ISSN 1561-2430 (Print) ISSN 2524-2415 (Online) УДК 621.315.592.9 https://doi.org/10.29235/1561-2430-2022-58-2-245-254

Поступила в редакцию 19.04.2022 Received 19.04.2022

А. В. Мудрый¹, В. Д. Живулько¹, О. М. Бородавченко¹, М. В. Якушев², В. Н. Павловский³, Е. В. Луценко³, Г. П. Яблонский³

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

²Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

³Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

СПОНТАННОЕ, СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ CuInSe,*

Аннотация. Представлены результаты исследования спектров излучения кристаллов и тонких пленок CuInSe₂ при непрерывном (2 BT/cm²) и наносекундном импульсном лазерном возбуждении в диапазоне плотности мощности возбуждения ~1–100 кBT/cm² и температурах 10–160 К. Обнаружено, что в кристаллах CuInSe₂ стимулированное излучение возникает в спектральной области 1,033 эВ с минимальным уровнем пороговой накачки 9,8 кBт/cm², а при уровнях накачки 36–76 кBт/cm² наблюдается лазерное излучение. Установлено, что для тонких пленок CuInSe₂, сформированных на стеклянных подложках с предварительно осажденным на стекло слоем молибдена (структура CuInSe₂/Mo/стекло), характерно появление только стимулированного излучения в области энергий 1,014–1,097 эВ с минимальным уровнем пороговой накачки 30 кBт/cm² при температуре 10 К. Обсуждаются механизмы возникновения стимулированного и лазерного излучения в соединении CuInSe₂.

Ключевые слова: CuInSe₂, кристаллы, тонкие пленки, фотолюминесценция, стимулированное излучение, лазерное излучение

Для цитирования. Спонтанное, стимулированное излучение и лазерная генерация в кристаллах и тонких пленках CuInSe₂ / А. В. Мудрый [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 245– 254. https://doi.org/10.29235/1561-2430-2022-58-2-245-254

Alexander V. Mudryi¹, Vadim D. Zhivulko¹, Olga M. Borodavchenko¹, Michael V. Yakushev², Viacheslav N. Pavlovskii³, Evgenii V. Lutsenko³, Gennadii P. Yablonskii³

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
²Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation
³B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

SPONTANEOUS, STIMULATED EMISSION AND LASER GENERATION IN CRYSTALS AND THIN FILMS OF CuInSe_2

Abstract. In this paper, we represent the results of studying the emission spectra of crystals and thin films of $CuInSe_2$ under continuous (2 W/cm²) and nanosecond pulsed laser excitation in the excitation power density range of ~1–100 kW/cm² and temperatures of 10–160 K. It is found that in $CuInSe_2$ crystals, stimulated emission occurs at 1.033 eV with a minimum threshold pumping level of 9.8 kW/cm² while laser emission is observed at higher pumping levels 36–76 kW/cm². It is established that $CuInSe_2$ thin films formed on glass substrates with a molybdenum layer preliminarily deposited on the glass ($CuInSe_2/Mo/glass$ structures) are characterized by the appearance of only stimulated emission in the energy range 1.014–1.097 eV with a minimum level of pumping threshold 30 kW/cm² at a temperature of 10 K. The mechanisms of the appearance of stimulated and laser emission in the CuInSe₂ compound are discussed.

Keywords: CuInSe₂, crystals, thin films, photoluminescence, stimulated emission, laser emission

For citation. Mudryi A. V., Zhivulko V. D., Borodavchenko O. M., Yakushev M. V., Pavlovskii V. N., Lutsenko E. V., Yablonskii G. P. Spontaneous, stimulated emission and laser generation in crystals and thin films of CuInSe₂. Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 245–254 (in Russian). https://doi. org/10.29235/1561-2430-2022-58-2-245-254

^{*} К 90-летию Виктора Павловича Грибковского – члена-корреспондента НАН Беларуси, доктора физико-математических наук, профессора, основателя белорусской научной школы по оптике полупроводников.

Введение. Прямозонное полупроводниковое соединение CuInSe₂ со структурой халькопирита при комнатной температуре имеет ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) E_g ~ 1,03 эВ и высокое значение коэффициента собственного поглощения ~10⁵ см⁻¹, что обеспечивает создание высокоэффективных солнечных элементов на его основе [1-5]. Достигнутый к настоящему времени коэффициент полезного действия фотопреобразователей солнечной энергии, созданных на тонких пленках соединения CuInSe₂, составляет 13,5–15,0 % [4, 5]. Коэффициент полезного действия солнечных элементов, выполненных с использованием соединения CuInSe₂ при добавлении Ga и соответствующем образовании твердых растворов Cu(In,Ga)Se₂, составляет 22,6 %, что свидетельствует о перспективности их использования в полупроводниковой фотовольтаике [6]. Недавно при высоких уровнях импульсного наносекундного лазерного возбуждения до ~100 кВт/см² в прямозонных полупроводниках Cu(In,Ga)Se₂ было обнаружено стимулированное и лазерное излучение, а их оптические характеристики позволили оценить структурное совершенство и электронные свойства тонких пленок твердых растворов, сформированных на стеклянных подложках [7, 8]. Дальнейшее развитие полупроводниковой фотовольтаики и оптоэлектроники на основе прямозонных соединений CuInSe₂ со структурой халькопирита возможно только при детальном исследовании их оптических и структурных характеристик и уточнении энергетической зонной структуры этих перспективных и востребованных материалов [9].

В настоящей статье приводятся данные по сравнительному исследованию рекомбинационного излучения кристаллов экситонного качества и тонких пленок CuInSe₂ при высокой плотности мощности импульсного наносекундного лазерного возбуждения до ~100 кВт/см². Определены параметры стимулированного и лазерного излучения кристаллов и пленок CuInSe₂, которые могут быть использованы для оценки их структурного совершенства и применены при создании на их основе фотопреобразователей солнечной энергии, а также, возможно, светоизлучающих приборов ближнего ИК-диапазона.

Методика эксперимента. Высококачественные монокристаллы соединения CuInSe₂ были выращены вертикальным методом Бриджмена из стехиометрического расплава высокочистых (5N) элементов Cu, In и Se по технологии, описанной в [10]. Тонкие пленки CuInSe₂ с толщиной ~2,0 мкм создавались с использованием ионно-плазменного осаждения металлических прекурсоров Cu и In на стеклянные подложки с нанесенным на них слоем молибдена, являющимся электрическим контактом в структуре солнечного элемента. На последующей стадии технологического процесса проводилась селенизация прекурсоров в соответствии с режимами, описанными в [2]. Таким образом создавалась структура CuInSe₂/Mo/стекло.

Для рентгеноструктурного анализа кристаллов и тонких пленок CuInSe₂ использовался дифрактометр ДРОН-3М в монохроматическом CuK_a -излучении. Рентгеноспектральный микроанализатор с энергетической дисперсией на основе кремниевого детектора SDDX-max (Oxford Instruments, Великобритания), встроенный в сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), использовался для определения элементного состава монокристаллов и тонких пленок CuInSe₂. Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилась на монохроматоре МДР-23У, оснащенном дифракционной решеткой 600 штр/мм, с использованием твердотельного лазера с длиной волны излучения 532 нм. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs *p-i-n*-фотодиод (Hamamatsu, Япония) типа G10899-03K, работающий в спектральном диапазоне 0,5–1,7 мкм. Регистрация спектров ФЛ проводилась на основе метода синхронного фазового детектирования с аналого-цифровым преобразованием электрических сигналов в цифровой код и их автоматической регистрацией в файл компьютера. Спектры стимулированного и лазерного излучения регистрировались с использованием возбуждающего импульсного излучения азотного лазера с длиной волны $\lambda \sim 337,1$ нм ($\tau_{\rm имп} = 8$ нс, f = 525 Гц) в диапазоне плотностей мощности 1,3-92,6 кВт/см². Возбуждающее излучение фокусировалось на поверхность образцов в круглое пятно площадью ~1 мм². Для исследования температурной зависимости спектров фотолюминесценции образцы помещались в оптический гелиевый рефрижератор замкнутого цикла CCS-150 (Janis Research Company, США), позволяющий устанавливать температуру образцов в диапазоне 10–300 К. Регистрация ФЛ осуществлялась монохроматором M266 («Солар ЛС», Минск) с установленным на его выходе инфракрасным детектором излучения Hamamatsu G9212-512S (спектральный диапазон 0,9–1,7 мкм), соединенным с компьютером.

Результаты и их обсуждение. Структурные характеристики соединения CuInSe₂ были определены по анализу рентгеновских дифрактограмм мелкодисперсных порошков, полученных измельчением монокристаллов. По данным рентгеноструктурных исследований порошков установлено, что дифрактограммы содержат интенсивные рефлексы отражения 112, 204/220, 116/312, 316/332 и др., соответствующие фазе халькопирита [3]. Высокая интенсивность и малая полуширина дифракционных рефлексов отражения, а также отсутствие рефлексов от других фаз указывают на однородность состава и высокое качество кристаллической структуры монокристаллов CuInSe₂. Параметры элементарной ячейки соединения CuInSe₂, определенные методом аппроксимации контуров линий на дифрактограмме псевдофойгтовыми кривыми на основе полнопрофильной подгонки экспериментальных данных по программе FullProf, составили: $a \sim 5,782$ Å и $c \sim 11,62$ Å, что также подтверждает высокое качество монокристаллов CuInSe₂ [11].

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, морфология поверхности тонких пленок CuInSe₂, сформированных на подложке Мо/стекло, представляла однородную структуру и характеризовалась резкими границами плотно упакованных зерен с размерами 0,4–1,3 мкм. По данным обработки рентгеновских дифрактограмм параметры элементарной ячейки тонких пленок CuInSe₂ составили: $a \sim 5,783$ Å и $c \sim 11,61$ Å, что сопоставимо с численными значениями монокристаллов и указывает на высокое совершенство их кристаллической структуры. Рентгеноспектральный микроанализ с энергетической дисперсией, проведенный в десяти точках при сканировании электронного зонда по сколотой поверхности монокристалла CuInSe₂ с размером 5 × 6 мм², показал однородное распределение элементов – Cu: 25,0; In: 24,9; Se: 50,1 ат.% с соотношением металлов [Cu] / [In] $\sim 1,004$, близким к идеальной стехиометрии. По данным рентгеноспектрального микроанализа для тонких поликристаллических пленок CuInSe₂ с размерами образца 10 × 8 мм² усредненный состав по двадцати точкам на поверхности зерен составил. Cu: 26,1; In: 23,7; Se: 50,2 ат.% с соотношением металлов [Cu] / [In] $\sim 1,1$, что указывает на незначительное обогащение соединения CuInSe₂ медью.

На рис. 1 приведен спектр фотолюминесценции монокристалла CuInSe₂, зарегистрированный при температуре 10 К и возбуждении непрерывным лазерным излучением на длине волны 532 нм с плотностью мощности возбуждения 2,0 Вт/см². Как видно на рис. 1, в спектрах ФЛ в высокоэнергетической области наблюдаются узкие линии, обусловленные излучательной аннигиляцией свободных экситонов A ~ 1,041 и B ~ 1,044 эВ и экситонов M1 ~ 1,039 эВ, M2 ~ 1,035 эВ, M5 ~ 1,028, M6 ~ 1,017 эВ, связанных на собственных дефектах структуры, образовавшихся в процессе роста монокристаллов соединения CuInSe₂ [12–15]. В низкоэнергетической области



Рис. 1. Спектр фотолюминесценции монокристалла CuInSe₂ при возбуждении излучением непрерывного лазера на длине волны 532 нм с плотностью мощности 2,0 Вт/см², измеренный при 10 К

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of a CuInSe₂ single crystal under excitation of a CW laser at a wavelength of 532 nm with a power density of 2,0 W/cm² measured at 10 K

спектров ФЛ монокристалла CuInSe₂ наблюдается интенсивная структурированная широкая полоса N ~ 1,002 эВ и менее интенсивные полосы P ~ 0,972 эВ и K ~ 0,902 эВ с одним фононным повторением $P_{LO} \sim 0,943$ эВ и двумя фононными повторениями K_{1LO} ~ 0,873 эВ, K_{2LO} ~ 0,844 эВ соответственно, обусловленные излучательной рекомбинацией с участием продольных оптических фононов LO с энергией ~29 мэВ. Эти три полосы обусловлены донорно-акцепторной рекомбинацией (ДАП) или оптическими переходами свободных электронов на глубокие энергетические уровни акцепторов [2, 13, 16].

Проведенные эксперименты показали, что процессы спонтанной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда (HH3) в соединении CuInSe₂ происходят с участием свободных экситонов, связанных экситонов на дефектах структуры с мелкими (~5–15 мэВ) энергетическими уровнями в запрещенной зоне, а также определяются рекомбинацией на более глубоких (~20–200 мэВ) уровнях дефектов структуры, которые образуются в монокристаллах при их выращивании вертикальным методом Бриджмена из расплава [10]. На рис. 2, *а* представлены спектры излучения монокристалла CuInSe₂ при 10 К и различной плотности мощности импульсного лазерного возбуждения в диапазоне ~6,6–76 кВт/см². При минимальном уровне возбуждения азотным лазером ~6,6 кВт/см² в спектрах ФЛ наблюдается широкая полоса электронно-дырочной плазмы (EHP – electron-hole plasma) с полушириной 13 мэВ и максимумом на 1,036 эВ, обусловленная излучательной рекомбинацией свободных носителей заряда. Отметим, что полоса EHP на 1,036 эВ проявлялась в спектрах ФЛ при возбуждении монокристаллов CuInSe₂ полупроводниковым лазером на длине волны 435 нм ($\tau_{\rm имп} = 12$ нс, f = 137 кГц) в диапазоне более низких плотностей мощности ~1,5–3,2 кВт/см² [17].

Как показали сравнительные эксперименты, спектральные полосы излучательной рекомбинации, обусловленные свободными экситонами, связанными экситонами на дефектах и донорно-акцепторных парах, и характерные для спонтанного излучения в спектральной области 0,78–1,05 эВ при непрерывном возбуждении (см. рис. 1), не проявляются при высоких уровнях импульсного лазерного возбуждения (рис 2, *a*). Обнаруженный эффект обусловлен тем, что при высоком уровне возбуждения 6,6 кВт/см² концентрация генерированных ННЗ в разрешенных зонах монокристаллов CuInSe₂ значительно превышает концентрацию ростовых дефектов раз-



Рис. 2. Спектры излучения монокристалла CuInSe₂, измеренные при 10 К и возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337,1 нм с плотностью мощности от 6,6 до 76 кВт/см² (*a*); зависимость интегральной интенсивности излучения монокристалла CuInSe₂ от плотности мощности возбуждения (*b*)



личного типа, в результате чего энергетические уровни ростовых дефектов насыщаются носителями заряда и основной вклад в общее излучение образца вносит межзонная излучательная рекомбинация носителей.

Отметим, что энергетическое положение полосы ЕНР на 1,036 эВ на 14 мэВ меньше ШЗЗ монокристаллов CuInSe₂, составляющей E_g ~ 1,05 эВ [15]. При увеличении плотности мощности лазерного возбуждения до 9,8 кВт/см² на низкоэнергетическом крыле полосы ЕНР в области энергий 1,022–1,035 эВ происходит резкое увеличение интенсивности излучения, свидетельствующее о появлении дополнительной низкоэнергетической полосы. Интенсивность полосы стимулированного излучения (SE – stimulated emission) на рис. 2, а в диапазоне плотностей мощности возбуждающего лазерного излучения 9,8–20 кВт/см² увеличивается, а при 23 кВт/см² отчетливо проявляется максимум в области энергии 1,033 эВ, и она становится доминирующей в спектрах излучения при 23-36 кВт/см² по отношению к полосе ЕНР на 1,036 эВ. Относительное уменьшение интенсивности полосы EHP на 1,036 эВ и увеличение интенсивности новой полосы SE на 1,033 эВ при возрастании уровня лазерного возбуждения указывает на переход излучательной рекомбинации в ЕНР от спонтанного к стимулированному излучению в монокристаллах CuInSe₂. В дальнейшем при плотности мощности возбуждения ~36 кВт/см² вблизи максимума полосы SE на 1,033 эВ наблюдается появление узких линий и уменьшение полуширины полосы SE. Интенсивность хорошо разрешаемых узких линий сильно возрастает при увеличении плотности мощности возбуждения в диапазоне 36-76 кВт/см². Появление такой регулярной модовой структуры на фоне резкого уменьшения полуширины полосы SE свидетельствует о возникновении режима лазерного излучения (LE - laser emission). Отметим, что энергетический зазор между отдельными модами составил ~1 мэВ при их полуширине ~0,5 мэВ.

На рис. 2, в представлена зависимость интегральной интенсивности полос SE и LE от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения в диапазоне 9,9-76 кВт/см². Механизм излучательной рекомбинации может быть установлен посредством анализа зависимости интегральной интенсивности излучения I от плотности мощности возбуждения лазерного излучения P в широком диапазоне его изменения, которая описывается простым выражением $I \sim P^k$. Как видно, построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость содержит линейные области, наклон которых отражает порог и природу излучения. Численные значения коэффициента составили: k = 2,0 и k = 2,8 для SE и LE соответственно. Синхронное увеличение интенсивности всех компонент модовой структуры, их стабильное спектральное положение и ее регулярность при увеличении плотности мощности возбуждения указывают на то, что генерация LE происходит, вероятнее всего, в резонаторе Фабри-Перо. Основываясь на длине волны LE кристалла $\lambda \approx 1,2$ мкм, межмодовом расстоянии $\Delta \lambda \approx 1$ нм и показателе преломления $n \approx 3,0$ для соединения CuInSe₂ по известной формуле $\Delta \lambda = \lambda^2/2nL$ была оценена длина L резонатора Фабри-Перо, составившая $L \approx 240$ мкм [17, 18]. Поскольку излучение регистрировалось со сколотой поверхности кристалла от слитка CuInSe₂, то можно предположить, что зеркала резонатора, которые преднамеренно не изготавливались, самообразовались в процессе его роста (трещины или зерна). В этом смысле генерация LE стала случайной. Глубина возбужденной области с инверсной заселенностью (~100 нм) в образце – намного меньше установленного значения длины резонатора.

При ориентации резонатора перпендикулярно поверхности бо́льшая часть CuInSe₂ на длине резонатора является поглощающей, а не усиливающей средой. Поэтому возможным условием генерации выступает усиление света при распространении его вдоль поверхности образца. Отметим, что при площади круглого пятна возбуждающего азотного лазера на поверхности образца 1 мм² этим пятном полностью накрывается резонатор лазера длиной 240 мкм, т. е. приповерхностная область образца по всей длине резонатора может находиться под высоким уровнем возбуждения и являться усиливающей средой. При этом предполагается, что зеркала резонатора перпендикулярны поверхности и параллельны между собой. Все виды излучения (ФЛ, SE и LE образца) регистрировались в направлении, перпендикулярном поверхности образца (собирались с образца линзой на входную щель монохроматора). В данном случае LE образца регистрировалось не в направлении его выхода из микрорезонатора, которое точно неизвестно из-за случайной ориентации резонатора в плоскости поверхности, а в виде рассеянного в образце на зеркалах резонатора, неоднородностях структуры в объеме и на краях. Вклад рассеянного лазерного излучения в общее излучение образца является весьма существенным, что и наблюдается в спектрах.

Если же предположить, что в кристалле CuInSe₂ происходит действительно случайная генерация, необходимо учесть следующее. При формировании модовой структуры случайной генерации при повышении уровня возбуждения (при расширении области инверсной заселенности на образце) обычно происходит переключение одной случайной модовой структуры на другую случайную модовую структуру из-за высокой вероятности изменения контура усиления внутри области инверсной заселенности образца (подключения к случайному резонатору новых, ранее не задействованных рассеивающих центров). Как показали эксперименты, при двукратном повышении накачки от 39 до 76 кВт/см² наблюдается лишь появление дополнительных мод того же резонатора (Фабри-Перо) и нет переключения одной случайной модовой структуры на другую, как это могло бы происходить в режиме случайной генерации (см. рис. 2, a).

В работе проводилось исследование люминесцентных и лазерных свойств тонких пленок CuInSe₂ и их сравнение со свойствами аналогичных кристаллов для оценки степени совершенства пленок, используемых в устройствах преобразования солнечной энергии. На рис. 3, а представлены спектры излучения тонкой пленки CuInSe, при 10 К и различной плотности мощности импульсного лазерного возбуждения в диапазоне 1,3–92,6 кВт/см². Эксперименты показали, что появление широкой полосы с максимумом на 0,95 эВ при минимальном уровне возбуждения азотным лазером 1,3 кВт/см² обусловлено излучательной рекомбинацией ННЗ через «хвосты» плотности энергетических состояний дефектов структуры вблизи экстремумов прямых разрешенных зон (зоны проводимости и валентной зоны) в поликристаллических тонких пленках CuInSe, при 10 К. При увеличении уровня возбуждения максимум полосы спонтанного излучения значительно смещается в область высоких энергий из-за заполнения носителями заряда состояний в хвостах разрешенных зон. При повышении плотности мощности до 34 кВт/см² на высокоэнергетическом крыле полосы спонтанного излучения проявляется узкая полоса SE с максимумом на 1,012 эВ. При дальнейшем повышении уровня возбуждения интенсивность этой полосы сильно увеличивается, полуширина уменьшается и незначительно смещается в область низких энергий до 1,009 эВ, и это спектральное положение остается стабильным в диапазоне плотностей мощности возбуждения 60-92 кВт/см². Эти экспериментальные факты указывают на достижение ННЗ уровней с высокой плотностью состояний в разрешенных зонах пленок CuInSe, и рекомбинацию ННЗ в ЕНР и их высокое оптическое качество, сравнимое с качеством аналогичных кристаллов. Отметим, что численное значение энергии оптических переходов SE 1,012 эВ на 38 мэВ меньше ШЗЗ кристаллического CuInSe₂. На рис. 3, b в двойном логарифмическом масштабе приведена зависимость интенсивности излучения пленки от плотности мощности лазерного возбуждения в диапазоне 8,4-84,2 кВт/см², характеризующаяся линейными наклонами с коэффициентами k = 1,43 для спонтанного излучения до 34 кВт/см², и k = 2,37 для SE при уровнях возбуждения выше 34 кВт/см². Высокое значение коэффициента k = 2,37 подтверждает наличие SE в тонких пленках CuInSe₂ при 10 К, сформированных на подложках Мо/стекло.

На рис. 4 представлены спектры излучения при различных температурах в диапазоне 10-160 К и зависимость спектрального положения максимума полосы излучения при плотности мощности лазерного возбуждения 76 кВт/см². При увеличении температуры образца от 10 до 100 К наблюдается высокоэнергетическое смещение полосы SE от 1,009 до 1,017 эВ, а далее SE не проявляется на контуре широкой полосы спонтанного излучения, которая смещается в область низких энергий до 1,008 эВ при 140–160 К. Изменение спектрального положения полосы при повышении температуры от 100 до 140 К указывает на температурный срыв SE вследствие активации процессов безызлучательной рекомбинации. Данные, приведенные на рис. 4 (большое низкоэнергетическое смещение спектра SE от значения ширины запрещенной зоны кристаллического CuInSe₂, а также высокоэнергетическое смещение спектра SE при изменении температуры), позволяют предположить, что SE обусловлено излучательной рекомбинацией HH3 из локальных потенциальных ям в разрешенных зонах поликристаллического CuInSe₂ вследствие наличия флуктуаций электростатического потенциала в пленке, содер-

жащей большие концентрации донорных и акцепторных примесей. В этом случае высокоэнергетический сдвиг спектра SE происходит по причине термического выброса HH3 на более высоколежащие энергетические уровни в локальных потенциальных ямах разрешенных зон в условиях насыщения каналов рекомбинации в энергетическом интервале меньше энергии кванта SE. Термическая активация каналов безызлучательной рекомбинации приводит к срыву



Рис. 3. Спектры излучения тонкой пленки CuInSe₂, измеренные при 10 К и возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337,1 нм с плотностью мощности от 1,3 до 92,6 кВт/см² (*a*); зависимость интегральной интенсивности излучения тонкой пленки CuInSe₂ от плотности мощности возбуждения в диапазоне от 8,4 до 84,2 кВт/см² (*b*)

Fig. 3. Emission spectra of a CuInSe₂ thin film measured at 10 K and excited by a pulsed nitrogen laser at a wavelength of 337.1 nm with power densities from 1.3 to 84.2 kW/cm² (*a*); dependence of the integral emission intensity of a CuInSe₂ thin film on the excitation power density from 8,4 to 84,2 kW/cm² (*b*)



Рис. 4. Спектры излучения тонкой пленки CuInSe₂ при различных температурах, измеренные при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337,1 нм с плотностью мощности 75,8 кВт/см² (*a*); зависимость спектрального положения полосы излучения тонкой пленки CuInSe₂ от температуры (*b*)

Fig. 4. Emission spectra of a $CuInSe_2$ thin film at different temperatures measured under excitation of a pulsed nitrogen laser at a wavelength of 337.1 nm with power density 75.8 kW/cm² (*a*); temperature dependence of the spectral position of the emission band of a CuInSe₂ thin film (*b*)

SE и далее к низкоэнергетическому перераспределению HH3 в условиях спонтанного излучения (отсутствия насыщения каналов рекомбинации в энергетическом интервале меньше энергии кванта SE). Важно отметить, что при плотности мощности лазерного возбуждения в диапазоне $36-76 \text{ kBt/cm}^2$ в кристаллах CuInSe₂ при 10 К было обнаружено лазерное излучение, а в тонких пленках CuInSe₂, созданных на подложках Мо/стекло, LE не обнаружено даже при более высоком уровне возбуждения 84 кBt/cm².

Сравнительный анализ спектров излучения при 10 К указывает на то, что для монокристаллов (см. рис. 2, a) и тонких пленок CuInSe, (см. рис. 3, a) энергетическое положение полосы SE на 14 и 38 мэВ соответственно меньше ШЗЗ кристаллического CuInSe₂, составляющей $E_{q} \sim 1,05$ эВ [2, 3, 14]. Более высокое значение смещения полосы SE на ~38 мэВ и отсутствие полосы LE в спектрах поликристаллической тонкой пленки CuInSe₂ свидетельствует о наличии более высокой концентрации ростовых дефектов по сравнению с монокристаллом CuInSe₂, имеющим более совершенную кристаллическую структуру. Поликристаллическая пленка CuInSe₂ является частично компенсированным полупроводником р-типа проводимости. Значительная концентрация ионизованных примесей приводит к флуктуациям электростатического потенциала, 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 LE могут частично или полностью заполняться носителями заряда с последующей их излучательной рекомбинацией. По сути, более низкое энергетическое положение полосы SE для тонких пленок на 24 мэВ по сравнению с кристаллом и отражает искажение энергетической зонной структуры тонких пленок флуктуациями потенциала.

Заключение. Впервые проведено сравнение параметров стимулированного и лазерного излучения в инфракрасной области спектра ~1,2 мкм при близких условиях возбуждения в структурно совершенных монокристаллах соединения CuInSe₂ и тонких поликристаллических пленках CuInSe₂, осажденных на подложки Мо/стекло. Установлены закономерности и особенности проявления лазерного и стимулированного излучения в кристаллах и пленках CuInSe₂, а также определены их основные спектроскопические параметры. Пороговый уровень возбуждения для появления стимулированного излучения составил для кристалла CuInSe, 9,8 кВт/см², для лазерного излучения – 36 кВт/см², порог появления стимулированного излучения в пленке – 34 кВт/см². В кристаллах стимулированное и лазерное излучение происходит вследствие рекомбинации неравновесных носителей заряда в электронно-дырочной плазме. Температурная зависимость максимума полосы излучения пленки при высоком уровне возбуждения указывает на то, что стимулированное излучение возникает вследствие рекомбинации неравновесных носителей из локальных потенциальных ям в разрешенных зонах, обусловленных наличием флуктуаций потенциала в пленках CuInSe₂. Показано, что оптические и лазерные свойства пленок сравнимы со свойствами кристаллов, что свидетельствует о достаточно высоком качестве пленок CuInSe₂, используемых для создания на их основе солнечных элементов.

Список использованных источников

1. Dielectric function of Cu(In,Ga)Se₂-based polycrystalline materials / S. Minoura [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113, N_{2} 6. – P. 063505-1–063505-14. https://doi.org/10.1063/1.4790174

2. Optical properties and band gap energy of $CuInSe_2$ thin films prepared by two-stage selenisation process / M. V. Yakushev [et. al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64, No 9–10. – P. 2005–2009. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00089-1

3. Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of CuInSe₂ and CuGaSe₂ / S. Chichibu [et. al.] // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83, \mathbb{N} 7. – P. 3678–3689. https://doi.org/10.1063/1.366588

4. Aida, Y. Cu-rich CuInSe₂ solar cells with a Cu-poor surface / Y. Aida, V. Depredurand, J. K. Larsen // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2015. – Vol. 23, № 6. – P. 754–764. https://doi.org/10.1002/pip.2493

5. Efficiency improvement of near-stoichiometric CuInSe₂ solar cells for application in tandem devices / T. Feurer [et. al.] // Adv. Energy Mater. – 2019. – Vol. 9, № 35. – P. 1901428-1–1901428-6. https://doi.org/10.1002/aenm.201901428

6. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6 % / P. Jackson [et. al.] // Phys. Stat. Sol. PRL. – 2016. – Vol. 10, № 8. – P. 583–586. https://doi.org/10.1002/pssr.201600199

7. High excitation photoluminescence effects as a probing tool for the growth of Cu(In,Ga)Se₂ / M. Moret [et. al.] // Proc. SPIE. – 2015. – Vol. 9358. – P. 9358-A1–9358-A7. https://doi.org/10.1117/12.2076938

8. Stimulated emission and lasing in Cu(In,Ga)Se₂ thin films / I. E. Svitsiankou [et. al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49, № 9. – P. 095106-1–095106-5. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/9/095106

9. Potassium fluoride postdeposition treatment with etching step on both Cu-rich and Cu-poor CuInSe₂ thin film solar cells / F. Babbe [et. al.] // Phys. Rev. Mater. -2018. - Vol. 2, N 10. - P. 105405-1–105405-9. https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.2.105405

10. Tomlinson, R. D. Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt-growth techniques / R. D. Tomlinson // Solar Cells. – 1986. – Vol. 16. – P. 17–26. https://doi.org/10.1088/0379-6787(86)90072-4

11. Thermal expansion of CuInSe₂ in the 11–1,073 K range: An X-ray diffraction study / W. Paszkowicz // Appl. Phys. A. – 2014. – Vol. 116, № 2. – P. 767–780. https://doi.org/10.1007/s00339-013-8146-9

12. Optical properties of high-quality CuInSe₂ single crystals / A. V. Mudryi [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77, № 16. – P. 2542–2544. https://doi.org/10.1063/1.1308525

13. Magneto-photoluminescence study of radiative recombination in $CuInSe_2$ single crystals / M. V. Yakushev [et. al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64, N $_2$ 9–10. – P. 2011–2016. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00090-8

14. Excitation power and temperature dependence of excitons in $CuInSe_2 / F$. Luckert [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111, Nº 9. – P. 093507-1–093507-8. https://doi.org/10.1063/1.4709448

15. Excited states of the excitons in CuInSe₂ single crystals / M. V. Yakushev [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97, № 15. – P. 152110-1–152110-3. https://doi.org/10.1063/1.3502603

16. The hunt for the third acceptor in CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ absorber layers / F. Babbe et. al. // J. Phys. Condens. Matter. -2019. -Vol. 31, N 42. -P. 425702-1–425702-9. https://doi.org./10.1088/1361-648X/ab2e24

17. Photoluminescence, stimulated and laser emission in CuInSe₂ crystals / I. E. Svitsiankou [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2021. – Vol. 119, № 21. – P. 212103-1–212103-5. https://doi.org/10.1063/5.0060076

18. Kawashima, T. Optical constants of CuGaSe₂ and CuInSe₂ / T. Kawashima, S. Adachi. // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84, № 9. – P. 5202–5209. https://doi.org/10.1063/1.368772

References

 Minoura S., Kodera K., Maekawa T., Miyazaki K., Niki S., Fujiwara H. Dielectric function of Cu(In,Ga)Se₂-based polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, no. 6, p. 063505 (14 pp.). https://doi.org/10.1063/1.479074
Yakushev M. V., Mudryi A. V., Gremenok V. F., Zalesski V. B., Romanov P. I., Feofanov Y. V., Martin R. W., Tomlinson

R. D. Optical properties and band gap energy of CuInSe₂ thin films prepared by two-stage selenisation process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, no. 9–10, pp. 2005–2009. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00089-1

3. Chichibu S., Mizutani T., Murakami K., Shioda T., Kurafuji T., Nakanishi H., Niki S., Fons P. J., Yamada A. Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of CuInSe₂ and CuGaSe₂. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, no. 7, pp. 3678–3689. https://doi.org/10.1063/1.366588

4. Aida Y., Depredurand V., Larsen J. K., Arai H., Tanaka D., Kurihara M., Siebentritt S. Cu-rich CuInSe₂ solar cells with a Cu-poor surface. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015, vol. 23, no. 6, pp. 754–764. https://doi. org/10.1002/pip.2493

5. Feurer T., Carron R., Sevilla G. T., Fu F., Pisoni S., Romanyuk Y. E., Buecheler S., Tiwari A. N. Efficiency improvement of near-stoichiometric CuInSe₂ solar cells for application in tandem devices. *Advanced Energy Materials*, 2019, vol. 9, no. 35, p. 1901428 (6 pp.). https://doi.org/10.1002/aenm.201901428

6. Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6 %. *Physica Status Solidi RRL*, 2016, vol. 10, no. 8. pp. 583–586. https://doi.org/10.1002/pssr.201600199

7. Moret M., Briot G., Gil B., Lepetit T., Arzel L., Barreau N. High excitation photoluminescence effects as a probing tool for the growth of Cu(In,Ga)Se₂. *Proceedings of SPIE*, 2015, vol. 9358, p. 9358A1 (7 pp.). https://doi.org/10.1117/12.2076938

8. Svitsiankou I. E., Pavlovskii V. N., Lutsenko E. V., Yablonskii G. P., Mudryi A. V., Zhivulko V. D., Yakushev M. V., Martin R. W. Stimulated emission and lasing in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, vol. 49, no. 9, p. 095106 (5 pp.). https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/9/095106

9. Babbe F., Elanzeery H., Melchiorre M., Zelenina A., Siebentritt S. Potassium fluoride postdeposition treatment with etching step on both Cu-rich and Cu-poor CuInSe₂ thin film solar cells. *Physical Review Materials*, 2018, vol. 2, no. 10, pp. 105405 (9 pp.). https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.2.105405

10. Tomlinson R. D. Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt-growth techniques. *Solar Cells*, 1986, vol. 16, pp. 17–26. https://doi.org/10.1088/0379-6787(86)90072-4

11. Paszkowicz W., Minikayev R., Piszora P., Trots D., Knapp M., Wejciehowski T., Baceewicz R. Thermal expansion of CuInSe₂ in the 11–1,073 K range: An X-ray diffraction study. *Applied Physics A. Materials Science Processing*, 2014, vol. 116, no. 2, pp. 767–780. https://doi.org/10.1007/s00339-013-8146-9

12. Mudryi A. V., Bodnar I. V., Viktorov I. A., Gremenok V. F., Yakushev M. V., Tomlinson R. D., Hill A. E., Pilkington R. D. Optical properties of high-quality CuInSe₂ single crystals. *Applied Physics Letters*, 2000, vol. 77, no. 16, pp. 2542–2544. https://doi.org/10.1063/1.1308525

13.Yakushev M. V., Feofanov Y., Martin R. W., Tomlinson R. D., Mudryi A. V. Magneto-photoluminescence study of radiative recombination in CuInSe₂ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, no. 9–10, pp. 2011–2016. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00090-8

14. Luckert F., Yakushev M. V., Faugeras C., Karotki A. V., Mudryi A. V. Excitation power and temperature dependence of excitons in CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, no. 9, p. 093507 (8 pp.). https://doi.org/10.1063/1.4709448

15. Yakushev M. V., Luckert F., Faugeras C., Karotki A. V., Mudryi A. V., Martin R. W. Excited states of the excitons in CuInSe₂ single crystals. Applied Physics Letters, 2010, vol. 97, no. 15, p. 152110 (3 pp.). https://doi.org/10.1063/1.3502603

16. Babbe F., Elanzeery H., Wolter M. H., Santhosh K., Siebentritt S. The hunt for the third acceptor in CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ absorber layers. Journal of Physics: Condensed Materials, 2019, vol. 31, no. 42, pp. 425702-1–425702-9. https:// doi.org./10.1088/1361-648X/ab2e24

17. Svitsiankou I. E., Pavlovskii V. N., Lutsenko E. V., Yablonskii G. P., Mudryi A. V., Borodavchenko O. M., Zhivulko V. D., Martin R. W., Yakushev M. V. Photoluminescence, stimulated and laser emission in CuInSe₂ crystals. Applied Physics Letters, 2021, vol. 119, no. 21, p. 212103 (3 pp.). https://doi.org/10.1063/5.0060076

18. Kawashima T., Adachi S. Optical constants of CuGaSe2 and CuInSe2. Journal of Applied Physics, 1998, vol. 84, no. 9, pp. 5202-5209. https://doi.org/10.1063/1.368772

Информация об авторах

Information about the authors

Мудрый Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории оптической спектроскопии полупроводников, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mudryi@ physics.by

Живулько Вадим Дмитриевич - кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией оптической спектроскопии полупроводников, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhivulko@physics.by

Бородавченко Ольга Михайловна - научный сотрудник лаборатории оптической спектроскопии полупроводников, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borodavchenko@physics.by

Якушев Михаил Васильевич – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, лаборатория наноквантовой спинтроники, Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения наук Российской академии наук (ул. С. Ковалевской, 18, 620108, Екатеринбург, Российская Федерация). Е-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

Павловский Вячеслав Николаевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Центра «Полупроводниковые технологии и лазеры», Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v.pavlovskii@ifanbel.bas-net.by

Луценко Евгений Викторович - кандидат физико-математических наук, заместитель заведующего Центром «Полупроводниковые технологии и лазеры», Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by

Яблонский Геннадий Петрович – доктор физико-математических наук, заведующий Центром «Полупроводниковые технологии и лазеры», Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: g.yablonskii@ifanbel.bas-net.by

Alexander V. Mudryi - Ph. D. (Physics and Mathematics), Chief Researcher of the Laboratory of Optical Spectroscopy of Semiconductors, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mudryi@physics.by

Vadim D. Zvivulko - Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Optical Spectroscopy of Semiconductors, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhivulko@physics.by

Olga M. Borodavchenko - Researcher of the Laboratory of Optical Spectroscopy of Semiconductors, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borodavchenko@ physics.by

Michael V. Yakushev - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher of the Laboratory of Nanoquantum Spintronics, Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (18, S. Kovalevskaya Str., 620108, Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

Viacheslav N. Pavlovskii - Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Center "Semiconductor Technologies and Lasers", B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.pavlovskii@ifanbel.bas-net.by

Evgenii V. Lutsenko - Ph. D. (Physics and Mathematics), Deputy Head of the Center "Semiconductor Technologies and Lasers", B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by

Gennadii P. Yablonskii - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Center "Semiconductor Technologies and Lasers", B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: g.yablonskii@ ifanbel.bas-net.by