

БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет фізико-математичної, комп'ютерної та технологічної освіти  
Кафедра фізики, математики та методики навчання

«Допущено до захисту»

Завідувач кафедрою

д.п.н., проф. Олександр ШКОЛА

«12» грудня 2025 р.

**СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛІВОК SIGS ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ  
В СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ**

Кваліфікаційна робота магістра

Виконавець: здобувач другого рівня вищої освіти,  
групи м2пфн

Спеціальність: 105 Прикладна фізика та  
наноматеріали

Освітньо-професійна програма: Прикладна фізика  
та наноматеріали

ПІБ: Богдан ВЕНЦЕВ

Керівник: д.техн.н., проф. Яна СИЧІКОВА

Рецензент: д.техн.н., проф. Ярослав  
ЖИДАЧЕВСЬКИЙ

Запоріжжя – 2025

# ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Венцев Богдан Олександрович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: «Синтез тонких плівок CIGS для застосування в сонячних елементах»

Керівник роботи: Сичікова Я.О., д. техн. н., професор

затверджені наказом по університету від «24» листопада 2025 року № 692с.

2. Строк подання студентом роботи: 12.12.2025 р.

3. Вихідні дані до роботи: синтез тонких плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом спреї-піролізу з додатковою селенізацією та комплексне дослідження їх структурних, морфологічних і композиційних характеристик з метою оцінки придатності отриманих плівок для застосування в тонкоплівкових сонячних елементах.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

- проаналізувати сучасний стан досліджень тонкоплівкових фотоелектричних матеріалів на основі  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  та методів їх синтезу;

- розробити технологічну схему отримання плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом спреї-піролізу з подальшою селенізацією;

- дослідити морфологію поверхні та поперечний переріз синтезованих плівок за допомогою скануючої електронної мікроскопії;

- визначити елементний склад і ступінь композиційної однорідності плівок методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії;

- проаналізувати кристалічну структуру та фазовий склад плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом рентгеноструктурного аналізу;

- дослідити фазову чистоту та коливальні властивості матеріалу за допомогою раманівської спектроскопії;

- оцінити вплив додаткової селенізації на структурні та морфологічні характеристики плівок.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) (за необхідністю):

---

---

---

6. Консультанти розділів роботи (якщо передбачені):

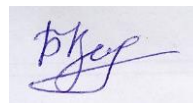
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання: 27.09.2024 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Формулювання теми кваліфікаційної роботи, підготовка вступу, складання плану роботи.	жовтень – грудень 2024 р.	
2.	Аналіз літературних джерел за темою дослідження, уточнення базових понять дослідження. Підготовка розділу 1.	лютий – квітень 2025 р.	
3.	Підготовка розділу 2.	травень – вересень 2025 р.	
4.	Підготовка розділу 3.	жовтень – листопад 2025 р.	
5.	Оформлення підсумкового варіанту кваліфікаційної роботи відповідно до чинних вимог.	08.12.2025 р.	

**Здобувач вищої освіти:**




(підпис)

**Богдан ВЕНЦЕВ**

(прізвище та ініціали)

**Керівник роботи:**



(підпис)

**Яна СИЧКОВА**

(прізвище та ініціали)

## ЗМІСТ

Вступ. ....	4
<b>Розділ 1. Сучасний стан досліджень тонко плівкових фотоелектричних матеріалів на основі <math>\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2</math>. ....</b>	<b>8</b>
<b>Розділ 2. Матеріали і методи. ....</b>	<b>12</b>
2.1. Вибір і підготовка субстрату. ....	12
2.2. Зразки та прекурсори для експерименту. ....	12
2.3. Техніка проведення експерименту. ....	13
2.4. Характеризація зразків. ....	14
<b>Розділ 3. Результати дослідження структурних та морфологічних властивостей плівок <math>\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2</math>. ....</b>	<b>15</b>
3.1. SEM аналіз. ....	15
3.2. EDX аналіз. ....	17
3.3. RAMAN-аналіз. ....	18
3.4. XRD аналіз. ....	19
3.5. Інтерпретація результатів та порівняння з літературними даними. ...	21
<b>Висновки. ....</b>	<b>24</b>
<b>Список використаних джерел. ....</b>	<b>26</b>

## Вступ

Сучасний розвиток відновлюваної енергетики зумовлює зростаючу потребу у високоефективних, ресурсозберігаючих та економічно доступних фотоелектричних матеріалах, здатних забезпечити стабільне перетворення сонячної енергії в електричну. Тонкоплівкові сонячні елементи розглядаються як одна з найбільш перспективних альтернатив традиційним кремнієвим технологіям завдяки меншому споживанню матеріалів, зниженню енергетичних витрат на виробництво та можливості реалізації гнучких і легких фотоелектричних пристроїв.

Серед тонкоплівкових поглинальних матеріалів особливе місце займає селенід міді-індію-галію  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ , який характеризується високим коефіцієнтом поглинання, регульованою шириною забороненої зони та високою радіаційною і температурною стабільністю. Завдяки цим властивостям матеріали на основі  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$  демонструють одну з найвищих ефективностей серед тонкоплівкових фотоелектричних систем, що зумовлює їх інтенсивне дослідження та впровадження у сучасні фотоенергетичні технології.

Водночас значна частина високоефективних плівок  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$  отримується з використанням вакуумних методів осадження, які відзначаються високою вартістю обладнання, енергоємністю та обмеженою масштабованістю. Це актуалізує пошук альтернативних невакуумних технологій синтезу, здатних забезпечити контроль структури, морфології та складу плівок при зниженні виробничих витрат. Одним із таких перспективних підходів є метод спреї-піролізу, який поєднує технологічну простоту, економічну доцільність і можливість нанесення покриттів на великі площі.

Разом з тим, застосування спреї-піролізу для формування плівок  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$  супроводжується низкою науково-технологічних проблем, зокрема пов'язаних із забезпеченням фазової чистоти, однорідності елементного складу та оптимальної кристалічної структури матеріалу.

Особливо важливим є контроль процесів селенізації, які суттєво впливають на дефектну структуру, морфологію та електронні властивості плівок.

У цьому контексті дослідження, спрямовані на синтез та комплексну характеристику плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , отриманих методом спреї-піролізу з подальшою селенізацією, є науково та практично актуальними. Отримані результати сприяють поглибленню уявлень про механізми формування халькопіритної структури у невакуумних технологічних циклах та створюють передумови для розробки ефективних, доступних і масштабованих фотоелектричних матеріалів нового покоління.

**Об'єкт дослідження:** тонкоплівкові напівпровідникові матеріали на основі халькопіритної сполуки  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , отримані невакуумними методами осадження.

**Предмет дослідження:** структурні, морфологічні та композиційні властивості тонких плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , синтезованих методом спреї-піролізу з подальшою селенізацією, а також їх залежність від умов синтезу.

**Мета роботи:** синтез тонких плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом спреї-піролізу з додатковою селенізацією та комплексне дослідження їх структурних, морфологічних і композиційних характеристик з метою оцінки придатності отриманих плівок для застосування в тонкоплівкових сонячних елементах.

**Завдання дослідження.** Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно розв'язати такі завдання:

1. Проаналізувати сучасний стан досліджень тонкоплівкових фотоелектричних матеріалів на основі  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  та методів їх синтезу.
2. Розробити технологічну схему отримання плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом спреї-піролізу з подальшою селенізацією.
3. Дослідити морфологію поверхні та поперечний переріз синтезованих плівок за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

4. Визначити елементний склад і ступінь композиційної однорідності плівок методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

5. Проаналізувати кристалічну структуру та фазовий склад плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом рентгеноструктурного аналізу.

6. Дослідити фазову чистоту та коливальні властивості матеріалу за допомогою раманівської спектроскопії.

7. Оцінити вплив додаткової селенізації на структурні та морфологічні характеристики плівок.

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

У роботі:

- **вперше** отримано тонкі плівки  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом комбінованого спреї-піролізу з подальшою високотемпературною селенізацією на ІТО-покритих скляних підкладках та здійснено їх комплексну структурну і морфологічну характеристику;

- **удосконалено** підхід до формування халькопіритної структури  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  у невакуумному технологічному циклі шляхом оптимізації умов селенізації, що забезпечує фазову чистоту та однорідність складу;

- **набули подальшого розвитку** уявлення про взаємозв'язок між морфологією, розміром нанокристалітів і фазовим складом плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , отриманих невакуумними методами, у контексті їх фотоелектричного застосування.

**Практична значимість роботи.** Отримані результати можуть бути використані при розробці та оптимізації технологій виготовлення тонкоплівкових сонячних елементів на основі  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ . Запропонований підхід до синтезу плівок методом спреї-піролізу з подальшою селенізацією є технологічно простим, економічно доцільним і придатним для масштабування, що робить його перспективним для практичного впровадження у фотоелектричну промисловість, а також для використання в навчальному процесі та подальших наукових дослідженнях.

**Розкриття факту делегування завдань генеративному ШІ.** Автор заявляє про використання генеративного ШІ у процесі дослідження та підготовки рукопису. Відповідно до таксономії GAIDeT (2025), наведені нижче завдання були делеговані інструментам генеративного ШІ за повного людського нагляду:

- Визначення мети дослідження
- Формулювання дослідницьких питань і гіпотез
- Вичитування та редагування
- Реформатування

Використаний інструмент генеративного ШІ: ChatGPT-5.1.

Повну відповідальність за фінальний рукопис несе автор.

Інструменти генеративного ШІ не зазначаються як автори та не несуть відповідальності за кінцеві результати.

Декларацію подав: Богдан Венцев

## Розділ 1. Сучасний стан досліджень тонкоплівкових фотоелектричних матеріалів на основі $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$

Пошуки ефективних, рентабельних і екологічно чистих фотоелектричних матеріалів призвели до дослідження та розробки різноманітних тонкоплівкових технологій [1 - 4]. У сфері фотоелектричних матеріалів шлях від звичайних до передових матеріалів охоплює широкий спектр речовин, кожна з яких має унікальні властивості та застосування. Кремній, основа сонячної промисловості, є свідченням цієї еволюції [5, 6]. Його домінування на ринку пояснюється його великою доступністю, добре вивченими властивостями та відпрацьованою технологією виробництва [7]. Аморфний кремній (a-Si) і мікроморфний кремній ( $\mu\text{c-Si}$ ) були в центрі уваги досліджень через їх нижчу вартість виробництва та використання матеріалів порівняно з кристалічним кремнієм [8]. Однак кремнієві сонячні елементи, переважно моно- або полікристалічні, мають обмеження щодо складності виготовлення, жорсткості та ваги [9].

Перехід від кремнію до телурид кадмію відіграв ключову роль у розробці тонкоплівкових сонячних елементів [10, 11]. Низьке використання матеріалів, відносно простий процес виробництва та чудові властивості поглинання роблять його комерційно вигідною альтернативою кремнію [12 - 14]. Однак, незважаючи на ці переваги, занепокоєння щодо токсичності кадмію та дефіциту телуру спонукали до подальшого пошуку більш стійких і поширених матеріалів.

У цьому прагненні напівпровідники на основі індію та галію здобули популярність [15 - 18]. Ці матеріали, відомі своїми високими коефіцієнтами поглинання та регульованою енергією забороненої зони, що робить їх високоефективними для фотоелектричних застосувань [19 - 21]. Їхня здатність поглинати широкий спектр сонячного світла дозволяє отримувати тонші плівки порівняно з кремнієм, що призводить до створення легких сонячних елементів [22, 23]. Крім того, використання індію та галію дозволяє

створювати багатоперехідні сонячні батареї, які здатні досягати вищої ефективності шляхом укладання різних напівпровідників для поглинання різних частин сонячного спектру [24, 25].

Серед них селенід міді-індію-галію (CIGS) став помітним кандидатом завдяки своїм перевагам, таким як високий коефіцієнт поглинання та регульована заборонена зона [26 – 28]. Спираючись на ці розробки, інтерес до потрійних і більш складних сполук зріс. Ці матеріали, які включають четвертинні сполуки, такі як CIGS, пропонують можливість тонкого налаштування властивостей матеріалу для досягнення оптимальної ефективності перетворення сонячної енергії [29 - 31]. Гнучкість у налаштуванні їх композиційних елементів дозволяє точно контролювати заборонену зону та інші електронні властивості, прокладаючи шлях для розробки високоефективних і універсальних сонячних елементів [32 - 34].

Для синтезу тонких плівок CIGS було досліджено різні методології, кожна з яких має унікальні переваги та обмеження. Серед перших широко вивчених методів були методи на основі вакууму, такі як спільне випаровування та розпилення [35, 36]. Спільне випаровування передбачає одночасне випаровування Cu, In, Ga та Se, що дозволяє точно контролювати склад плівки та, отже, високу ефективність [37]. Однак залежність методу від умов високого вакууму та його відносно низька швидкість осадження викликали занепокоєння щодо масштабованості та витрат виробництва [38]. Напилення, з іншого боку, передбачає процес селенізації після початкового осадження та, хоча й масштабоване, створює складності, які можуть вплинути на однорідність і якість плівок [39].

Навпаки, невакуумні методи, такі як електроосадження та чорнильний друк, стали економічно ефективними та масштабованими альтернативами [40 - 42]. Електроосадження, що включає осадження шарів CIGS з водного розчину, що містить іони металу, пропонує дешевший шлях, хоча проблеми з досягненням рівномірної товщини та складу залишаються [43, 44]. Друк на основі чорнила з використанням чорнила з наночастинок CIGS відрізняється

своєю потенційною масштабованістю, але йому заважають проблеми, пов'язані з синтезом наночастинок, складом чорнила та необхідністю ефективної обробки після осадження [45, 46].

Саме в цьому контексті розпилювальний піроліз стає особливо перспективною технікою [47]. Відрізняючись своєю простотою, економічною ефективністю та потенціалом для великомасштабного виробництва, розпилюваний піроліз передбачає розпилення розчину прекурсора на нагріту підкладку, що призводить до термічного розкладання та утворення шару CIGS [48, 49]. Метод відрізняється використанням недорогого обладнання та його потенціалом для рівномірного покриття на великих площах, що є двома факторами, вирішальними для промислового виробництва [50].

Незважаючи на його переваги, такі проблеми, як контроль складу плівки, морфології та кристалічності, залишаються центральними для поточних досліджень розпилювального піролізу. Інновації в рецептурі прекурсорного розчину та оптимізації процесу розпилення є областями активних досліджень, спрямованих на підвищення якості плівок та їх фотоелектричної ефективності [51, 52].

На основі аналізу сучасних наукових джерел встановлено, що тонкоплівкові фотоелектричні матеріали на основі  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  є одними з найбільш перспективних поглинальних шарів для високоефективних сонячних елементів завдяки високому коефіцієнту поглинання, можливості керування шириною забороненої зони та стабільним експлуатаційним характеристикам.

Показано, що властивості плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  істотно залежать від методу синтезу, умов осадження та подальшої термічної обробки. Вакуумні технології забезпечують високі значення ефективності, однак супроводжуються значними економічними та технологічними обмеженнями, що обґрунтовує доцільність розвитку невакуумних методів отримання плівок.

Проаналізовано, що метод спреї-піролізу є перспективним невакуумним підходом до формування плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , оскільки поєднує простоту реалізації, можливість масштабування та зниження виробничих витрат. Водночас літературні дані свідчать про наявність низки невирішених питань, пов'язаних із забезпеченням фазової чистоти, однорідності складу та оптимальної морфології плівок, отриманих цим методом.

Особливу роль у формуванні структурних і електронних властивостей плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  відіграє процес селенізації, який визначає кристалічну якість, дефектну структуру та стабільність матеріалу. Це підтверджує необхідність подальших досліджень впливу параметрів селенізації на характеристики плівок.

Таким чином, проведений огляд літератури обґрунтовує актуальність вибору методу спреї-піролізу з подальшою селенізацією для синтезу плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  та визначає доцільність експериментального дослідження їх структурних, морфологічних і композиційних властивостей, що й реалізовано в наступних розділах магістерської роботи.

## Розділ 2. Матеріали і методи

### *2.1. Вибір і підготовка субстрату*

Обраними підкладками для вирощування плівок CIGS були провідні скляні підкладки. Ці підкладки забезпечують баланс між оптичною прозорістю та електропровідністю, необхідним для фотоелектричних застосувань. Скляні підкладки були покриті оксидом індію-олова ІТО. Таке покриття підтримує високу прозорість у видимому спектрі, дозволяючи максимальному сонячному випромінюванню досягати активного шару CIGS. Крім того, ІТО забезпечує гарну адгезію для плівок CIGS і хімічно сумісний із процесом осадження CIGS.

### *2.2. Зразки та прекурсори для експерименту*

Як джерело індію та галію було обрано хлорид індію ( $\text{InCl}_3$ ) та хлорид галію ( $\text{GaCl}_3$ ) відповідно. Джерелом міді служив хлорид міді ( $\text{CuCl}_2$ ). Селениста кислота ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) була використана як попередник селену.

Для ефективного використання цих прекурсорів використовували комбінацію органічних і неорганічних розчинників. Олеїнова кислота, органічний розчинник, була використана через її видатність стабілізувати та рівномірно розподіляти іони металів. Навпаки, селенову кислоту, неорганічний розчинник, використовували через її реакційну здатність з іонами металів, зокрема для утворення селенідів.

Розчин прекурсора гомогенізували за допомогою магнітної мішалки. Перемішування проводили протягом 20 хвилин для забезпечення ретельного перемішування та однорідності розчину.

Співвідношення  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  у пливках було ключовим параметром. Це співвідношення ретельно контролювали шляхом регулювання співвідношення  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  у суміші прекурсорів. Зміна цього співвідношення дозволяє регулювати захищену зону та інші електронні властивості плівок CIGS.

Концентрацію Cu і Se в розчині підтримували в постійному співвідношенні 1:2. Ця стехіометрія є важливою для забезпечення формування високоякісних плівок CIGS з оптимальними електронними властивостями для фотоелектричних застосувань.

### *2.3. Техніка проведення експерименту*

Експериментальна процедура виготовлення тонких плівок селеніду міді-індію-галію (CIGS) використовувала техніку розпилювального піролізу, методу, що передбачає осадження матеріалу з розчину, розпиленого на нагріту підкладку. Специфіка експериментальної установки та параметрів процесу полягає в наступному.

Розчин прекурсору завантажували в систему розпилення, обладнану насадкою, призначеною для тонкого розпилення розчину.

Підкладка, на яку повинні були бути нанесені плівки CIGS, нагрівалася зі зворотного боку. Така конструкція забезпечувала рівномірний нагрів і постійну температуру поверхні, що є вирішальним для незмінної якості плівки

Відстань між розпилювальною насадкою та підкладкою становила 20 см. Ця відстань була обрана, щоб забезпечити достатній час для випаровування розчинника та утворення однорідної плівки на підкладці.

Процес розпилення проводився протягом 10 хвилин. Протягом цього періоду розчин прекурсора розпилювали з постійною швидкістю 3 мл/хв. Тиск газу-носія підтримувався на рівні 3,5 Мра.

Після обробки сольовим розчином зразки були перенесені в дифузійну піч для додаткової селенізації, критичного процесу для формування високоякісних плівок CIGS. Селенізацію проводили при температурі 530°C протягом 30 хвилин. Ця підвищена температура необхідна для сприяння дифузії селену в плівку, таким чином посилюючи утворення фази CIGS.

#### *2.4. Характеризація зразків*

Морфологію поверхні плівок CIGS досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) використовувалася для аналізу хімічного складу нанесених плівок.

XRD вимірювання проводили за допомогою дифрактометра Дрон-3М, оснащеного нефільтрованим випромінюванням Cu K $\alpha$ . Аналіз проводився в діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $80^\circ$  з кроком  $0,01^\circ$ . Раманівські вимірювання проводили при кімнатній температурі за допомогою спектроскопа RENISHAW inVia Reflex Raman. В апараті використовувався лазер із довжиною хвилі збудження 532 нм та інтенсивністю 5%.

### Розділ 3. Результати дослідження структурних та морфологічних властивостей плівок $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$

#### 3.1. SEM аналіз

Аналіз за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) забезпечує глибоке уявлення про морфологію поверхні синтезованих плівок селеніду міді-індію-галію CIGS плівок.

SEM-зображення показує поверхню, що складається з неупорядкованих зерен, які відрізняються за довжиною та кутами нахилу (рис. 3.1). Ця відсутність однорідності в орієнтації та розмірі зерна є типовою особливістю полікристалічних структур. Відповідно до класифікації матеріалів Глейтера, спостережувану морфологію можна класифікувати як однофазну багатоосьову структуру. Ця класифікація добре узгоджується з припущенням полікристалічної природи плівок CIGS.

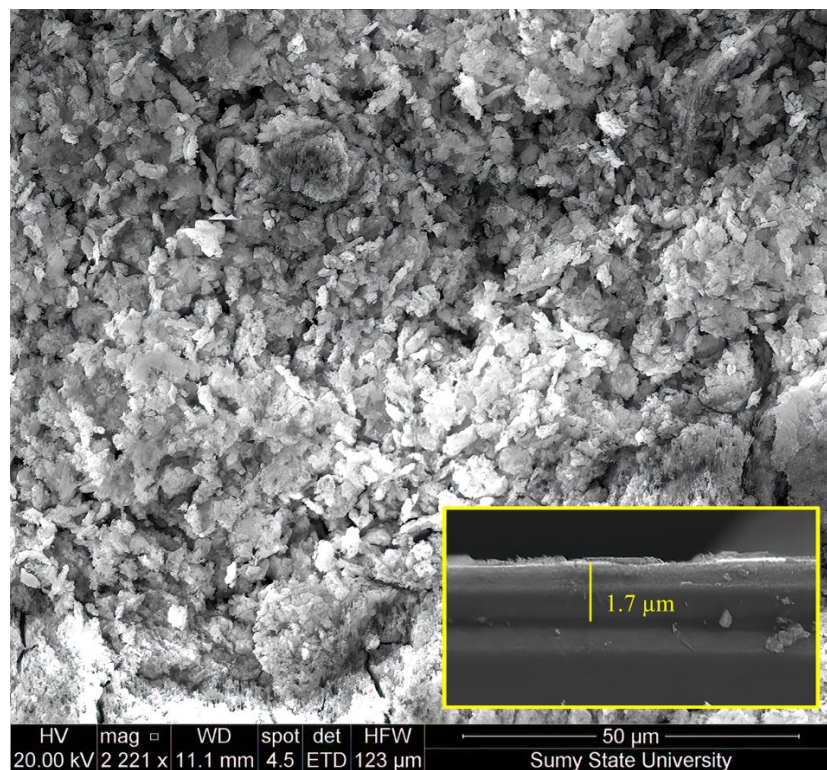


Рис. 3.1 SEM-зображення поверхні плівки CIGS і поперечного перерізу (на вставці)

Плівка показує значну варіацію розміру зерна. Довжина кристалітів коливається від 2 до 10  $\mu\text{m}$  і ширина від 0,5 до 2  $\mu\text{m}$ , що вказує на значну різноманітність розмірів зерен. Ця зміна може вплинути на загальну однорідність плівки та її електричні властивості. Крім того, утворений шар на поверхні є пухким, що свідчить про меншу щільність поверхневої упаковки. На поверхні кристалітів є численні пори діаметром від 80 до 140 нм з міжпоровими простінками від 30 до 60 нм. Така пористість може впливати на оптичні та електричні властивості плівки та може призводити до квантово-розмірних ефектів через малий розмір пор.

З точки зору поперечного перерізу плівка зберігає постійну товщину 1,7  $\mu\text{m}$ . Така рівномірна товщина є важливою для стабільних оптоелектронних властивостей усієї плівки. Вона знаходиться в межах оптимального діапазону від 1,5 до 2  $\mu\text{m}$  для тонкоплівкових сонячних елементів CIGS, що узгоджується з результатами інших досліджень [53, 54]. Ця товщина забезпечує баланс між використанням матеріалу та ефективністю.

З одного боку, зменшення товщини може бути стратегічним підходом до зниження виробничих витрат і використання матеріалів, оскільки для тонших плівок потрібно менше матеріалу. З іншого боку, більш тонкий шар може поглинати менше світла та підвищувати ймовірність рекомбінації зворотного контакту, особливо для електронів, що утворюються поблизу заднього покриття [55, 56]. Це зменшення товщини може негативно вплинути на ефективність сонячних батарей. Тому оптимізація товщини плівок CIGS має важливе значення для підвищення продуктивності та ефективності тонкоплівкових сонячних елементів CIGS. Пошук правильного балансу між використанням матеріалу, вартістю, поглинанням світла та електричними властивостями є ключовим для розробки високоефективних сонячних батарей.

### 3.2. EDX аналіз

Було проведено аналіз EDX для оцінки однорідності та стехіометрії елементів на поверхні плівок. Дані, представлені в таблиці 1, дають інформацію про хімічний склад поверхні в чотирьох різних точках та співвідношення компонентів.

Таблиця 3.1

#### Компонентний склад $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ та співвідношення компонентів

№	Component (at%)				Ratio	
	Cu	In	Ga	Se	In/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
1	16.71	14.93	20.84	47.52	0.42	0.58
2	15.98	15.42	22.10	46.50	0.41	0.59
3	16.82	14.18	21.26	47.74	0.40	0.60
4	16.35	15.21	21.76	46.68	0.41	0.59

Дані вказують на вищу концентрацію селену (Se) порівняно з іншими елементами. Це спостереження узгоджується з додатковим етапом селенізації в процесі синтезу, призначеним для забезпечення адекватного включення селену в плівку. Більший вміст селену зазвичай бажаний у плівках CIGS для досягнення правильної стехіометрії та ширини забороненої зони для оптимальної продуктивності сонячних елементів.

Концентрація індію (In) нижча, ніж концентрація галію (Ga) у зразках. Ця розбіжність свідчить про те, що під час процесу селенізації, можливо, відбулася переважна втрата індію, можливо, через його вищу летючість порівняно з галієм в умовах обробки.

Співвідношення  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  і  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  у всіх чотирьох точках становить приблизно 0,4 і 0,6 відповідно. Ці співвідношення вказують на послідовний і рівномірний розподіл міді, індію та галію по всій поверхні зразка.

Відносно постійне співвідношення елементів у різних точках поверхні зразка свідчить про хорошу однорідність хімічного складу. Однорідність має вирішальне значення для забезпечення стабільних фотоелектричних властивостей по всій поверхні сонячного елемента.

Підсумовуючи, аналіз EDX плівки CIGS вказує на рівномірний розподіл елементів з переважаючим складом селену, що відповідає процесу селенізації. Енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз (EDX) вказує на те, що розрахункова формула плівки CIGS відповідає  $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ , плівка має тенденцію до стехіометричного складу

### 3.3. Раманівський аналіз

Спектр комбінаційного розсіювання плівки демонструє значну кількість шуму та розширені спектри, що переконливо свідчить про наявність змішаної фази, що включає як фази  $\text{CuInSe}_2$ , так і  $\text{CuGaSe}_2$ . Цей склад змішаної фази додатково підтверджується характерними піками, що спостерігаються в низькохвильовій області спектра (рис. 3.2).

Найвидатніший пік, який спостерігається при  $190\text{ см}^{-1}$ , пов'язаний з модою A1 і, ймовірно, пов'язаний з коливаннями атомів селену в структурі. Інтенсивність і положення цього піку вказують на сильну вібраційну характеристику селену в решітці. Тим часом чіткі піки при  $136$  і  $151\text{ см}^{-1}$  можна віднести до ефекту посилення резонансу, властивого структурі  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ . Цей ефект свідчить про складну взаємодію між складовими елементами плівки.

Крім того, спектральний діапазон від  $150$  до  $200\text{ см}^{-1}$  демонструє піки, що перекриваються, що вказує на суперпозицію кількох спектрів. Ця складність означає, що для більш чіткого розуміння цих спектральних особливостей будуть потрібні більш детальна декомпозиція та аналіз. Крім того, інші помітні піки при  $216$  і  $238\text{ см}^{-1}$  добре корелюють з модами B2 і E, які раніше були задокументовані в науковій літературі [57 - 60].

Важливо, що відсутність спектрів, що вказують на провідні вторинні фази, такі як  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , свідчить про те, що ці фази відсутні в досліджуваному матеріалі. Це важливе спостереження, оскільки наявність таких вторинних фаз може мати наслідки для властивостей матеріалу.

Підтверджуючи наявність структури халькопїриту, спостереження піку режиму  $A_1$  при  $175\text{ cm}^{-1}$  разом з іншими відповідними піками переконливо вказує на формування кристалічної структури халькопїриту в плівках CIGS. Прояв цієї структури має вирішальне значення для досягнення ефективних фотоелектричних властивостей, оскільки це лежить в основі здатності матеріалу ефективно перетворювати сонячну енергію в електричну.

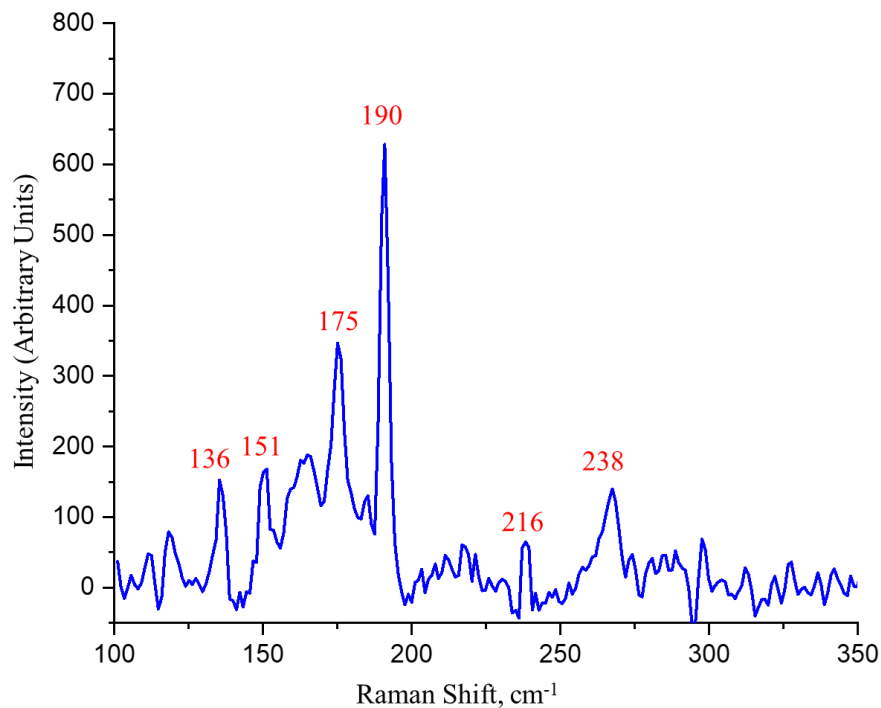


Рис. 3.2. Раманівський спектр плівки CIGS

#### 3.4. XRD аналіз

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) синтезованої плівки  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ , як показано на рис. 3.3, демонструє суттєве уявлення про структуру матеріалу. Основні XRD-піки при значеннях  $2\theta$   $27,2^\circ$ ,  $45,1^\circ$ ,  $53,5^\circ$  та  $65,7^\circ$

відповідають орієнтаціям (112), (211), (220) та (312) полікристалічної тетрагональної структури халькопіриту  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  [61, 62]. Таке вирівнювання свідчить про успішний синтез структури з полікристалічних плівок CIGS без введення додаткових фаз, таких як  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSe}_2$  тощо. Наявність великої кількості піків свідчить про полікристалічну природу синтезованої плівки. Середній розмір нанокристалітів  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ , розрахований за формулою Шеррера з використанням чотирьох основних XRD піків, становить 33,66 нм. Це свідчить про формування нанорозмірних кристалітів, що може впливати на унікальні фізико-хімічні властивості матеріалу. Це також добре узгоджується з результатами SEM аналізу, який показав наявність складної пухкої структури з міжпоровими простінками, ширина яких знаходиться у діапазоні від 30 до 60 нм.

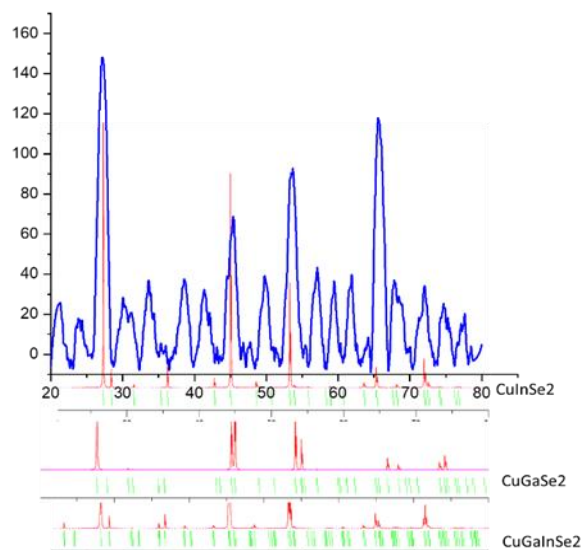


Рис. 3.3. XRD спектр плівки CIGS та теоретичні патерни  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGaInSe}_2$

Карти XRD узгоджуються з формулою сполуки  $\text{CuGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$  (довідковий код: 00-035-1101). Це також добре узгоджується з результатами EDX аналізу. Примітно, що ці піки також демонструють подібність до структур  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuGaSe}_2$ . Ці подібності підкреслюють складну природу структури  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ , на яку сильно впливає параметр  $x$ . Ця змінна ' $x$ '

представляє співвідношення складу в з'єднанні, що дозволяє переходити від  $x=0$  до  $x=1$ , отримуючи структури  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuGaSe}_2$  відповідно (рис. 3.4).

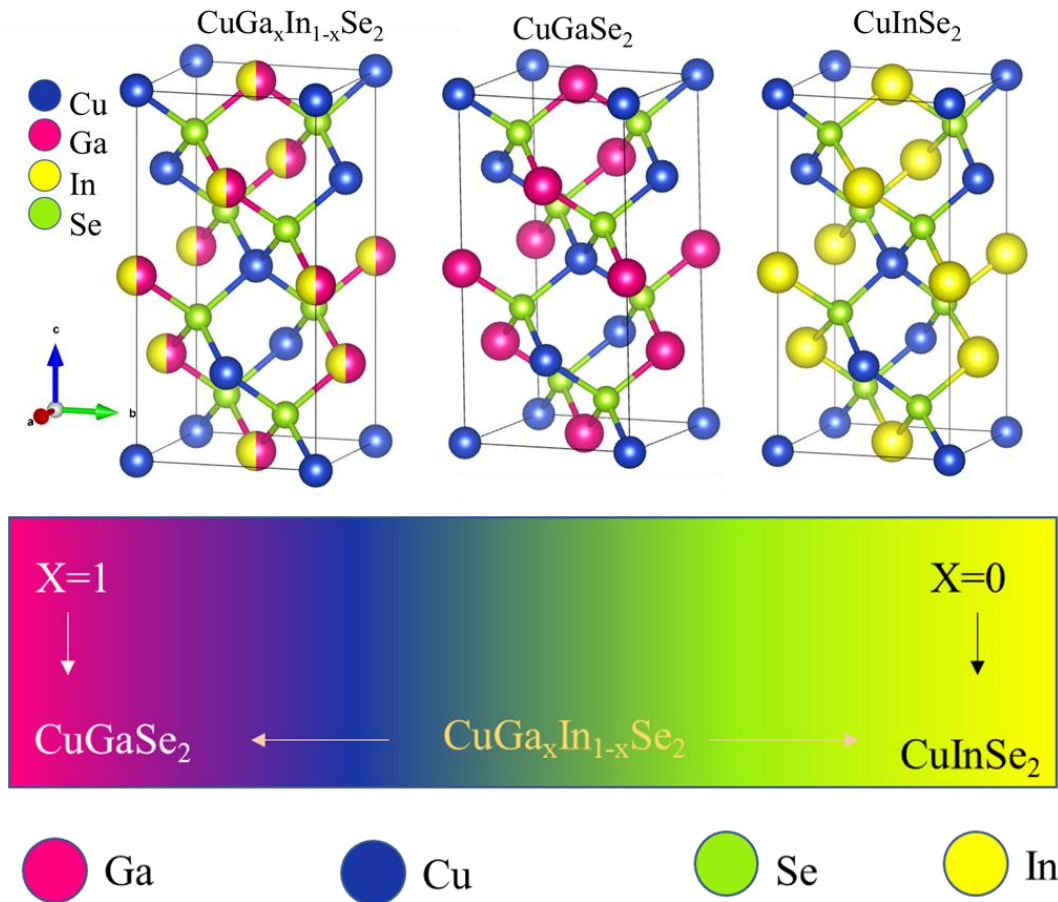


Рис. 3.4. Кристалічні ґратки сполук  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  і діаграма утворення цих сполук в залежності від параметру  $x$

Перехідний характер цих складних матеріалів, таких як  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ , становить значний інтерес для матеріалознавства та технології. Цей інтерес випливає з можливості точного налаштування параметрів і властивостей матеріалу. Регулюючи значення « $x$ », можна адаптувати електричні, оптичні та фізичні властивості матеріалу, що робить його придатним для різних застосувань, зокрема у фотоелектричних елементах та інших напівпровідникових пристроях [63].

3.5. Інтерпретація результатів та порівняння з літературними даними

Комплексний аналіз синтезованих плівок селеніду міді-індію-галію ( $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  або CIGS), що включає дифракцію рентгенівських променів (XRD), скануючу електронну мікроскопію (SEM), енергодисперсну рентгенівську спектроскопію (EDX) і рамановську спектроскопію, забезпечує цілісне розуміння структурних, морфологічних, композиційних характеристик плівок.

XRD аналіз підтвердив утворення полікристалічної тетрагональної структури халькопіриту, типової для високоякісних плівок CIGS [64]. Спостережувані піки та параметри решітки добре узгоджуються зі стандартними значеннями для CIGS, що вказує на успішний синтез. Розрахований розмір нанокристаліту ( $D = 33,66$  нм) потрапляє в діапазон, бажаний для ефективної роботи сонячної батареї [61], що свідчить про хорошу кристалічність і потенціал для ефективного поглинання світла.

SEM виявив морфологію поверхні, що характеризується неупорядкованими зернами з різною довжиною та кутами нахилу, що відповідає полікристалічній структурі. Така морфологія може підвищити поглинання та розсіювання світла, сприяючи ефективності сонячних елементів. Пухка та пориста природа зерен, класифікованих як однофазна багатоосьова структура, може впливати на динаміку носіїв заряду, вимагаючи подальшої оптимізації балансу між поглинанням світла та електропровідністю. Невпорядкована та пориста природа зерен може посилити поглинання та розсіювання світла всередині плівки, потенційно підвищуючи ефективність уловлювання світла в сонячних елементах. Межі зерен у полікристалічній структурі можуть впливати на транспортування та рекомбінацію носіїв заряду, які є критичними факторами для ефективності сонячних елементів [65].

Однорідність співвідношень  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$  і  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  у різних точках вибірки вказує на високий рівень композиційної однорідності, який є важливим для сталої фотоелектричної роботи [66]. Дещо дефіцитний склад міді та багатий галієм є типовим для CIGS, спрямованих на оптимальну

ефективність, хоча слід ретельно керувати точною стехіометрією, щоб уникнути дефектів або фазових нестабільностей [67, 68]. Застосування додаткової селенізації позитивно впливає на формування однорідної кристалічної структури та зниження концентрації вакансій у матеріалі [69, 70]. Це, в свою чергу, покращує електричні властивості та стабільність CIGS, збільшуючи ефективність перетворення сонячної енергії. Крім того, селенізація сприяє формуванню більш рівномірних та компактних зерен у структурі, що є важливим для забезпечення оптимальної абсорбції світла та мінімізації рекомбінації носіїв заряду [71].

Раманівський аналіз підтвердив структуру халькопіриту та фазову чистоту плівок. Ідентифікація специфічних коливальних мод (A<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, E) і відсутність значних піків, що відповідають вторинним фазам, таким як Cu<sub>2</sub>Se, вказують на високу якість матеріалу.

Застосування спреї-піролізу в даному дослідженні привело до ряду переваг. По-перше, цей метод забезпечує однорідне нанесення плівки, що є критично важливим для забезпечення рівномірної композиції та товщини. По-друге, спреї-піроліз дозволяє точно контролювати стехіометрію та морфологію плівок, що є ключовим для досягнення оптимальних фотоелектричних властивостей. А застосування додаткової селенізації сприяло подальшому удосконаленню структури плівок, сприяючи зниженню дефектності та підвищенню якості кристалічної решітки. Це, в свою чергу, має потенційно позитивний вплив на фотоелектричні характеристики плівок.

Об'єднані результати цих аналітичних методів свідчать про те, що синтезовані плівки CIGS мають бажані властивості для ефективно роботи сонячних елементів, включаючи відповідну кристалічність, фазову чистоту та однорідність складу.

Майбутня робота може бути зосереджена на оптимізації зернистої структури для подальшого покращення електричних властивостей і загальної ефективності сонячних елементів. Крім того, контроль стехіометрії під час

процесу селенізації, щоб запобігти втраті індію, може бути ключовою сферою для вдосконалення.

## Висновки

1. На основі аналізу сучасних наукових публікацій встановлено, що тонкоплівкові фотоелектричні матеріали на основі  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  є одними з найбільш перспективних поглинальних шарів для сонячних елементів завдяки високому коефіцієнту поглинання, можливості керування шириною забороненої зони та стабільним експлуатаційним характеристикам. Показано, що поряд із вакуумними технологіями все більшої актуальності набувають невакуумні методи синтезу як економічно доцільна альтернатива.

2. Розроблено технологічну схему синтезу тонких плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  методом спреї-піролізу з подальшою високотемпературною селенізацією на прозорих провідних ІТО-покритих скляних підкладках. Обґрунтовано вибір прекурсорів, режимів осадження та параметрів селенізації, що забезпечують формування халькопіритної структури.

3. За результатами скануючої електронної мікроскопії встановлено, що синтезовані плівки характеризуються полікристалічною зернистою морфологією з розвиненою поверхнею та пористою структурою. Виявлено значну варіацію розмірів зерен, що є типовим для плівок, отриманих невакуумними методами, та може сприяти підвищенню поглинання світла.

4. За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено елементний склад плівок та встановлено їх високу композиційну однорідність по поверхні. Показано, що співвідношення  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$  та  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  є стабільними, а розрахункова формула плівки відповідає  $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ , що підтверджує ефективність обраного підходу до контролю стехіометрії.

5. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив формування полікристалічної тетрагональної структури халькопіриту  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  без домішкових вторинних фаз. Середній розмір нанокристалітів, розрахований

за формулою Шеррера, становить близько 33,7 нм, що узгоджується з результатами морфологічного аналізу.

6. Раманівська спектроскопія підтвердила фазову чистоту синтезованих плівок та наявність характерних коливальних мод халькопіритної структури ( $A_1$ ,  $B_2$ ,  $E$ ). Відсутність піків, притаманних вторинним фазам, свідчить про високу якість отриманого матеріалу.

7. Встановлено, що додаткова селенізація відіграє ключову роль у формуванні кристалічної структури та стабілізації складу плівок  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , сприяючи зменшенню дефектності та покращенню однорідності матеріалу. Це підтверджує доцільність використання комбінованого підходу спреї-піролізу з подальшою селенізацією.

8. Узагальнення отриманих результатів свідчить, що синтезовані плівки  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  мають структурні, морфологічні та композиційні характеристики, які відповідають вимогам до поглинальних шарів тонкопліткових сонячних елементів, і є перспективними для подальших досліджень та практичного застосування.

### Список використаних джерел:

1. Amrillah, T., Prasetio, A., Supandi, A. R. et al. Environment-friendly copper-based chalcogenide thin film solar cells: status and perspectives. *Mater. Horiz.*, 10, 313–339 (2023). <https://doi.org/10.1039/D2MH00983H>
2. Sengupta, S., Aggarwal, R., Raula, M. A review on chemical bath deposition of metal chalcogenide thin films for heterojunction solar cells. *J. Mater. Res.*, 38, 142–153 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00539-9>.
3. Suchikova, Y. Provision of environmental safety through the use of porous semiconductors for solar energy sector. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 6(5 (84)), 26–33 (2016). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85848>
4. Khrypunov, G., Vambol, S., Deyneko, N., Sychikova, Y. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 6(5 (84)), 12–18 (2016). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85617>
5. Korte, L., Conrad, E., Angermann, H. et al. Advances in a-Si: H/c-Si heterojunction solar cell fabrication and characterization. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 93(6-7), 905–910 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.020>
6. Shen, H., Walter, D., Wu, Y. et al. Monolithic perovskite/Si tandem solar cells: pathways to over 30% efficiency. *Adv. Energ. Mater.*, 10(13), 1902840 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902840>
7. Razzaq, A., Allen, T. G., Liu, W. et al. Silicon heterojunction solar cells: Techno-economic assessment and opportunities. *Joule*, 6(3), 514–542 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.02.009>
8. Sreejith, S., Ajayan, J., Kollem, S. et al. A Comprehensive Review on Thin Film Amorphous Silicon Solar Cells. *Silicon*, 14, 8277–8293 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01644-w>
9. Singh, O., Ghosh, A., Ray, A.K. Two, Four, and Five Parameters Estimation based Modelling of Si Cell, Mono-crystalline and Poly-crystalline PV Modules. *Silicon*, 14, 12191–12202 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01904-3>

10. Wang, Y., Wang, G., Zhou, Y. et al. Research progress in doped absorber layer of CdTe solar cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 113427 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113427>
11. Suchikova, Y., Kovachov, S., Bohdanov, I. et al. Study of the structural and morphological characteristics of the Cd<sub>x</sub>TeyOz nanocomposite obtained on the surface of the CdS/ZnO heterostructure by the SILAR method. *Appl. Phys. A*, 129(7) (2023). <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06776-x>
12. Ferekides, C. S., Marinskiy, D., Viswanathan, V. et al. High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361, 520–526 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00824-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00824-X)
13. Khrypunov, G., Romeo, A., Kurdesau, F. et al. Recent developments in evaporated CdTe solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 90(6), 664–677 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.003>
14. Suchikova, Y., Kovachov, S., Bohdanov, I. et al. Characterization of Cd<sub>x</sub>TeyOz/CdS/ZnO Heterostructures Synthesized by the SILAR Method. *Coatings*, 13(3), 639 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13030639>
15. Yana, S. Porous indium phosphide: Preparation and properties. *Handb. Nanoelectrochem.: Electrochem. Synth. Methods, Prop., Charact. Tech.*, 283–306 (2016). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15207-3\\_28-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15207-3_28-1)
16. Suchikova, Y., Kidalov, V., Sukach, G. Blue Shift of Photoluminescence Spectrum of Porous InP. *ECS Trans.*, 25(24), 59–64 (2019). <https://doi.org/10.1149/1.3316113>
17. Tarbi, A., Chtouki, T., Bouich, A. et al. InP/InGaAsP thin films based solar cells: Lattice mismatch impact on efficiency. *Opt. Mater.*, 131, 112704 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112704>
18. Hrachowina, L., Chen, Y., Barrigón, E. et al. Realization of axially defined GaInP/InP/InAsP triple-junction photovoltaic nanowires for high-performance solar cells. *Mater. Today Energy*, 27, 101050 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101050>

19. Suchikova, Y., Kovachov, S., Bohdanov, I. et al. Electrochemical Growth and Structural Study of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  Nanowhisiker Layer on the GaAs Surface. *J. Manuf. Mater. Process.*, 7(5), 153 (2023). <https://doi.org/10.3390/jmmp7050153>
20. Kovachov, S., Bohdanov, I., Bardus, I. et al. About synthesis mechanism of periodic oxide nanocrystallites on surface of single-crystal InP. *Phys. Chem. Solid State*, 24(1), 159–165 (2023). <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.159-165>
21. Suchikova, Y., Kovachov, S., Bohdanov, I. Formation of oxide crystallites on the porous GaAs surface by electrochemical deposition. *Nanomater. Nanotechnol.*, 12, 184798042211273 (2022). <https://doi.org/10.1177/18479804221127307>
22. Li, DB., Bista, S.S., Awni, R.A. et al. 20%-efficient polycrystalline Cd(Se,Te) thin-film solar cells with compositional gradient near the front junction. *Nat. Commun.*, 13, 7849 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35442-8>
23. Liu, F. W., Cheng, T. M., Chen, Y. J. et al. High-yield recycling and recovery of copper, indium, and gallium from waste copper indium gallium selenide thin-film solar panels. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 241, 111691 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111691>
24. Baiju, A., Yarema, M. Status and challenges of multi-junction solar cell technology. *Front. Energ. Res.*, 10, 971918 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.971918>
25. Paulauskas, T., Pačebutas, V., Geižutis, A. et al. Performance analysis of GaAsBi/InGaAs heterostructure for III-V multi-junction solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 248, 112013 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112013>
26. Zouache, R., Bouchama, I., Saidani, O. et al. Numerical study of high-efficiency CIGS solar cells by inserting a BSF  $\mu\text{c-Si:H}$  layer. *J. Comput. Electron.*, 21, 1386–1395 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10825-022-01942-5>

27. Salhi, B. The photovoltaic cell based on CIGS: principles and technologies. *Mater.*, 15(5), 1908 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15051908>
28. Mabvuer, F. T., Nya, F. T., Dzifack Kenfack, G. M., Laref, A. Lowering Cost Approach for CIGS-Based Solar Cell Through Optimizing Band Gap Profile and Doping of Stacked Active Layers— SCAPS Modeling. *ACS Omega*, 8(4), 3917-3928 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06501>
29. Maoucha, A., Ferhati, H., Djeflal, F. et al. Highly efficient Cd-Free ZnMgO/CIGS solar cells via effective band-gap tuning strategy. *J. Comput. Electron.*, 22, 887–896 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10825-023-02028-6>
30. Park, H. K., Cho, Y., Kim, K. et al. Tailored Band Structure of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Thin-Film Heterojunction Solar Cells: Depth Profiling of Defects and the Work Function. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14(30), 34697-34705 (2022). <https://doi.org/10.1021/acami.2c07166>
31. Liu, W., Li, H., Qiao, B. et al. Highly efficient CIGS solar cells based on a new CIGS bandgap gradient design characterized by numerical simulation. *Sol. Energy*, 233, 337–344 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.01.054>
32. Desarada, S.V., Londhe, P.U., Chaure, S. et al. CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS) thin film on flexible Mo substrates from non-aqueous one-step electrodeposition process. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 33, 203–216 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07286-3>
33. Kumar, V., Prasad, R., Chaure, N.B., Singh, U.P. Advancement in Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS)-Based Thin-Film Solar Cells. In: Singh, U.P., Chaure, N.B. (eds) *Recent Advances in Thin Film Photovoltaics*. Springer, Singapore (2022). [https://doi.org/10.1007/978-981-19-3724-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-19-3724-8_2)
34. Arya, S., Mahajan, P. CIGS-Based Solar Cells. In: *Solar Cells*. Springer, Singapore (2023). [https://doi.org/10.1007/978-981-99-7333-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-99-7333-0_3)
35. Jung, S., Ahn, S., Yun, J. H. et al. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Curr. Appl. Phys.*, 10(4), 990–996 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.11.082>

36. Acciarri, M., Le Donne, A., Marchionna, S. et al. CIGS thin films grown by hybrid sputtering-evaporation method: Properties and PV performance. *Sol. Energy*, 175, 16–24 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.024>
37. Huang, C. H., Chuang, W. J., Lin, C. P. et al. Deposition technologies of high-efficiency CIGS solar cells: development of two-step and co-evaporation processes. *Crystals*, 8(7), 296 (2018). <https://doi.org/10.3390/cryst8070296>
38. Wang, H., Zhang, Y., Kou, X. L. et al. Effect of substrate temperature on the structural and electrical properties of CIGS films based on the one-stage co-evaporation process. *Semicond. Sci. Technol.*, 25(5), 055007 (2010). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/25/5/055007>
39. Ahn, S., Kim, K. H., Yun, J. H., Yoon, K. H. Effects of selenization conditions on densification of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) thin films prepared by spray deposition of CIGS nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 105(11) (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3141755>
40. Eberspacher, C., Pauls, K., Serra, J. Non-vacuum processing of CIGS solar cells. In: *Conf. Rec. Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 2002. (pp. 684-687). IEEE (2002). <https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190657>
41. Eberspacher, C., Pauls, K. L., Serra, J. P. Non-vacuum thin-film CIGS modules. *MRS Online Proc. Libr. OPL*, 763, B8-27 (2003). <https://doi.org/10.1557/PROC-763-B8.27>
42. Kuo, H. P., Tsai, H. A., Huang, A. N., Pan, W. C. CIGS absorber preparation by non-vacuum particle-based screen printing and RTA densification. *Appl. Energy*, 164, 1003-1011 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.002>
43. Saji, V. S., Lee, S. M., Lee, C. W. CIGS thin film solar cells by electrodeposition. *J. Korean Electrochem. Soc.*, 14(2), 61-70 (2011). <https://doi.org/10.5229/JKES.2011.14.2.061>
44. Calixto, M. E., Sebastian, P. J., Bhattacharya, R. N., Noufi, R. Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed

by electrodeposition. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 59(1-2), 75-84 (1999).  
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00033-1)

45. Kapur, V. K., Bansal, A., Le, P., Asensio, O. I. Non-vacuum processing of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Thin Solid Films*, 431, 53–57 (2003).  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00253-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00253-0)

46. Gonçalves, B. F., Sousa, V., Virtuoso, J. et al. Towards all-non-vacuum-processed photovoltaic systems: a water-based screen-printed Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  Photoabsorber with a 6.6% efficiency. *Nanomaterials*, 13(13), 1920 (2023).  
<https://doi.org/10.3390/nano13131920>

47. Kim, S.Y., Kim, J. Fabrication of CIGS thin films by using spray pyrolysis and post-selenization. *J. Korean Phys. Soc.*, 60, 2018–2024 (2012).  
<https://doi.org/10.3938/jkps.60.2018>.

48. Ajili, M., Castagné, M., Turki, N. K. Characteristics of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  thin films synthesized by chemical spray pyrolysis. *J. Lumin.*, 150, 1–7 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.059>

49. Babu, B. J., Velumani, S., Kassiba, A. et al. Deposition and characterization of graded Cu  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin films by spray pyrolysis. *Mater. Chem. Phys.*, 162, 59-68 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.001>

50. Bouich, A., Hartiti, B., Ullah, S. et al. Optoelectronic characterization of  $\text{CuInGa(S)}_2$  thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application. *Appl. Phys. A*, 125, 579 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2874-4>

51. Babu, B.J., Egaas, B., Velumani, S. Selenization of CIS and CIGS layers deposited by chemical spray pyrolysis. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 29, 15369–15375 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8916-4>

52. Babu, B. J., Velumani, S., Simonds, B. J. et al. Effect of sodium doping on graded Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) Se<sub>2</sub> thin films prepared by chemical spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **37**, 37–45 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.002>
53. Mwenda, P. M., Njoroge, W., Mirenga, S., Kinyua, D. M. Review: Advances in the CIGS Thin Films for Photovoltaic Applications. *Smart Grid Renew. Energy*, **13**(04), 75–87 (2022). <https://doi.org/10.4236/sgre.2022.134005>
54. Bandaru, N., Panda, E. Influence of CIGS film thickness on the microstructure, bulk optoelectronic, and surface electrical properties. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **32**, 28618–28632 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07238-x>
55. Mustafa, F. I., Kadhim, M. A., Hintaw, N. J. Effect thickness and annealing temperature on the CIGS thin film solar cell performance. In: 2018 9th Int. Renew. Energy Congr. (IREC), IEEE (2018). <https://doi.org/10.1109/irec.2018.8362462>
56. Li, W., Xu, S., Dai, Y. et al. Improvement of the crystallinity and efficiency of wide-gap CIGS thin film solar cells with reduced thickness. *Mater. Lett.*, **244**, 43–46 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.031>
57. Sun, L., Ma, J., Yao, N. et al. Copper content dependence of electrical properties and Raman spectra of Se-deficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films for solar cells. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **27**(9), 9124–9130 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4947-x>
58. Laurencic, C., Arzel, L., F.Couzinié-Devy, Barreau, N. Investigation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> diffuse interface by Raman scattering. *Thin Solid Films*, **519**(21), 7553–7555 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.089>
59. Witte, W., Kniese, R., Powalla, M. Raman investigations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films with various copper contents. *Thin Solid Films*, **517**(2), 867–869 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.011>

60. Ould Salem, M., Fonoll, R., Giraldo, S. et al. Over 10% Efficient Wide Bandgap CIGSe Solar Cells on Transparent Substrate with Na Predeposition Treatment. *Solar RRL*, 4(11), 2000284 (2020). <https://doi.org/10.1002/solr.202000284>
61. Suryavanshi, P. S., Khunt, H., Rehani, B., Panchal, C. J. Texture Analysis of Flash Evaporated CIGS Thin Films for Photovoltaic Devices. *Mater. Today Proc.*, 4(14), 12500–12504 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.051>
62. Adel, C., Fethi, B. M., Brahim, B. Effect of annealing under various atmospheres on the properties of electrodeposited CIGS thin films on ITO coated glass substrates. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 27(4), 3481–3487 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4181-y>
63. Marron, D. F., Canovas, E., Levy, M. Y. et al. Optoelectronic evaluation of the nanostructuring approach to chalcopyrite-based intermediate band materials. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 94(11), 1912-1918 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.06.043>
64. Kindyak, A.S., Kindyak, V.V., Rud', Y.V. The valence band structure in chalcopyrite Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films. *Semiconductors*, 31, 882–885 (1997). <https://doi.org/10.1134/1.1187269>
65. Suchikova, Y., Lazarenko, A., Bohdanov, I. et al. The Mechanism of the Formation of Grain Boundaries Nanopores in Polycrystalline Materials. In: 2022 IEEE 16th Int. Conf. Adv. Trends Radioelectron., Telecommun. Comput. Eng. (TCSET), IEEE (2022). <https://doi.org/10.1109/tcset55632.2022.9766882>
66. Lundberg, O., Edoff, M., Stolt, L. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480, 520-525 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.080>
67. Cao, Q., Gunawan, O., Copel, M. et al. Defects in Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors: a comparative study of material properties, defect states, and photovoltaic performance. *Adv. Energ. Mater.*, 1(5), 845-853 (2011). <https://doi.org/10.1002/aenm.201100344>

68. Han, S. H., Hasoon, F. S., Al-Thani, H. A. et al. Effect of Cu deficiency on the optical properties and electronic structure of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 66(11), 1895–1898 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.10.112>
69. Liao, K. H., Su, C. Y., Ding, Y. T., Koo, H. S. Microstructural characterization of CIGS formation using different selenization processes. *Appl. Surf. Sci.*, 270, 139-144 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.142>
70. Huang, P.C., Sung, C.C., Chen, J.H. et al. Effect of selenization and sulfurization on the structure and performance of CIGS solar cell. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 29, 1444–1450 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8052-6>
71. Kaelin, M., Rudmann, D., Kurdesau, F. et al. Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*, 480, 486-490 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.007>