

Исследование рекомбинационного процесса на границах кристаллитов в пленках $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) методом микроволновой фотопроводимости

© К.В. Бочаров, Г.Ф. Новиков[¶], Т.У. Hsieh⁺, М.В. Гапанович, М.Д. Jeng⁺

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

⁺ Department of Electronic Engineering and Green Technology Research Center, Chang-Gung University,
295 WenHwa 1st Road, Kweishan-Taoyuan 333,
Taiwan, Republic of China

Методом микроволновой фотопроводимости (36 ГГц) изучена кинетика гибели фотогенерированных носителей заряда в поликристаллических тонкопленочных халькопиритах $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), синтезированных ампульным методом и несколькими модификациями метода вакуумного напыления с последующей селенизацией: методом магнетронного распыления мишени, методом термического напыления, модифицированным методом термического напыления с использованием интерметаллических прекурсоров. Фотопроводимость возбуждали излучением азотного лазера с длительностью импульса 8 нс и максимальной интенсивностью $4 \cdot 10^{14}$ фотон/см за импульс. Измерения выполнены в температурном диапазоне 148–293 К. Обнаружено, что амплитуда фотоотклика линейно зависела от размеров областей когерентного рассеяния в зернах пленок, рассчитанных из данных рентгеновской дифракции. Спады фотоотклика были гиперболическими. Время полуспада фотоотклика возрастало с понижением как температуры, так и интенсивности света. Показано, что процесс рекомбинации свободных дырок с захваченными электронами очень эффективен вблизи границ кристаллитов.

1. Введение

Тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) на основе поглощающего поликристаллического слоя $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (copper–indium–gallium–selenide, CIGS) требуют для изготовления малое количество материалов и обладают возможностью дешевого массового производства, в том числе и на гибкой подложке. Для повышения эффективности ТСЭ необходимо понимание свойств тонких пленок CIGS и процессов с участием носителей заряда в них. Известно, что фотогенерированные носители в солнечных элементах (СЭ) после процесса термализации могут быть захвачены акцепторами (ловушками) или они могут прорекомбинировать, не достигнув электродов за время жизни [1–3]. Данные процессы гибели отрицательно влияют на эффективность фотовольтаического преобразования в СЭ. Следовательно, такие параметры, как время жизни свободных или локализованных носителей заряда по отношению к процессам рекомбинации и т.п., важно учитывать при разработке высокоэффективных СЭ.

Метод СВЧ фотопроводимости [4] в резонаторном исполнении неоднократно и эффективно использовался для получения данных об особенностях кинетики процессов гибели носителей в поликристаллических (дисперсных) средах. Однако из-за трудностей учета параметров резонатора этот метод редко использовали для исследования в дисперсных образцах транспортных характеристик носителей тока [5,6]. В то же время транспорт носителей тока в значительной мере ответствен за амплитуду фотоотклика СВЧ фотопроводимости. Поэтому совместное исследование зависимости

амплитуды фотоотклика и кинетики гибели носителей тока от свойств среды может позволить продвинуться в понимании особенностей рекомбинационных процессов в зернах дисперсных сред. В данной работе такие исследования проведены на тонких пленках CIGS.

2. Экспериментальная часть

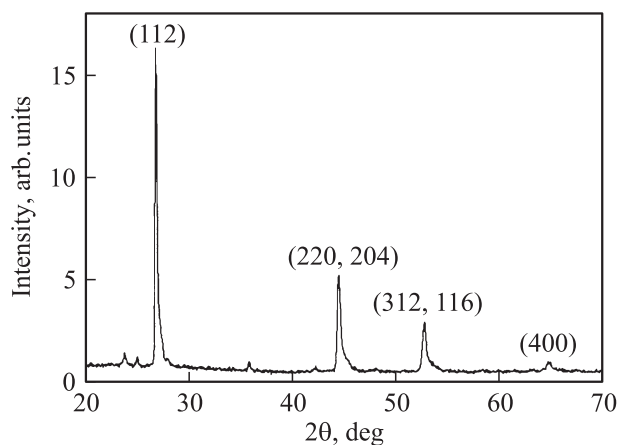
Образцы (см. таблицу) были приготовлены при помощи нескольких модификаций метода вакуумного напыления с последующей селенизацией (physical vapor deposition, PVD) [7–9] и термической обработкой: образец 2 — методом магнетронного распыления мишени (sputtering), образцы (3–5) — методом вакуумного напыления (evaporation), образцы 6, 7 — модифицированным методом PVD с использованием интерметаллических прекурсоров. Образец 1 приготовлен ампульным методом [10]. Различные условия синтеза использованы для получения образцов с разными размерами кристаллитов. Например, синтез образца 2 проводили путем осаждения металлического прекурсора CuInGa толщиной 80 нм с помощью мишеней CuGa и In на стеклянную подложку, как описано в [11].

Для селенизации прекурсора CuInGa использовали температурные профили 150, 300 и 520 °С. В таблице приведены параметры исследованных CIGS. Из данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) определен состав образца 2: $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$. В этом образце методом измерения эффекта Холла определены концентрация дырок, $p_c = 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, и их подвижность, $\mu_h = 5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для синтеза образцов 6 и 7 были использованы металлические прекурсоры

[¶] E-mail: gfnovikov@gmail.com

Характеристики образцов

Образец	Метод синтеза	Толщина слоя, нм			Размеры кристаллитов, нм	Концентрация, мол% (данные ЭДС)			
		Cu	In	Ga		Cu	In	Ga	Se
		1	Ампульный метод						
2	Магнетронное распыление	Суммарная толщина пленки CIGS 1.5 мкм			65	25.22	22.79	2.70	49.28
3	Термическое напыление	430	660	270	28	20.83	12.38	7.37	37.56
4		430	630	270	27	26.50	22.08	2.40	49.01
5		220	440	150	24	15.95	12.08	7.20	31.22
6	Интерметаллические прекурсоры	Суммарная толщина пленки CIGS 1.5 мкм			25				
7		Суммарная толщина пленки CIGS 1.5 мкм			18				

Рис. 1. Дифрактограмма пленки $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$.

Cu_2In , CuGa_2 и др. Синтез и селенизация данных образцов проводилась в закрытом объеме (вакуумированной ампуле).

Для характеристики пленок CIGS использованы рентгеновский фазовый анализ (РФА), ЭДС и холловские измерения. Для примера на рис. 1 показана дифрактограмма пленки CIGS, образец 2. Спектр свидетельствует, что пленки имели структуру халькопирита. Средний размер областей когерентного рассеяния (по пикам (112)), рассчитанный по формуле Шеррера (длина волны 1.54 Å), был 65 нм.

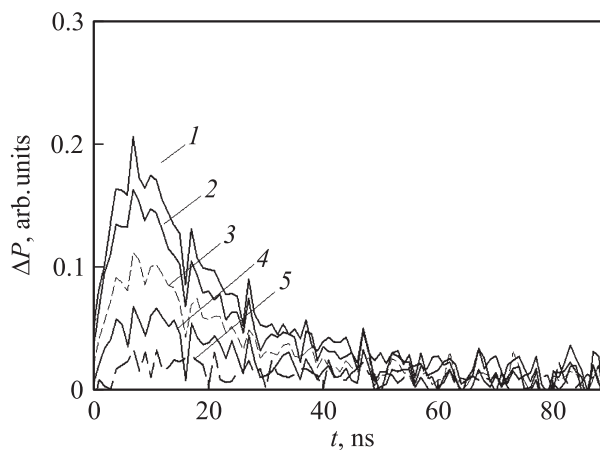
В спектрах комбинационного рассеяния (КР) наблюдался пик вблизи 176 см^{-1} , который был отнесен к вкладу симметричных оптических колебаний A_1 в центре фоновой зоны структуры халькопирита $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$. Наблюдались также пики при 213 и 225 см^{-1} , соответствующие B_2 - и E -модам в CIGS. Двойных соединений по спектрам КР не обнаружено.

Метод микроволновой фотопроводимости [4] основан на измерении вызванных коротким импульсом света изменений отражения СВЧ излучения полостью резонатора, в котором содержится образец малых размеров,

помещенный в пучность электрического поля в резонаторе. Условия экспериментов выбраны таким образом, что обратная добротность нагруженного резонатора изменяется пропорционально проводимости. Измерения проводились при различных температурах (в диапазоне $T = 148\text{--}293\text{ К}$). Частота поля равнялась 36 ГГц, временное разрешение электрической цепи — 5 нс. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером (длина волны 337 нм, длительность импульса 8 нс). Интенсивность падающего света изменяли светофильтрами.

3. Результаты

По сравнению с измерениями в диапазоне 9 ГГц работы [11] в данной работе использован другой диапазон, 36 ГГц, и более низкие интенсивности света. Это дало возможность более детально исследовать кинетику спадов фотооткликов, хотя фотоотклики имели меньшую амплитуду при более высоком уровне шума. Пример типичных спадов фотоотклика ΔP во времени t в образце 2

Рис. 2. Спады во времени фотоотклика при интенсивностях падающего света $4 \cdot 10^{14}$ (1), $2.93 \cdot 10^{14}$ (2), $2.3 \cdot 10^{14}$ (3), $1.5 \cdot 10^{14}$ (4), $2.1 \cdot 10^{13}$ фотон/см² за импульс (5).

приведен на рис. 2 при нескольких различных интенсивностях падающего света и комнатной температуре. Момент времени $t = 0$ соответствует окончанию лазерного импульса. Фотоотклик достигает максимального значения ΔP_{\max} в момент $t \approx 8$ нс. Наблюдаемая задержка связана с полным приборным временем $\tau_{\text{div}} = 10\text{--}15$ нс.

На рис. 3 показаны зависимости амплитуды фотоотклика ΔP_{\max} от интенсивности падающего света I при температурах 295, 211 и 180 К. Можно видеть, что начальная часть зависимости при 295 К (рис. 3, тонкая сплошная линия) линейна, далее она имеет форму, близкую к корневой. Это свидетельствует о существенном вкладе бимолекулярной (второго порядка кинетики) рекомбинации в кинетику фотопроводимости при комнатной температуре. При понижении температуры зависимость $\Delta P_{\max}(I)$ все более приближается к линейной (рис. 3, толстая сплошная и штриховая линии).

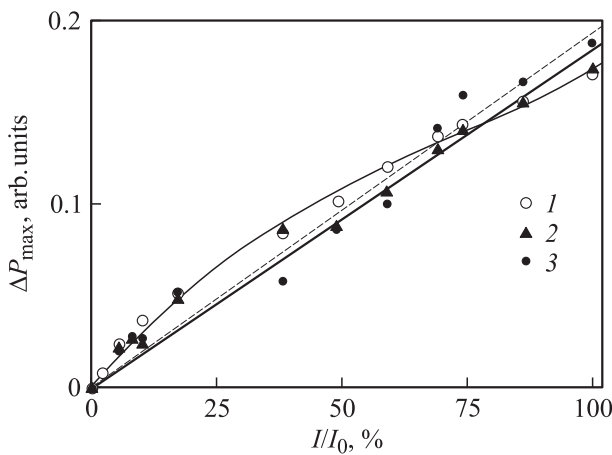


Рис. 3. Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света при температурах 295 К (1, сплошная тонкая линия), 211 К (2, сплошная толстая линия), 180 К (3, штриховая линия) в образце 1. $I_0 = 4 \cdot 10^{14}$ фотон/см² за импульс.

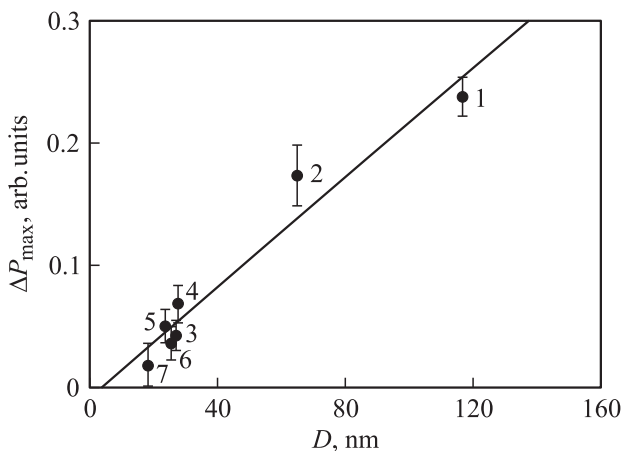


Рис. 4. Зависимость амплитуды фотоотклика от размеров ОКР D в пленках CIGS: точки — эксперимент, линия — аппроксимация линейной зависимостью. Также показаны ошибки измерений. Образцы 1–7 (см. таблицу).

Время полуспада $\tau_{1/2}$ уменьшалось при повышении интенсивности и температуры. При комнатной температуре и при максимальной интенсивности $\tau_{1/2}$ становилось близким к аппаратурному τ_{div} .

В целом характеристики фотоотклика в других образцах, перечисленных в таблице, были схожи с характеристиками образца 2.

Зависимость ΔP_{\max} от размеров кристаллитов D , определяемых из рентгеновских данных по пику (112), т.е. размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), приведена на рис. 4. Форма зависимости близка к линейной, хотя некоторая неопределенность видна при $D < 20$ нм. Размеры ОКР рассчитаны по формуле Шеррера с поправкой на физическое уширение. Данный результат указывает на то, что процесс гибели носителей чувствителен к границам кристаллитов.

4. Обсуждение

4.1. Влияние размеров областей когерентного рассеяния на параметры фотоотклика

Для описания кинетики импульсной СВЧ фотопроводимости будем иметь в виду, что плотность электрического тока есть производная по времени от электрического дипольного момента. В случае дисперсной среды в момент, когда носитель тока теряет свою подвижность из-за захвата акцептором (рекомбинации) или в результате достижения границы области и останавливается, его вклад в электрический ток становится равным нулю. Это свойство дипольного момента позволяет для качественного описания импульсной фотопроводимости дисперсной среды применить простейшую молекулярно-кинетическую модель проводимости, в которой проводимость выражается как

$$\sigma = e^2 \frac{n}{m} \tau. \quad (1)$$

Здесь e означает заряд электрона, n и m — концентрация и масса носителей, τ — время свободного пробега носителя. Для дисперсной среды можно выделить два процесса гибели носителей заряда по отношению к их участию в проводимости: а) захват, рекомбинация в объеме с характеристическим временем τ_b ; б) диффузия и захват носителей на границе ОКР с характеристическим временем пролета τ_d . Тогда можно „время свободного пробега“ τ в уравнении (1) выразить как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_d}. \quad (2)$$

Для постоянного (для упрощения) электрического поля напряженностью E получим:

$$\sigma = \begin{cases} e^2 \frac{n}{m} \tau_d = e^2 \frac{n}{m} \frac{d}{\mu E}, & \text{при } \tau_d \ll \tau_b \\ e^2 \frac{n}{m} \tau_b, & \text{при } \tau_d \gg \tau_b. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь d означает характеристический размер зерен или ОКР, μ — подвижность, не зависящая от поля. Можно

видеть, что при условии $\tau_d \ll \tau_b$ метод микроволновой фотопроводимости может почувствовать границу кристаллита. Конечно, использованное приближение не претендует на точность и иллюстрирует только подход к рассмотрению зависимости проводимости от размеров зерен дисперсной среды. Однако можно отметить, что величина времени пролета в формуле (3) отражает не только зависимость проводимости от размеров кристаллитов, но также указывает на зависимость результата измерения СВЧ фотопроводимости от частоты и мощности СВЧ генератора. Можно видеть, сравнивая данные рис. 4 с формулой (3), что линейная зависимость амплитуды фотоотклика от размеров ОКР может иметь простое объяснение, если связать параметр d с D , характеристическим размером ОКР. Для более детального рассмотрения зависимости фотоотклика от характеристик дисперсной среды, в том числе зависимости фотоотклика от частоты СВЧ поля, можно было бы модифицировать теорию Максвелла–Вагнера–Силларда–Вейса [12]. Такое рассмотрение мы предполагаем провести в дальнейшем.

4.2. Кинетика гибели носителей тока, обусловленная рекомбинацией вблизи границ кристаллитов

Для исследования процесса гибели зарядов необходимо изучить кинетику микроволновой фотопроводимости в слоях CIGS. Прежде чем продолжить обсуждение кинетической модели, обратим внимание на три особенности закона спада фотоотклика. Первая особенность: спады удалось наилучшим образом аппроксимировать гиперболическими функциями вместо экспоненциальных. На рис. 5 приведены обратные спады фотоотклика в образце 2 при трех температурах (295, 211 и 148 К). Лишь вблизи максимума фотоотклика наблюдается малая область, более быстрая, чем гиперболическая „медленная“ компонента. Эта „быстрая“ компонента представляет собой интеграл процессов, характеристические времена которых меньше τ_{div} . Вторая особенность: $\tau_{1/2}$ гиперболической компоненты возрастает с понижением температуры (см. рис. 5). Третья особенность: значение $\tau_{1/2}$ гиперболической компоненты уменьшается с увеличением интенсивности падающего света.

Для объяснения специфической кинетики фотоотклика в CIGS обратимся к модели [13], предложенной ранее для объяснения кинетики в экспериментах по СВЧ фотопроводимости на дисперсных галогенидах серебра. В модели рассматривается следующая совокупность процессов. Падающий свет генерирует свободные электроны и дырки в веществе:



Имеется несколько каналов гибели носителей. Один из них — рекомбинация свободных электронов и дырок:

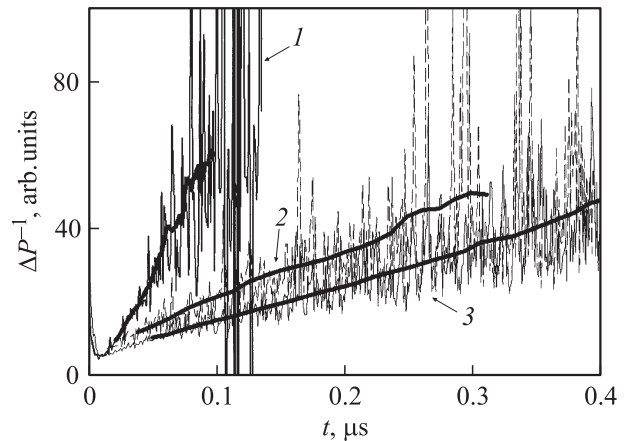


Рис. 5. Обратные кривые спады во времени t фотоотклика при температурах 295 (1), 211 (2), 148 К (3) (тонкая линия) и результат их сглаживания (толстая линия). Интенсивность падающего света $4 \cdot 10^{14}$ фотон/см² за импульс.

Оценка характеристического времени этого процесса дает 10^{-10} с [14]. Следующий рассматриваемый процесс — захват электронов акцепторами:



Характеристическое время данного процесса определяется временем диффузии электрона к границе кристаллита. Принимая подвижность электронов в тонких пленках CIGS равной $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [15], получим время $\sim 10^{-12}$ с для кристаллита размером 65 нм. Захваченные электроны могут выйти из ловушки,



если ловушка достаточно мелкая, или могут прорекомбинировать со свободными дырками,



Процессам (4)–(8) соответствует следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dn_e}{dt} = -k_2 n_e^2 - k_1 n_e A + \frac{1}{\tau} A^-, \quad (9)$$

$$\frac{dA^-}{dt} = k_1 n_e A - \frac{1}{\tau} A^- - k_p (n_p + n_{pc}) A^-, \quad (10)$$

$$n_p = n_e + A^-. \quad (11)$$

Первый член в правой части (9) соответствует начальному участку спада концентрации носителей заряда по второму порядку гибели, когда количества электронов, n_e , и дырок, n_p , приблизительно равны: $n_e \approx n_p$. В (10) n_{pc} — стационарная концентрация дырок. Для низких интенсивностей света квадратичным членом в (9) можно

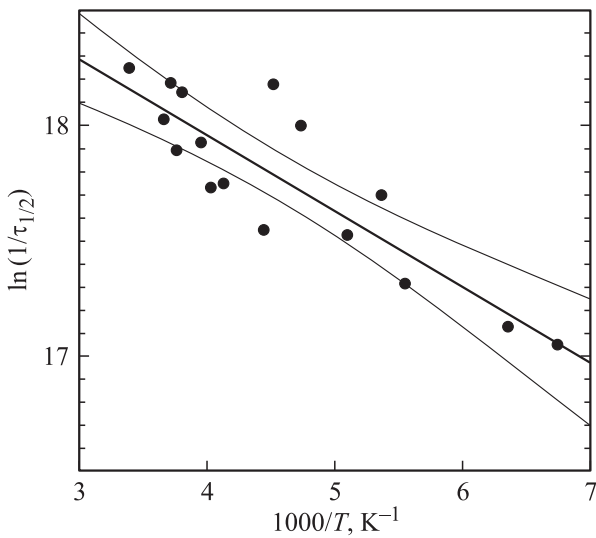


Рис. 6. Зависимость обратного времени полуспада СВЧ фотоотклика от температуры в образце 2 в аррениусовских координатах: точки — эксперимент, толстая линия — аппроксимация линейной зависимостью, тонкие линии — доверительные интервалы.

пренебречь, и в состоянии квазистационарного равновесия $dn_e/dt \approx 0$ (при достаточно „больших“ временах) получим после подстановки уравнение

$$\frac{dA^-}{dt} = -C_1(A^-)^2 - C_2A^-, \quad (12)$$

где

$$C_1 = k_p \left(\frac{1}{\tau k_p A} + 1 \right), \quad C_2 = k_p n_{pc} A^-. \quad (13)$$

Решение кинетического уравнения (12) в квазистационарном приближении есть гиперболическая функция, преобразующаяся в экспоненциальную (для „больших“ времен). При сравнении с экспериментом гиперболическая часть спада концентрации электронов наиболее информативна:

$$n_e(t) \approx \frac{A_0^-|_{t=t_0} (\tau_1/\tau)}{k_p A_0^-|_{t=t_0} (\tau_1/\tau + 1) (t - t_0) + 1}. \quad (14)$$

Здесь $A_0^-|_{t=t_0}$ — концентрация захваченных электронов в момент времени t_0 , $\tau_1 = (k_1 A)^{-1}$. Формула (14) согласуется с данными рис. 5. Действительно, закон спада электронной концентрации представляет собой гиперболическую функцию. Принимая во внимание данные рис. 4 и результаты анализа кинетики спадов фотоотклика, можно заключить, что процесс рекомбинации происходит вблизи границ кристаллитов, богатых электронными ловушками.

Обратное время полуспада концентрации $A_0^-|_{t=t_0}$, обусловленное развитием процесса (8), можно получить из (14):

$$\tau_{1/2} \approx \frac{1}{A_0^-|_{t=t_0} k_p (\tau_1/\tau + 1)}. \quad (15)$$

При условии быстрого захвата, $\tau_1/\tau \ll 1$, из (15) можно получить простое соотношение между k_p и $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} \approx \frac{1}{A_0^-|_{t=t_0} k_p}. \quad (16)$$

Зависимость времени полуспада от температуры может быть представлена в аррениусовских координатах (рис. 6). Формально рассчитанная энергия активации по зависимости рис. 6 была ~ 0.028 эВ. Данное значение близко к тепловой энергии $k_B T \approx 0.025$ эВ при комнатной температуре (k_B — постоянная Больцмана). Возможно, эта величина представляет собой разность энергий активации двух процессов, значительно превышающих $k_B T$. С другой стороны, эта величина хорошо коррелирует с результатом расчета [16] положения акцепторного уровня 0.03 эВ, создаваемого вакансией меди вблизи валентной зоны. Процесс рекомбинации свободной дырки с захваченным на такой дефект электроном может оказаться весьма эффективным в ТСЭ на основе CIGS.

4.3. Роль границ областей когерентного рассеяния и зерен в процессах гибели носителей тока

Известно, что степень совершенства кристаллической решетки материала оказывает сильное воздействие на транспорт зарядов. При этом в литературе господствует точка зрения, что зерно — это область с идеальной кристаллической решеткой. В большом числе публикаций много внимания уделяется влиянию границ между зернами на эффективность конверсии СЭ. В то же время в литературе нет согласия не только касательно природы (и величины) барьеров, содержащихся на границах микрокристаллов (заряженные или нейтральные барьеры), но и самой роли границ: положительной или отрицательной. Согласно классической „электронной“ модели, границы микрокристаллов в поликристаллических полупроводниках содержат дефекты (за счет сегрегации примесей из объема зерна [17]), захватывающие избыточные основные носители тока, формируя электрический потенциальный барьер для транспорта электронов между соседними зернами [18]. Однако возможным дополнительным фактором, снижающим КПД СЭ, является нарушение периодичности структуры самого зерна. Сопоставив размеры зерен, полученные с помощью различных методов (чаще всего — сканирующей электронной микроскопии), с данными рентгенофазового анализа, можно обнаружить, что зерна должны состоять из множества ОКР. Области имеют различные размеры, чаще всего от 20 до 120 нм (при расчете по формуле Шеррера с поправкой на физическое уширение). По всей видимости, на границах ОКР имеются физические дефекты, обладающие донорно-акцепторными свойствами и служащие центрами захвата и/или рекомбинации носителей заряда. Несовпадение размеров ОКР и размеров зерен (микрокристаллов), возможно, обусловлено несовершенством способов синтеза пленок [19].

5. Заключение

В работе получены данные о влиянии размеров ОКР (кристаллитов) на амплитуду микроволновой фотопроводимости тонких пленок CIGS, что говорит о существенной роли границ ОКР в процессе гибели фотогенерированных носителей тока. Проведенный анализ кинетики спадов СВЧ фотопроводимости позволил предложить модель, в которой основным каналом гибели носителей тока в исследованных образцах CIGS является рекомбинация свободной дырки с захваченным электроном в относительно неглубокую ловушку, расположенную вблизи границ ОКР. Такими ловушками для электрона, по-видимому, служат физические дефекты, хотя границы ОКР, как и границы микрокристаллов, могут содержать также ловушки, создаваемые за счет сегрегации примесей [1,17]. Поскольку захват электрона ловушками уменьшает время жизни свободного электрона и дрейфовую подвижность перезахваченного электрона и таким образом увеличивает вероятность рекомбинации носителей тока, можно предполагать, что это обстоятельство оказывает отрицательное влияние на эффективность конверсии солнечного элемента.

Авторы признательны академику С.М. Алдошину за стимулирующие дискуссии и помощь в работе.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-08-92004-ННС_а) и National Science Council of the Republic of China, Taiwan (NSC99-2923-E-182-001-MY3).

Список литературы

- [1] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987).
- [2] K. Taretto, U. Rau. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094523 (2008).
- [3] M. Gloeckler, J.R. Sitesa, W.K. Metzger. *J. Appl. Phys.*, **98**, 113704 (2005).
- [4] Г.Ф. Новиков, А.А. Маринин, Е.В. Рабенок. *Приб. тех. эксп.*, № 2, 83 (2010).
- [5] Г.Ф. Новиков, Б.И. Голованов. *ЖНиПФ*, **43** (1), 18 (1998).
- [6] R.J. Deri, R.P. Spoonhower. *J. Appl. Phys.*, **57** (8), 2806 (1985).
- [7] N.G. Dhere. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 277 (2011).
- [8] P. Luo, C.Zhu, G. Jiang. *Solid State Commun.*, **146**, 57 (2008).
- [9] C.Y. Su, W.H. Ho, H.C. Lin, C.Y. Nieh, S.C. Liang. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 261 (2011).
- [10] E.R. Baek, V. Astini, A. Tirta, B. Kim. *Current Appl. Phys.*, **11** (1), S76 (2011).
- [11] G.F. Novikov, E.V. Rabenok, M.J. Jeng, L.B. Chang. *JRSE*, **4** (1), 011604 (2012).
- [12] K.W. Wagner. *Arch. Elektrotech.*, **2** (9), 371 (1914); R.W. Sillars. *J. Inst. Elect. Eng.*, **80**, 378 (1937).
- [13] Г.Ф. Новиков. *ЖНиПФ*, **42** (6), 3 (1997).
- [14] Н.А. Радычев, Г.Ф. Новиков. *Изв. АН, серия хим.*, № 5, 740 (2006).
- [15] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin. *Current Appl. Phys.*, **10**, S387 (2010).

- [16] S.B. Zhang, Su-Yuai Wei, Alex Zunger, H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, **57** (16), 9642 (1998).
- [17] H.J. Moeller. *Semiconductor for Cells* (Boston, Artech, 1993).
- [18] J.Y.W. Seto. *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [19] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы* (М., Мир, 1986).

A microwave photoconductivity technique study of the recombination process on crystallite boundaries in CIGS films

K.V. Bocharov, G.F. Novikov, T.Y. Hsieh⁺,
M.V. Gapanovich, M.J. Jeng⁺

Institute of Problems of Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia
⁺ Department of Electronic Engineering
and Green Technology Research Center,
Chang-Gung University,
Taiwan, Republic of China

Abstract The loss kinetics of photo generated charge carriers was studied by time resolved microwave (36 GHz) photoconductivity technique in polycrystalline chalcopyrites films $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) prepared by a sealed-ampoule method and by three modifications of physical vapor deposition (PVD) method with selenization: sputtering, evaporation PVD with intermetallic precursors. Photoconductivity excited by 8 ns nitrogen laser pulses. Maximal incident light intensity (exposed dose) was $4 \cdot 10^{14}$ photon/cm per impulse. Measurements were carried out at temperature range 148–293 K. It was found out that amplitude of photoconductivity response linearly depends on calculated from X-ray diffraction data sizes of coherent scattering regions in grains. The decay law of photoresponse was hyperbolic function. The half decay time of photoresponse increased with both light intensity and temperature decrease. It was shown that recombination process of free holes with trapped electrons is very effective near crystallite's boundaries.