

Люминесценция и стимулированное излучение поликристаллических пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, осажденных методом магнетотронного напыления

© И.Е. Свитенков¹, В.Н. Павловский¹, Е.В. Луценко¹, Г.П. Яблонский¹, В.Я. Ширипов², Е.А. Хохлов², А.В. Мудрый³, В.Д. Живулько³, О.М. Бородавченко³, М.В. Якушев⁴

¹ Институт физики Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

² ООО „Изовак“, 220075 Минск, Беларусь

³ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620137 Екатеринбург, Россия

E-mail: v.pavlovskii@ifanbel.bas-net.by

(Получена 4 апреля 2018 г. Принята к печати 16 апреля 2018 г.)

Обнаружено стимулированное излучение в тонких пленках твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, сформированных методом магнетронного напыления на слое фторида натрия, осажденном на слой молибдена на стеклянной подложке. Определены структурные и оптические характеристики пленок с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального локального микроанализа, рентгеноструктурного анализа и низкотемпературной ($T = 10 \text{ K}$) люминесценции в интервале уровней возбуждения $1.6\text{--}75 \text{ кВт/см}^2$ наносекундными импульсами азотного лазера. Порог стимулированного излучения составил $\sim 25 \text{ кВт/см}^2$. Сравнительный анализ излучения тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ указывает на то, что введение натрия приводит к значительному улучшению кристаллического качества — уменьшению плотности энергетических состояний в хвостах зон и концентрации безызлучательных центров рекомбинации.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46450.8880

1. Введение

В настоящее время тонкие пленки твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGSe) со структурой халькопирита являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в качестве светопоглощающих слоев солнечных элементов (СЭ) [1–5]. Ширина запрещенной зоны твердых растворов CIGSe в зависимости от состава $0 \leq x \leq 1$, определяемого соотношением $x \sim \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$, может изменяться в пределах $E_g \sim 1.03\text{--}1.68 \text{ эВ}$ при комнатной температуре [5,6]. Это позволяет получать материал со значением $E_g \sim 1.15\text{--}1.35 \text{ эВ}$, приближенным к максимуму спектрального распределения солнечной энергии, обеспечивающий наибольшую эффективность фотопреобразования в СЭ с одним $p\text{--}n$ -переходом [7]. Как известно, твердые растворы CIGSe являются прямыми полупроводниками, обладающими высоким коэффициентом поглощения света $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$, и поэтому светопоглощающие слои в СЭ формируются с толщиной $\sim 1\text{--}3 \text{ мкм}$ [2,4–6]. СЭ, созданные на основе твердых растворов CIGSe, обладают такими достоинствами, как незначительное падение мощности при повышении температуры, слабая чувствительность к затемнению [8], высокая радиационная стойкость [9–11]. Максимальный достигнутый коэффициент полезного действия (кпд) СЭ на основе твердых растворов CIGSe, сформированных на стеклянных подложках, составляет 22.6% [12]. Для

СЭ на полиимидных подложках КПД достиг 20.4%, что является рекордным значением среди всех СЭ на гибких подложках [1,13].

Введение щелочных металлов в структуру СЭ, в том числе натрия, на различных этапах формирования базовых поглощающих слоев CIGSe приводит к увеличению эффективности СЭ [12–16]. В частности, введение натрия способствует формированию пленок с преимущественной ориентацией поликристаллических зерен в направлении $\langle 112 \rangle$ [17,18], пассивации границ зерен поликристаллической пленки, уменьшению количества дефектов структуры и увеличению напряжения холостого хода СЭ [12]. Согласно расчетам, атомам натрия энергетически выгодно связываться с собственными дефектами структуры (V_{Cu} , Cu_i , In_{Cu} и V_{Se}) в кристаллической решетке халькопирита [19]. Перечисленные эффекты могут различаться в зависимости от способа введения натрия [14,20].

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) при низких уровнях непрерывного оптического возбуждения часто используются для оценки кристаллического качества CIGSe [4,6,17,18,21]. Обнаружение стимулированного и лазерного излучения в пленках твердых растворов CIGSe при высоких уровнях импульсного лазерного возбуждения [22] открывает новые возможности оценки их структурного совершенства, так как позволяет произвести сравнительную оценку относительной концентрации свободных неравновесных носителей заряда,

Химический состав и соотношение элементов в пленках CIGSe, сформированных на стеклянных подложках

Образцы	Концентрация элементов, ат%				Соотношение элементов		
	[Cu]	[In]	[Ga]	[Se]	Cu/(In + Ga)	Ga/(In + Ga)	Se/(Cu + In + Ga)
CIGSe/NaF/Мо/стекло	20.5	23.1	6.1	50.3	0.70	0.21	1.01
CIGSe/Мо/стекло	21.3	23.5	6.0	49.2	0.72	0.20	0.97

ответственных за создание фототока, в пленках различного качества. Цель настоящей работы заключалась в сравнении структурного совершенства пленок CIGSe, нанесенных методом магнетронного напыления на молибден с предварительно нанесенным слоем NaF и без него, посредством исследования спектров спонтанного и стимулированного излучения пленок при высоких уровнях возбуждения короткими импульсами лазерного излучения в ультрафиолетовой области спектра.

2. Методика эксперимента

Пленки CIGSe толщиной ~ 2 мкм осаждались на слой молибдена толщиной ~ 400 нм на стекле методом магнетронного напыления в одинаковых условиях на установке Aspira компании IZOVAC (Минск, Беларусь). Перед нанесением одной из сравниваемых пленок CIGSe на молибден осаждался промежуточный слой NaF толщиной ~ 5 нм.

Морфология поверхности и микрорельеф поперечных сколов тонких пленок исследовались с использованием растрового сканирующего электронного микроскопа S-806 (Hitachi, Япония). Элементный химический состав тонких пленок CIGSe определялся методом рентгеноспектрального локального микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа S-4800, оснащенного спектрометром QUANTAX 200 с энергетической дисперсией (Bruker, Германия). Фазовый состав и параметры элементарной ячейки тонких пленок определялись методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М в $CuK\alpha$ -излучении.

Спектры ФЛ пленок CIGSe измерялись в одинаковых условиях возбуждения и регистрации при температуре 10 К с использованием излучения импульсного азотного лазера ЛГИ-505 производства НИИ „Плазма“, Рязань, Россия ($\lambda = 337.1$ нм, $E_{\text{рад}} = 30$ мкДж, $\tau_{\text{pul}} = 8$ нс, $f = 525$ Гц). Возбуждающее излучение фокусировалось на поверхности образца в пятно площадью ~ 1 мм², при этом плотность мощности возбуждения устанавливалась с помощью градиентного дискового ослабителя в пределах 1.6–75 кВт/см². Для установления и поддержания температуры образцов на уровне $T \sim 10$ К они крепились на медный хладопровод оптического гелиевого рефрижератора замкнутого цикла CCS-150 (Janis Research Company, США). Излучение образцов регистрировалось с применением монохроматора М-266 (Солар ЛС, Минск) и линейного инфракрасного InGaAs-детектора G9212-512S (Hamamatsu, Япония).

3. Результаты и обсуждение

Анализ морфологии поверхности пленок CIGSe на сканирующем электронном микроскопе показал плотную упакованную однородную структуру зерен с четкими границами и доминирующими размерами на уровне ~ 0.3 – 0.7 мкм. Изображения поперечного скола продемонстрировали хорошую адгезию кристаллических зерен CIGSe к поверхности пленки молибдена, в том числе и при наличии промежуточной пленки NaF.

Элементный химический состав тонких пленок, определенный методом рентгеноспектрального микроанализа, приведен в таблице.

Незначительное отличие химического состава двух образцов (таблица), по нашему мнению, обусловлено неоднородностью распределения элементов в анализируемом приповерхностном слое с толщиной ~ 0.1 мкм, а также влиянием диффузии натрия на их перераспределение в процессе высокотемпературного $\sim 430^\circ\text{C}$ формирования пленки CIGSe/NaF/Мо. Как известно, неоднородное распределение элементов наблюдается по поверхности и толщине пленок при различных способах введения тонких слоев фторида натрия в структуру солнечных элементов на основе твердых растворов CIGSe [2,12–16]. Соотношение элементов Cu/(In + Ga) ~ 0.70 – 0.72 указывает на обедненный медью состав тонких пленок, что необходимо для повышения эффективности фотопреобразования в солнечных элементах на основе твердых растворов CIGSe со структурой халькопирита [2,12–18].

Рентгенодифракционные измерения в диапазоне углов $2\theta \sim 20$ – 90° показали наличие на рентгенограммах интенсивных узких рефлексов отражения (112), (220/204), (312/116) и др. в области углов $2\theta \sim 26.91^\circ$, $2\theta \sim 44.64^\circ$, $2\theta \sim 52.88^\circ$ и $2\theta \sim 26.86^\circ$, $2\theta \sim 44.56^\circ$, $2\theta \sim 52.80^\circ$ и др. для тонких пленок CIGSe/NaF/Мо и CIGSe/Мо соответственно. Эти рефлексы относятся к тетрагональной кристаллической решетке со структурой халькопирита (точечная группа симметрии $I42d(122)$) [10]. Высокая интенсивность и малая полуширина этих рефлексов, а также отсутствие дополнительных рефлексов от других фаз указывают на относительно высокое качество твердых растворов CIGSe. На рентгенограмме в области углов $2\theta \sim 40.4^\circ$ наблюдался рефлекс, обусловленный отражением от тонкой пленки молибдена. Отношение интенсивностей рефлексов $I_{(112)}/I_{(220/204)}$ составило 26 и 20 для пленок CIGSe/NaF/Мо и CIGSe/Мо соответственно, что указывает на преимущественную ориентацию зерен в

кристаллографическом направлении $\langle 112 \rangle$ в поликристаллических пленках. Большее значение отношения интенсивностей рефлексов $I_{(112)}/I_{(220/204)} \sim 26$ для пленки $\text{ClGSe}/\text{NaF}/\text{Mo}$ указывает на изменение структурных характеристик ClGSe из-за диффузии натрия из пленки NaF . Определение параметров элементарной ячейки для двух образцов было проведено с использованием аппроксимации экспериментальных контуров рефлексов на рентгенограммах псевдофойгтовыми кривыми и полнопрофильной процедуры их подгонки по программе FullProf [4]. Параметры элементарной ячейки твердых растворов ClGSe составили $a \sim 5.747 \text{ \AA}$, $c \sim 11.45 \text{ \AA}$ и $a \sim 5.749 \text{ \AA}$ и $c \sim 11.50 \text{ \AA}$ для пленок $\text{ClGSe}/\text{NaF}/\text{Mo}$ и ClGSe/Mo соответственно. Сравнение вычисленных параметров элементарных ячеек с известными рентгеноструктурными данными, полученными для твердых растворов различного состава, позволяет оценить усредненный состав для пленок $\text{ClGSe}/\text{NaF}/\text{Mo}$ и ClGSe/Mo на уровне $x \sim \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.20$ и $x \sim \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \sim 0.25$ соответственно. Значение состава для пленки ClGSe на NaF несколько ниже значения состава $x \sim 0.21$, оцененного по данным рентгеноспектрального анализа (см. таблицу). Такое различие в определении состава может быть объяснено неоднородным распределением элементов по толщине пленок, что характерно для твердых растворов ClGSe [2,4,17], а также влиянием Na на их перераспределение в приповерхностном слое [13,14].

При рентгенодифракционных измерениях проникновение рентгеновского $\text{CuK}\alpha$ -излучения с $\lambda \sim 1.5406 \text{ \AA}$ происходит на полную толщину пленки, а в случае рентгеноспектрального локального микроанализа при невысоких ускоряющих напряжениях электронного зонда $\sim 4\text{--}5 \text{ кэВ}$ определение состава проводилось только в приповерхностной области с толщиной до 200 нм . Этими физическими эффектами можно объяснить различие в оценке состава при использовании двух методик. Таким образом, для твердых растворов ClGSe с составами $x \sim 0.21$ и $x \sim 0.20$ (см. таблицу), определенными в приповерхностной области тонких пленок методом рентгеноспектрального микроанализа, значения ширины запрещенной зоны E_g при температуре $\sim 4.2 \text{ К}$, по данным работы [9], могут составлять ~ 1.169 и $\sim 1.164 \text{ эВ}$ соответственно.

В спектрах ФЛ пленки ClGSe , нанесенной непосредственно на слой Mo , при минимальном уровне возбуждения $\sim 1.6 \text{ кВт/см}^2$ наблюдается широкая полоса с максимумом $\sim 1.13 \text{ эВ}$, соответствующая излучательной рекомбинации через локализованные энергетические состояния в запрещенной зоне твердых растворов ClGSe (рис. 1, *a*). При повышении уровня возбуждения интенсивность полосы ФЛ возрастает, и спектр излучения смещается в высокоэнергетическую область.

В пленке ClGSe , нанесенной на слой NaF на молибдене, при низких уровнях возбуждения наблюдается подобная полоса близкраевой ФЛ, которая при повышении уровня возбуждения также смещается в высокоэнергетическую спектральную область. Однако эффективность

близкраевого излучения при одинаковых уровнях возбуждения у этой пленки в несколько раз выше, чем у пленки ClGSe , нанесенной без слоя NaF . В пленке, нанесенной на слой NaF , при сравнительно небольших уровнях возбуждения наблюдается стимулированное излучение (рис. 1, *b*), проявляющееся в резком сужении спектра излучения при $I_{\text{exc}} > 25 \text{ кВт/см}^2$. При этом обнаруживаются также сверхлинейная зависимость интегральной и пиковой интенсивности излучения от плотности мощности возбуждающего излучения (рис. 2, *b*), высокоэнергетический сдвиг положения максимума излучения от 1.13 до 1.163 эВ и затем стабилизация его положения (рис. 3), уменьшение полуширины полосы излучения от 60 до 6 мэВ , обусловленное появлением стимулированного излучения (рис. 4, *b*). В пленке, осажденной без слоя NaF , стимулированное излучение не наблюдается (рис. 1, *a*). Зависимости интегральной и пиковой интенсивности излучения от плотности мощности возбуждения линейны (рис. 2, *a*), обнаруживается сравнительно небольшой высокоэнергетический сдвиг максимума излучения от 1.132 до 1.150 эВ и полуширина полосы ФЛ остается практически неизменной (рис. 4, *a*). Для пленки без слоя NaF при больших значениях плотности мощности возбуждения максимум полосы ФЛ ($\sim 1.15 \text{ эВ}$) меньше ширины запрещенной зоны ($\sim 1.164 \text{ эВ}$) на 14 мэВ и можно предполагать, что в этом случае процесс излучательной рекомбинации происходит с участием энергетических состояний в хвостах зон, обусловленных высокой концентрацией дефектов. Падение эффективности люминесценции (рис. 2, *a*) при максимальном уровне возбуждения для образца без NaF обусловлено деградацией его поверхности под воздействием лазерного излучения.

Наблюдаемые закономерности можно связать с меньшими концентрацией безызлучательных центров и плотностью состояний в хвостах энергетических зон в пленке ClGSe на NaF по сравнению с пленкой ClGSe без слоя NaF . С повышением уровня возбуждения от 1.6 кВт/см^2 в пленке ClGSe на NaF происходит заполнение состояний с малой энергетической плотностью в хвостах зон, что проявляется в значительном высокоэнергетическом смещении максимума полосы ФЛ (рис. 3, *b*). Появление полосы стимулированного излучения с высокоэнергетической стороны от максимума широкой полосы излучательной рекомбинации между хвостами зон уже заметно при плотности мощности возбуждения $\sim 23.5 \text{ кВт/см}^2$ (рис. 1, *b*). Вблизи этого значения уровня возбуждения при его повышении начинается резкое сужение спектра излучения (рис. 4, *b*) и происходит замедление и затем прекращение высокоэнергетического сдвига спектра излучения пленки ClGSe на NaF , что свидетельствует о достижении неравновесными носителями заряда высокой энергетической плотности состояний, соответствующей установлению межзонной излучательной рекомбинации в ClGSe . Таким образом, установление преобладания межзонной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в электронно-дырочной плазме при высоких уровнях возбуждения обеспечивает неизменность

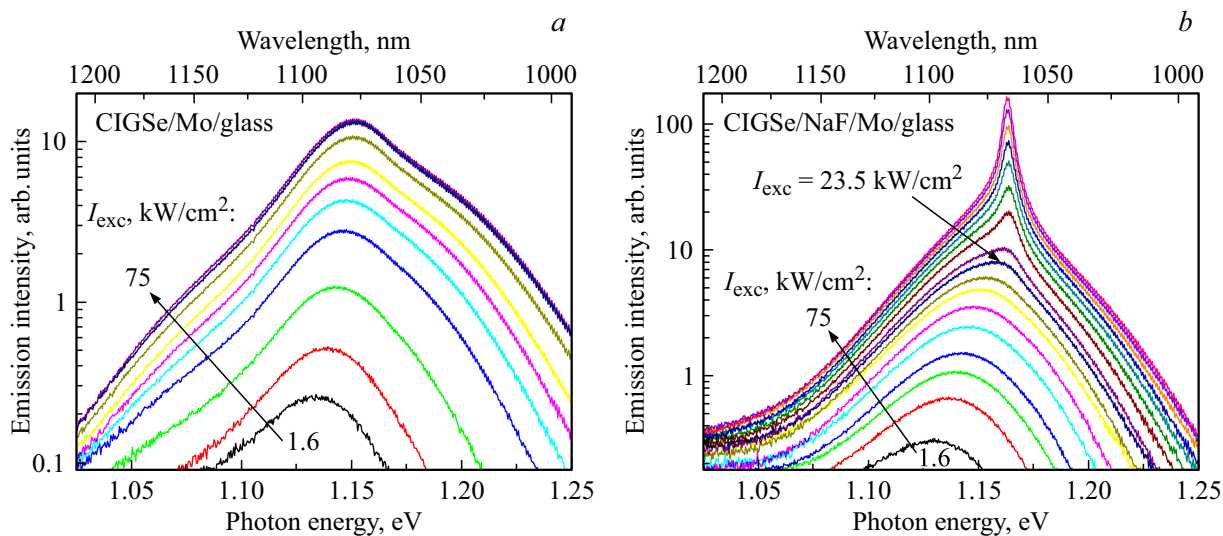


Рис. 1. Спектры излучения в сравнимых единицах пленок CIGSe/Mo (a) и $\text{CIGSe}/\text{NaF}/\text{Mo}$ (b) при возбуждении излучением азотного лазера в диапазоне плотности мощности возбуждения $1.6\text{--}75\text{ кВт}/\text{см}^2$ при $T = 10\text{ К}$.

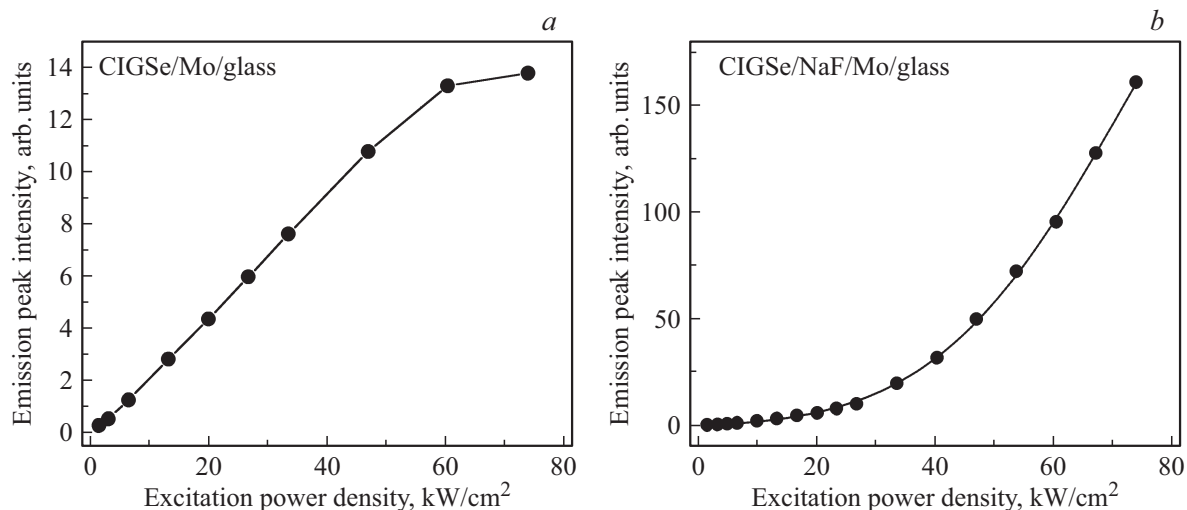


Рис. 2. Пиковая интенсивность полос излучения пленок CIGSe/Mo (a) и $\text{CIGSe}/\text{NaF}/\text{Mo}$ (b) при возбуждении излучением азотного лазера в диапазоне плотности мощности возбуждения $1.6\text{--}75\text{ кВт}/\text{см}^2$ при $T = 10\text{ К}$.

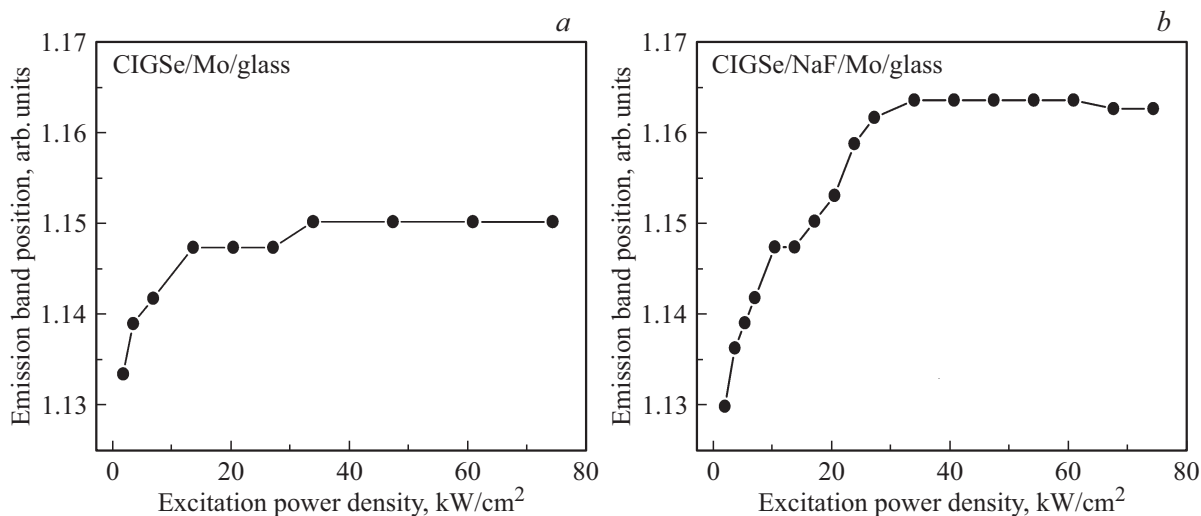


Рис. 3. Зависимость спектрального положения полос излучения для пленок CIGSe/Mo (a) и $\text{CIGSe}/\text{NaF}/\text{Mo}$ (b) от плотности мощности возбуждения излучением азотного лазера в диапазоне $1.6\text{--}75\text{ кВт}/\text{см}^2$ при $T = 10\text{ К}$.

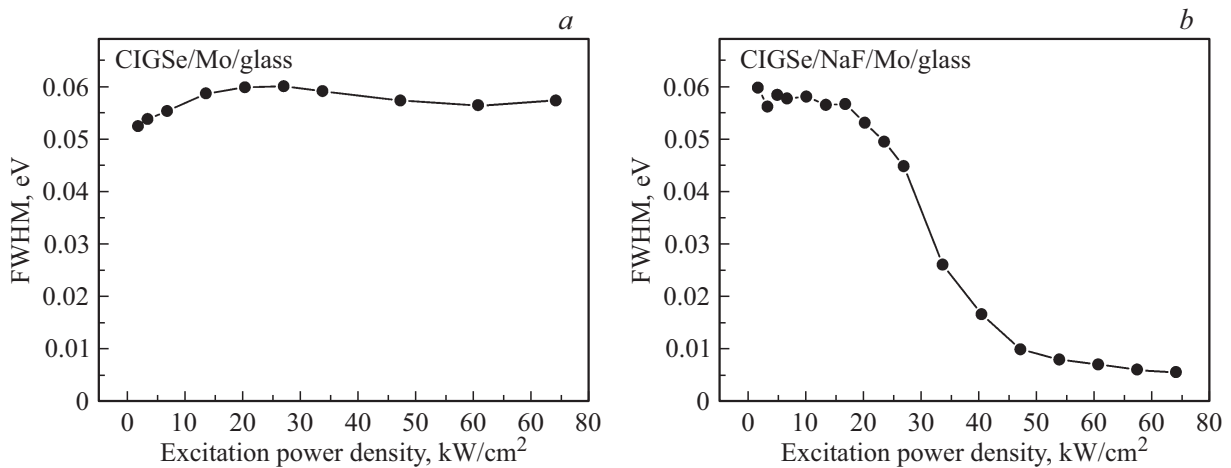


Рис. 4. Зависимость полуширины полос излучения для пленок CIGSe/Mo (a) и CIGSe/NaF/Mo (b) от плотности мощности возбуждения излучением азотного лазера в диапазоне $1.6\text{--}75\text{ кВт/см}^2$ при $T = 10\text{ К}$.

спектрального положения максимума стимулированного излучения (1.163 эВ). Замедление сужения спектра излучения при уровнях возбуждения выше 30 кВт/см^2 происходит вследствие относительной стабилизации концентрации неравновесных носителей заряда при нарастании интенсивности стимулированного излучения.

Приостановка смещения спектров излучения обеих пленок CIGSe (на NaF и без NaF) по достижении $h\nu \sim 1.15\text{ эВ}$ (рис. 3) при повышении уровня возбуждения свидетельствует о повышенной энергетической плотности состояний в этой спектральной области в обоих образцах. При этом плотность состояний в пленке без NaF намного выше, так как в ней по достижении $h\nu \sim 1.15\text{ эВ}$ высокоэнергетический сдвиг спектра излучения при повышении уровня возбуждения замедляется для всего диапазона уровней возбуждения выше $I_{\text{exc}} = 15\text{ кВт/см}^2$ и стимулированное излучение в этой пленке отсутствует.

Возбуждение мощными короткими лазерными импульсами позволяет переключить доминирующий механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленке CIGSe на слое NaF. При невысоких интенсивностях возбуждения носители рекомбинируют излучательно и безызлучательно через локализованные состояния в запрещенной зоне. При увеличении уровня возбуждения носители заряда заполняют состояния с малой энергетической плотностью в запрещенной зоне CIGSe. При достаточной интенсивности возбуждения происходит переход к межзонной излучательной рекомбинации именно свободных носителей заряда, отвечающих за токоперенос в пленке после поглощения света. По эффективности межзонной излучательной рекомбинации (интенсивности стимулированного излучения) можно сравнивать концентрации свободных носителей заряда в разных пленках и, таким образом, оценивать структурное совершенство поликристаллических пленок и их применимость для фотовольтаического преобразования. Очевидно, добавление натрия повышает концентрацию

свободных носителей заряда в пленке при поглощении света, что является следствием повышения ее кристаллического качества.

4. Заключение

Исследована низкотемпературная фотолюминесценция нанесенных на слой NaF и непосредственно на Mo тонких пленок твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x \sim 0.2\text{--}0.21$, $E_g \sim 1.165\text{ эВ}$) при возбуждении импульсным ($\lambda_{\text{exc}} = 337.1\text{ нм}$, $\tau_{\text{pul}} = 8\text{ нс}$, $I_{\text{exc}} \sim 1.6\text{--}75\text{ кВт/см}^2$) лазерным излучением. В пленке, нанесенной на слой NaF, обнаружено стимулированное излучение с порогом $\sim 25\text{ кВт/см}^2$, происходящее вследствие межзонной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в электронно-дырочной плазме. Установлено, что введение натрия приводит к улучшению качества структуры тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ и их оптических характеристик, что необходимо для создания высокоэффективных солнечных элементов.

Работа выполнена по заданиям государственных программ научных исследований Республики Беларусь „Фотоника, опто- и микроэлектроника 2.1.01“, „Наноматериалы и нанотехнологии 2.56“ и гранту Российского научного фонда № 17-12-01500.

Список литературы

- [1] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **26**, 3 (2018).
- [2] A. Avancini, R. Carron, B. Bissig, P. Reinhard, R. Menozzi, G. Sozzi, S.D. Napoli, T. Feurer, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **25**, 233 (2017).
- [3] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke. *Science*, **352**, aad4424 (2016).

- [4] N. Refahati, A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, M.V. Yakushev, R. Martin. *J. Appl. Spectroscopy*, **81**, 404 (2014).
- [5] S. Minoura, K. Kodera, T. Maekawa, K. Miyazaki, S. Niki, H. Fujiwara. *J. Appl. Phys.*, **113**, 063505 (2013).
- [6] A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, A.V. Karotki, V.B. Zalesski, M.V. Yakushev, F. Luckert, R. Martin. *J. Appl. Spectroscopy*, **77**, 371 (2010).
- [7] W. Shockley, H.J. Queisser. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1961).
- [8] G. Makrides, B. Zinsser, M. Norton, G.E. Georghiou, M. Schubert, J.H. Werner. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **14**, 754 (2010).
- [9] A. Jasenek, U. Rau. *J. Appl. Phys.*, **9**, 650 (2001).
- [10] A.V. Karotki, A.V. Mudryi, M.V. Yakushev, F. Luckert, R. Martin. *J. Appl. Spectroscopy*, **77**, 668 (2010).
- [11] A.B. Мудрый, В. Рефахати, В.Д. Живулько, М.В. Якушев, Р.В. Мартин. *Приборы и методы измерений*, **1**, 106 (2014).
- [12] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla. *Phys. Status Solidi RRL*, **10**, 583 (2016).
- [13] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A.R. Uhl, C. Fella, L. Krans, D. Keller, C. Gretenser, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari. *Nature Materials*, **12**, 1107 (2013).
- [14] S. Siebentritt. *Current Opinion Green Sustainable Chem.*, **4**, 1 (2017).
- [15] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla. *Phys. Status Solidi RRL*, **8**, 219 (2014).
- [16] D. Shin, J. Kim, T. Gershon, R. Mankad, M. Hopstaken, S. Guha, B.T. Ahn, B. Shin. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **157**, 695 (2016).
- [17] H. Zachmann, S. Heinker, A. Braun, A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, A.V. Ivaniukovich, M.V. Yakushev. *Thin Sol. Films*, **517**, 2209 (2009).
- [18] H. Zachmann, S. Puttnins, M.V. Yakushev, F. Luckert, R.W. Martin, A.V. Karotki, V.F. Gremenok, A.V. Mudryi. *Thin Sol. Films*, **519**, 7264 (2011).
- [19] X. Sun, F. Jiang, J. Feng. *Comput. Mater. Sci.*, **47**, 31 (2009).
- [20] J. He, Y. Liu, W. Liu, Z. Li, A. Han, Z. Zhou, Y. Zhang, Y. Sun. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 045105 (2014).
- [21] J. Yang, H.W. Du, D.S. Chen, F. Xu, P.H. Zhou, J. Xu, Z.Q. Ma. *Mater. Lett.*, **145**, 236 (2015).
- [22] I.E. Svitsiankou, V.N. Pavlovskii, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, M.V. Yakushev, R.W. Martin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 095106 (2016).

Редактор Г.А. Оганесян

Luminescence and stimulated emission of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline films deposited by magnetron sputtering

I.E. Svitsiankou¹, V.N. Pavlovskii¹, E.V. Lutsenko¹, G.P. Yablonskii¹, V.Y. Shiripov², E.A. Khokhlov², A.V. Mudryi³, V.D. Zhivulko³, O.M. Borodavchenko³, M.V. Yakushev⁴

¹ Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

² LLC „Izovac“, 220075 Minsk, Belarus

³ Scientific-practical materials research centre, National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

⁴ Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620137 Ekaterinburg, Russia

Abstract Stimulated emission was found in thin films of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solid solutions formed by magnetron sputtering on a layer of sodium fluoride deposited on a layer of molybdenum on a glass substrate. The structural and optical parameters of the films were determined using scanning electron microscopy, X-ray spectral local microanalysis, X-ray diffraction analysis, and low-temperature ($T = 10$ K) luminescence in the excitation range 1.6–75 kW/cm² with nanosecond pulses from a nitrogen laser. The threshold of stimulated emission was ~ 25 kW/cm². A comparative analysis of the emission of thin $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films indicates that the introduction of sodium leads to a significant improvement in the crystalline quality — a decrease in the density of energy states in the band tails and the concentration of nonradiative recombination centers.