

# Влияние содержания меди на кинетику микроволновой фотопроводимости твердых растворов CIGS

© Г.Ф. Новиков<sup>1,2</sup>, Е.В. Рабенюк<sup>1</sup>, П.С. Оришина<sup>1,2</sup>, М.В. Гапанович<sup>1</sup>, И.Н. Один<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

E-mail: gfnovikov@gmail.com

(Получена 8 октября 2018 г. Принята к печати 15 октября 2018 г.)

Исследована кинетика фотоотклика микроволновой фотопроводимости (9 ГГц, полостной резонатор TE<sub>101</sub>-типа) при возбуждении лазерными импульсами света (длина волны 337 нм, длительность 8 нс) в медь-дефицитных твердых растворах со структурой халькопирита Cu<sub>1-x</sub>(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub>, 0 < x ≤ 0.4 (CIGS) в широком диапазоне интенсивностей света. При повышении плотности лазерного излучения до уровня ~ 5 · 10<sup>14</sup> фотон/см<sup>2</sup> за импульс в характере фотоотклика наряду с ранее обнаруженным скин-эффектом проявляется эффект заполнения ловушек, создаваемых вакансиями V<sub>Cu</sub> и ассоциатами дефектов Cu<sup>+2</sup> · V<sub>Cu</sub>, концентрация которых увеличивается при уменьшении значения x в формуле для CIGS.

DOI: 10.21883/FTR.2019.03.47282.8994

## 1. Введение

Согласно общим представлениям о природе фотовольтаического напряжения, возникающего при освещении двухслойной системы, в которой поглощающий слой — неорганический полупроводник [1], эффективность прямого преобразования света в электричество существенно зависит от диффузионной длины пробега носителей тока  $L = (D\tau)^{1/2}$  в этом слое (здесь  $D$  и  $\tau$  — коэффициент диффузии и время жизни носителей тока соответственно). Наглядные представления о степени такой зависимости дают численные расчеты SCAPS [2], позволяющие при наличии необходимых расчетных параметров учесть влияние химического состава и структуры поглощающих слоев на фотовольтаические свойства преобразователей. Ярким примером систем, позволяющих в широких пределах менять химический состав поглощающих слоев, служат четверные соединения меди типа Cu(InGa)Se<sub>2</sub> (CIGS). В последнее время пленки соединений этого типа хорошо зарекомендовали себя в тонкопленочных солнечных элементах (ТСЭ). Однако, хотя КПД солнечных элементов на основе таких слоев достиг 21.7% [3], он все же еще далек от теоретического предела ~ 30% [4]. Причины такого отставания пока не выяснены, возможно, из-за недостатка необходимых параметров для расчетов и корректировки технологии.

Влияние состава поглощающих слоев на фотовольтаические параметры экспериментально наблюдалось неоднократно. Например, согласно имеющимся литературным данным [5–8], недостаток содержания меди в поглощающем слое благоприятно сказывается на характеристиках ТСЭ. Возможным объяснением данного эффекта может быть результат того, что в стехиометрическом и обедненном составе могут существенно различаться не только концентрации, но и пространственные распределения дефектов, что может влиять

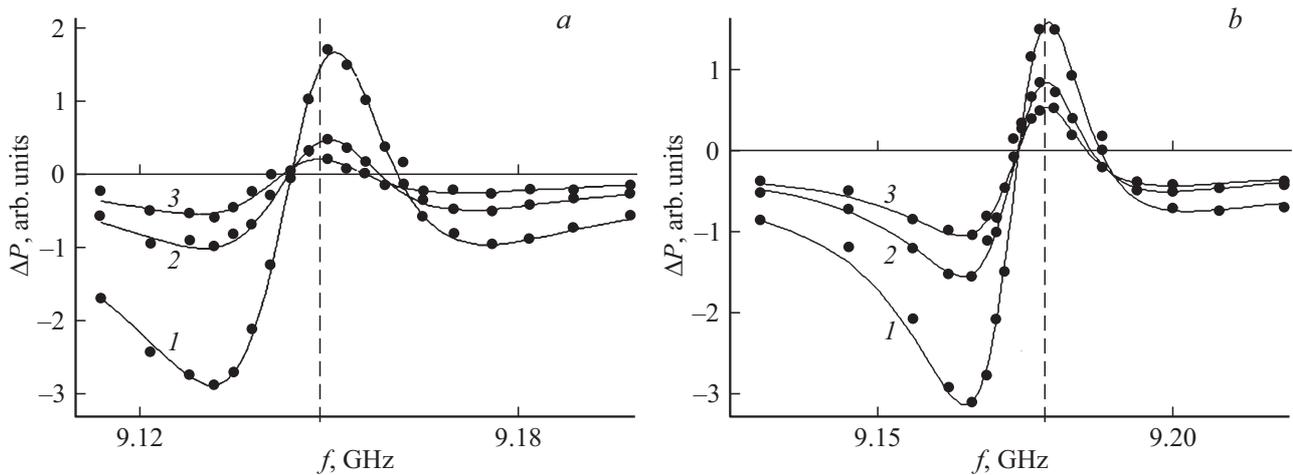
на дрейфовые подвижности и времена жизни носителей тока и процессы разделения зарядов.

Цель данной работы состояла в изучении влияния недостатка меди на кинетику гибели фотогенерированных носителей тока и их времена жизни в твердых растворах Cu<sub>1-x</sub>(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub>. Частично предварительные данные были представлены в [9–11].

## 2. Экспериментальная часть

Одним из методов, позволяющих исследовать кинетику гибели фотогенерированных носителей тока, является метод время-разрешенной люминесценции [12,13], основанный на исследовании кинетики затухания спектра излучения. Однако этим методом регистрируются только процессы, протекающие с излучением света, например рекомбинационная люминесценция. Для регистрации процессов гибели свободных носителей тока, идущих без излучения света — захват акцепторами, ловушками, электронно-дырочная рекомбинация, рекомбинация через локализованные состояния, в том числе для случая безызлучательной люминесценции, метод время-разрешенной люминесценции не пригоден. Электрические методы применимы в более общем случае. Одним из таких методов является метод время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FTRMC) [14]. Этот метод позволяет следить за изменением концентрации носителей тока в зоне проводимости. Кроме того, благодаря обычно малому дрейфовому смещению носителей тока под действием электрического поля метод позволяет исследовать как микро-, так и макрообъекты.

В данной работе для исследований применен метод FTRMC в диапазоне частот 9 ГГц при комнатной температуре. Временное разрешение электрической цепи было ~ 50 нс. Для определения времени жизни носи-



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости фотоотклика от частоты СВЧ-генератора для некоторых моментов времени в образцах: *a* —  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ , *b* —  $\text{Cu}_{0.6}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ : 1 — 150, 2 — 350, 3 — 550 нс. Линейной зависимостью показаны результаты аппроксимации. Пунктирной линией на графике показана резонансная частота  $f_0$ .

телей тока применяли методику разделения вкладов в фотоотклик  $\Delta P(f, t)$  сдвига резонансной частоты,  $\delta f_0$ , и изменения нагруженной добротности,  $\Delta Q$ , резонатора. Для этого анализировали зависимости фотоотклика  $\Delta P(f, t)$  от частоты СВЧ-генератора ( $f$ ) в разные моменты времени ( $t$ ) [14,15]. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ-505 (длина волны  $\lambda = 337$  нм, длительность импульса 8 нс). Максимальная плотность светового потока, падающего на образец за импульс (экспозиция), была  $6 \cdot 10^{14}$  фотон/см<sup>2</sup> за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Синтез и РФА данные поликристаллических образцов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  ( $0 < x < 0.35$ ) представлены в работах [9,10]. Исследования катодолюминесценции [9,10,16] показали, что в твердых растворах  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  в подрешетке меди имеются вакансии  $V_{\text{Cu}}$ . Для сохранения электронейтральности кристалла на  $x$  вакансий в подрешетке меди  $x$  атомы меди приобретают степень окисления +2.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Кинетика гибели фотогенерированных носителей тока

При включении света отраженная мощность сначала резко возрастала — „фотоотклик“, а затем постепенно возвращалась к исходному состоянию. Спады фотоотклика к исходному состоянию для образцов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  различных составов (разных  $x$ ) представляли собой сложную функцию: либо сумму двух экспонент, либо сумму экспоненты и гиперболы. В таблице приведены сводные данные по характеристическим временам спадов фотоотклика в 2 раза ( $\tau_{1/2}$ ).

Можно видеть, что при уменьшении содержания меди характеристические времена  $\tau_{1/2}$  уменьшаются.

Зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности света  $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$  была линейной при  $x = 0$ , но становилась нелинейной при увеличении значения  $x$ .

На рис. 1 показаны зависимости амплитуды отклика от частоты СВЧ-генератора для некоторых моментов времени, прошедшего после начала действия лазерного импульса в образцах  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  и  $\text{Cu}_{0.6}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ . Из рисунка видно, что в начале спада фотоотклика график частотной зависимости пересекает ось частот дважды, причем сама кривая имеет несимметричный относительно резонансной частоты  $f_0$  вид. С течением времени, прошедшего после импульса возбуждения, форма частотной зависимости меняется, при этом изменяется расположение точек  $f_1^0$  и  $f_2^0$  на оси частот, соответствующих значениям  $\Delta P = 0$  слева и справа от значения  $f_0$  (пунктирная линия на графиках): кривая становится более симметричной. Это свидетельствует о том, что вклад сдвига резонансной частоты в фотоотклик отрицательный, заметный в начальный момент времени и постепенно снижающийся и становящийся пренебрежимо малым в сравнении с вкладом в фотоотклик изменения добротности резонатора [14,15].

На рис. 2 в логарифмических координатах и на рис. 3 в двойных логарифмических координатах представлены

Времена полуспада фотоотклика твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$

Образец	$\tau_{1/2}$ , нс
$\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$	$140 \pm 30$
$\text{Cu}_{0.9}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$	$100 \pm 15$
$\text{Cu}_{0.8}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$	$75 \pm 25$
$\text{Cu}_{0.7}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$	$< 50$

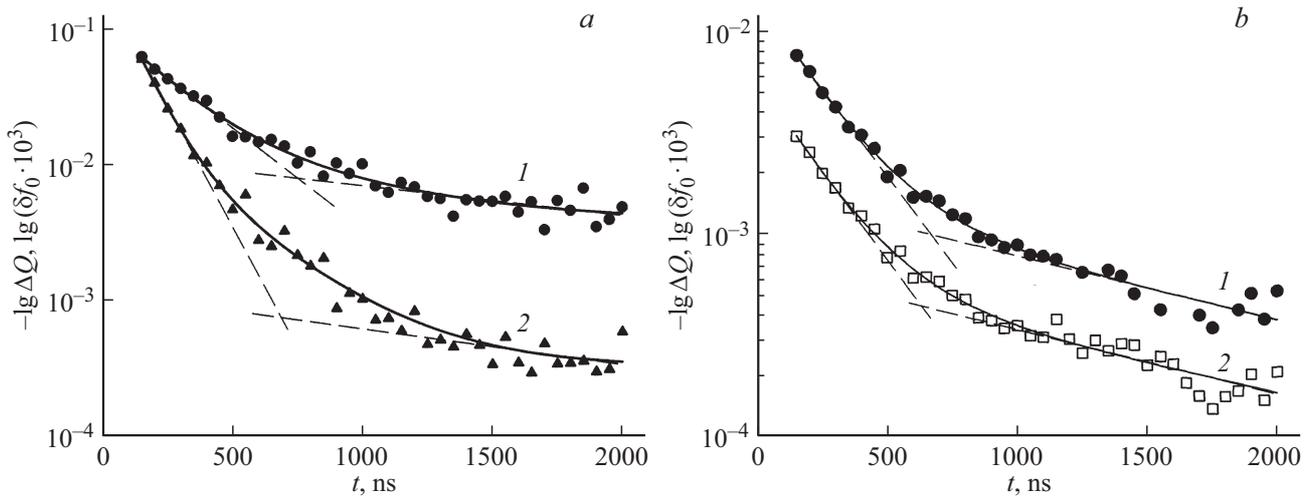


Рис. 2. Зависимость изменения добротности  $\Delta Q$  (1) и сдвига резонансной частоты  $\delta f_0$  (2) от времени для твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.6}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  (b) в логарифмических координатах.

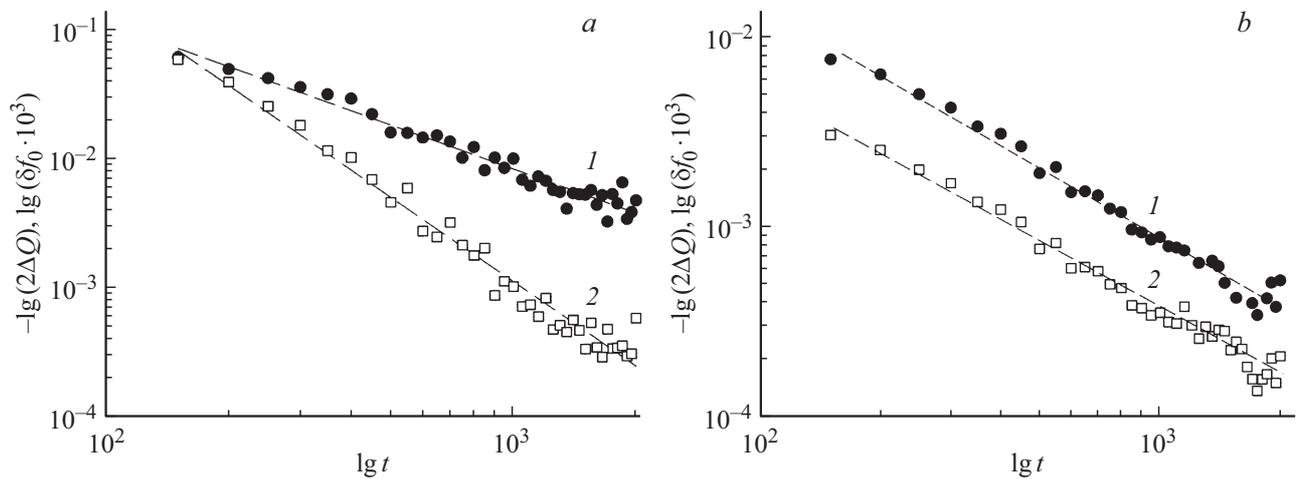


Рис. 3. Зависимость изменения добротности  $\Delta Q$  (1) и сдвига резонансной частоты  $\delta f_0$  (2) от времени для твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (a) и  $\text{Cu}_{0.6}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  (b) в двойных логарифмических координатах.

зависимости изменения добротности  $(\Delta Q)^{-1}$  и сдвига резонансной частоты  $\delta f_0$  для образцов  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  и  $\text{Cu}_{0.6}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ , полученные в результате такого анализа. Можно видеть, что двойные логарифмические координаты лучше подходят для спрямления экспериментальных зависимостей, чем логарифмические.

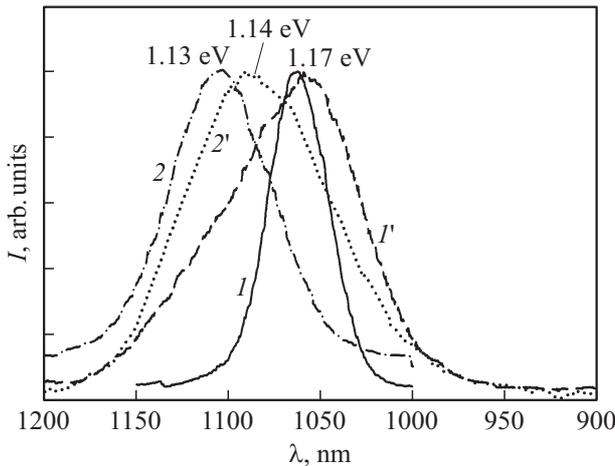
Из рис. 3, a видно, что скорости спадов  $(\Delta Q)^{-1}$  и  $\delta f_0$  вплоть до момента времени  $\Delta t \sim 800$  нс в образце  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  различаются приблизительно в 2 раза: спад  $(\Delta Q)^{-1}(t)$  описывается гиперболой вида  $t^{-1}$ , а  $\delta f_0(t)$  — вида  $t^{-2}$ . В то же время в образце  $\text{Cu}_{0.6}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  спады были одинаковые — гиперболические.

Так как дрейфовая подвижность электронов в CIGS заметно выше подвижности дырок, фотоотклик естественно относить в основном к участию в микроволновой фотопроводимости электронов. При этом, согласно данным работы [15], различие скоростей спадов  $(\Delta Q)^{-1}(t)$

и  $\delta f_0(t)$  может быть связано с отсутствием равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости длительное время после окончания импульса лазера. Однако при малом содержании меди ( $x = 0.4$ ) скорости спадов  $(\Delta Q)^{-1}(t)$  и  $\delta f_0(t)$  быстро выравниваются, что указывает на установление равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости уже на временах  $< 50$  нс. Естественно считать характеристическое время установления равновесия „временем жизни“ свободного носителя тока

### 3.2. Спектры люминесценции

В спектре катодолуминесценции (КЛ) ( $T = 298$  К) образца  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (рис. 4, спектр 1') имеется полоса с максимумом 1.17 эВ; это значение энергии отвечает ширине запрещенной зоны  $E_g$ : переходу валентная зона — зона проводимости, что соответствует лите-



**Рис. 4.** Нормированные спектры КЛ твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ :  $I, I'$  —  $x = 0$ ,  $2, 2'$  —  $x = 0.3$ .  $I, 2$  — 78 К;  $I', 2'$  — 298 К.

ратурным данным [17]. Также в спектрах КЛ ( $T = 298$  К) твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  на рис. 4 наблюдается широкая полоса с максимумом 1.14 эВ при  $x = 0.3$  (спектр  $2'$ ). Эти полосы также обусловлены межзонными переходами. Отметим, что при увеличении  $x$  до 0.3 происходит уменьшение интенсивности люминесценции.

В спектре КЛ ( $T = 78$  К)  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  ( $x = 0$ ) также проявляется полоса с максимумом 1.17 эВ (рис. 4, спектр  $I$ ). Экситонные линии, которые бы однозначно свидетельствовали о точном значении ширины запрещенной зоны  $E_g$ , не обнаружены. Значение  $E_g$  для образца с  $x = 0$ , определяемое из спектров оптического поглощения, составляет 1.20 эВ. Полоса 1.17 эВ соответствует образованию в запрещенной зоне акцепторного уровня, обусловленного вакансиями меди  $V_{\text{Cu}}$  [18,19]. В спектре КЛ ( $T = 78$  К) образца твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  с  $x = 0.3$  наблюдается широкая полоса с максимумом 1.13 эВ (рис. 4, спектр  $2$ ). Безусловно, полоса 1.13 эВ связана с наличием меди в степени окисления +2. Смещение полосы 1.17 до 1.13 эВ (рис. 4, спектры  $I, 2$ ) обусловлено, по всей вероятности, тем, что происходит связывание вакансий меди в ассоциаты дефектов  $\text{Cu}^{+2}V_{\text{Cu}}$ .

#### 4. Обсуждение

Как предположено в работе [10], медь в степени окисления +2 находится в подрешетке меди в позициях, которые при  $x = 0$  занимала медь в степени окисления +1, концентрация вакансий  $V_{\text{Cu}}$  в подрешетке меди равна концентрации  $\text{Cu}^{+2}$ , эти концентрации велики, и преобладающим типом дефектов будут ассоциаты  $\text{Cu}^{+2}V_{\text{Cu}}$ . Безусловно, при 78 К кроме указанных ассоциатов велики концентрации и одиночных дефектов  $V_{\text{Cu}}$  и  $\text{Cu}^{+2}$ . Кроме того, следует учитывать, что указанные

ассоциаты дефектов при повышении температуры от 78 до 298 К полностью диссоциируют.

Заметим, что положение максимума полосы при всех значениях  $x$  в области 0.1–0.3 остается одним и тем же (1.13 эВ), хотя состав изменяется в широких пределах. По-видимому, строение твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  одинаково для всей области составов, во всех случаях имеются вышеуказанные ассоциаты дефектов.

Естественно принять, что с уменьшением содержания меди в  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  увеличивается концентрация вакансий  $V_{\text{Cu}}$  — электронных ловушек, что должно приводить к уменьшению времени жизни фотогенерированных носителей тока и эффективной конкуренции процесса захвата с процессом рекомбинации и, следовательно, к линейной зависимости фотоотклика от интенсивности света. Для объяснения нелинейной зависимости при высоких уровнях освещенности обычно привлекают процесс гибели носителей тока во время действия импульса света. Наши результаты не согласуются с таким объяснением. Поэтому для объяснения этих особенностей в работах [10,11] нами были учтены обнаруженные парамагнитные свойства CIGS [9]. При высоких уровнях освещенности размер скин-слоя мог оказаться сравнимым с характеристической длиной поглощения света  $\sim 10^{-5}$  см. В этом случае участие носителей тока в потерях энергии в резонаторе при максимальных интенсивностях может стать менее эффективным, что приведет к кажущейся нелинейности в зависимостях  $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$ . Но необходимо учитывать, что в образцах с малой концентрацией вакансий меди, вероятно, уже во время импульса лазера происходит быстрое заполнение ловушек, что приводит к замедлению процесса рекомбинации. С этим предположением согласуется также обнаруженный факт, что от содержания меди зависела форма зависимости амплитуды фотоотклика  $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$  от интенсивности света: в твердых растворах с большим содержанием меди зависимость была линейной, тогда как в образцах с меньшим содержанием меди наблюдалась нелинейная зависимость.

Для объяснения наблюдаемых особенностей кинетики микроволновой фотопроводимости можно представить следующие процессы (не показаны стадии генерации и рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок) [20]:

$$e^- + A \xrightarrow{1/\tau_{\text{tr}}^e} A^-, \quad (1)$$

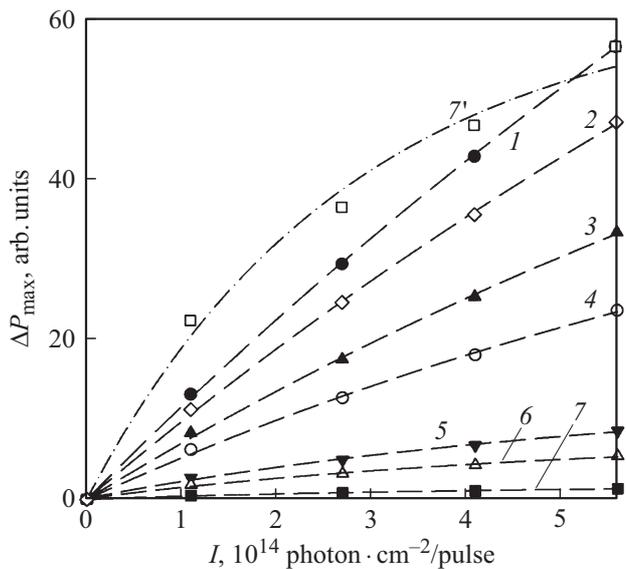
$$p^+ + B \xrightarrow{1/\tau_{\text{tr}}^p} B^+, \quad (2)$$

$$p^+ + A^- \xrightarrow{1/\tau_{\text{rec}}} A, \quad (3)$$

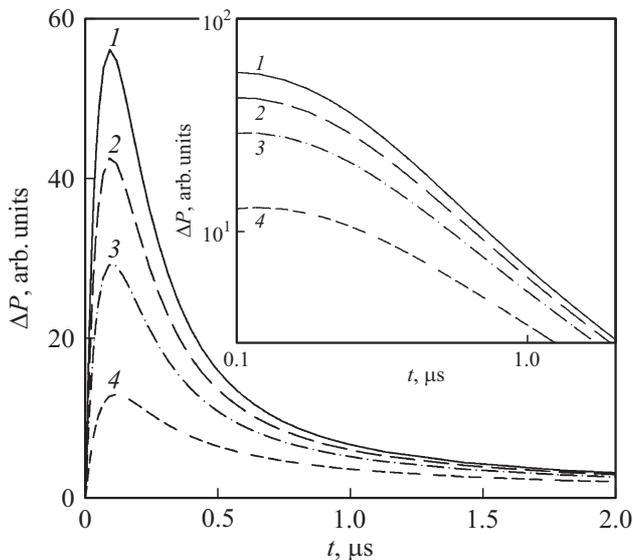
$$A^- \xrightarrow{1/\tau^e} e^- + A, \quad (4)$$

$$B^+ \xrightarrow{1/\tau^p} p^+ + B, \quad (5)$$

где  $\tau_{\text{tr}}^e$  и  $\tau_{\text{tr}}^p$  — времена жизни до захвата в ловушки электронов и дырок соответственно,  $\tau_{\text{rec}}$  — время жизни



**Рис. 5.** Рассчитанные зависимости амплитуды фотоотклика от количества квантов света при разных концентрациях электронных ловушек: 1 —  $10^{18}$ , 2 —  $2 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{18}$ , 4 —  $10^{19}$ , 5 —  $5 \cdot 10^{19}$ , 6 —  $10^{20}$ , 7 и 7' —  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ . Кривая 7' — приведенная по амплитуде зависимость к концентрации электронных ловушек  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ .



**Рис. 6.** Рассчитанные спады фотоотклика при разных интенсивностях света: 1 —  $5.6 \cdot 10^{14}$ , 2 —  $4.1 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $2.7 \cdot 10^{14}$ , 4 —  $1 \cdot 10^{14}$  фотон  $\cdot \text{cm}^{-2}$  за импульс. На вставке показаны спады в двойных логарифмических координатах.

до рекомбинации локализованных электронов и свободных дырок (рекомбинация через локальные центры),  $\tau^e$  и  $\tau^p$  — времена термического выхода захваченных носителей тока из электронных (A) и дырочных (B) ловушек соответственно. В демонстрационном расчете принято  $\tau_{tr}^e = 200$  нс (для концентрации электронных ловушек  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ),  $\tau_{tr}^p = 0.1$  нс,  $\tau^e = 0.1$  нс и  $\tau^p = 0.1$  нс (глу-

бины ловушек  $E = 0.24$  эВ). При выбранных параметрах медленной стадией является захват электрона.

На рис. 5 показаны рассчитанные зависимости амплитуды фотоотклика от количества квантов света при разных концентрациях электронных ловушек. В расчете учитывалось неоднородное поглощение света, конечная ширина импульса лазера и конечное временное разрешение установки (рис. 6). Для удобства сравнения зависимостей штрихпунктирной линией (с незаполненными квадратами) на рисунке показана зависимость при большой концентрации электронных ловушек, приведенная по амплитуде к зависимости при малых концентрациях электронных ловушек. Из рис. 5 видно, что с ростом концентрации электронных ловушек зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света становится нелинейной, что отвечает эксперименту.

## 5. Заключение

Таким образом, при исследовании микроволновой фотопроводимости и катодоллюминесценции установлено, что с уменьшением содержания меди в твердых растворах со структурой халькопирита  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ,  $0 < x \leq 0.4$  (т.е. с увеличением  $x$ ) растет концентрация вакансий  $V_{\text{Cu}}$ , которые являются электронными ловушками, что приводит к уменьшению времени жизни фотогенерированных носителей тока и, следовательно, к уменьшению диффузионной длины пробега электрона. Особенности кинетики процесса гибели фотогенерированных носителей тока, проявляющиеся при изменениях в широком диапазоне состава образцов и интенсивности света, нашли отражение в результатах численного расчета при учете неоднородного поглощения света, конечной ширины импульса возбуждающего света и временного разрешения экспериментальной установки. При повышении плотности лазерного излучения до уровня  $\sim 5 \cdot 10^{14}$  фотон/ $\text{cm}^2$  за импульс в характере фотоотклика наряду с ранее обнаруженным скин-эффектом проявляется эффект заполнения ловушек, создаваемых вакансиями  $V_{\text{Cu}}$  и ассоциатами дефектов  $\text{Cu}^{+2} \cdot V_{\text{Cu}}$ . Удовлетворительное согласие расчета кинетики фотоотклика с экспериментом достигнуто при времени жизни электрона до захвата ловушками  $\tau_{tr} = 200$  нс (для концентрации электронных ловушек  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ). Наблюдаемая гиперболическая форма спадов фотоотклика после окончания лазерного импульса при линейной зависимости  $\Delta P_{\text{max}}(I_0)$  в образцах с  $x = 0$ , вероятно, свидетельствует об определяющем вкладе поверхностной рекомбинации в процессе гибели носителей тока в условиях нашего эксперимента.

Работа выполнена с использованием УНУ: „Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 9 ГГц“.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-01234) и государственного задания № 01201361850.

## Список литературы

- [1] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) гл. 1, с. 11.
- [2] M. Burgelman, J. Marlein. *Proc. References the 23rd Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Valencia, Spain, 2008) p. 2151.
- [3] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz et al. *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **19**, 894 (2010).
- [4] E.R. Baek, V. Astini, A. Tirta, B. Kim. *Curr. Appl. Phys.*, **11** (1), S76 (2011).
- [5] S. Spiering, S. Paetel, F. Kessle, M. Igalson, H.A. Maksoud. *Thin Sol. Films*, **582**, 328 (2015).
- [6] M. Turcu, O. Pakma, U. Rau. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (14), 2598 (2002).
- [7] V. Deprédurand, D. Tanaka, Y. Aida, M. Carlberg, N. Fèvre et al. *J. Appl. Phys.*, **115**, 044503 (2014).
- [8] Hung-Ing Chen, Jen-Cheng Wang, Chia-Hui Fang, Yu-Ting Liang, Tung-Po Hsieh et al. *Appl. Mech. Mater.*, **110–116**, 1187 (2012).
- [9] I.N. Odin, M.V. Chukichev, M.V. Gapanovich, A.V. Vasil'ev, G.F. Novikov. *Mendeleev Commun.*, **28** (3), 248 (2018).
- [10] М.В. Гапанович, И.Н. Один, Е.В. Рабенюк, П.С. Оришина, Г.Ф. Новиков. *Неорг. матер.*, (2018), в печати.
- [11] П.С. Оришина, Е.В. Рабенюк, Г.Ф. Новиков. *Науч. альманах*, **41** (3–2), 178 (2018).
- [12] I.L. Repins, W.K. Metzger, C.L. Perkins, J.V. Li, M.A. Contreras. *Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)* (Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2009) p. 000978.
- [13] T. Sakurai, K. Taguchi, M.M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 05FC01 (2011).
- [14] G.F. Novikov, A.A. Marinin, E.V. Rabenok. *Instrum. Exp. Techn.*, **53** (2), 233 (2010).
- [15] G.F. Novikov. *J. Renewable and Sustainable Energy*, **7**, 011204 (2015).
- [16] М.В. Гапанович, И.Н. Один, М.В. Чукичев, В.Ф. Козловский, Г.Ф. Новиков. *Неорг. матер.*, **52** (1), 53 (2016).
- [17] M. Venkatachalam, M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, A.K. Nandakumar et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **92**, 571 (2008).
- [18] Myoung Guk Park, Sejin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Ara Cho et al. *J. Alloys Comp.*, **513**, 68 (2012).
- [19] M. Theelen, C. Foster, H. Steijvers, N. Barreau, Z. Vroon et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **141**, 49 (2015).
- [20] G.F. Novikov. *Sci. Appl. Photogr.*, **39** (6), 513 (1998).

Редактор А.Н. Смирнов

## Influence of copper content on the kinetics of microwave photoconductivity of CIGS solid solutions

G.F. Novikov<sup>1,2</sup>, E.V. Rabenok<sup>1</sup>, P.S. Orishina<sup>1,2</sup>, M.V. Gapanovich<sup>1</sup>, I.N. Odin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia  
<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

**Abstract** The kinetics of the photoresponse of microwave photoconductivity (9 GHz, TE<sub>101</sub>-type cavity resonator) was studied under excitation by laser pulses of light (wavelength 337 nm, duration 8 ns) in copper-deficient solid solutions with chalcopyrite structure Cu<sub>1-x</sub>(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub>, 0 < x ≤ 0.4 (CIGS) in a wide range of light intensities. When the density of laser radiation is increased to a level of ~ 5 · 10<sup>14</sup> photon/cm<sup>2</sup> per pulse in the nature of the photoresponse, along with the previously detected skin effect, the effect of filling traps created by vacancies V<sub>Cu</sub> and associates of defects Cu<sup>+2</sup> · V<sub>Cu</sub>, whose concentration increases with decreasing x in the formula for CIGS.