

---

# МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ОБЪЕКТОВ И ПРОЦЕССОВ

---

УДК 621.315.592

## ДЕГРАДАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Мудрый А.В.<sup>1</sup>, Рефахати Н.<sup>1</sup>, Живулько В.Д.<sup>1</sup>, Якушев М.В.<sup>2</sup>, Мартин Р.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Университет Страсклайд, г. Глазго, Великобритания

e-mail: mudryi@physics.by

*Методом испарения элементов Cu, In, Ga и Se из независимых источников на натрийсодержащих стеклянных подложках, покрытых слоем молибдена, выращены тонкие поликристаллические пленки  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS). Изучено влияние электронного облучения на электрические и оптические свойства тонких пленок CIGS и солнечных элементов со структурой ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGS/Mo/стекло. Установлено, что деградация электрических параметров солнечных элементов (напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания и коэффициента полезного действия) обусловлена образованием радиационных дефектов (рекомбинационных центров) с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне базовых слоев CIGS. Обнаружено, что после электронного облучения значительно уменьшается интенсивность близкраевой люминесценции в области 1,1 эВ и появляются полосы люминесценции с максимумами 0,93 и 0,75 эВ.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , солнечные элементы, электронное облучение, люминесценция.

### Введение

На современном этапе развития полупроводниковой фотоэнергетики все большее внимание уделяется созданию фотопреобразователей солнечной энергии на основе твердых растворов  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) как наиболее эффективных, дешевых и перспективных материалов [1]. В соответствии с последними достижениями коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов на основе твердых растворов CIGS составляет 19,8–20,3 % [2; 3]. Эти значения КПД солнечных элементов превышают известные значения для фотопреобразователей солнечной энергии, созданных на основе различных полупро-

водников – CdTe  $\approx$  19,6 %, аморфный кремний  $\alpha$ -Si:H  $\approx$  10,1 %, микрокристаллический кремний  $\approx$  10,8 % [3]. Для использования солнечных элементов и модулей на основе тонких поликристаллических пленок CIGS в космосе, а также в устройствах и системах, подвергающихся воздействию проникающей радиации, (высокоэнергетические электроны, протоны, нейтроны и др.) требуется постановка исследований по изучению деградации основных характеристик материалов и параметров солнечных элементов. Однако в этом направлении сегодня проведен ограниченный объем исследований [4–6]. Для установления достоверных физических причин изменения параметров солнечных элементов при радиацион-

ных воздействиях требуется проведение дополнительных исследований как на базовых полупроводниковых поликристаллических пленках CIGS, так и на солнечных элементах, созданных на их основе. В настоящей работе описаны результаты изучения влияния высокоэнергетического электронного облучения (4 МэВ) на физические свойства тонких поликристаллических пленок CIGS и электрические параметры солнечных элементов, созданных на их основе.

### Методика измерения и технология получения приборных гетероструктур

Солнечные элементы на основе твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) с усредненным составом  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \approx 0,27$  имели структуру, состоящую из тонких слоев полупроводниковых соединений –  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ , сформированных на слое молибдена  $\text{Mo}$ , напыленном на стеклянную подложку. Схематическая структура солнечного элемента представлена на рисунке 1а. Для определения параметров тонких пленок, входящих в структуру солнечных элементов, использовались различные физические методы. Элементный состав пленок твердых растворов CIGS определялся с использованием сканирующей Оже-электронной спектроскопии (СОЭС). Фазовый состав и качество структуры базовых слоев CIGS определялись

методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась для анализа морфологии поверхности и определения толщины пленок по поперечному сколу.

Измерение эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау использовано для определения удельного сопротивления, концентрации носителей заряда и их подвижности в тонких пленках. Спектры оптического пропускания и отражения пленок на стеклянной подложке регистрировались в спектральном диапазоне 200–3000 нм при 300 К с использованием двухлучевого спектрофотометра *Carry 500 UV-Vis-NIR* и монохроматора МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f = 60 \text{ см}$  и дифракционной решеткой 600 штр./мм. Измерение фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при 4,2 К с использованием твердотельного лазера с диодной накачкой, работающего на длине волны  $\lambda = 532 \text{ нм}$  с мощностью до 500 мВт.

В качестве детекторов оптических сигналов применялись  $\text{InGaAs}$  *p-i-n* фотодиоды. Вольтамперные характеристики солнечных элементов измерялись при освещении ксеноновой лампой мощностью 1000 Вт в условиях, соответствующих общепринятому стандарту солнечного излучения AM 1,5 с плотностью потока  $100 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ .

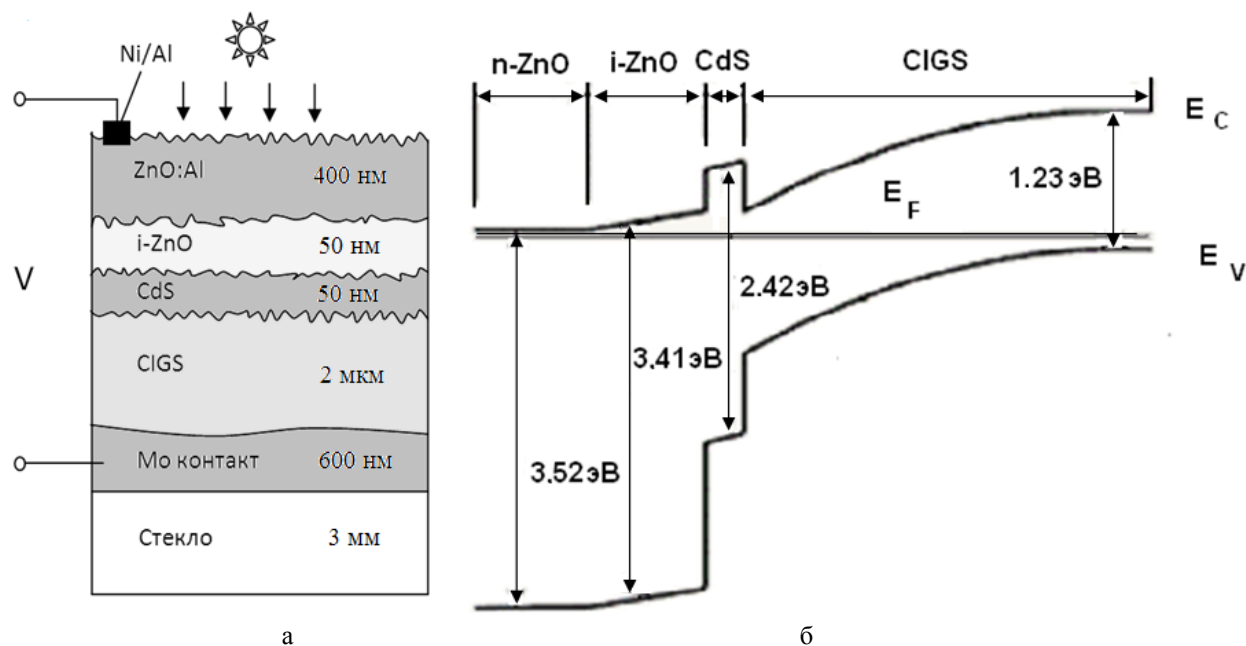


Рисунок 1 – Схематическая (а) и энергетическая зонная (б) структуры солнечного элемента

Солнечные элементы формировались на натрийсодержащем стекле толщиной 3 мм. Выбор такого типа стекла обусловлен тем, что диффузия натрия из стеклянной подложки в процессе высокотемпературного формирования солнечных элементов улучшает свойства поликристаллических базовых слоев CIGS. С использованием метода магнетронного напыления при постоянном токе на стеклянных подложках осаждались контактные слои молибдена толщиной 600 нм. После этого на слое молибдена с использованием метода термического испарения элементов Cu, In, Ga и Se из открытых тиглей в камере с высоким вакуумом осаждались базовые поглощающие слои CIGS в соответствии с технологией [7]. Скорость испарения элементов Cu, In, Ga контролировалась путем управляемого изменения мощности разогрева соответствующих источников (тиглей). Скорость испарения Se контролировалась регулировкой температуры тигля. Максимальная температура стеклянных подложек в процессе осаждения слоев не превышала 570 °С. Поликристаллические пленки CIGS толщиной  $\approx 2,0$  мкм осаждались в течение 20–30 мин. Полупроводниковые буферные слои CdS *n*-типа проводимости создавались с использованием метода химического осаждения. Нанесение слоев CdS проводилось из водных растворов солей кадмия, например CdSO<sub>4</sub>. Температура осаждения соединения CdS составляла  $\leq 350$  К (80 °С). Как правило нанесение буферных слоев CdS осуществлялось в течение 60 мин, что позволяло достигать толщины 50 нм. После этого процесс формирования тонких пленок CdS проводился в термостате, где поддерживалась температура в диапазоне 30–90 °С. Это необходимо для ускорения химической реакции и усиления степени адгезии слоев CdS к твердым растворам CIGS. Нелегированные слои оксида цинка с собственной проводимостью *i*-ZnO с толщиной 50 нм осаждались с использованием высокочастотного магнетронного напыления.

Ширина запрещенной зоны *i*-ZnO, оцененная нами по измерению спектров оптического пропускания и отражения на эталонных пленках, нанесенных на кварцевые подложки, составляла  $\approx 3,41$  эВ при комнатной температуре. Проводящие слои ZnO:Al осаждались с использованием магнетронного распыления

керамических мишеней на основе ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготовленных в необходимых весовых пропорциях. Толщина слоев ZnO:Al составляла  $\approx 400$  нм. Легирование слоев ZnO алюминием до 3 ат. % обеспечивало высокий уровень электронной проводимости (*n*-тип), удельное сопротивление  $\approx 10^{-3}$  Ом·см<sup>-1</sup> и подвижность  $\mu = 20$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. Эксперименты по измерению оптического пропускания на пленках ZnO:Al, осажденных на кварцевые стекла, показали, что для ZnO, легированного алюминием, ширина запрещенной зоны  $E_g$  увеличивается по сравнению с нелегированным материалом за счет эффекта Бурштейна–Мосса и составляет  $E_g \approx 3,52$  эВ. Омические контакты Ni/Al наносились на слои ZnO:Al с использованием испарения соответствующих металлических мишеней пучком электронов.

На рисунке 1б схематически показана энергетическая зонная структура, демонстрирующая равновесное положение уровня Ферми между дырками и электронами в электронной структуре солнечного элемента, состоящего из тонких полупроводниковых слоев различного типа. Необходимо отметить, что осаждение тонких пленок ZnO:Al, *i*-ZnO на кварцевые подложки и CdS, CIGS на стеклянные подложки (эталонные образцы) осуществлялось в технологических условиях, соответствующих изготовлению готовых солнечных элементов.

В наших экспериментах тонкие пленки CIGS обладали *p*-типом проводимости за счет автолегирования ростовыми дефектами акцепторного типа, что характерно для данного материала, и имели концентрацию дырок  $\approx 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> [8].

По измерению оптического пропускания, проведенного нами при комнатной температуре, ширина запрещенной зоны  $E_g$  пленок CIGS составила  $E_g \approx 1,23$  эВ, для буферного слоя CdS  $\approx 2,42$  эВ, *i*-ZnO  $\approx 3,41$  эВ и ZnO:Al  $\approx 3,52$  эВ (рисунок 1б).

Пленки ZnO:Al, *i*-ZnO, CdS и CIGS, осажденные на стеклянные подложки (эталонные образцы), а также готовые солнечные элементы облучались электронами с энергией 4 МэВ в интервале доз  $10^{15}$ – $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> с интенсивностью электронного пучка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> при температуре  $< 10^\circ$  С в НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для установления основных физических процессов, определяющих радиационную стойкость солнечных элементов, проведено исследование всех тонких пленок ZnO:Al, i-ZnO, CdS, входящих в такую приборную структуру. Проведенные исследования оптических и электрических свойств вышеуказанных тонких полупроводниковых пленок, сформированных на кварцевых подложках, (эталонные образцы) показали, что облучение электронами до дозы  $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  практически не изменяет основных оптических и электрических параметров: ширины запрещенной зоны  $E_g$ , удельной проводимости и подвижности носителей заряда и др. Эти данные согласуются с ранее полученными результатами, показывающими, что основные радиационные эффекты в пленках и солнечных элементах, облученных электронами или протонами, связаны с образованием радиационных дефектов в базовых слоях CIGS и на границе этого слоя с буферным слоем CdS, т.е. на границе гетероструктур CdS/CIGS [9–12].

Поэтому основное внимание в настоящей работе было уделено сравнительному анализу физических свойств необлученных и облученных базовых слоев CIGS и солнечных элементов со структурой ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGS/подложка.

Анализ фазового состава и определение параметров кристаллической структуры пленок CIGS солнечных элементов проведен с использованием рентгенодифракционных данных, результаты представлены на рисунке 2. Основные относительно интенсивные рефлексы 112, 220/204, 312/116 в области углов дифракции  $2\theta \approx 27,32^\circ; 44,95^\circ; 53,55^\circ$ , соответственно, свидетельствуют о наличии кристаллической решетки со структурой халькопирита [9; 10]. Степень преимущественной ориентации для пленки CIGS, оцененная по отношению интенсивностей рефлексов  $I_{112}/I_{220/204}$ , составила  $\approx 2,7$ , что указывает на преимущественную ориентацию зерен поликристаллической структуры в направлении  $\langle 112 \rangle$ . Определение параметров элементарной ячейки CIGS проведено путем обработки экспериментальных данных с использованием полнопрофильного анализа по программе *FullProf* (метод Ритвельда).

С этой целью по экспериментальным данным (рисунок 2, открытые кружки) проводилась подгонка контуров рефлексов с использованием функции *Pseudo-Voigt* (рисунок 2, подгоночная кривая 2). В нижней части рисунка 2 показана разностная кривая интенсивностей экспериментальной и подгоночной рентгенограмм. Как видно наблюдается удовлетворительная компенсация интенсивностей, что свидетельствует о согласии эксперимента и теоретической обработки. Параметры элементарной ячейки, определенные по методу полнопрофильного анализа, составили,  $a \approx 5,736 \text{ \AA}$  и  $c \approx 11,42 \text{ \AA}$ . В дополнении к этому определение параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  для пленок CIGS было проведено по формуле Вульфа–Брэгга для решетки с тетрагональной симметрией:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \tag{1}$$

где  $d$  – расстояние между плоскостями в атомной решетке;  $(hkl)$  – индексы Миллера.

Расчет проводился по усреднению значений для всех угловых положений  $2\theta$  пар рефлексов, приведенных на рентгенограмме (рисунок 2).

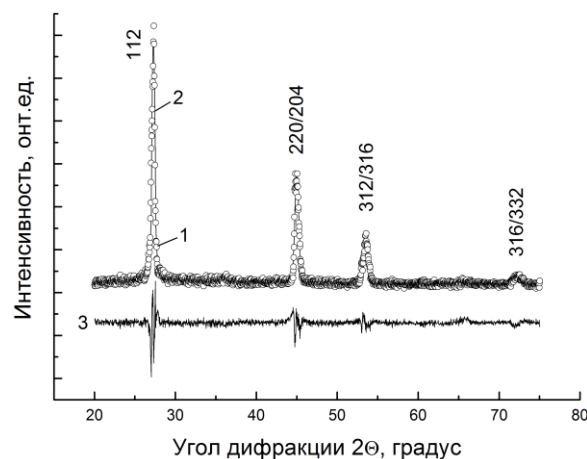


Рисунок 2 – Рентгенограмма тонких пленок твердых растворов CIGS на стеклянной подложке: 1 – экспериментальные данные (символы), 2 – теоретическая аппроксимация, 3 – разностная кривая интенсивностей

Параметры элементарной ячейки оказались равными  $a \approx 5,732 \text{ \AA}$  и  $c \approx 11,44 \text{ \AA}$  и близкими к значениям, найденным при обработке рентгенограмм методом *FullProf*. Сопоставление вы-

численных нами параметров элементарной ячейки со значениями, полученными ранее для твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  в широком диапазоне составов  $0 < x < 1$ , указывает на то, что пленки CIGS, исследовавшиеся в настоящей работе, имеют состав  $x \approx 0,29$  [13–15]. На рисунке 3 показаны профили распределения атомов по толщине базовых слоев CIGS, полученных методом СОЭС при послойном распылении пленок пучками ионов аргона. Как видно из рисунка 3, атомы Cu и Se распределены практически однородно по толщине пленки, концентрация In уменьшается от поверхности пленки к стеклянной подложке, а концентрация Ga наоборот увеличивается.

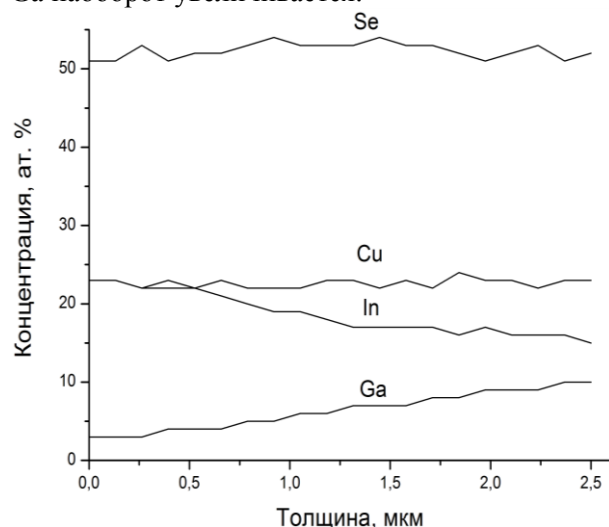
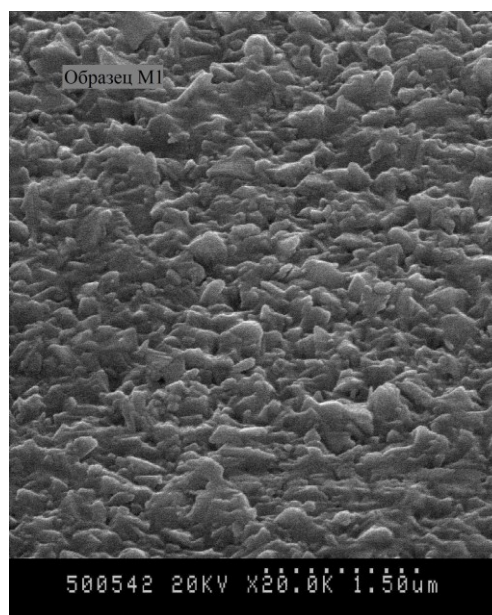


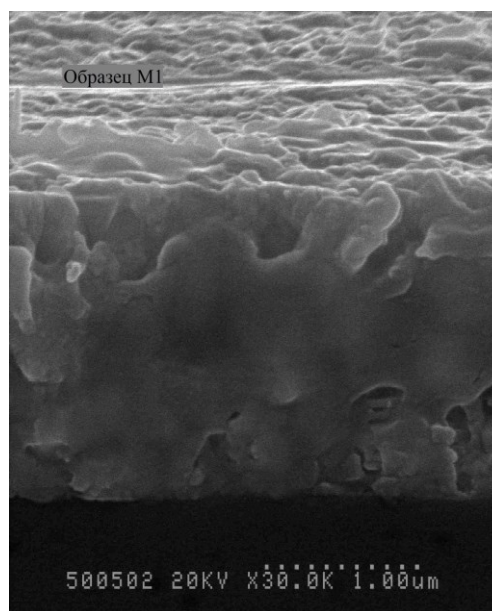
Рисунок 3 – Профили распределения элементов в пленке CIGS в зависимости от ее толщины

Очевидно, что при осаждении пленок образуется неравномерное распределение основных замещающих атомов по толщине в структуре твердых растворов CIGS. Установлено, что соотношение элементов в пленках CIGS изменяется от  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \approx 0,13$  на поверхности до  $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \approx 0,37$  вблизи стеклянной подложки. Усредненное соотношение элементов  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  по толщине пленки при распылении двадцати слоев CIGS составило  $x \approx 0,27$  (рисунок 3). Таким образом, прямое измерение концентрации элементов Ga и In по методу СОЭС, дающее усреднённое значение состава  $x \approx 0,27$ , оказалось близким к значению  $x \approx 0,29$ , оцененному по данным рентгеноструктурного анализа пленок CIGS. Эксперименты показали, что значение ширины запрещенной зоны  $E_g \approx 1,23$  эВ (рисунок 1) при наличии градиента состава  $x$  по

толщине базового слоя CIGS определяется поглощением в области приближенной к подложке, для которой характерно более высокое усредненное значение состава  $x \approx 0,37$ . Полученное значение  $E_g \approx 1,23$  эВ для  $x \approx 0,37$  соответствует данным [16]. На рисунке 4 показана морфология поверхности и поперечный срез базового слоя, сформированного на контактном слое молибдена, полученные с использованием метода СЭМ.



а



б

Рисунок 4 – Морфология поверхности (а) и фрагмент поперечного среза (б) тонкой пленки CIGS

Как видно, средний размер кристаллитов составляет  $\approx 0,3\text{--}1,2$  мкм. Зерна плотно упакованы и имеют хорошую адгезию со слоем Mo, а слой Mo имеет хорошую адгезию со стеклом. Как видно из рисунка 4, толщина пленки CIGS, оцененная по поперечному сколу, составляет  $\approx 2$  мкм. Проведенные исследования показали, что параметры элементарной ячейки, химический состав и морфологические характеристики не изменяются при электронном облучении пленок CIGS до доз  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 5 показана световая вольтамперная характеристика солнечного элемента. Отметим, что осаждение слоев CIGS в структуре солнечных элементов и осаждение эталонных пленок CIGS проводилось в одинаковых технологических условиях. Как видно из рисунка 5, напряжение холостого хода  $V_{xx}$  составило 0,53 В, что можно считать достаточно высоким значением для солнечных элементов.

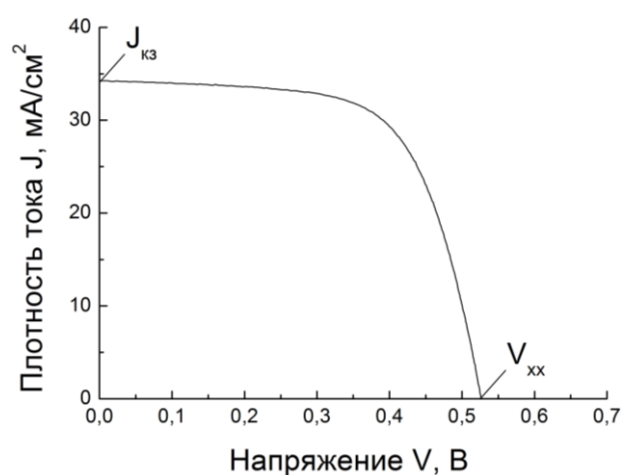


Рисунок 5 – Световая вольтамперная характеристика солнечных элементов

Плотность тока короткого замыкания  $J_{кз}$  составила 34,28 мА/см<sup>2</sup>, а значения коэффициента заполнения вольтамперной характеристики  $FF \approx 0,65$ . Оцененное значение КПД для солнечного элемента, измеренное в условиях освещения стандарта AM1 с плотностью светового потока 100 мВт·см<sup>-2</sup>, в соответствии с выражением  $\eta = FF \cdot V_{xx} \cdot J_{кз}$  оказалось равным  $\eta = 11,7$  %. Для определения критериев устойчивости параметров солнечных элементов к радиационному воздействию были проведены эксперименты по их облучению и измерению основных параметров после каждой дозы облучения электронами с энергией 4 МэВ в интервале  $10^{15}\text{--}2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 6 представлены результаты измерений в виде остаточных факторов: отношение напряжения холостого хода облученного и необлученного солнечного элемента (а), отношение плотности тока короткого замыкания облученного и необлученного солнечного элемента (б) и отношение коэффициентов полезного действия облученного и необлученного солнечного элемента (в) в зависимости от дозы облучения. Как видно, облучение солнечных элементов на основе твердых растворов CIGS приводит к заметной деградации основных параметров, начиная с доз  $\approx 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Это на порядок выше по дозе, по сравнению с деградацией аналогичных параметров для солнечных элементов, созданных на основе Si и GaAs.

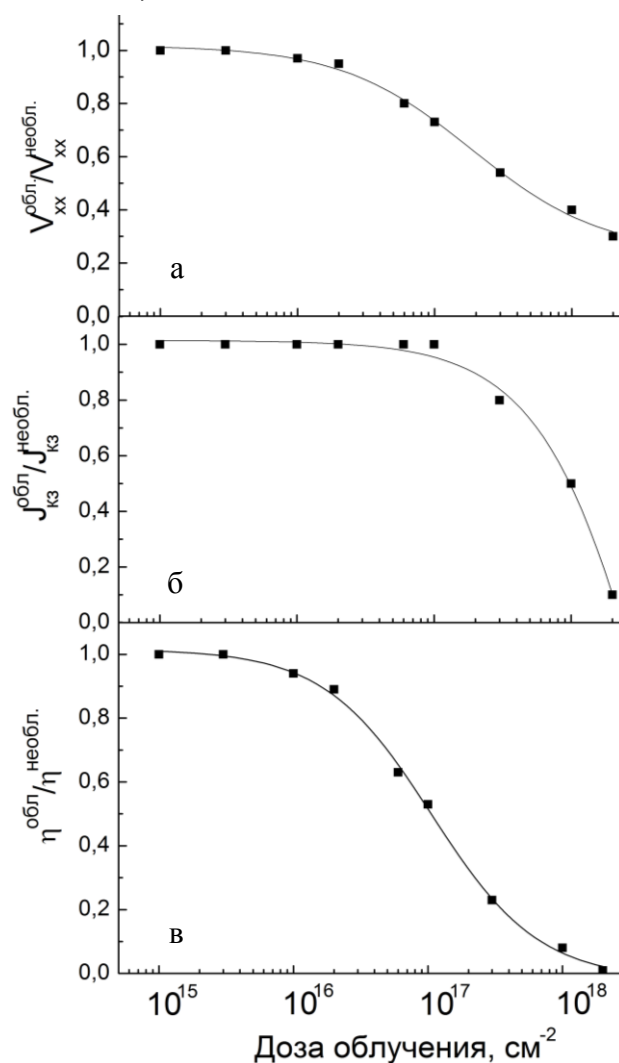


Рисунок 6 – Зависимость деградации нормализованных параметров солнечных элементов от дозы электронного облучения: а – напряжение холостого хода  $V_{xx}^{obl} / V_{xx}^{неobl}$ ; б – плотность тока короткого замыкания  $J_{кз}^{obl} / J_{кз}^{неobl}$ ; в – коэффициент полезного действия  $\eta^{obl} / \eta^{неobl}$ .

Основываясь на этом, можно утверждать, что солнечные элементы, созданные на основе полупроводниковых твердых растворов CIGS, обладают более высокой радиационной стойкостью.

Деградация КПД солнечных элементов CIGS обусловлена уменьшением напряжения холостого хода  $V_{xx}$ , начиная с дозы  $\approx 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, и плотности тока короткого замыкания  $J_{кз}$  – начиная с дозы  $\approx 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Такую зависимость параметров солнечных элементов  $V_{xx}$ ,  $J_{кз}$  и КПД от дозы облучения можно объяснить образованием радиационных дефектов собственного типа, которые определяют скорость объемной рекомбинации носителей заряда. Предполагается, что такими дефектами являются центры с глубокими энергетическими уровнями. Для уточнения природы образуемых радиационных дефектов нами измерены спектры поглощения и люминесценции пленок CIGS после облучения электронами. Установлено, что край фундаментального поглощения пленок для твердых растворов  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  с усредненным соотношением  $x = [Ga]/([Ga]+[In]) \approx 0,27$  не изменяется даже для доз облучения  $2 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Это означает, что облучение пленок CIGS электронами приводит только к образованию радиационных дефектов в концентрации не превышающей  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Измерение спектров люминесценции пленок CIGS и солнечных элементов, облученных электронами в интервале доз  $10^{16}$ – $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>, позволило обнаружить значительную деградацию интенсивности полосы ближней люминесценции с максимумом в области  $\approx 1,1$  эВ и появление дополнительных «глубоких» полос в области 0,93 и 0,75 эВ.

Установлено, что эти полосы не смещаются от уровня возбуждения и соответствуют оптическим переходам на глубокие энергетические уровни дефектов с энергией ионизации в запрещенной зоне CIGS 0,30 эВ и 0,48 эВ. Предполагается, что индуцированные электронным облучением центры рекомбинации могут быть отнесены к собственным структурным дефектам – атомам меди, замещающим индий  $Cu_{In}$ , или атомам индия, замещающим медь  $In_{Cu}$ , (полоса 0,93 эВ), и вакансиям индия  $V_{In}$  (полоса 0,75 эВ) в соответствии с данными работы [17]. Образование радиационных дефектов при облучении электронами с энергией 3 МэВ с глубокими энергетическими уровнями 0,28 эВ и 0,50 эВ в солнечных элементах на основе CIGS было обнаружено по электрическим

измерениям (спектроскопия полной проводимости) [18]. Отметим, что энергетическое положение этих уровней близко к положению глубоких рекомбинационных уровней, определенных в настоящей работе.

Таким образом, основываясь на этом, можно утверждать, что деградация параметров солнечных элементов при увеличении дозы электронного облучения обусловлена увеличением концентрации радиационных дефектов (центров рекомбинации), уменьшением времени жизни неосновных носителей заряда (электронов) и соответствующим уменьшением диффузионной длины пробега электронов. Кроме этого, облучение приводит к уменьшению эффективности собирания дырок в области объемного заряда  $p$ - $n$  гетероперехода CIGS/CdS за счет смещения уровня Ферми к середине запрещенной зоны из-за образования радиационных дефектов с глубокими энергетическими уровнями.

### Заключение

Установлено, что деградация основных параметров солнечных элементов (напряжение холостого хода  $V_{xx}$ , плотность тока короткого замыкания  $J_{кз}$ , коэффициент полезного действия  $\eta$ ) при облучении электронами с энергией 4 МэВ происходит в интервале доз  $10^{16}$ – $2 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Наиболее чувствительным к воздействию электронного облучения оказалось напряжение холостого хода, которое уменьшается, начиная с дозы  $\approx 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Плотность тока короткого замыкания начинает уменьшаться для доз больше  $\approx 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Показано, что при облучении электронами в базовые слои CIGS вводятся центры излучательной рекомбинации с глубокими энергетическими уровнями 0,30 эВ (атомы меди, замещающие индий  $Cu_{In}$ , или атомы индия, замещающие медь  $In_{Cu}$ , полоса 0,93 эВ) и 0,48 эВ (вакансии индия  $V_{In}$ , полоса 0,75 эВ).

### Список использованных источников

1. Contreras, M.A. Wide band gap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with improved energy conversion efficiency / M.A. Contreras [et al.] // Prog. Photovolt. Appl. Res. – 2012. – Vol. 20, Is. 7. – P. 843–850.
2. Jackson, P. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells beyond 20 % / P. Jackson [et al.] // Prog. Photovolt. Appl. Res. – 2011. – Vol. 19, Is. 7. – P. 894–897.

3. Green, M.A. Solar cells efficiency tables (version 43) / M.A. Green [et. al.] Prog. Photovolt. Appl. Res. – 2014. – Vol. 22, Is. 1. – P. 1–9.
4. Jasenek, A. Defect generation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation / A. Jasenek, U. Rau // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 9, № 2. – P. 650–658.
5. Мудрый, А.В. Радиационные дефекты в тонких пленках Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> при высокоэнергетическом электроном облучении / А.В. Мудрый [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 6. – С. 805–808.
6. Morioka, G. First flight demonstration of film-laminated InGaP/GaAs and CIGS thin film solar cells by JAXA'S small satellite in LEO / G. Morioka [et al.] // Prog. Photovolt. Appl. Res. – 2011. – Vol. 19, Is. 7. – P. 825–833.
7. Gabor, A.M. High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>, Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films / A.M. Gabor [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65, Is. 2. – P. 198–200.
8. Shafarman, W.N. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells / W.N. Shafarman, L. Stolt // in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus. – John Wiley and Sons, Ltd. – 2003. – P. 567–616.
9. Мудрый, А.В. Дефектообразование в тонких пленках халькопиритных полупроводников Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> при облучении протонами / А.В. Мудрый [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 11. – С. 35–38.
10. Короткий, А.В. Структурные и оптические свойства гетероструктур CdS / Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, облученных высокоэнергетическими электронами / А.В. Короткий [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 725–731.
11. Hirose, Y. Optical and electrical properties of electron-irradiated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / Y. Hirose [et al.] // Thin Solid Film. – 2011. – Vol. 519. – P. 7321–7323.
12. Hirose, Y. Effects of proton irradiation on optical and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / Y. Hirose [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 51. – P. 111802-1–111802-4.
13. Grzeta-Plenkovic, B. Crystal data for AgGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> and CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> / B. Grzeta-Plenkovic [et al.] // Appl. Cryst. – 1980. – Vol. 13, Part 3. – P. 311–315.
14. Tinoco, T. Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>Se<sub>2</sub> Alloys / T. Tinoco [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 1991. – Vol. 124, Is. 2. – P. 427–434.
15. Friedrich, E.J. X-ray Diffraction Data and Rietveld refinement of CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (x = 0.15 and x = 0.50) / E.J. Friedrich [et al.] // Power Diffraction. – 2010. – Vol. 25, Is. 3. – P. 253–257.
16. Мудрый, А.В. Структурные и оптические свойства тонких пленок полупроводниковых соединений Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> с различным химическим составом / А.В. Мудрый [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 3. – С. 400–406.
17. Zhang, S.B. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor / S.B. Zhang [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57, № 16 – P. 9642–9656.
18. Weinert, K. Consequence of 3-MeV electron irradiation on the photovoltaic output parameters of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / K. Weinert [et al.] // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 431–432. – P. 453–456.

## DEGRADATION OF SOLAR CELLS PARAMETERS FABRICATED ON THE BASIS OF Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS UNDER ELECTRON IRRADIATION

*Mudryi A.V.<sup>1</sup>, Refahati N.<sup>1</sup>, Zhivulko V.D.<sup>1</sup>, Yakushev M.V.<sup>2</sup>, Martin R.W.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Scientific-Practical Material Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>University of Strathclyde, Glasgow, United Kingdom

e-mail: mudryi@physics.by

**Abstract.** Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin films were grown on molybdenum-coated soda-lime glass substrates by co-evaporation of the elements Cu, In, Ga and Se from independent sources. The effect of electron irradiation on the electrical and optical properties of CIGS thin films and solar cells with the structure ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGS/Mo/glass was studied. It was found that the degradation of the electrical parameters of solar cells (open-circuit voltage, short-circuit current density and efficiency) took place due to the



formation of radiation defects (recombination centers) with deep energy levels in the bandgap of CIGS. It was revealed that after electron irradiation intensity of near band-edge luminescence band at about 1,1 eV decreased considerably and bands of luminescence with maxima at 0,93 and 0,75 eV appeared.

**Keywords:** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films, solar cells, electron-irradiation, luminescence.

### References

1. Contreras M.A., Mansfield L.M., Egaas B., Li J., Romero M., Noufi R., Rudiger-Voigt E., Mannstadt W. Wide band gap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with improved energy conversion efficiency. *Prog. Photovolt. Appl. Res.*, 2012, vol. 20, pp. 843–850.
2. Jackson P., Hariskos D., Lotter E., Paetel S., Wuers R., Menner R., Wischmann W., Powalla M. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells beyond 20 %. *Prog. Photovolt. Appl. Res.*, 2011, vol. 19, pp. 894–897.
3. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cells efficiency tables (version 43). *Prog. Photovolt. Appl. Res.*, 2014, vol. 22, pp. 1–9.
4. Jasenek A., Rau U. Defect generation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 9, pp. 650–658.
5. Mudryi A.V., Gremenok V.F., Ivaniukovich A.V., Yakushev M.V., Feofanov Ya.V. [Radiation defects in thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films under high-energy electron irradiation]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2005, vol. 72, pp. 805–808 (in Russian).
6. Morioka G., Shimazaki K., Kawakita S., Imaizumi M., Yamaguchi H., Takamoto T., Sato S., Ohshima T., Nakamura Y., Hirako K., Takahashi M. First flight demonstration of film-laminated InGaP/GaAs and CIGS thin film solar cells by JAXA'S small satellite in LEO. *Prog. Photovolt. Appl. Res.*, 2011, vol. 19, pp. 825 – 833.
7. Gabor A.M., Tuttle J.R., Albin D.S., Contreras M.A., Noufi R. High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, pp. 198–200.
8. Shafarman W.N., Stolt L. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus. *John Wiley and Sons, Ltd.*, 2003, pp. 567–616.
9. Mudryi A.V., Ivaniukovich A.V., Yakushev M.V., Feofanov Ya.V., Kulikauskas V.S., Chernysh V.S. [Defect generation in chalcopyrite semiconductor thin films Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by proton irradiation]. *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniye*, 2006, no. 11, pp. 35–38 (in Russian).
10. Karotki A.V., Mudryi A.V., Yakushev M.V., Luckert F., Martin R. [Structural and optical properties of CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterostructures irradiated by high-energy electrons]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2010, vol. 77, pp. 725 – 731 (in Russian).
11. Hirose Y., Warasawa M., Takakura K., Kimura S., Chichibu S.F., Ohyama H., Sugiyama M. Optical and electrical properties of electron-irradiated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Film*, 2011, vol. 519, pp. 7321–7323.
12. Hirose Y., Warasawa M., Tsunoda I., Takakura K., Sugiyama M. Effects of proton irradiation on optical and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Japan. J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 51, pp. 111802-1–111802-4.
13. Grzeta-Plenkovic B., Popovic S., Chuseka B., Santic B. Crystal data for AgGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> and CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>. *Appl. Cryst.*, 1980, vol. 13, pp. 311–315.
14. Tinoco T., Rincon C., Quintero M., Sanchez Perez G. Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>Se<sub>2</sub> Alloys. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 1991, vol. 124, pp. 427–434.
15. Friedrich E.J., Fernandez-Ruiz R. Merino J.M., Leon M. X-ray Diffraction Data and Rietveld refinement of CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> ( $x = 0.15$  and  $x = 0.50$ ). *Power Diffraction*, 2010, vol. 25, pp. 253–257.
16. Mudryi A.V., Gremenok V.F., Karotki A.V., Zalesski V.B., Yakushev M.V., Luckert F., Martin R. Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> semiconductor compound thin films. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2010, vol. 77, pp. 400–406 (in Russian).
17. Zhang S.B., Wei S.-H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, pp. 9642–9656.
18. Weinert K., Jasenek A., Rau U. Consequence of 3-MeV electron irradiation on the photovoltaic output parameters of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 431–432, pp. 453–456.

Поступила в редакцию 04.02.2014.