

Влияние химического состава слоев Cu–In–Ga–Se на фотопроводимость и эффективность конверсии солнечных элементов CdS/CIGSe

© Г.Ф. Новиков⁺, Wei-Tao Tsai^{*}, К.В. Бочаров⁺, Е.В. Рабенюк⁺, Ming-Jer Jeng^{*}, Liann-Be Chang^{*}, Wu-Shiung Feng⁺, Jian-Ping Ao[‡], Yun Sun[‡]

⁺ Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

^{*} Department of Electronic Engineering, Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan

[‡] Institute of Photoelectronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Tianjin, PR China

E-mail: ngf@icp.ac.ru

(Получена 21 марта 2016 г. Принята к печати 28 марта 2016 г.)

Проведено исследование влияния соотношения галлия и индия [Ga]/[In+Ga] на микроволновую фотопроводимость пленок Cu–In–Ga–Se (CIGSe) и на эффективность солнечных элементов, изготовленных по идентичной технологии. По наблюдениям полевой эмиссионной электронной микроскопии (FESEM) размер зерна уменьшался с увеличением содержания Ga. Также с увеличением содержания галлия в образцах уменьшалось время жизни фотогенерированного электрона и энергия активации микроволновой фотопроводимости. Изменения энергии активации сквозной проводимости в темноте были < 20%. Анализ полученных данных показал, что известный эффект влияния градиента галлия на КПД следует связывать с модификацией внутренней структуры зерен, а не с их границами.

1. Введение

Перспективы развития солнечной энергетики в значительной степени связывают с новым поколением тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ), использующих поглощающие слои на основе четверных соединений меди типа Cu–In–Ga–(S,Se) [1,2]. Соединения меди типа Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) со структурой халькопирита являются прямозонными полупроводниками с коэффициентом поглощения света $k_\lambda \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [3,4]. Ширина запрещенной зоны может контролироваться путем добавления элементов III группы (например, Ga или Al) или элементов VI группы (например, S) [5,6].

В последние несколько лет производство солнечных элементов на основе поликристаллических халькопиритов CIGSe удерживает лидирующую позицию среди других тонкопленочных технологий. Уже достигнута эффективность $\sim 20.3\%$ [7] (и даже 21.7% [8]). Отмечается также повышение эффективности преобразования производственных модулей с 12 до 17% [9]. Тем не менее эти значения все же заметно ниже теоретического предела для однокаскадных солнечных преобразователей ($\sim 31\%$ [10]). Поэтому активно ведутся работы в направлении улучшения характеристик ТСЭ этого типа.

В последние годы появились данные, свидетельствующие о том, что на характеристиках ТСЭ благоприятно сказывается неоднородное распределение Ga в поглощающем слое, т.е. градиент отношения $GGI = [Ga]/[Ga + In]$ по толщине слоя [11–13]. Почти с момента обнаружения этого эффекта его природу стали связывать с изменениями ширины запрещенной зоны E_g , вызванными изменениями концентрации Ga.

Существует несколько обзорных работ по данной проблеме [14–16]. Более того, методами компьютерного моделирования [17] и теоретического анализа [18] подтвержден эффект, благоприятно сказывающийся на эффективности солнечных батарей на основе поглощающих слоев, которые имели градиентный профиль E_g .

Результаты этих исследований позволили предположить несколько причин улучшения характеристик ТСЭ при введении градиента Ga в поглощающий слой:

- улучшение соответствия спектра поглощения солнечному спектру;
- оптимизация E_g для увеличения коэффициента поглощения k_λ и диффузионной длины пробега носителей заряда L ;
- увеличение эффективности солнечных элементов за счет улучшения параметров вольт-амперных характеристик ТСЭ (напряжения холостого хода, V_{oc} , и тока короткого замыкания, I_{sh}) [19,20].

Однако для дальнейшего улучшения параметров ТСЭ потребовался более тщательный подход к изучению особенностей получения таких веществ и более детальное и глубокое понимание сложной структуры и состава пленок поликристаллического халькопирита. Полученные положительные результаты активизировали усилия исследователей, направленные на изучение и анализ сложных многоуровневых систем солнечных батарей на основе CIGSe также с двойным градиентом E_g (от нижнего и верхнего электродов одновременно). Образование Ga-обогащенного состава вблизи нижнего контактного электрода и Ga-обедненного состава вблизи гетероперехода является характерной особенностью процессов

Описание образцов солнечных элементов на основе CIGS

Номер образца	Нумерация образцов серии w130	[Cu]/[In + Ga]	[Ga]/[In + Ga]	E_g , эВ	E_a , эВ	E_c , эВ	T_0 , К
1	4261	0.88	0.3	1.18			
2	5051	0.8	0.3	1.20	0.06		
3	4301	0.73	0.3	1.22	0.083		
4	4292	0.67	0.3	1.28			
5	5081	0.97	1.0	1.62		0.24	$5.8 \cdot 10^7$
6	5071	0.87	0.4	1.25		0.29	$3.4 \cdot 10^8$
7	4291	0.86	0.3	1.18		0.2	$7.8 \cdot 10^8$
8	5052	0.82	0.19	1.13	0.14	0.32	$5 \cdot 10^8$
9	5061	0.77	0.12		0.017	0.36	$2 \cdot 10^8$
10	5062	0.77	0.08	1.06	0.009		
11	5072	0.84	0.0	1.04	0.18	0.25	$3 \cdot 10^8$

Примечание. E_a — энергия активации температурной зависимости микроволновой фотопроводимости; E_c — энергия активации сквозной проводимости в темноте в высокотемпературной области; T_0 — температура Мотта, определенная по сквозной проводимости в темноте в низкотемпературной области.

последовательного нанесения слоев. В таком процессе градиент галлия в халькопиритном слое возникает самопроизвольно [21]. Чтобы увеличить E_g в области пространственного заряда на заключительном этапе вводится сера, что приводит к разному составу пленки (обогащенной серой на поверхности и практически не затронутой серой в глубине пленки).

В работе [22] было высказано предположение, что двойная градиентная структура приводит к разделению процессов рекомбинации и поглощения, из-за чего увеличивается V_{oc} , не влияя на I_{sh} элемента [23]. Кроме того, было показано, что богатый галлием слой ($GGI > 0.4$) около тыльного контакта предотвращает инжекцию электронов на этом контакте. Благодаря корреляции излучательной и безызлучательной рекомбинации с морфологией пленки на нанометровых размерах заметное продвижение в понимании механизма влияния градиентного распределения элементов было достигнуто применением катодолюминесцентной микроскопии [24–26].

Заметим, что значительные успехи в повышении эффективности солнечных элементов на основе CIGSe были достигнуты так называемым трехстадийным процессом соиспарения. Высокое значение I_{sh} в солнечных элементах на основе CIGSe, полученных этим методом, приписывают создаваемому градиенту зоны проводимости. Помимо этого, высокое V_{oc} является одной из особенностей устройств на основе CIGSe, и его связывают с явлением перекристаллизации после окончания второй стадии осаждения пленки. Перекристаллизация улучшает кристаллическое качество поглощающего слоя: зерна становятся больше и как результат уменьшается область границы зерна. Кроме того, зерна становятся строго ориентированными по кристаллографическим направлениям [112] или [220]/[204] в зависимости от поступления натрия [27]. Однако, так как форма профиля распределения индия и галлия в пленке связана с переходом от Cu-обедненного к Cu-обогащенному составу в

процессе перекристаллизации [28–33], трудно различить, что создает положительный эффект: градиент ширины запрещенной зоны или сам процесс перекристаллизации. Поэтому в ряде работ исследования влияния ширины запрещенной зоны проводили посредством компьютерного моделирования.

Однако в реальных системах, в которых имелся бы градиент без повторной перекристаллизации, сделано все еще мало попыток [29,30,34,35]. В то же время с точки зрения электронных дефектов важны оба фактора: и абсолютное положение зоны проводимости, изменяемое за счет соотношения индия и галлия, и „очищающий эффект“ перекристаллизации самой пленки. Энергии активации дефектов зависят от положения валентной зоны и зоны проводимости, и даже небольшое изменение в значении энергии может существенно изменить плотность заряда, что в свою очередь повлияет на электрические параметры конечного устройства [31]. Поэтому можно допустить, что одним из результатов перекристаллизации является уменьшение электронной плотности дефектов.

Возможно, что определенный недостаток данных для раскрытия механизма влияния градиентов концентрации элементов в слоях CIGS на фотовольтаические характеристики можно восполнить, исследуя процессы гибели избыточных носителей тока. Действительно, после термализации фотогенерированные носители тока могут быть захвачены в ловушки, рекомбинировать и не достигать электродов за время жизни [36–39]. Конкуренция процессов гибели и процесса разделения и сбора зарядов на электродах отрицательно сказывается на фотовольтаических параметрах. Поэтому такие параметры, как время жизни свободного носителя заряда до захвата в ловушку или на акцептор, время выхода из ловушки, время жизни до рекомбинации и др. параметры, характеризующие транспорт и реакции избыточных носителей заряда, могут оказаться важными для анализа природы эффектов градиента.

Среди методов, которые могут дать наиболее прямые сведения, особое место занимают электрические методы [40]. Один из них — метод частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FTRMC) [41,42] — применен в данной работе. Предварительные результаты были представлены в сообщении [43].

2. Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли собой два набора: пленки *CIGSe* на стеклянных подложках и солнечные элементы. Состав каждой из пленок первого набора был дублирован в поглощающем слое солнечной батареи из второго набора. Серия тонких пленок *w130* (см. таблицу) синтезирована методом соиспарения из четырех источников [44].

Характеризация образцов проведена методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Для визуализации строения пленок использовали полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп (field emission scanning electron microscopy).

Кинетика гибели носителей тока исследована методом FTRMC в диапазоне частот 36 ГГц с временным разрешением электрической цепи 5 нс при температурах 190–300 К [41]. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером (длина волны 337 нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная доза фотонов, падающих на образец за импульс (экспозиция), была $4 \cdot 10^{14}$ фотон/см².

3. Экспериментальные результаты

Для примера спектры РФА тонких пленок *CIGSe* с $GGI=0, 0.3$ и 1 показаны на рис. 1. Интенсивность спектров разная: пленки *CIGSe* с $GGI=0$ показывают очень большую интенсивность, тогда как пленки *CIGSe* с $GGI=1$ показывают слабую интенсивность. Это указывает на то, что прозрачность пленок *CIGSe* с $GGI=0$ выше, чем у других.

На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния пленок *CIGSe*, для которых $GGI=0, 0.3$ и 1 . Мода A_1 при 167 см^{-1} проявляется в пленке *CIGSe*, для которой соотношение $GGI=0$, в то время как мода A_1 в пленке с $GGI=1$ наблюдается при 178 см^{-1} .

Анализ данных, полученных методами КР и РФА, показал, что пленки имеют структуру халькопирита.

На рис. 3 показаны спады фотоотклика ΔP от времени t в пленках *CIGSe* с разным GGI при комнатной температуре. Момент времени $t=0$ на рисунке соответствует концу лазерного импульса. Фотоотклик достигает максимума ΔP_{\max} при $t < 8$ нс. Задержка обусловлена конечным аппаратным временем. Наибольшее значение фотоотклика наблюдалось у пленки с $GGI=0$. Амплитуда фотоотклика ΔP_{\max} увеличивалась при уменьшении содержания галлия.

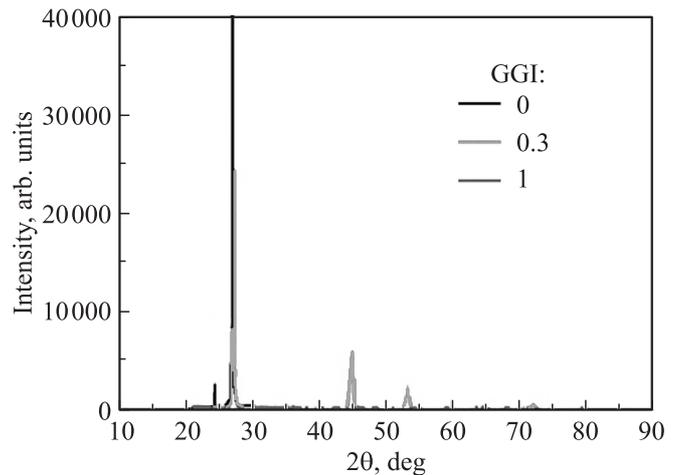


Рис. 1. Дифрактограмма пленок *CIGS* с разным содержанием Ga: $GGI=0, 0.3$ и 1 .

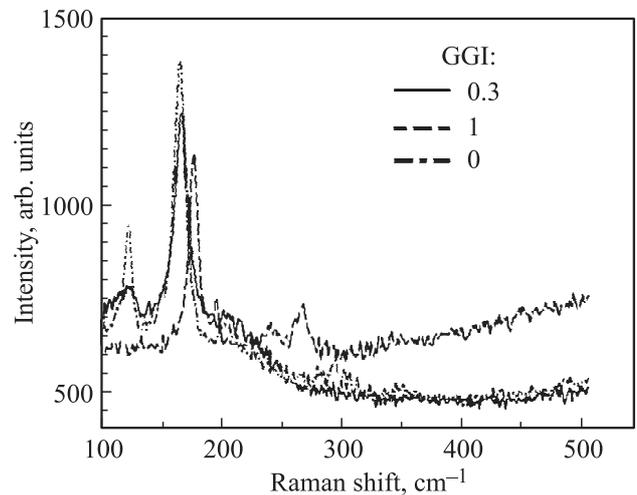


Рис. 2. Спектры КР пленок *CIGS* с разным содержанием Ga: $GGI=0, 0.3$ и 1 .

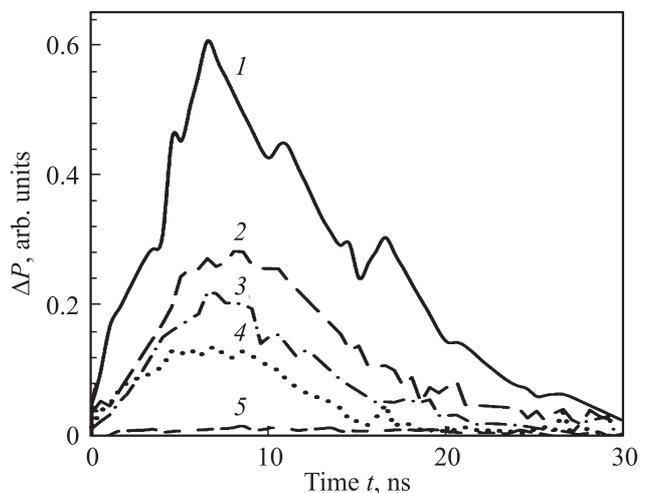


Рис. 3. Спады фотоотклика ΔP в пленках *CIGS* с разным содержанием Ga при комнатной температуре. $GGI=0$ (1), 0.08 (2), 0.012 (3), 0.3 (4), 1 (5).

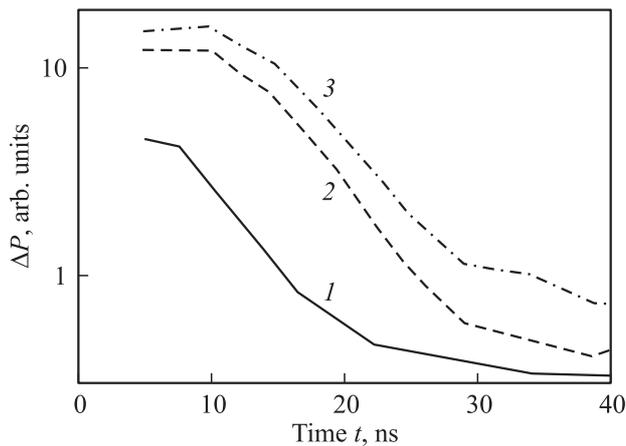


Рис. 4. Спады FTRMC, полученные при разных температурах. Образец 3 (см. таблицу), $T = -23$ (1), -57 (2), -71°C (3).

Спады FTRMC в логарифмических координатах для образца 3 (см. таблицу) показаны на рис. 4 при разных температурах. Характеристические времена спадов (~ 7 нс) не менялись при понижении температуры, в то время как амплитуды росли. Неизменность времен спадов была обусловлена недостаточным временным разрешением установки FTRMC для регистрации кинетики спадов быстрой компоненты в исследованном диапазоне температур. Поскольку световая доза за импульс при разных температурах была одинаковой, а зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности возбуждения в пределах экспериментальной ошибки были линейны для всех образцов, то, согласно [41], амплитуду фотоотклика можно принять за меру характеристического времени спада фотоотклика. Таким образом, данные рис. 4 свидетельствуют о возрастании времени жизни носителей заряда при уменьшении температуры образца. Например, рассчитанная энергия активации процесса гибели для образца 3 (см. таблицу) составила $E_a = 0.083$ эВ. Аналогичные зависимости наблюдались и для других составов.

Времена жизни избыточных носителей тока увеличались при уменьшении содержания галлия в пленках CIGSe (рис. 5, данные 1). На рис. 5 (данные 2) показана также зависимость ширины запрещенной зоны E_g в CIGSe от содержания галлия. Значения E_g определялись стандартным способом, экстраполяцией спектров оптического отражения вблизи красной границы поглощения. Зависимость E_g от GGI была линейной и оказалась близкой к предсказанной численным моделированием в работе [45] с использованием программы SCAPS.

Изображения, полученные с помощью полевого эмиссионного сканирующего микроскопа для пленок CIGSe с GGI = 0 и 1, показаны на рис. 6 и 7. Видно, что размер зерна уменьшается с увеличением содержания Ga с 1 до 0.5 мкм. Этот результат вместе с данными рис. 5 позволяет сделать вывод, что время жизни избыточного носителя тока коррелирует с размером зерна.

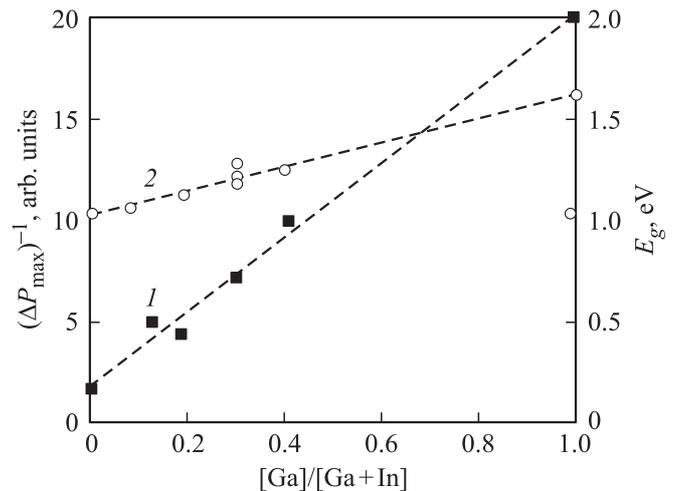


Рис. 5. Зависимость обратной величины амплитуды СВЧ фотоотклика ΔP_{\max} (1) и ширины запрещенной зоны E_g в CIGSe (2) от GGI.

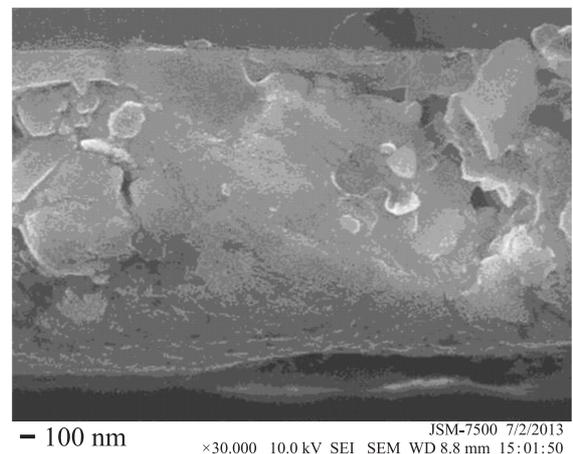


Рис. 6. Пленка CIGSe с GGI = 0 — снимок в полевым эмиссионном сканирующем микроскопе.

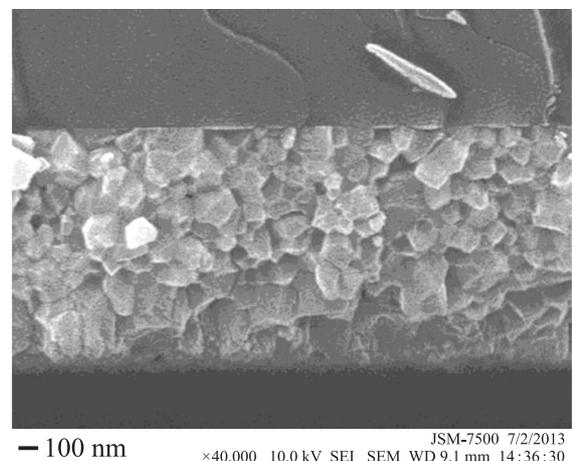


Рис. 7. Пленка CIGSe с GGI = 1 — снимок в полевым эмиссионном сканирующем микроскопе.

4. Обсуждение результатов

Обнаруженный факт зависимости характеристического времени спада фотоотклика от размеров зерна согласуется с результатами [42,46], где была обнаружена корреляция времени жизни носителей заряда с размерами областей когерентного рассеяния (ОКР). Для качественного описания фотопроводимости дисперсной среды можно использовать простейшую молекулярно-кинетическую модель, в которой проводимость выражается как

$$\sigma = q^2 \frac{n}{m} \tau.$$

Здесь q — элементарный заряд, n и m — концентрация и масса носителей, τ — время свободного пробега носителя заряда. Процессы гибели носителей заряда по отношению к их участию в проводимости можно характеризовать соответственно объемным временем жизни (захват и рекомбинация в объеме), τ_b , и временем пролета носителей к границе фрагмента дисперсной среды, τ_d . Скорость гибели подвижных носителей тока можно выразить как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_d}.$$

При условии $\tau_d \ll \tau_b$ (чистое вещество, совершенная кристаллическая структура) получим линейную зависимость проводимости от размеров d ОКР:

$$\sigma = q^2 \frac{n}{m} \tau_d = q^2 \frac{n}{m} \frac{d}{\mu_d E},$$

где μ_d — подвижность, E — напряженность электрического поля.

Более точная время-пролетная модель, учитывающая переменное поле, дана в [40].

Согласно анализу, проведенному в работах [46,47], одним из основных каналов гибели фотогенерированных носителей заряда в CIGSe является их рекомбинация через локальные центры, предположительно вакансии селена (либо их ассоциаты с вакансиями меди вида V_{Cu}^-/V_{Se}^+). Такие дефекты располагаются на границах областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения [42,44] и, по-видимому, также на границах зерен.

Для примера на рис. 8 показаны вольт-амперные характеристики двух солнечных элементов, в которых использованы идентичные исследованным поглощающие слои с соотношением GGI = 0 и 0.3. Эффективность этих солнечных батарей составляла 5.4 и 11.8% соответственно. У солнечных батарей CGSe не проявлялась солнечная эффективность из-за плохого качества.

На рис. 9 показана зависимость КПД (η) от энергии активации микроволновой фотопроводимости E_a . Можно видеть, что при уменьшении величины E_a эффективность возрастает. Данная зависимость имеет тенденцию к насыщению при малых значениях энергии активации. Если принять, что величина E_a есть энергия активации

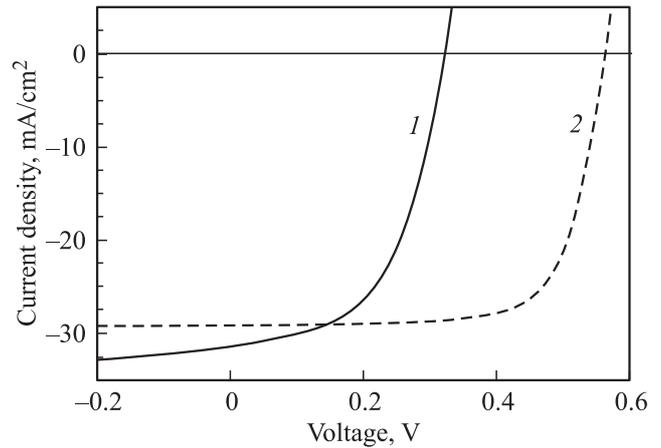


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики солнечного элемента CIGS с разным содержанием Ga. 1 — GGI = 0, $\eta = 5.4\%$; 2 — GGI = 0.3, $\eta = 11.8\%$.

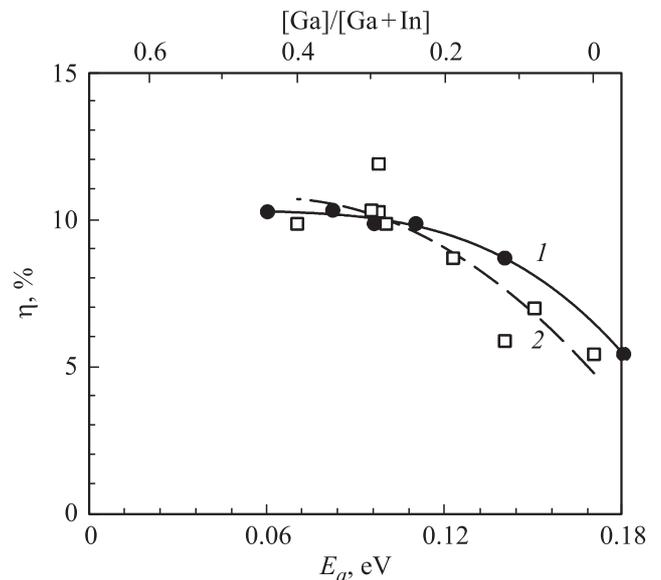


Рис. 9. Зависимости КПД ТСЭ от энергии активации микроволновой фотопроводимости (1) и содержания галлия (2).

диффузионно ограниченного рекомбинационного процесса (за счёт зависимости константы скорости реакции от температуры), то наблюдаемое насыщение может означать, что при $E_a < 90$ мэВ (см. рис. 9) скорость гибели носителей стала практически постоянной. Вследствие этого далее КПД не возрастает. Обнаружено влияние состава на энергию активации фотопроводимости. Величина E_a возрастала при уменьшении как содержания меди, так и соотношения GGI. Вариации E_a отражают изменения времен жизни носителей тока в слое CIGSe. Как известно, последние существенно влияют на I_{sh} (через диффузионную длину) и КПД ТСЭ [36].

Характер полученной зависимости эффективности ТСЭ от GGI (рис. 9) согласуется с литературными данными [11,48] для частотного диапазона 9 ГГц.

Однако следует заметить следующее.

— „Горячие“ носители заряда за время 10^{-13} – 10^{-14} с после генерации светом термализуются и становятся неотличимыми от равновесных носителей заряда. Этот временной диапазон несравнимо более короткий, чем известные из литературы характеристические времена жизни электронов до захвата акцепторами в твердых и жидких аморфных и кристаллических матрицах.

— Если справедливо сделанное выше отнесение спадов микроволновой фотопроводимости к реакции рекомбинации дырок с захваченными в ловушки электронами вблизи границ кристаллитов, то этот процесс, естественно, должен быть ограничен пространством „своего“ кристаллита или „своей“ области ОКР, в которых произошла генерация избыточных носителей заряда. Действительно, переход в „чужую“ область требует преодоления межкристаллитных барьеров.

В связи с вышесказанным интересно было сравнить энергию активации микроволновой фотопроводимости с энергией активации сквозной проводимости в темноте (σ_0). Для получения этих данных был применен метод широкополосной диэлектрической спектроскопии [40]. Измерения проводились в диапазоне частот 10^{-1} – 10^5 Гц и температур (-100) – 100°C . Для разделения вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации использовали математическую подгонку зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon - j\varepsilon''$ (ε' — действительная часть, ε'' — мнимая часть) от частоты электрического поля с использованием суммы двух–трех функций Гаврильяка–Негами и члена, отвечающего за сквозную проводимость [40]. Обнаружено, что при высокой температуре зависимости $\sigma_0(T)$ хорошо описывались аррениусовым законом, а при низких температурах соответствовали закону Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [49]:

$$\sigma_0 = \sigma'_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}],$$

где $T_0 = \gamma_p \alpha^3 / N_F$ — параметр, зависящий от плотности состояний на уровне Ферми N_F и радиуса локализации носителей α , γ_p — численный коэффициент. Полученные значения энергии активации E_c и значения T_0 представлены в таблице. Можно видеть, что полученные значения E_c существенно больше энергии активации микроволновой фотопроводимости, что может быть обусловлено различием механизмов темновой сквозной и микроволновой фотопроводимости. Показано, что изменения E_c с ростом содержания Ga не превышают 20%. Детальное изложение данных диэлектроскопии будет дано в следующей публикации.

5. Заключение

Таким образом, установлено, что соотношение галлия и индия влияет на ряд электрофизических и фотовольтаических свойств солнечных элементов, построенных

на идентичных поглощающих слоях CIGSe. Наряду с ранее известными литературными данными обнаружено влияние содержания галлия на время жизни избыточного электрона и энергию активации микроволновой фотопроводимости. Наблюдалась корреляция времени жизни электрона с размером зерна, что согласуется с данными [42,46]. В то же время энергия активации сквозной проводимости в темноте слабо зависела от GGI. Вероятной причиной этих различий являются следующие обстоятельства: микроволновая фотопроводимость обусловлена движением носителей заряда внутри „своего“ кристаллита или „своей“ области ОКР, тогда как сквозная проводимость связана с преодолением межкристаллитных барьеров. По-видимому, на основании полученных данных можно сделать вывод, что характеристики этих барьеров слабо меняются при изменении GGI. Если принять этот вывод, то известный эффект влияния градиента галлия на КПД следует связывать с модификацией внутренней структуры зерен, а не с их границами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-1234).

Список литературы

- [1] Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович. Успехи физических наук, **85**. (2016).
- [2] Г.Ф. Новиков. Наука и технологии в промышленности (2016).
- [3] A. Luque, S. Hegedus. In: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, ed. by W.N. Shafarman, L. Stolt (Wiley, N.Y., 2006).
- [4] S. Wagner, P.M. Bridenbaugh. *J. Cryst. Growth*, **39**, 151 (1997).
- [5] M. Marudachalam, R. Bickmire, H. Hichri, J.M. Schultz, A. Swartzlander, M.M. Al Jassim. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2896 (1997).
- [6] J. Bekker, V. Alberts, A.W.R. Leitch, J.R. Botha. *Thin Sol. Films*, **431–432**, 116 (2003).
- [7] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **19**, 84 (2011).
- [8] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **19**, 894 (2010).
- [9] K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Kononov. *Thin Solid Films*, **511–512**, 613 (2006).
- [10] W. Shockley, H.Q. Queisser. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1961).
- [11] R. Noufi, X. Wu, T. Gessert, J. Zhou, C. DeHart, T. Coutts, D. Abbin, M. Contreras, X. Li, R. Dhere, R. Bhattacharya, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Keane. *Polycrystalline CdTe and CIGS Thin-Film PV: Research DOE Solar Energy Technologies Program Peer Review* (Denver, Colorado: U.S. Department of Energy, 2007) p. 262.
- [12] C.-S. Jiang, R. Noufi, K. Ramanathan, J.S. AbuShama, H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassam. *Local Built-in Potential on Grain Boundary of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films* (Denver, Colorado: U.S. Department of Energy, 2005) p.5.

- [13] M. Topic, F. Smole, J. Furlan. *J. Appl. Phys.*, **79** (11), 8537 (1996).
- [14] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 520 (2005).
- [15] N.E. Gorji, M.D. Perez, U. Reggiani, L. Sandrolini. *IACSIT Int. J. Eng. Technol.*, **4** (5), 573 (2012).
- [16] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, H.W. Schock. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **67**, 145 (2001).
- [17] K. Decock, J. Lauwaert, M. Burgelman. *Energy Procedia*, **2** (1), 49 (2010).
- [18] A. Morales-Acevedo. *Energy Procedia*, **2**, 169 (2010).
- [19] A. Rockett. *Thin Sol. Films*, **361–362**, 330 (2000).
- [20] J. Song, S.S. Li, C.H. Huang, O.D. Crisalle, T.J. Anderson. *Solid-State Electron*, **48**, 73 (2004).
- [21] R. Knecht, M.S. Hammer, J. Parisi, I. Riedel. *Phys. Status Solidi A*, **210**, 1392 (2013).
- [22] M. Burgelman, J. Marlein. *Proc. of References the 23rd Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (2008) p. 2151.
- [23] J. Song, S.S. Li, C.H. Huang, O.D. Crisalle, T.J. Anderson. *Solid-State Electron.*, **48**, 73 (2004).
- [24] M. Müller, St. Ribbe, Th. Hempel, Fr. Bertram, Jü. Christen, W. Witte. St. Paetel, M. Powalla. *Thin Sol. Films*, **535**, 270 n(2013).
- [25] N. Rega, S. Siebentritt, J. Albert, S. Nishiwaki, A. Zajogin, M.Ch. Lux-Steiner, R. Knieese, M.J. Romero. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 286 (2005).
- [26] S.-H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (24), 3199 (1998).
- [27] F. Couzinié-Devy, N. Barreau, J. Kessler. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **19**, 527 (2011).
- [28] T. Drobiazg, P. Zabierowski, N. Barreau, L. Arzel, M. Tomassini. *IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf. IEEE* (Tampa, FL, 2013) p. 2572.
<http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2013.6744999>
- [29] J. Song, S.S. Li, C.H. Huang, O.D. Crisalle, T.J. Anderson. *Solid-State Electron.*, **48**, 73 (2004).
- [30] T. Orgis, M. Maiberg, R. Scheer. *J. Appl. Phys.*, **114**, 214506 (2013).
- [31] P. Zabierowski. In: *Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends*, ed. by A. Bosio, A. Romeo (Nova Science Publishers, Inc., 2011) p. 103.
- [32] M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman, J.M. Schultz. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3978 (1995).
- [33] M.M.T. Nakada, A. Kunioka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1065 (1998).
- [34] T. Drobiazg, L. Arzel, A. Dönmez, P. Zabierowski, N. Barreau. *Thin Sol., Films*, **582**, 47 (2015).
- [35] T. Lavrenko, Th. Ott, Th. Walter. *Thin Sol., Films*, **582**, 51 (2015).
- [36] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Academic Press, N.Y., 1983).
- [37] K. Тэретто, У. Pay. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094523 (2008).
- [38] M. Gloeckler, J.R. Sites, W.K. Metzger. *J. Appl. Phys.*, **98** (11), 113704 (2005).
- [39] G.F. Novikov, E.V. Rabenok, M.J. Jeng, L.B. Chang. *JRSE*, **4** (1), 011604 (2012).
- [40] G.F. Novikov. *JRSE*, **7**, 011204 (2015).
- [41] Г.Ф. Новиков, А.А. Маринин, Е.В. Рабенюк. *ПТЭ*, **53** (2), 83 (2010).
- [42] G.F. Novikov, K.V. Bocharov. *Physics Express*, **4**, 21 (2014).
- [43] W.-T. Tsai, K. Bocharov, E. Rabenok, M.-J. Jeng, G. Novikov, L.-B. Chang, W.-S. Feng, J.-P. Ao, Y. Sun. *23rd Photovoltaic Science and Engineering Conf. (PVSEC-23)* (Taiwan, China 2013) CD/3-P-21.pdf.
- [44] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **101**, 154 (2012).
- [45] N. Khoshirat, N. Amzia, M. Yunus, M.N. Hamidon, S. Shafiq, N. Amin. *Optik*, **126**, 681 (2015).
- [46] К.В. Бочаров, Г.Ф. Новиков, Т.У. Hsieh, М.В. Гапанович, М.Д. Jeng. *ФТП*, **47** (3), 310 (2013).
- [47] G. Novikov, K. Bocharov, T.-Y. Hsieh, M.-J. Jeng. *Proc. 27th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. & Exh. (27th EU PVSEC)* (Frankfurt, Germany, 2012) p. 2851.
- [48] К.В. Бочаров, М.В. Гапанович, Е.В. Рабенюк, Г.Ф. Новиков. *VI Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2012)* (Воронеж, 2012) с. 160.
- [49] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. *ФТТ*, **44** (5), 805 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of Cu–In–Ga–Se layers chemical composition on the photoconductivity and efficiency of CdS/CIGSe solar cells

G.F. Novikov⁺, Wei-Tao Tsai^{*}, K.V. Bocharov⁺, E.V. Rabenok⁺, Ming-Jer Jeng^{*}, Liann-Be Chang^{*}, Wu-Shiung Feng⁺, Jian-Ping Ao[‡], Yun Sun[‡]

⁺ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

^{*} Department of Electronic Engineering, Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan

[‡] Institute of Photoelectronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Tianjin, PR China

Abstract The investigation of influence of gallium and indium ratio $[Ga]/[Ga+In]$ on microwave photoconductivity Cu–In–Ga–Se (CIGSe) films and the efficiency of the solar cells, produced by identical technology, were carried out. According to the observations of field emission scanning electron microscopy the grain size decreased with increasing Ga content. Also, the lifetime of the photogenerated electron and the activation energy of the microwave photoconductivity decreased with the increase of Ga content. The changes of activation energy of direct current conductivity in the dark were $\sim 20\%$. Analysis of the obtained data showed that the known effect of the influence of gallium gradient on solar cell efficiency should be associated with the modification of the internal structure of the grain rather than with their boundaries.