

# РОЗДІЛ I

## Фізика твердого тіла

УДК 621. 315. 592

Вайдотас Кажукаускас,  
Олексій Новосад,  
Неймантас Вайнорюс,  
Володимир Божко,  
Андрюс Сакавічюс,  
Василь Козер,  
Вітаутас Яноніс,  
Неоніла Божко

### Довготривала релаксація фотопровідності у твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$

На основі уявлень про рівні прилипання проаналізовано результати досліджень релаксації фотопровідності твердих розчинів  $n\text{-Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$  в інтервалі температур 30–100 К. Показано, що в  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$  має місце довготривала релаксація фотопровідності ( $10^1\text{--}10^3$  с), яка контролюється  $s$  та  $r$ -центрами рекомбінації. Визначена глибина залягання рівнів прилипання становила  $\sim 0,1\text{--}0,2$  еВ.

**Ключові слова:** тверді розчини, фотопровідність, релаксація, центри рекомбінації.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Сполуки  $\text{CuInS}_2$  та тверді розчини на їх основі використовують як матеріали поглинаючого шару тонкоплівкових гетеропереходів сонячних елементів [10; 11; 16]. Численні експериментальні результати показали, що фізичні властивості  $\text{CuInS}_2$  та твердих розчинів на їх основі визначають значною мірою точковими дефектами кристалічної решітки [15; 19; 20; 22]. Відповідно, дослідження поведінки дефектів у цих речовинах може відкрити нові шляхи задання їх електричних і спектральних характеристик.

У [1; 2] повідомлялось про довготривалу ( $\sim 10^3$  с) релаксацію фотопровідності у твердих розчинах  $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$  на основі  $\text{CuInS}_2$ . Напівпровідники, у яких спостерігається довготривала релаксація, використовуються в оптоелектроніці як матеріали для створення довгорелаксуючих фоторезисторів та двохвимірних систем фотопам'яті [5]. Крім того, дослідження релаксації фотопровідності є одним із найбільш інформативних методів щодо визначення параметрів локалізованих станів у забороненій зоні напівпровідника та часу життя вільних носіїв заряду [6; 12].

Згідно з [5; 14], на даний час існує дві, доповнюючі одна одну, моделі процесів довготривалої релаксації фотопровідності. Слід відзначити, що в більшості випадків розділення механізмів релаксації, які охоплюють обидві моделі, є досить складним завданням. Першою з'явилася модель, в основі якої лежить уявлення про захоплення нерівноважних носіїв заряду сильно локалізованими станами в околі точкових дефектів (пастками) або домішок із глибокими енергетичними рівнями в забороненій зоні, що й призводить до сповільнення рекомбінації вільних носіїв заряду. Друга модель ґрунтується на просторовому розділенні електронів та дірок потенціальними бар'єрами, які утворюються просторовими неоднорідностями біля поверхні кристалу та в області кластерів дефектів, генерованих світлом або бомбардуванням високоенергетичними зарядженими частинками, внаслідок чого електронам для попадання в область простору, де є дірки, необхідно подолати цей потенціальний бар'єр, який ще називають рекомбінаційним.

**Мета і завдання статті.** Мета – дослідити релаксацію фотопровідності у твердих розчинах  $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$  за температур 30–100 К. Завдання – за результатами даних, отриманих з експе-

рименту, визначити основні часові параметри та особливості досліджуваних релаксаційних процесів у сполуках  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ ; на основі модельних уявлень дати фізичну інтерпретацію отриманих результатів; оцінити енергію активації електронів з  $t$ -рівнів.

**Методика і техніка експерименту.** Технологія вирощування, результати рентгеноструктурних досліджень та досліджень деяких фізичних властивостей твердого розчину  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  представлені в роботах [3; 4; 17; 21]. Тверді розчини відповідали компонентному складові 4, 8, 12 і 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Усі сплави системи  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  виявилися напівпровідниками  $n$ -типу провідності. Зразки  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  із вмістом 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  виявилися двофазними. Склад вирощених кристалів контролювався EDX аналізом. Згідно з отриманими результатами, вміст елементів твердого розчину добре узгоджувався із заданим складом вихідної шихти. Так, наприклад, для сплавів  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  с 12 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  знайдений вміст елементів становив  $\text{Cu:Zn:In:S}=20.68:2.55:25.43:52.99$  ат.%, а склад вихідної шихти –  $\text{Cu:Zn:In:S}=20.17:2.76:25.69:51.38$  ат.%.

Для дослідження фотоелектричних властивостей виготовлялися зразки у формі правильних паралелепіпедів зі злитків, отриманих при вирощуванні  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ . Середні розміри зразків становили  $\sim 6 \times 2 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Обробку поверхонь здійснювали шляхом шліфування й полірування алмазними пастами різної зернистості. На зразки наносили контакти зі струмопровідного лаку на основі срібла. Попередні дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) показали, що контакти є омичними і нейтральними щодо освітлення.

Дослідження релаксації фотопровідності проводилось у діапазоні температур  $T \approx 30\text{--}100$  К. Кінетика наростання та спаду фотопровідності рееструвалася після освітлення зразків світловими квантами, що відповідали енергетичному положенню максимумів індукованої фотопровідності. Енергетичне положення максимумів індукованої фотопровідності відповідало енергії квантів світла 1,32 еВ, 1,35 еВ та 1,30 еВ для зразків із вмістом 8, 12 та 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  [17; 18]. Освітлювалися зразки протягом часу  $t \approx 3000$  с. Електричні вимірювання здійснювались електрометром Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** У [17; 18] повідомлялося, що особливістю низькотемпературної ( $T \approx 30$  К) фотопровідності монокристалів  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$  із вмістом 8 та 12 мол. %  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  є домішкова та індукована фотопровідність [9]. Для інтерпретації отриманих у [17; 18] результатів запропоновано модель двоцентрової рекомбінації, згідно з якою домішкова й індукована фотопровідність зумовлюються переходами у валентну зону з акцепторних рівнів, утворених  $V_{\text{Cu}}$  і  $V_{\text{In}}$ , відповідно. Вважалося, що  $r$ -центри рекомбінації зумовлюються  $V_{\text{Cu}}$ , а  $V_{\text{In}}$  є  $s$ -центрами. Донорні рівні, відповідальними за утворення яких є  $V_{\text{S}}$ , виконують роль мілких пасток, термічну енергію активації яких в визначено зі спектрів термостимульованої провідності [17].

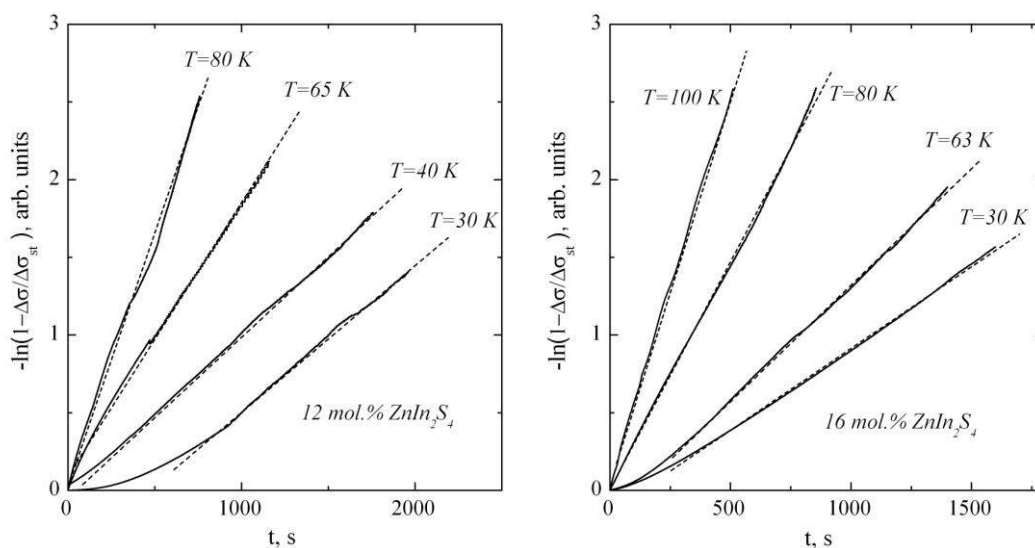


Рис. 1. Кінетика наростання фотопровідності в кристалах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 12 і 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  за різних температур

На рис. 1–3 представлені результати досліджень кінетики наростання і спаду фотопровідності в кристалах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 12 і 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , з яких видно, що релаксаційні процеси мають складний довготривалий характер. Із [9; 12] відомо, що при домішковому збудженні фотопровідності в напівпровідниках криві наростання фотопровідності описуються рівнянням

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{st} \cdot \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right), \quad (1)$$

де  $\tau_1$  – час релаксації фотопровідності після включення світла,  $\Delta\sigma_{st}$  – стаціонарна нерівноважна провідність.

На рис. 1 зображено криві наростання фотопровідності твердих розчинів  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 12 та 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  за різних температур. У вказаному на рис. 1 масштабі в значному часовому інтервалі вони описуються прямими лініями, за нахилом яких визначався час релаксації фотопровідності ( $\tau_1$ ) після початку фотозбудження. Визначені таким методом  $\tau_1$ , представлені в табл. 1. Великі значення  $\tau_1$  ( $\sim 10^2\text{--}10^3$  с) свідчать, як уже зазначалося вище, або про участь мілких рівнів прилипання, або про участь рекомбінаційних бар'єрів у релаксації фотопровідності. Оскільки в роботі досліджувалася релаксація фотопровідності, зумовлена світлом із домішкової області, то аналіз результатів експерименту більш доцільно проводити з використанням довготривалої моделі релаксації, зумовленої захопленням вільних носіїв заряду точковими центрами локалізації (пастками). Слід зазначити, що в такому випадку час релаксації фотопровідності не буде рівним часу життя фотозбуджених носіїв струму, а буде значно перевищувати його, оскільки значна частина електронів запасатиметься на  $t$ -рівнях, що, у свою чергу, зумовлює появу великого часу релаксації. Також, порівняно з міжзонною рекомбінацією, до зростання часу релаксації призводитиме ще й те, що основним каналом рекомбінаційних процесів є переходи електронів на дефектні центри [9; 12]. У цьому випадку – на  $r$  або  $s$  центри рекомбінації. Слід відзначити, що довготривалі процеси релаксації фотопровідності спостерігалися в інших напівпровідникових сполуках [7; 8; 13].

Таблиця 1

Часові параметри релаксаційних процесів у твердих розчинах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ 

8 мол. % $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$					12 мол. % $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$				16 мол. % $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$			
T, K	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с	$\tau_3$ , с	$\tau_4$ , с	T, K	$\tau_1$ , с	$\tau_3$ , с	$\tau_4$ , с	T, K	$\tau_1$ , с	$\tau_3$ , с	$\tau_4$ , с
30	600	1418	78	1550	30	1060	~10	1250	30	924	100	1700
50	290	1165	50	1150	40	903	~10	995	63	600	60	820
73	207	1041	33	870	65	538	~10	660	80	322	41	610
100	137	862	15	680	80	400	~10	500	100	210	24	470

При  $T \approx 30\text{--}60$  K у зразках з 12 і 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  на початковій стадії спостерігається відхилення від експоненційної залежності фотопровідності із часом (рис. 1). Більш детальний аналіз показав, що фотопровідність після початку фотозбудження лінійно зростає із часом. Така поведінка наростаючої релаксації фотопровідності, згідно з літературними даними [9; 12], спостерігається у випадку слабого заповнення електронами рівнів прилипання, тобто в сильно скомпенсованих напівпровідниках, до яких належать сполуки  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з великим вмістом  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Причина появи лінійних ділянок полягає в тому, що рівновага між  $c$ -зоною та  $t$ -рівнями встановлюється через деякий час від початку фотозбудження. На наступних стадіях, після встановлення рівноваги між  $c$ -зоною та  $t$ -рівнями, одночасно з фотозбудженням електронів відбувається їх рекомбінація через  $r$  та  $s$ -центри і, відповідно, наростаюча релаксація фотопровідності описується формулою (1).

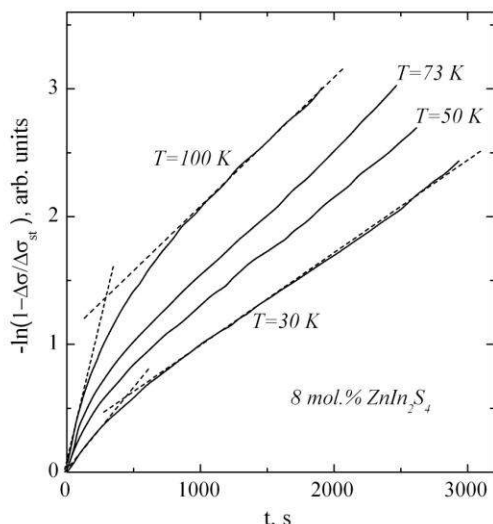


Рис. 2. Кінетика наростання фотопровідності в монокристалах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 8 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  за різних температур

Як видно з рис. 2, при зменшенні вмісту  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  до  $\sim 8$  мол. % на кривих наростання фотопровідності в координатах  $-\ln(1 - \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{st}}) - t$  можна виділити дві прямолінійні ділянки. На початковій стадії наростання фотопровідності відбувається з характерним часом  $\tau_1$  (табл. 1). Приблизно через 500 с після початку освітлення час релаксації фотопровідності набуває значень  $\tau_2$  (табл. 1), причому  $\tau_2 > \tau_1$ . Зі зростанням температури обидві величини  $\tau_1$  і  $\tau_2$  змінюються в сторону зменшення. Причиною такої поведінки фотопровідності може бути зменшення концентрації  $V_{\text{Cu}}$ , внаслідок чого відбувається перерозподіл електронів на дефектних центрах. Аналогічні результати спостерігались у Ge з домішкою Cu [9].

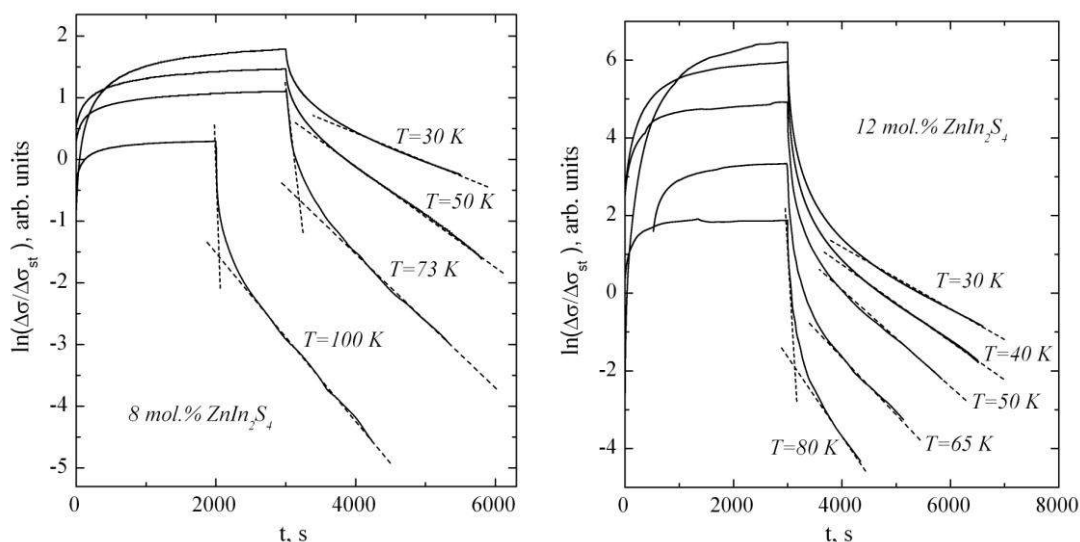


Рис. 3. Кінетика наростання і спаду стаціонарної фотопровідності в монокристалах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 8 і 12 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  за різних температур

У твердих розчинах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з найменшим вмістом другої компоненти ( $\sim 4$  мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ) довготривала релаксація фотопровідності не спостерігалась. Цей факт узгоджується з даними роботи [17], згідно з якими в монокристалах  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 4 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  так само, як і в чистих сполуках  $\text{CuInS}_2$ , максимум фотопровідності зумовлюється власними оптичними переходами. Причиною такої поведінки фотоелектричних властивостей, на нашу думку, є малий вміст атомів Zn,

котрі, як відомо [3; 21], при утворенні твердого розчину заміщають атоми Cu в їх кристалографічній позиції  $4a$  з утворенням тетраедричних пустот (один атом Zn заміщує два атоми Cu). Унаслідок цього виникають  $V_{Cu}$  ( $r$ -центри повільної рекомбінації), концентрація яких зростає з протяжністю твердого розчину, що призводить до зростання ступеня компенсації електронів дірками.

Із рис. 3. видно, що після припинення фотозбудження, релаксація фотопровідності в монокристалах із 8 і 12 мол.%  $ZnIn_2S_4$  характеризується наявністю принаймні двох каналів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для двофазних твердих розчинів  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  із вмістом 16 мол.%  $ZnIn_2S_4$  результати досліджень аналогічні. Процес релаксації фотозбудженої провідності в такому випадку добре описується сумою двох експонент:

$$\Delta\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right), \quad (2)$$

де  $A \approx B \approx \Delta\sigma_{st}$ . За нахилом прямолінійних ділянок залежності провідності від часу (рис. 3) в напівлогарифмічному масштабі визначалися часи релаксації фотопровідності  $\tau_3$  та  $\tau_4$ . Згідно з проведеними розрахунками, релаксація фотопровідності має «швидку» та «повільну» компоненти з характерними часами релаксації, які при  $T \approx 30$  К становили  $\tau_3 \sim 10^1$  с та  $\tau_4 \sim 10^3$  с. Із підвищенням температури, як видно з табл. 1, час релаксації фотопровідності зменшується. Швидкий канал релаксації фотопровідності, який спостерігається на початкових стадіях, на нашу думку, зумовлюється переходами електронів на  $s$ -центри швидкої рекомбінації. Повільний складник релаксації відбувається внаслідок рекомбінації на  $r$ -центрах.

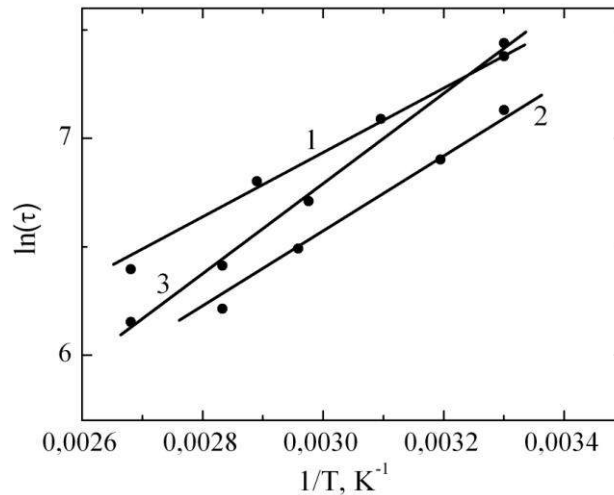


Рис. 4. Залежність часу релаксації повільного складника релаксації фотопровідності від температури у твердих розчинах  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  з різним вмістом  $ZnIn_2S_4$ , мол.%; 1–8; 2–12; 3–16

Згідно з теоретичними представленнями [12], за наявності центрів прилипання час релаксації фотопровідності повинен зменшуватися при зростанні температури відповідно до рівняння

$$\tau = \tau_n \cdot \left(1 + \frac{N_t}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right)\right), \quad (3)$$

де  $\tau_n$  – час життя вільних нерівноважних електронів,  $N_t$  – концентрація центрів прилипання,  $N_c$  – ефективна густина електронних станів у зоні провідності,  $E_m$  – енергетична відстань від дна зони провідності до рівня електронної пастки.

Як видно з формули (3), при збільшенні температури час релаксації фотопровідності зменшується, наближаючись до величини  $\tau_n$ . Очевидно, що чим менша температура та більша концентрація пасток у напівпровіднику, тим суттєвіше час релаксації фотопровідності відрізняється від часу життя нерівноважних носіїв заряду. Про велику концентрацію пасток у досліджуваних сполуках

свідчить індукована фотопровідність. Таким чином, припускаючи, що в досліджуваному інтервалі температур  $\tau \gg \tau_n$ , формулу (3) можна записати у вигляді

$$\tau = \tau_n \cdot \frac{N_t}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right).$$

Це, у свою чергу, дає можливість за нахилом температурних залежностей часу релаксації  $\ln \tau(1/T)$  оцінити  $E_m$ . Як видно з рис. 4, значення  $\tau$  для сплавів різного компонентного складу добре описуються прямою лінією в координатах  $\ln \tau - (1/T)$ . За нахилом прямих, представлених на рис. 4, визначені значення  $E_m$  становили 0,11 eV, 0,15 eV та 0,18 eV для сполук  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  з 8, 12 та 16 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Отримані таким методом значення енергії глибини залягання  $t$ -центрів виявилися близькими до значень температурної енергії активації цих центрів, яка визначалась зі спектрів термостимульованої провідності в [17].

**Висновки та перспективи подальшого дослідження.** З метою вивчення впливу точкових дефектів кристалічної решітки на фотоелектричні властивості  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  досліджено релаксацію фотопровідності. У результаті встановлено, що кінетика релаксації фотопровідності в сполуках  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  при низьких температурах характеризується наявністю принаймні двох типів релаксаційних процесів: повільного та швидкого з характерними часами  $\tau_{m1} \sim 10^1$  с та  $\tau_{m2} \sim 10^3$  с. Контролюються релаксаційні процеси  $s$ -центрами швидкої та  $r$ -центрами повільної рекомбінації. За температурною залежністю часу релаксації фотопровідності оцінена енергія активації  $t$ -рівнів, зумовлених  $V_s$ .

Тверді розчини  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  завдяки явищу довготривалої релаксації фотопровідності, ймовірно, можуть знайти практичне застосування. Слід відзначити, що не менш актуальними є аналогічні дослідження в області кімнатних температур, де, на нашу думку, може спостерігатися короткочасова релаксація, яка є важливою при розробці фотоприймачів.

#### Джерела та література

1. Кінетика фотопровідності твердих розчинів  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$  ( $x=0-0,16$ ) / О. В. Новосад, В. В. Божко, Г. С. Давидюк [та ін.] // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали : VI Міжнар. наук. конф., 2–5 черв. 2012 р. : матеріали доп. – Луцьк, 2012. – С. 230.
2. Низькотемпературна кінетика фотопровідності твердих розчинів  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  / О. Абрамчук, О. В. Новосад, Божко В. В. [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи : II Всеукр. конф. молодих вчених, 19–20 жовт. 2012 р. : матеріали доп. – Луцьк, 2012. – С.176.
3. Особливості електропровідності, термо-ЕРС та оптичного поглинання твердих розчинів  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$  та  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  / В. В. Божко, Г. С. Давидюк, О. В. Новосад [та ін.] // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2008. – № 18. – С. 3–10.
4. Фотоелектричні властивості та магнітоопір твердих розчинів  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$  та  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  / Г. С. Давидюк, В. В. Божко, О. В. Новосад [та ін.] // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2009. – № 18. – С. 19–25.
5. Вавилов В. С. Долговременная релаксация неравновесной фотопроводимости в полупроводниковых соединениях типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  / В. С. Вавилов, П. К. Эфимиу, Дж. Е. Зардас // УФН. – 1999. – Т. 169, № 2. – С. 209–210.
6. Воробьев Ю. В. Методы исследования полупроводников / Ю. В. Воробьев, В. Н. Добровольский, В. И. Стриха. – Киев : Высш. шк., 1988. – 232 с.
7. Майорова Т. Л. Фотопроводимость пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных Cs / Т. Л. Майорова, В. Г. Клюев, Т. В. Самофалова // ФТП. – 2011. – Т. 45, № 5. – С. 577–581.
8. Мальханов С. Е. Долговременные релаксации фотопроводимости, обусловленные радиационными дефектами в p-Si / С. Е. Мальханов // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 5. – С. 567–568.
9. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С. М. Рывкин. – М. : Физматгизд, 1963. – 496 с.
10. Свойства поверхности  $\text{CuInS}_2$  и влияние на них органических слоев / А. Б. Вербицкий, Я. И. Верцимаха, П. Н. Луцук [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 202–206.
11. Сеидли Г. С. Фотовольтаический эффект в гетеропереходах n-GaP/p-CuInS<sub>2</sub> / Г. С. Сеидли, М. Г. Гусейналиев, Г. И. Исаков // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – Т. 31, № 11. – С. 46–47.

12. Сердюк В. В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках : учеб. пособие для вузов / В. В. Сердюк, Г. Г. Чемересюк, М. Терек. – Киев ; Одесса : Высш. шк., 1982. – 151 с.
13. Фотопроводимость сплавов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легированных галлием и иттербием / Е. П. Скипетров, Е. А. Зверева, А. В. Голубев, В. Е. Слынько // Прикладная физика. – 2006. – № 2. – С. 72–77.
14. Юнусов М. С. О механизмах долговременной релаксации проводимости в компенсированном  $Si\langle B, S \rangle$  и  $Si\langle B, Rh \rangle$  при радиационном воздействии / М. С. Юнусов, М. Каримов, Б. Л. Оксенгендлер // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 3. – С. 264–267.
15. Bloem J. The region of existence of  $CuInS_2$  / A. W. Verheijen, L. J. Giling, J. Bloem // Mater. Res. Bull. – 1979. – Vol. 14, № 2. – P. 237–240.
16.  $CuInSe_2$  (CIS) Thin Film Solar Cells by Direct Coating and Selenization of Solution Precursors / S. J. Ahn, C. W. Kim, J. H. Yun [at al.] // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 114, № 17. – P. 8108–8113.
17. Electrical and photoelectrical properties of  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  solid solutions / V. V. Bozhko, A. V. Novosad, G. E. Davidyuk [at al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 553. – P. 48–52.
18. Growth, physical and photo-electrical properties of solid solutions  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  / V. V. Bozhko, A. V. Novosad, G. E. Davidyuk [at al.] // Collaborative Conference on Crystal Growth, June 10–13, 2013. – Cancun, Mexico, 2013. – P. 189.
19. Hwang H. L. Defect identification in undoped and phosphorus-doped  $CuInS_2$  based on deviations from ideal chemical formula / H. Y. Ueng, H. L. Hwang // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 22, № 2. – P. 434–438.
20. Massé G. Donor-acceptor pair transitions in  $CuInS_2$  / N. Lablou, G. Massé // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 92, № 2. – P. 978–982.
21. Optoelectronic features of novel infrared  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  crystalline alloys / V. R. Kozher, V. V. Bozhko, O. V. Parasyuk [at al.] // J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2014. – Vol. 25, № 1. – P. 163–167.
22. Siripala W. Characterization of  $CuInS_2$  thin films prepared by electrodeposition and sulfurization with photoluminescence spectroscopy / Rohana Garuthara, Ruwan Wijesundara, Withana Siripala // Solar Energy Mater & Solar Cells. – 2003. – Vol. 79, № 3. – P. 331–338.

**Кажукаускас Вайдотас, Новосад Алексей, Вайнорюс Неймантас, Божко Владимир, Сакавичюс Андриус, Козер Василий, Янонис Витаутас, Божко Неонила.** Долговременная релаксация фотопроводимости в твердых растворах  $Cu_{1-x}Zn_xInS_2$ . В работе исследовалась кинетика фотопроводимости в твердых растворах  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$ . Исследованные твердые растворы обладают длительной релаксацией фотопроводимости ( $\sim 10^1-10^3$  с) при  $T \approx 27-100$  К. Данные по релаксации фотопроводимости проанализированы на основании представлений об уровнях прилипания. При этом кинетика релаксации неравновесной проводимости твердых растворов  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  соответствует случаю экспоненциальной рекомбинации. Определены основные параметры, определяющие релаксацию фотопроводимости. Показано, что при увеличении температуры времена релаксации фотопроводимости медленной и быстрой составляющих уменьшаются. Вклад медленной компоненты также уменьшается, а быстрой – возрастает. Показано, что релаксация фотопроводимости контролируется многоцентровой рекомбинацией с участием центров быстрой и медленной рекомбинации.

**Ключевые слова:** твердые растворы, фотопроводимость, релаксация, центры рекомбинации.

**Kazukauskas Vaidotas, Novosad Oleksiy, Vainorius Neimantas, Bozhko Volodymyr, Sakavicius Andrius, Kozher Vasyl, Janonis Vytautas, Bozhko Neonila.** Long-term Relaxation of Photoconductivity in  $Cu_{1-x}Zn_xInS_2$  solid solutions. Photoconductivity kinetics in  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  solid solutions has been studied. An effect of long-term relaxation processes ( $\sim 10^1-10^3$  s) at  $T \approx 27-100$  K was revealed. Data on photoconductivity relaxation are analyzed in terms of attachment levels. Here the nonequilibrium conductivity relaxation kinetic of  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  solid solution corresponds to the case of the exponential recombination. The main parameters characterizing the photoconductivity kinetic were determined. It is shown that as the temperature increases, the relaxation time of the slow component and fast component decreases. The contribution of the slow component also decreases whereas fast component increases. It is shown that relaxation of photoconductivity is controlled by multicenter recombination in which both «fast» and «slow» recombination centers participate.

**Key words:** solid solutions, photoconductivity, relaxation, recombination centers.

Стаття надійшла до редколегії  
24.11.2013 р.