. Твердые растворы  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$

**STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND PHOTOLUMINESCENCE OF THIN FILMS OF  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  SOLID SOLUTIONS**

**O. M. Borodavchenko**<sup>1\*</sup>, **V. D. Zhivulko**<sup>1</sup>, **A. V. Mudryi**<sup>1</sup>, **I. A. Mogilnikov**<sup>2</sup>, **M. V. Yakushev**<sup>2,3</sup>  
(<sup>1</sup> Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: riayue@yandex.ru; <sup>2</sup> M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia; <sup>3</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia)

(CIGSSe) — прямозонные полупроводники с высоким коэффициентом поглощения  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  [2]. Химические элементы Cu, In, Ga, S и Se, входящие в состав CIGSSe, недорогие и широко распространенные в земных условиях. Благодаря возможности варьирования элементного состава  $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  и  $y = \text{S}/(\text{S}+\text{Se})$  могут быть получены твердые растворы с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 1.0\text{—}1.25$  эВ, оптимально приближенной к максимуму спектрального распределения солнечного излучения [2]. Интенсивно развивающаяся тонкопленочная технология изготовления солнечных элементов на основе CIGSSe позволяет достигнуть коэффициента полезного действия к.п.д.  $\sim 22.0\%$  (Solar Frontier, Канагава, Япония) [3]. Рекордное значение к.п.д. солнечных элементов для этих прямозонных полупроводников в лабораторных условиях  $\sim 23.35\%$  [4]. Дальнейшее повышение эффективности преобразования солнечной энергии на основе прямозонных полупроводников CIGSSe может быть достигнуто при более детальном исследовании их структурных и оптических характеристик для широкого диапазона составов твердых растворов [5].

В настоящей работе исследованы оптические характеристики базовых поглощающих слоев солнечных элементов на основе CIGSSe, измеренные в широком диапазоне температур  $\sim 4.2\text{—}300$  К.

**Эксперимент.** Исследования проводились на солнечных элементах с базовыми поглощающими слоями твердых растворов CIGSSe, созданными с использованием промышленного многостадийного технологического процесса, включающего в себя быстрый термический отжиг [6—8]. На стеклянных подложках, покрытых Mo, методом магнетронного распыления формировались слои прекурсоров Cu, Ga, In. Слой Se формировался сверху термическим испарением из линейного источника. Сульфуризация прекурсоров Cu, In, Ga и Se проводилась с использованием быстрого термического отжига в атмосфере серосодержащего газа в реакционной камере [6—8]. Готовый солнечный элемент имел структуру EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло, где EVA — верхний прозрачный защитный слой этиленвинилацетата, размеры  $1 \times 1 \text{ см}^2$  и к.п.д.  $\sim 4.2\%$  (напряжение холостого хода  $U_{OC} \sim 0.47$  мВ, плотность тока короткого замыкания  $J_{SC} \sim 27.1 \text{ мА/см}^2$ , фактор заполнения вольт-амперной характеристики  $FF \sim 0.33$ , условия освещения — AM1.5G,  $1000 \text{ Вт/м}^2$ ).

Анализ микроструктуры поверхности и поперечных сколов солнечных элементов проведен методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 (Tescan, Чехия), оснащенного рентгеноспектральным анализатором EDX X-max (рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия). Кристаллическое совершенство и фазовый состав тонких пленок CIGSSe проанализированы на основе рентгенографических исследований на дифрактометре ДРОН-3.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при температурах 4.2, 78 и 300 К зарегистрированы с помощью монохроматора МДР-12 с дифракционной решеткой 600 штр./мм (обратная линейная дисперсия  $\sim 52 \text{ \AA/мм}$ ). Для генерации неравновесных носителей заряда в тонких пленках CIGSSe солнечных элементов использовано излучение твердотельного лазера с  $\lambda \sim 532 \text{ нм}$ . При регистрации спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) источником света служила вольфрамовая лампа накаливания мощностью  $\sim 250$  Вт. В качестве детектора оптических сигналов применен InGaAs *p-i-n*-фотодиод с рабочим диапазоном  $\sim 0.5\text{—}1.7 \text{ мкм}$ . При низкотемпературных (4.2 и 78 К) измерениях образцы погружались непосредственно в гелий и азот с помощью специальных оптических криостатов.

**Результаты и их обсуждение.** СЭМ-изображение микроструктуры поверхности базового поглощающего слоя CIGSSe, снятое с тыльной стороны после отслоения солнечного элемента со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe от стеклянной подложки с контактным слоем Mo, представлено на рис. 1, а, поперечного скола солнечного элемента — на рис. 1, б. Как видно, поверхность пленки характеризуется плотной упаковкой однородных зерен размерами  $\sim 30\text{—}500 \text{ нм}$ . Толщина полупроводниковой гетероструктуры EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe, определенная по поперечному сколу,  $\sim 3 \text{ мкм}$ , толщина тонкой пленки CIGSSe  $\sim 2.5 \text{ мкм}$ .

На рис. 2 представлена дифрактограмма солнечного элемента со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло. Математическая обработка с помощью программного обеспечения FullProf позволяет провести полнопрофильный анализ дифрактограммы, выявить дополнительные фазы и определить параметры элементарной ячейки. О высокой точности обработки экспериментального профиля свидетельствует разностная кривая. Наиболее интенсивный рефлекс 112 с угловым положением  $2\theta \sim 26.93^\circ$  относится к фазе CIGSSe со структурой халькопирита. Соотношение интенсивностей других рефлексов фазы CIGSSe ( $101 \sim 17.27^\circ$ ,  $204/220 \sim 44.68^\circ$ ,  $116/312 \sim 52.93^\circ$ ) свидетельствует о преимущественной ориентации нанокристаллов в кристаллографическом направлении  $\langle 112 \rangle$ .

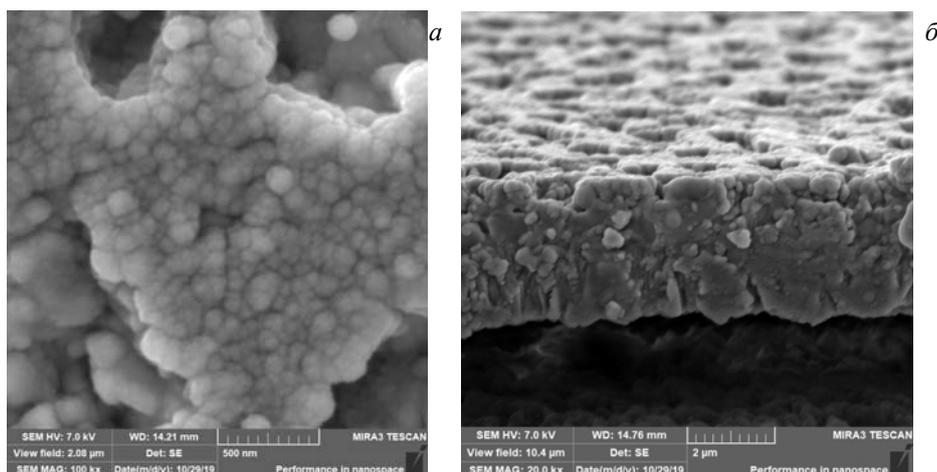


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности тонкой пленки  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (а) и поперечного скола гетероструктуры солнечного элемента  $\text{EVA}/\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (б)

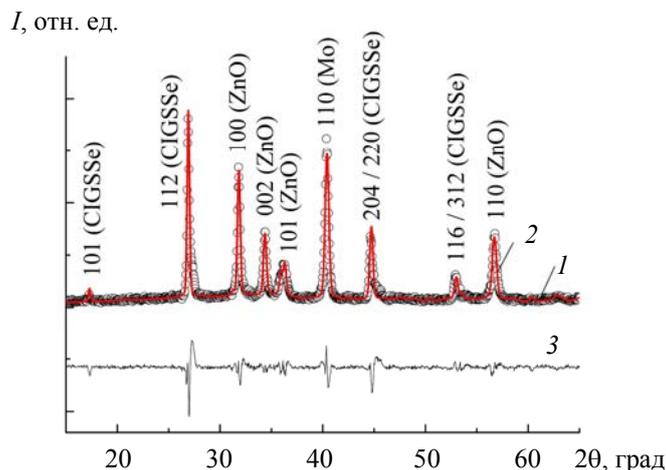


Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктуры солнечного элемента  $\text{EVA}/\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{Mo}/\text{стекло}$ : 1 — эксперимент, 2 — подгоночная кривая, 3 — разностная кривая

Дополнительные рефлексы 100, 002, 101 в области углов  $2\theta \sim 30\text{--}38^\circ$  и  $110 \sim 56.76^\circ$  соответствуют фазе  $\text{ZnO}$ , легированного Al, — контактного проводящего слоя в структуре солнечного элемента. Высокоинтенсивный рефлекс  $110 \sim 40^\circ$  относится к фазе Mo (контактный слой солнечного элемента). Большая интенсивность и малая полуширина рефлексов отражения указывают на однородность и высокое качество кристаллической структуры базового поглощающего слоя твердых растворов CIGSSe и проводящего слоя  $\text{ZnO}:\text{Al}$ . Процедура последовательного уточнения параметров по методу Ритвельда, реализуемая программным обеспечением FullProf, позволила определить параметры элементарной ячейки CIGSSe:  $a \sim 5.720 \text{ \AA}$  и  $c \sim 11.52 \text{ \AA}$ , и  $\text{ZnO}$ :  $a \sim 3.249 \text{ \AA}$  и  $c \sim 5.21 \text{ \AA}$ . Основываясь на параметрах элементарной ячейки  $a$  и  $c$  для твердых растворов CIGSSe и их сравнении с аналогичными данными [9], мы провели оценку элементного состава исследуемых тонких пленок. С учетом выполнения закона Vegarda при образовании твердых растворов CIGSSe уменьшение параметров элементарных ячеек может происходить от  $a \sim 5.782 \text{ \AA}$  и  $c \sim 11.619 \text{ \AA}$  для соединения  $\text{CuInSe}_2$  до  $a \sim 5.349 \text{ \AA}$  и  $c \sim 10.470 \text{ \AA}$  для  $\text{CuGaS}_2$  [9]. С учетом этого для найденных параметров элементарной ячейки  $a \sim 5.720 \text{ \AA}$  и  $c \sim 11.52 \text{ \AA}$  получаем соотношения элементов в твердых растворах CIGSSe:  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.14$  и  $y = \text{S}/(\text{S}+\text{Se}) \sim 0.11$ . По данным рентгеноспектрального анализа с энергетической дисперсией для тонких пленок твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  соотношения атомных

долей элементов  $x \sim 0.21$  и  $y \sim 0.11$ . Ширина запрещенной зоны пятикомпонентных твердых растворов  $E_g^{\text{CIGSSe}}$  определена с помощью выражения [2, 9, 10]:

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

где 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 —  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ ;  $b$  — прогиб их прямых энергетических зон в зависимости от состава  $x$  или  $y$ .

На основании известных значений ширины запрещенной зоны  $E_g$  соединений и коэффициента  $b$  для соответствующих твердых растворов (табл. 1) получено выражение [2, 9]:

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

Подставляя в (2) значения  $x \sim 0.21$  и  $y \sim 0.11$  по данным рентгеноспектральных измерений, получаем  $E_g \sim 1.142$  эВ, а для составов  $x \sim 0.14$  и  $y \sim 0.11$ , найденных по данным рентгеноструктурного анализа с энергетической дисперсией,  $E_g \sim 1.102$  эВ. Различие в определенных двумя методами ширинах запрещенной зоны  $E_g$  связано с тем, что рентгеноструктурный анализ дает усредненный элементный состав  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.14$  по всей толщине тонкой пленки твердого раствора CIGSSe, а рентгеноспектральный анализ позволяет определить соотношение элементного состава  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.21$  только в поверхностном слое с повышенной концентрацией Ga (тыльная поверхность пленки, примыкавшая к отслоенному контактному слою Mo). Полученные данные по рентгеноспектральному анализу хорошо согласуются с результатами анализа элементного состава, указывающими на неоднородное распределение Ga по толщине тонкой пленки CIGSSe с его повышенной концентрацией вблизи контактного слоя Mo в солнечных элементах [10].

**Т а б л и ц а 1. Оптические параметры полупроводниковых соединений и твердых растворов со структурой халькопирита [2, 9]**

Соединение	Ширина запрещенной зоны $E_g$ , эВ	Твердый раствор	Коэффициент прогиба зон $b$
CuInSe <sub>2</sub>	0.98	CuIn(S <sub>y</sub> Se <sub>1-y</sub> ) <sub>2</sub>	0.17
CuInS <sub>2</sub>	1.46	CuGa(S <sub>y</sub> Se <sub>1-y</sub> ) <sub>2</sub>	0
CuGaSe <sub>2</sub>	1.67	Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> )Se <sub>2</sub>	0.167
CuGaS <sub>2</sub>	2.4	Cu(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> )S <sub>2</sub>	0.19

Наиболее достоверно оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  тонкой пленки твердого раствора CIGSSe определена с помощью математической обработки спектров ФЛ и СВЛ, зарегистрированных при температуре жидкого гелия  $\sim 4.2$  К (рис. 3). Длина волны детектирования при регистрации СВЛ соответствует максимуму полосы ФЛ  $\sim 0.92$  эВ. СВЛ обработан с помощью известной зависимости [11]:

$$\alpha \propto \exp \left( - \frac{2}{5\sqrt{\pi}} \left( \frac{E_g - h\nu}{\gamma_{\text{opt}}/2} \right)^{5/4} \right), \quad (3)$$

где  $\gamma_{\text{opt}}$  — амплитуда флуктуаций потенциала.

По данным обработки СВЛ,  $E_g \sim 1.122$  эВ, средняя амплитуда электростатического потенциала  $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$  мэВ. Флуктуации концентрации заряженных дефектов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке определяют электронную структуру прямозонных сильнолегированных и компенсированных полупроводников вблизи зоны проводимости и валентной зоны [12]. Поэтому коэффициент  $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$  мэВ отражает искажение энергетической зонной структуры и соответствующее образование “хвостов” плотности электронных состояний в запрещенной зоне наноструктурированных тонких пленок твердых растворов CIGSSe.

Дополнительная регистрация и обработка спектров оптического пропускания и отражения в области края фундаментального поглощения при комнатной температуре  $\sim 300$  К также позволяет найти  $E_g \sim 1.096$  эВ из зависимости  $\alpha(h\nu) \sim A(h\nu - E_g)^{1/2}$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $A$  — константа.

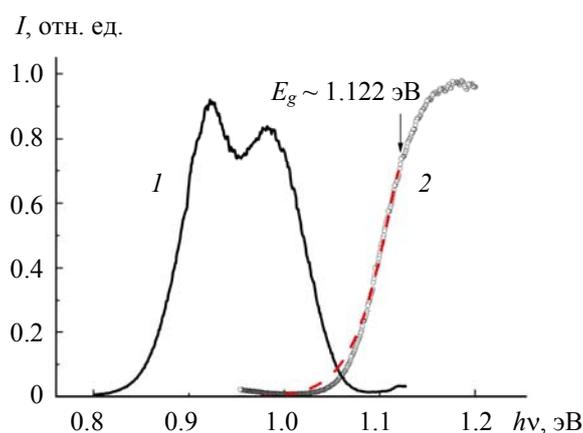


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) тонкой пленки  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ,  $T = 4.2 \text{ K}$

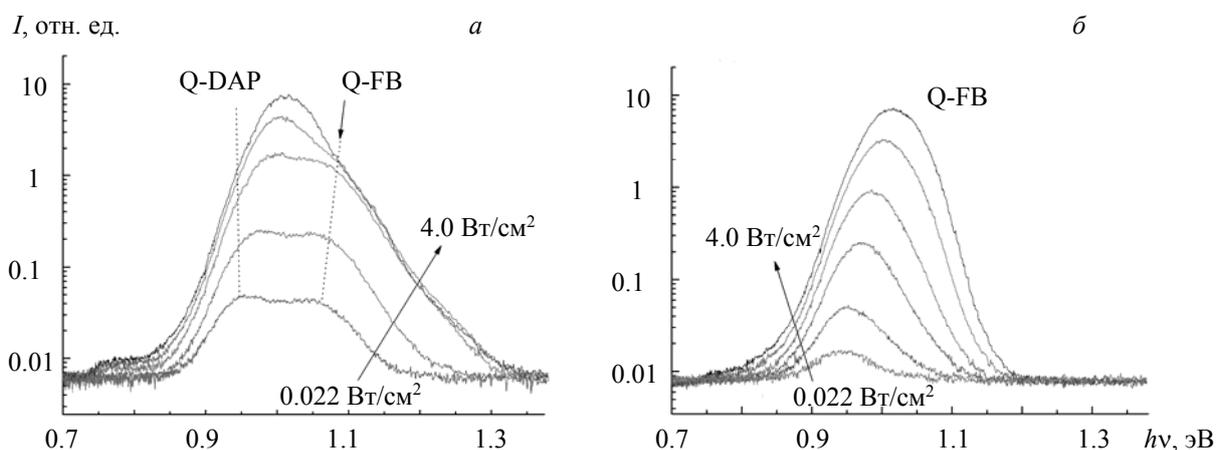


Рис. 4. Зависимости спектров фотолюминесценции от плотности мощности лазерного возбуждения для тонкой пленки  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ,  $T \approx 4.2$  (а) и  $78 \text{ K}$  (б)

Спектры ФЛ, зарегистрированные в диапазоне плотностей мощности лазерного возбуждения  $\sim 0.022\text{--}4.0 \text{ Вт/см}^2$  при криогенных температурах  $\sim 4.2$  и  $\sim 78 \text{ K}$ , представлены на рис. 4 в полулогарифмическом масштабе. Видно, что при малых плотностях мощности лазерного возбуждения  $\sim 0.022\text{--}1.6 \text{ Вт/см}^2$  спектры ФЛ характеризуются двумя широкими асимметричными полосами с максимумами  $\sim 0.93$  и  $\sim 1.02 \text{ эВ}$ . С увеличением плотности мощности лазерного возбуждения энергетическое положение полосы  $\sim 0.93 \text{ эВ}$  смещается в область высоких энергий до  $\sim 1.013 \text{ эВ}$ . Характеризующий энергетическое смещение полос ФЛ при изменении плотности мощности возбуждения на порядок коэффициент  $j \sim 24$  и  $\sim 16 \text{ мэВ}$  для полос  $\sim 0.93$  и  $\sim 1.02 \text{ эВ}$ .

Относительно высокие коэффициенты  $j$  указывают на сильное влияние флуктуаций потенциала в кристаллической решетке твердых растворов  $\text{CuInGaSSe}$  на энергетические уровни дефектов структуры, ответственных за появление в спектрах полос ФЛ. Предполагается, что полоса ФЛ с максимумом  $\sim 0.93 \text{ эВ}$  и полушириной  $\sim 85 \text{ мэВ}$  обусловлена донорно-акцепторными оптическими переходами в условиях сильного электростатического потенциала и значительного разупорядочения в кристаллической решетке из-за отклонения состава твердых растворов от стехиометрии (модель квазидонорно-акцепторной парной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда Q-DAP) [11, 12].

Наличие пространственных флуктуаций потенциала в кристаллической решетке наноструктурных тонких пленок  $\text{CuInGaSSe}$  приводит к сильной зависимости энергетических состояний дефектов (доноры и акцепторы) от уровня лазерного возбуждения. Полоса ФЛ с максимумом  $\sim 1.02 \text{ эВ}$  может

быть отнесена к излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни дефектов структуры, что соответствует рекомбинации типа Q-FB [11, 12]. Дополнительная слабоинтенсивная полоса в низкоэнергетической области спектра  $< 0.8$  эВ может быть связана с собственными дефектами структуры в CIGSSe.

Спектры ФЛ твердого раствора CIGSSe, зарегистрированные при температуре жидкого азота  $\sim 78$  К (рис. 4, б), характеризуются одной полосой с максимумом  $\sim 1.015$  эВ и полушириной  $\sim 89$  мэВ, что свидетельствует о перераспределении каналов излучательной рекомбинации. Сильное высокоэнергетическое смещение полосы с коэффициентом  $j \sim 34$  мэВ с ростом плотности мощности возбуждения от  $0.022$  до  $4.0$  Вт/см<sup>2</sup> подтверждает сильное влияние флуктуаций электростатического потенциала в кристаллической решетке тонких пленок на энергетические уровни дефектов для оптических переходов Q-DAP и Q-FB.

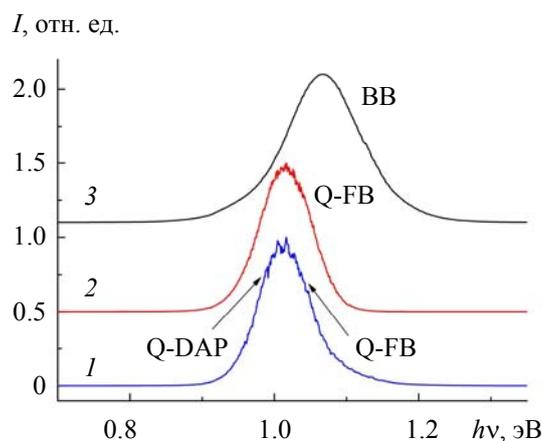


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки твердого раствора  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ,  $T = \sim 4.2$  (1), 78 (2) и 300 К (3)

Дополнительно спектры ФЛ твердых растворов CIGSSe зарегистрированы при комнатной температуре  $\sim 300$  К в диапазоне плотностей мощности лазерного возбуждения  $\sim 0.1$ — $4.5$  Вт/см<sup>2</sup>. На рис. 5 представлены нормированные спектры ФЛ, зарегистрированные при температурах  $\sim 4.2$ , 78 и 300 К с плотностью мощности лазерного возбуждения  $\sim 4.0$  Вт/см<sup>2</sup>. Как видно, в спектрах ФЛ доминирует полоса BB с максимумом  $\sim 1.07$  эВ, не изменяющая своего положения при изменении мощности. Предполагается, что полоса BB обусловлена межзонной излучательной рекомбинацией. Спектральная форма полос и энергетическое положение их максимумов отражают процессы перераспределения доминирующих каналов излучательной рекомбинации. Затянутый низкоэнергетический контур полосы BB в спектре при 300 К свидетельствует о наличии неразрешаемой полосы в области  $\sim 1.02$  эВ, относящейся к оптическим переходам Q-FB.

Исследования спектров ФЛ позволили установить основные возможные процессы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в тонких пленках твердых растворов CIGSSe.

**Закключение.** Тонкие пленки твердых растворов CIGSSe, созданные при дополнительном процессе сульфуризации, имеют плотноупакованную нанокристаллическую структуру с размерами зерен  $\sim 30$ — $500$  нм. По данным рентгеноструктурного анализа оценены кристаллическое совершенство, фазовый состав тонких пленок CIGSSe, а также определены параметры элементарной ячейки  $a \sim 5.720$  Å и  $c \sim 11.52$  Å. Ширина запрещенной зоны по данным математической обработки спектров возбуждения люминесценции  $E_g \sim 1.122$  эВ при  $\sim 4.2$  К и  $\sim 1.096$  эВ на основании измерения оптического пропускания и отражения при  $\sim 300$  К. Регистрация спектров ФЛ при температурах  $\sim 4.2$ , 78 и 300 К в широком диапазоне плотностей мощности лазерного возбуждения  $\sim 0.022$ — $4.0$  Вт/см<sup>2</sup> позволяет определить механизмы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в тонких пленках CIGSSe и величину флуктуаций электростатического потенциала в кристаллической решетке твердых растворов  $\gamma_{\text{opt}} \sim 23$  мэВ. Предполагается, что при криогенных температурах  $\sim 4.2$  и 78 К процессы излучательной рекомбинации реализуются с участием квазидонорно-акцепторных пар (полоса

Q-DAP  $\sim 0.93$  эВ) и энергетических уровней акцепторов (полоса Q-FB  $\sim 1.02$  эВ), при комнатной температуре — через межзонные оптические переходы (полоса ВВ  $\sim 1.07$  эВ).

Работа выполнена по проекту Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Ф20М-058, программе ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (подпрограмма “Наноматериалы и нанотехнологии”-2.56) и государственного задания Министерства образования и науки РФ (“Спин” № АААА-А18-118020290104-2).

- [1] **M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A. W. Y. Ho-Baillie.** *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **28**, N 3 (2020) 3—15
- [2] **M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, T. P. Nielsen, F. Karg.** *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 3857—3860
- [3] **T. Kato.** *J. Appl. Phys.*, **56** (2017) 04CA02-1—04CA02-8
- [4] **M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto.** *IEEE J. Photovolt.*, **9** (2019) 1863—1867
- [5] **J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto.** *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **26** (2018) 868—876
- [6] **F. H. Karg.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **66** (2001) 645—653
- [7] **V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freenstein, H. Cerva, F. H. Karg.** *Thin Solid Films*, **387** (2001) 262—267
- [8] **F. Karg.** *Energy Proc.*, **15** (2012) 275—282
- [9] **S.-H. Chang, M.-Y. Chiang, C.-C. Chiang, F.-W. Yuan, C.-Y. Chen, S.-C. Chiu, T.-L. Kao, C.-H. Lai, H.-Y. Tuan.** *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 4929—4931
- [10] **R. Knecht, M. S. Hammer, J. Parisi, I. Riede.** *Phys. Status Solidi A*, **210** (2013) 1392—1399
- [11] **T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi.** *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 1392—1399
- [12] **А. П. Леванюк, В. В. Осипов.** *УФН*, **133** (1981) 427—477