

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
Інститут високих технологій**

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ  
проф. Валерій Антонович Скришевський  
Протокол № \_\_\_\_\_ засідання кафедри  
від “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

**РІСТ БУФЕРНОГО ШАРУ  $Zn(O,S)$  ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЙОГО  
ІНТЕРФЕЙСУ З АБСОРБЕРОМ ДЛЯ ТОНКО-ПЛІВКОВИХ  
СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ  $Cu(In,Ga)Se_2$**

Кваліфікаційна робота магістра  
студента 2 року навчання  
спеціальності 105 «Прикладна фізика та  
наноматеріали»

**Рибальченка Євгенія Миколайовича**

Науковий керівник:  
д. ф.-м н., професор **Скришевський В. А.**

Оцінка захисту роботи

---

**КИЇВ 2021**

### **Анотація**

*У цій дипломній роботі була представлена оптимізація буферного шару Zn(O,S) для тонко-плівкового сонячного елемента на основі Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) за рахунок варіації умов процесу росту Zn(O,S). Також були досліджені різні шляхи обробки поверхонь для покращення інтерфейсу між буферним та абсорбуючим шарами. Для сонячних елементів із буферним шаром Zn(O,S) були спостережені ефективності, що перевищували коефіцієнт корисної дії еталонного зразку зі стандартним буферним шаром CdS на 1%.*

### **Аннотация**

*В этой дипломной работе была представлена оптимизация буферного слоя Zn(O,S) для тонкопленочного солнечного элемента на основе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) за счёт вариации условий процесса роста Zn(O,S). Также были исследованы разные способы обработки поверхностей для улучшения интерфейса между буферным и поглощающим слоями. Для солнечных элементов с буферным слоем Zn(O,S) были найдены эффективности, превышающие коэффициент полезного действия эталонного образца со стандартным буферным слоем CdS на 1%.*

### **Abstract**

*This thesis presents the optimization of the Zn(O,S) buffer layer for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin-film solar cells by variation of the deposition conditions of Zn(O,S). Besides, several surface treatment techniques and post deposition treatment steps are investigated to improve the quality of the interface between the absorber and Zn(O,S) buffer layers. Up to 1% better efficiencies are observed with Zn(O,S) buffer layers compared to the reference devices with CdS.*

Ключові слова: буферний шар, Zn(O,S), сонячний елемент, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS).

## Зміст

1.	Вступ.....	1
	1.1. Роль буферного шару .....	1
	1.2. Огляд буферних шарів без кадмію .....	2
2.	Огляд літератури .....	5
	2.1. Будова СЕ на основі CIGS .....	5
	2.2. Ріст Zn(O,S) методом депозиції в хімічній ванні (CBD).....	7
	2.3. Вплив параметрів CBD на роботу сонячного елемента.....	10
	2.4. Вплив товщини буферного шару на роботу сонячного елемента... 11	
	2.5. Оптимізація інтерфейсу між абсорбуючим та буферними шарами	12
	2.6. Оптимізація роботи СЕ після депозиції буферного шару.....	14
	2.7. Оптимізація інтерфейсу між віконним та буферним шарами .....	14
3.	Мета дипломної роботи .....	16
4.	Методи експериментального дослідження .....	17
5.	Результати та обговорення .....	20
	5.1. Вплив концентрації ТС та тривалості депозиції.....	20
	5.2. Вплив концентрації гідроксиду амонію .....	24
	5.3. Вплив віконного шару .....	29
	5.4. Вплив товщини буферного шару .....	31
	5.5. Вплив сульфиду амонію .....	35
6.	Висновки .....	40
7.	Літературні джерела.....	43

## 1. Вступ

Сьогодні, на ринку фотоелектричних систем найрозповсюдженішими є сонячні елементи (СЕ) на основі монокристалів кремнію. Однак їх виробництво є доволі витратним, головним чином через вироблення субстрату. Зниження ціни є складним завданням для цих сонячних елементів, оскільки кремній видобувають із піску. Цей процес вимагає нагрівання до температур вищих від температури плавлення Si (1414 °C), що, в свою чергу, споживає багато енергії.<sup>1</sup> Оскільки в кремнієвих СЕ використовується об'ємний шар матеріалу, такі пристрої є жорсткими, а також мають низьку питому потужність (відношення вихідної потужності СЕ до його маси). Такі характеристики обмежують використання кристалічного кремнію в галузях, де необхідна гнучкість, наприклад, у текстилі або для покриття викривлених поверхонь. Низька питома потужність також є проблемою для застосування кремнієвих СЕ в космосі.

Сонячні елементи на основі тонко-плівкових матеріалів здатні досягти набагато більшої питомої потужності за менших витрат на виробництво. На сьогоднішній день телурид кадмію (CdTe), халькопірит  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  (CIGS) та аморфний кремній (a-Si:H) є найбільш перспективними тонко-плівковими матеріалами для сонячних елементів. З них, перші два знаходяться у постійному змаганні за найвищу ефективність. На сьогодні, однак, СЕ на основі CIGS взяли верх.<sup>2</sup> Останній зареєстрований рекорд був досягнутий на початку 2019 року компанією Solar Frontier. На сонячному елементі, площею в  $1 \text{ cm}^2$ , вони спостерігали коефіцієнт корисної дії (ККД), рівний 23.35%.<sup>3</sup>

### 1.1. Роль буферного шару

Ще у 1975 році Shay et al. виявили, що p-n гетероперехід між  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) та сульфідом кадмію (CdS) може бути використаний як фотоелектричний сонячний елемент з ефективністю, якої на той час могли досягти лише трьома іншими системами: Si,  $\text{GaAs}/\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  та  $\text{InP}/\text{CdS}$ .<sup>4</sup> Однак такий гетероперехід мав наступні проблеми:

(1) Шар CdS, що був використаний у такій структурі, мав товщину між 5 мкм та 10 мкм. Такий шар не пропускав достатню кількість світла до абсорбера CIS.

(2) Порівняно вузька ширина забороненої зони CdS, розміром 2.42 eV, дозволяє йому поглинати фотони з короткими довжинами хвилі.

(3) Токсичність кадмію може становити потенційну небезпеку для навколишнього середовища та здоров'я.

Для вирішення цих проблем було запропоновано замінити CdS іншими матеріалами. Після повідомлень про успішне використання ZnO у сонячних елементах з ZnO/CdTe, Tomar та Garcia запропонували гетероперехід CIS/ZnO.<sup>5</sup> Але через велику різницю між сталими ґраток двох матеріалів, вони спостерігали низьку напругу холостого ходу ( $V_{OC}$ ), фактор заповнення (FF) і, як результат, низьку ефективність. Choudary et al. вперше додали тонкий буферний шар між CIS та ZnO для поліпшення інтерфейсу гетеропереходу.<sup>6</sup> Для цієї ролі було використано шари CdS товщинами до 250 нм, що дозволяло більшій кількості світла досягати абсорбера. Такі сонячні елементи демонстрували фотоструми на 15% вищі, ніж зареєстровані в еталонних пристроях CIS/CdS з товстішими шарами сульфїду кадмію. Сонячні елементи з буферним шаром CdS також мали кращі параметри, ніж без нього.<sup>7</sup>

Ці результати показали, що буферний шар відіграє важливу роль для сонячних елементів CIGS. Його основна мета - мінімізувати рекомбінацію зарядів згенерованих світлом поблизу інтерфейсу між абсорбуючим та віконним шарами. Включення в структуру буферного шару досягає цих цілей за рахунок пасивації пасток, що знаходяться на поверхні CIGS, та впливом на зонну діаграму гетеропереходів пристрою.<sup>8</sup>

## **1.2. Огляд буферних шарів без кадмію**

Для підвищення продуктивності CE CIGS, необхідна оптимізація інтерфейсу між абсорбуючим і буферним шарами. Заміна токсичного CdS

матеріалом, що має більшу ширину забороненої зони, може не тільки забезпечити більш екологічний пристрій, але й підвищити значення струму короткого замикання ( $I_{SC}$ ) сонячної батареї. Цей вигравш можливий, оскільки такі матеріали поглинатимуть менше фотонів у ближній області ультрафіолету. Це спрямовує усе більшу кількість дослідників розглядати використання альтернативних буферних шарів без Cd. Різні матеріали, переважно оксиди або сульфідні металів, розглядають як заміну CdS. Серед них:  $In_2S_3$ ,  $In_2Se_3$ ,  $Sn(O,S)_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnSe$ ,  $Zn_{1-x}Sn_xO$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,  $ZnS$  та  $Zn(O,S)$ .

Однією з проблем, що виникають внаслідок заміщення CdS, є метастабільна електрична поведінка сонячного елемента.<sup>9</sup> Цей ефект відбувається через вторинний бар'єр, який виникає на гетеропереході між CIGS і буферним шаром. Цей бар'єр блокує фотострум, але після опромінення світлом він стає меншим, і фактор заповнення сонячної батареї збільшується. Однак цей процес є двостороннім. Стабільна робота пристрою з альтернативним буферним шаром може бути досягнута за допомогою відпалу або тривалого опромінення світлом (OC) з ультрафіолетовими довжинами хвиль.<sup>10</sup>

Були досягнуті вагомні результати з буферним шаром з  $In_2S_3$ , не зважаючи на те, що ширина забороненої зони цього матеріалу лише трохи більша за CdS – 2.7 eV. SE з таким шаром досягли ефективності вище за 16%.<sup>11,12</sup> Spiering et al., за допомогою оптимізації товщини сульфідного індію та зміни матеріалу вікна, досягли рекордного значення ККД серед пристроїв із  $In_2S_3$  – 18.2%.<sup>13</sup>

Kim et al. досліджували буферний шар  $Sn(O,S)_2$ ,<sup>14</sup> але спостережена ефективність становила лише 9.4%. Оптимізувавши процес росту, вони покращили ККД до 11.5%,<sup>15</sup> який все ще був значно нижчим, ніж ефективність еталонного пристрою. Ці сонячні елементи мали низькі значення напруги холостого ходу та коефіцієнта заповнення, спричинені поганим інтерфейсом гетеропереходу.

Матеріали, які містять цинк мають великий потенціал для заміщення CdS в сонячних елементах CIGS, оскільки вони екологічно чисті та не шкідливі для здоров'я. Їх головна перевага - широка заборонена зона, що означає, що вони не поглинають світло з короткою довжиною хвилі. Однак це також може бути й недоліком. Коли два матеріали з різними ширинами забороненої зони утворюють гетероперехід, на його межі, між нижніми краями зони провідності (та/або верхніми краями валентної зони) різних матеріалів, може утворитись зміщення (розрив або пік). Можливі значення зміщення зони провідності ( $\Delta E_C$ ) для інтерфейсу CIGS/CdS – між 0 eV та 0.7 eV – були розраховані різними дослідниками та підсумовані у роботі Sterner.<sup>16</sup> Сонячні елементи на основі CIGS найкраще працюють, коли значення  $\Delta E_C$  знаходиться між 0 eV та 0.4 eV, оскільки для більш високих значень утворюється бар'єр, який блокує фотострум. У тих випадках, коли утворюється розрив зон (негативні значення  $\Delta E_C$ ) – час життя носіїв заряду, згенерованих світлом, на інтерфейсі CIGS/CdS стає низьким.<sup>17</sup> Матеріали з ширшою забороненою зоною ніж в CdS викликають більші значення  $\Delta E_C$  при утворенні гетеропереходу з CIGS.

У цій роботі, для створення сонячних елементів, був використаний оксисульфід цинку (Zn(O,S)). Цей вибір був умотивований тим, що чинний світовий рекорд ККД для СЕ на основі CIGS був досягнутий за допомогою буферного шару з Zn(O,S).<sup>3</sup> Цей матеріал вважається одним із найкращих претендентів для заміщення CdS. Змінюючи співвідношення сірки до кисню (S/S+O), його заборонену зону можна змінювати в широкому діапазоні від 2.63 eV до 3.6 eV.<sup>18</sup> Чудові результати були отримані Contreras et al., яким вдалося досягти ефективностей до 18.6% для сонячних елементів з буферним шаром Zn(O,S).<sup>19</sup> Світовий рекорд, 23.35%, був отриманий шляхом оптимізації структури тонко-плівкового СЕ.<sup>3</sup> Цього можна досягти шляхом впровадження різних технологій обробки поверхні абсорбера та готового пристрою для поліпшення якості інтерфейсу між CIGS та буферним шаром. Огляд таких методів представлений у наступному розділі.

## 2. Огляд літератури

У цьому розділі описана будова сонячного елемента CIGS та призначення кожної її складової. Представлений огляд сучасних досягнень тонко-плівкової фотоелектрики халькопіриту без кадмію з акцентом на досягненнях в оптимізації гетеропереходу між абсорбуючим і буферним шарами.

### 2.1. Будова СЕ на основі CIGS

Більшість комерційно доступних тонко-плівкових сонячних елементів виробляються на жорсткій скляній підкладці. Натрій-вапняне скло (SLG) – стандартна підкладка для типового СЕ на основі CIGS, будова якого зображена на Рисунку 1. Такий пристрій складається з поступово нанесених шарів матеріалу SLG/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/Al:ZnO, і згори покритий сіткою металевих електродів Ni/Al/Ni. Підкладка покрита молибденовою плівкою товщиною 500 нм, яка служить заднім електродом.

На задній електрод наноситься шар халькопіриту CIGS. Він складає частину гетеропереходу р-типу. Методи виробництва CIGS можна поділити на



Рисунок 1. Будова типового сонячного елемента на основі CIGS

дві категорії – базовані на одночасному випаровуванні речовин та базовані на процесі послідовної депозиції. Для першої категорії, пари прекурсорів (Cu, In, Ga, S та Se) спрямовуються на поверхню Mo при температурах, як правило, вищими за 500 °C. Там вони реагують між собою, утворюючи шар халькопіриту. Для другої – нанесення Cu, In та Ga здійснюється напиленням, електро-депозицією або друком. Потім шар відпалюють у середовищі, насиченим селеном і сіркою.<sup>20</sup> Ширина забороненої зони CIGS може змінюватися від 1.01 eV до 1.68 eV, в залежності від співвідношень Ga/(Ga+In) та S/(S+Se), які можна регулювати під час виготовлення шару. Типова товщина шару CIGS становить від 1.5 мкм до 2 мкм.

Буферний шар наноситься поверх абсорбера. Як зазначалося у вступі, головним чином, він використовується у сонячних елементах CIGS задля зменшення швидкості рекомбінації на межі розділу між абсорбуючим та віконними шарами. Однак це не єдина ціль буферу, оскільки він також використовується для захисту поверхні абсорбера від будь-яких фізичних пошкоджень, які можуть бути спричинені розпиленням на нього ZnO. Буферний шар також відіграє роль оптичного елемента у системі ZnO/CdS/CIGS.<sup>21</sup> Без нього підвищується кількість світла, відбитого від поверхні сонячного елемента, що призводить до зменшення фотоструму.

Частина гетеропереходу n+ типу сонячного елемента забезпечується прозорим шаром провідного оксиду (TCO). У типовому сонячному елементі CIGS цей шар складається з двох: 100 нм власного i-ZnO та 400 нм високолегованого Al:ZnO. Власний ZnO присутній у структурі для запобігання дифузії Al у буферний шар, оскільки це може спричинити його шунтування. Передній електрод представляє собою алюмінієву сітку, яка забезпечує омичний контакт пристрою. Внизу та зверху він покритий Ni для запобігання окислення на повітрі або через ZnO.

## 2.2. Ріст Zn(O,S) методом депозиції в хімічній ванні (CBD)

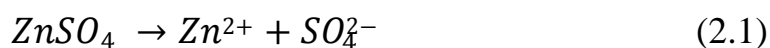
Буферні шари, що не містять кадмію, можна наносити методами депозиції у хімічній ванні (CBD), золь-гелю, радіочастотного (RF) розпилення або атомно-шаровим осадженням (ALD). Останні два часто використовуються завдяки можливості точно контролювати вміст вирощуваного матеріалу. Це може бути корисним для отримання добре відтворюваних результатів із такими матеріалами, як  $Zn_{1-x}Sn_xO$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , та  $ZnO_xS_{1-x}$  (Zn(O,S)). Основним недоліком ALD є його низька швидкість осадження, а радіочастотне розпилення може пошкодити чутливу поверхню абсорберу. Досить хороші результати спостерігались для сонячних елементів із буфером Zn(O,S), осадженим цими методами, однак сучасні структури з CBD Zn(O,S) демонструють вищу ефективність.<sup>3,22,23</sup>

Одним із недоліків CBD є той факт, що в плівках матеріалу, виготовленого цим методом, часто може бути присутній кисень у формі оксиду або гідроксиду. Через велику різницю у значеннях констант рівноваги ( $K_{SC}$ ) кадмію гідроксиду  $Cd(OH)_2$  та сульфїду кадмію  $CdS$  (відповідно  $2 \cdot 10^{-14}$  та  $1 \cdot 10^{-28}$ ), в результаті CBD ростуть плівки, що головним чином містять  $CdS$ . Це не так для сульфїду цинку. Константи рівноваги для гідроксиду та оксиду цинку, відповідно, мають значення  $1 \cdot 10^{-16}$  та  $3 \cdot 10^{-25}$ . Відношення цих констант становить  $3 \cdot 10^8$ , що є набагато меншим від значення для кадмію:  $2 \cdot 10^{14}$ . Через невелику різницю в значеннях  $K_{SC}$  ( $Zn(OH)_2$ ) та  $K_{SC}$  ( $ZnS$ ), у плівках  $ZnS$ , вирощених методом CBD, присутня значна кількість оксидів та гідроксидів. Таким чином насправді утворюється шар Zn(O,S).<sup>24</sup>

Наявність  $Zn(OH)_2$  у плівці Zn(O,S) є не вигідною, через те, що гідроксид створює додаткові локальні пастки, що сприяють рекомбінації зарядів, згенерованих світлом. Чистка аміаком після депозиції Zn(O,S) допомагає позбутися гідроксиду. Було показано, що сонячні елементи, під час процесу виготовлення яких був включений етап чистки аміаком, мали кращу продуктивність, ніж виготовлені без нього.<sup>25</sup>

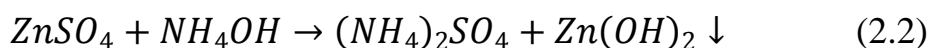
Процес росту шару Zn(O,S) методом CBD базується на реакції іонів цинку, оксигену та сірки у водному розчині. Є декілька варіацій цього процесу, під час яких використовують токсичні речовини гідразин та триетаноламін, проте в цій секції описаний оптимальний рецепт.<sup>26</sup> Він безпечний для здоров'я та навколишньої середовища, простий та відносно дешевий. У цьому рецепті, цинковий купорос (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) використовується в якості джерела іонів цинку, тіосечовина (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) – як джерело іонів сірки, та гідроксид амонію (NH<sub>4</sub>OH) – як каталізатор та комплексоутворювач.

Спершу сіль цинку висипають у воду, щоб утворилися іони цинку:



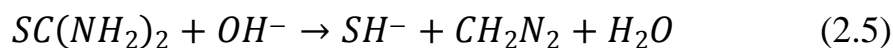
Після цього до розчину додають тіосечовину (ТС). Її додавання викликає утворення комплексних сполук між цинком та тіосечовиною, що зменшує кількість іонів, доступних для росту шару Zn(O,S). Щоб цього уникнути, концентрація ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O не повинна перевищувати 0.15 М.<sup>8</sup>

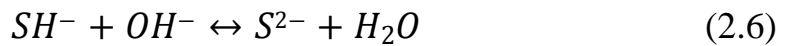
Потім до розчину додають NH<sub>4</sub>OH, який зв'язує вільні іони цинку в білий желеподібний осад – гідроксид цинку. Проте, якщо додати надлишок гідроксиду амонію, Zn(OH)<sub>2</sub> легко розкладається назад у Zn<sup>2+</sup> та NH<sub>3</sub> серією реакцій:



Якщо концентрація NH<sub>4</sub>OH у розчині нижча за 2.7 М, гідроксид цинку не здатен розкластися.<sup>8</sup> Тому, через велику швидкість випаровування за температур, що використовуються під час CBD (70 °C та вище), на початку процесу необхідно використовувати більшу кількість гідроксиду амонію.

У лужному середовищі, тіосечовина розкладається на іони сірки як:





Після додавання гідроксиду амонію, зразки поміщують у розчин.  $NH_4OH$ , за умови якщо була додана достатня його кількість, сприяє агломерації іонів  $Zn^{2+}$  та  $S^{2-}$  на поверхні CIGS. Так відбувається ріст шару ZnS іон-іонним методом. На цьому етапі, депозиція – повільна. Проте, через випаровування гідроксиду амонію протягом процесу, змінюються рН розчину та умови росту шару. З пониженням концентрації  $Zn(OH)_2$ , стає можливим формування гідроксиду цинку. Проте, через наявність у розчині комплексоутворювача, гідроксид цинку не осідає і розчин стає колоїдним. Через різницю в константах рівноваги гідроксиду та сульфїду цинку, ріст останнього – вигідніший, через це частинки  $Zn(OH)_2$ , що таки прикріпилися до поверхні зразків, обмінюють гідроксильну групу на сульфїдну.  $Zn(OH)_2$ , що не перетворився у ZnS формує ZnO за температур, вищих за  $50^{\circ}C$ , в результаті чого утворюється плівка  $Zn(O,S)$ .<sup>8</sup> З випаровуванням гідроксиду амонію реакція пришвидшується, бо метод росту змінюється на кластерний. Момент переходу одного методу росту в інший супроводжується зміною кольору розчину з прозорого на білий. Зразки необхідно вийняти з хімічної ванни тоді, коли концентрації гідроксиду амонію недостатньо, щоб забезпечити достатню кількість вільних іонів сірки для росту  $Zn(O,S)$ .

Якщо зовнішні умови сприяють додатковому руху розчину, великі скупчення частинок можуть прикріплюватися до поверхні абсорбуючого шару замість того, щоб осідати на дні ванни. Такі скупчення підвищують ефект опромінення світлом сонячних елементів, чим понижують їх стабільність.<sup>27</sup> Тому, під час депозиції шару  $Zn(O,S)$  необхідно уникати будь-якого помішування. Зразки ж повинні опускатися у ванну вертикально. У такому положенні бульбашки не повинні затримуватися на абсорбері, в результаті чого вони могли б заважати однорідному росту буферного шару.<sup>27</sup>

$Zn(O,S)$  вирощений методом CBD може бути покращений за допомогою застосунку ультразвукових (УЗ) вібрацій під час депозиції.<sup>28</sup> УЗ-CBD

виробляє більш однорідний буферний шар з кращим пропусканням усіх довжин світла. Покращення фактору заповнення на 6.5% було помічене для сонячних елементів з шаром Zn(O,S), вирощеним цією технікою. Швидкість росту плівки таким методом повільніша, ніж за звичного CBD.<sup>28</sup>

### 2.3. Вплив параметрів CBD на роботу сонячного елемента

Як було вказано в попередньому розділі, кількість солі цинку, доданої до розчину, не повинна перевищувати певного граничного значення, щоб запобігти утворенню комплексних сполук між іонами тіосечовини та цинку.<sup>8</sup> Концентрації самої тіосечовини та гідроксиду амонії також можуть бути змінені для оптимізації процесу CBD. Варіація кількості NH<sub>4</sub>OH призводить до зміни тривалості депозиції буферного шару,<sup>24</sup> тоді як змінюючи концентрацію TC, можливо впливати на відношення сірки до кисню в плівці Zn(O,S) і, як наслідок, ширину забороненої зони матеріалу.<sup>29</sup>

Wu et al. вивчали ефект концентрації тіосечовини на продуктивність SE CIGS. Використання 0.1 М, 0.2 М, 0.4 М, та 0.6 М призвело до буферних шарів Zn(O,S) з відношенням S/(S+O) від 0.15 до 0.53. Спостерігалася нелінійна поведінка ширини забороненої зони із ростом вмісту сульфуру в плівці. Найменше значення, 3.72 eV, відповідало співвідношенню сірки до кисню рівному 0.44, отриманого при додаванні 0.4 М тіосечовини. Тоді як максимальне значення, 4.04 eV, відповідало співвідношенню 0.15, що було отримане з 0.1 М TC. Вміст сульфуру також вплинув на зонну діаграму гетеропереходу між CIGS та Zn(O,S). 0.1 М – єдина концентрація, за якої був спостережений розрив зони провідності. Через низьку якість гетеропереходу в таких SE спостерігалася найнижча ефективність (низькі значення V<sub>OC</sub> та FF). Найкращий ККД був помічений у пристроях із шаром Zn(O,S) отриманих рецептом із 0.2 М TC. Ці SE показали вищі значення щільності струму короткого замикання (J<sub>SC</sub>) та FF за еталонні пристрої із буферним шаром CdS. Значення зміщення зони провідності для інших рецептів перевищувало 0.5 eV, що блокувало частину фотоструму, в результаті чого спостерігалися нижчі

значення  $J_{SC}$ . Щоправда, цей ефект компенсувався високими значеннями  $V_{OC}$  через невелику рекомбінацію зарядів на переході Zn(O,S)/CIGS для SE із буферними шарами, отриманими з 0.6 М ТС. ККД цих пристроїв було лише на 0.44% нижче від найкращого значення.<sup>29</sup>

#### **2.4. Вплив товщини буферного шару на роботу сонячного елемента**

Через ширину забороненої зони сульфїду кадмію, оптимізація товщини шару CdS критична для отримання високопродуктивних сонячних елементів із цим буфером. Чим тонший цей шар, тим менше він поглине фотонів із довжиною світла між 350 нм та 520 нм. Попри це, є фактори, які обмежують мінімальне значення товщини CdS. Виключення або використання дуже тонкого шару буферу призводить до зниження фотоструму, спричиненого відбиттям падаючого світла.<sup>21</sup> Під час росту методом CBD, плівка CdS неоднорідно розповсюджується по поверхні CIGS через її шорсткість. Шари із товщинами меншими за 10 нм є занадто тонкими, щоб запобігти утворення у них дірок.<sup>30,31</sup> Зовнішня квантова ефективність сонячного елемента (відношення між кількістю носіїв заряду, зібраних SE, до кількості фотонів світла, що потрапили на поверхню SE) набагато краща для структур із 10 нм CdS, порівняно із 80 нм.<sup>21,30</sup> Для таких тонких плівок, щоправда, спектральний відклик від довших довжин світла – менший, ніж для товстих шарів CdS. Товщина буферного шару CdS у 40 нм вважається оптимальною.<sup>21</sup>

Оскільки Zn(O,S) не поглинає фотони із короткими довжинами хвилі, немає сенсу використовувати такий тонкий шар як 10 нм. Через це утворення дірок в буферному шарі не повинно бути проблемою. Попри це, товщина матеріалу все ж може впливати на проходження світла через нього. Теоретичне значення ККД SE падає від 20.6% до 17.9% через зменшення  $J_{SC}$ , коли товщина Zn(O,S) збільшують з 40 нм до 120 нм.<sup>31</sup> З іншого боку, експериментально був зареєстроване покращення ефективності на 1.1% для SE із 100 нм Zn(O,S) вирощеного методом УЗ-CBD, порівняно із структурами з товщиною шару у 30 нм, вирощеного в тих же умовах.<sup>28</sup> Для тонших плівок

спостерігається підвищена рекомбінація зарядів на інтерфейсі через більшу концентрацію дефектів.<sup>23</sup>

Товщина Zn(O,S) також впливає на метастабільність сонячного елемента.<sup>10</sup> Товщі буферні шари сприяють швидшому досягненню стабільної фотоелектричної поведінки під УФ випромінюванням. Пристрої із 100 нм Zn(O,S) досягли піку своєї продуктивності на 9 хвилин раніше за пристрої із товщиною шару в 30 нм. Фінальне значення ККД, щоправда, було однакових для обох СЕ.<sup>10</sup>

Товщина буферного шару може бути збільшена за рахунок подовження тривалості депозиції та/або шляхом повторення процесу росту за однакових умов. Деякі дослідження свідчать, що другим методом можна отримати більш однорідні шари матеріалу. Розкид значень фактору заповнення та ККД сонячних елементів з Zn(O,S), вирощеним протягом 30 та 40 хвилин, був більшим за розкид значень пристроїв з буферним шаром, вирощеним один раз або тричі протягом 20 хвилин.<sup>28</sup>

## **2.5. Оптимізація інтерфейсу між абсорбуючим та буферними шарами**

Якість поверхні абсорберу дуже важлива для отримання оптимального гетеропереходу між шарами CIGS та Zn(O,S). Протягом росту халькопіриту, на його поверхні можуть з'явитися небажані вторинні фази оксидів та селенідів. Ці фази створюють шунтуючі регіони на гетеропереході між абсорбуючим та буферним шарами, які затримують на собі заряди, згенеровані світлом, тим самим зменшуючи  $J_{SC}$  сонячного елемента. Щоб їх позбутися, перед депозицією буферного шару, застосовують техніки травлення.

Від оксидів селеніду, та селенідів індію та галію можна позбутися шляхом опускання абсорберу в  $NH_3$ . Вплив різних концентрацій амонію на морфологію CIGS та продуктивність сонячних елементів з буферним шаром Zn(O,S) був досліджений Li et al.<sup>25</sup> Зразки халькопіриту були травлені у підігрітому розчині амонію з концентраціями 1 М, 7 М, та 14 М. Якість вирощеного шару Zn(O,S) була краща для зразків, травлених з найнижчою

концентрацією амонію, що визначилося вищими значеннями фактору заповнення та ефективності. Травлення також мало вплив на ефект поглинання світла сонячними елементами. СЕ, для травлення яких використовували 1 М  $\text{NH}_3$  досягли стабільної продуктивності за 5 хвилин під УФ випромінюванням. Це було у два рази швидше за час, який був необхідний пристроям із абсорберами, травленими більшими концентраціями амонію. Більше того, різниця між початковим та стабільним значеннями ККД для 1 М амонію було лише 0.36%. Різниця для СЕ травлених 7 М та 14 М  $\text{NH}_3$  становила 2% та 3% відповідно. Ці спостереження показали, що обробка поверхні CIGS правильною концентрацією амонію не тільки покращують якість гетеропереходу, а й зменшує метастабільність сонячного елемента.

Сульфурізація абсорберу – один із методів хімічної пасивації його поверхні, що призводить до пониження рекомбінації зарядів на інтерфейсі між CIGS та  $\text{Zn(O,S)}$ .<sup>32,33</sup> Для цього розглядався  $\text{H}_2\text{S}$ ,<sup>33</sup> проте, через його токсичність були необхідні кращі альтернативи. Сульфіди третьої групи (In, Ga, Al, та Y) можуть бути використані для пасивації халькопіриту. Nakada et al. вивчали їх ефект на продуктивність сонячних елементів.<sup>32</sup>  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  занурили у підігрітий до 80 °C водний розчин цих сполук на 10 секунд.<sup>32</sup> Головне покращення порівняно з еталонними зразками ( $\text{H}_2\text{S}$ ) було помічене для щільності струму, що може бути викликане зменшеною рекомбінацією за рахунок кращої пасивації поверхні CIGS.

Для травлення вторинних фаз  $\text{Cu}_x\text{Se}$  використовували ціанід калію (KCN). Проте, через його токсичність, Buffiere et al. запропонували замінити його сульфідом амонію (AS) ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ).<sup>10</sup> Травні властивості цієї речовини були на рівні KCN. Більше того, використання CIGS, травленого сульфідом амонію, покращило значення напруги холостого ходу, порівняно із СЕ травленими ціанідом калію.<sup>10</sup>

## 2.6. Оптимізація роботи СЕ після депозиції буферного шару

Якість гетеропереходу між CIGS та Zn(O,S) також може бути покращена після депозиції буферного шару або завершеного СЕ. Інтерфейс між цими двома шарами може бути покращений за допомогою відпалу. Вплив високих температур може викликати дифузію сульфуру з буферу до абсорберу. Позитивний ефект цієї дифузії був вперше продемонстрований на прикладі шару CdS. Ефективність покращилася з 12.5 % до 13.8 % після відпалу за 250 °C протягом 2 хвилин.<sup>34</sup> Такі температури, на жаль, дуже великі для структур, що містять цинк.<sup>9,35</sup> Погіршення інтерфейсу CIS/Zn(O,S) було спостережене Kushiya et al. після відпалу за 300 °C.<sup>9</sup> Найбільше покращення фактору заповнення було спостережене після 15 хвилин відпалу за 200 °C. Ефект відпалу був не таким вагомим для СЕ, в яких віконний шар був нанесений за високих температур.<sup>9</sup>

Дифузія іонів цинку в абсорбер також сприяє покращенню роботи сонячного елемента. Це було показано Lee et al. на прикладі буферного шару  $Zn_xMg_{1-x}O$ .<sup>35</sup> Було перевірено, що іони магнезії були відсутні в шарі CIGS, тож ефект Mg не міг завадити спостереженню за впливом іонів цинку, вміст яких був знайдений у верхніх 30 nm шару абсорберу після ALD осадження буферу. Температура росту була 120 °C, що означає що Zn може легко проникнути у CIGS через вакансію Cu навіть за відносно низьких температур. З підвищенням температури росту, кількість цинку, що проникав у шар абсорберу також зростала. Проте, СЕ з шарами  $Zn_xMg_{1-x}O$ , отриманими за вищих температур не показували такого ж покращення фотоелектричних параметрів, як отримані за 120 °C, що свідчило про наявність ефекту перенасичення цинку в CIGS.<sup>35</sup>

## 2.7. Оптимізація інтерфейсу між віконним та буферним шарами

Використання буферного матеріалу без кадмію викликає необхідність оптимізації інших складових сонячного елемента, однією з яких є TCO. Zn(O,S) може мати більшу ширину забороненої зони, ніж ZnO, який

використовується як вікно у типовому СЕ на основі CIGS. Було показано, що заміна ZnO матеріалом, що дозволяє пропускати ультрафіолетову частину спектра до абсорбуючого шару, може призвести до гарних результатів.<sup>36</sup> Заміна типового гетеропереходу CdS/ZnO на подвійний буферний шар Zn(O,S)/ZnMgO призвела до досягнення світових рекордів ефективності.<sup>3,37</sup>

### 3. Мета дипломної роботи

Ціллю цієї роботи була оптимізація альтернативного буферного шару Zn(O,S) для покращення продуктивності тонко-плівкових сонячних елементів на основі CIGS. Щоб досягти цього, був досліджений ефект реагентів хімічної ванни (ТС та NH<sub>4</sub>OH). Варіація концентрації реагентів може вплинути на властивості як вирощеної плівки так і самого процесу депозиції:

- Концентрація тіосечовини впливає на відношення сірки до кисню буферного шару. Змінюючи ширину забороненої зони таким чином можна покращити роботу сонячного елемента.
- Додаючи різну кількість гідроксиду амонію, можна регулювати кількість вільних іонів цинку, а отже, й склад вирощуваного Zn(O,S). Оскільки NH<sub>4</sub>OH також грає роль комплексоутворювача, що запобігає утворенню гідроксиду цинку, його концентрація також впливає на тривалість депозиції.

Окрім цього, були досліджені техніки обробки поверхні та сонячного елемента:

- Був досліджений вплив сульфід амонію на поверхню абсорбера. Занурення у AS може бути використане для того, щоб позбутися небажаних вторинних фаз, тим самим покращуючи J<sub>SC</sub> сонячного елемента.
- Після депозиції буферного шару, пристрої були відпалено для дослідження впливу дифузії сульфуру в CIGS.

Був перевірений ефект віконного шару з більшою шириною забороненої зони на роботу CE CIGS із буферним шаром Zn(O,S).

#### 4. Методи експериментального дослідження

Для депозиції Zn(O,S) були використані два види зразків (5.0 см × 5.0 см): підкладка SLG та напилений CIGS. Використане натрій-вапняне скло було товщиною в 3 мм з 545 нм молібдену нанесеним на нього методом RF розпилення. SLG було використане для дослідження оптичних властивостей буферного шару (коефіцієнт пропускання та відбиття), тоді як CIGS – для подальшого дослідження властивостей інтерфейсу між абсорбером та Zn(O,S) методами фотолюмінесценції (PL) та фотолюмінесценції з розділенням у часі (TRPL), вольт-амперної характеристики (ВАХ) та зовнішньої квантової ефективності (EQE).

**Депозиція абсорбуючого шару:** Шар абсорберу товщиною 1.69 мкм був нанесений на підкладку з SLG, покриту молібденовою плівкою, компанією Solliance (Ейндговен, Нідерланди) методом напилення. Останнім кроком виготовлення CIGS була хімічна пасивація його поверхні. Відношення CGI (Cu/(Ga+In)) та GGI (Ga/(Ga+In)) абсорберу – відповідно 0.817 та 0.304.

**Обробка сульфідом амонію (AS):** Зразки CIGS були занурені у розчин сульфіду амонію (з концентрацією сульфуру: 6.0% - 7.5%) за кімнатної температури. Тривалість травлення варіювалася між 5 хвилинами та 35 хвилинами для визначення оптимального значення.

**Депозиція Zn(O,S):** Zn(O,S) був нанесений на абсорбер (або SLG) методом депозиції у хімічній ванній. Мензурка із необхідною кількістю води занурювалася у ванну із температурою води 75 °C. Температура ванни підтримувалася постійною за допомогою плити.

Цинковий купорос концентрацією 0.15 М (Alfa Aesar, ACS, 99.0% - 103.0%) був використаний як джерело іонів цинку. Порошок ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O додається в мензурку, коли температура в ній доходить до 75 °C. Потім розчин розмішують протягом 3 хвилин, доки порошок не розчиниться повністю. ТС (Sigma-Aldrich, ACS reagents, ≥99.0%) висипають після цього та розмішують розчин 2 хвилини. Концентрацію тіосечовини змінювали між 0.2 М та 0.8 М.

Зразки були поміщені у розчин вертикально через хвилину після вливання у нього гідроксиду амонію (29%). Досліджені концентрації гідроксиду амонію становили 2 М, 4 М, та 6 М. Кількість  $\text{NH}_4\text{OH}$  була розрахована на момент його додавання у розчин. Під час процесу, випаровуванню гідроксиду амонію нічого не заважало – мензурка із розчином не була накрита плівкою. Швидкість процесу на початку – доволі повільна. Стрімке підвищення товщини шару CBD  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  зазвичай супроводжується зміною кольору розчину із прозорого на білий. Тривалість росту варіювалася для визначення значення, яке б забезпечувало б найкращу якість буферного шару. Наш стандартний рецепт виготовлення CBD  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  включав 0.15 М  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.6 М ТС та 4 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Товщина буферного шару варіювалася зміною тривалості процесу росту та повторенням росту шару за однакових експериментальних умов.

**Виготовлення сонячних елементів:** Для дослідження ефекту травлення абсорберу сульфідом амонію, два види абсорбуючого шару CIGS були використані при виготовленні СЕ – з та без АS травлення. Після депозиції буферного шару  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ , зразки були занурені у розчин гідроксиду амонію з концентрацією активної речовини 0.1 М для того, щоб позбутися можливого осаду гідроксиду цинку на поверхні плівки. Після цього, зразки були відпалені протягом 30 хвилин за 200 °С. Така температура була обрана, через те, що в літературі було доведено, що вона забезпечує найкращу роботу сонячних елементів.<sup>9</sup>

Виготовлення сонячних елементів завершувалося розпиленням шару ТСО та металічної сітки. Віконний шар складався з подвійного шару  $i\text{-ZnO}$  та оксиду олову індію (ІТО) –  $i\text{-ZnO}/\text{ITO}$  (ТСО-1), або одного шару ІТО (ТСО-2). Товщина шару власного  $\text{ZnO}$  була 60 нм а оксиду олову індію – 150 нм. Металічна сітка складалася з потрійного шару матеріалу  $\text{Ni}/\text{Ag}/\text{Ni}$ , в якому товщина шарів нікелю була 25 нм, а срібла – 500 нм. Площа сонячного елементу складала 0.5  $\text{cm}^2$ .

Еталонні сонячні елементи склалися з поступово нанесених шарів матеріалу SLG/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/ITO, покритих сіткою електродів Ni/Ag/Ni.

**Методи характеристики:** Коефіцієнти пропускання та відбиття були досліджені для шару Zn(O,S) на підкладці SLG. За допомогою цих вимірів, був перевірений ефект різних параметрів на пропускання світла та ширину забороненої зони буферного шару.

Методи дослідження фотолюмінесценції були використані для характеристики рекомбінації зарядів, згенерованих світлом, на інтерфейсі між буферним та абсорбуючим шарами. Зразки опромінювалися лазером із довжиною хвилі 532 нм, часом інтеграції 250р та частотою повторення 3 МГц. Фотолюмінесценція була знята для чистого CIGS та після кожного етапу виготовлення інтерфейсу (травлення сульфідом амонію, депозиція буферного шару, та відпалу). Значення PL були зняті для кожного зразку CIGS через те, що час розпаду був різним для кожного зразку. Отримані криві були апроксимовані у програмі Origin Pro, використовуючи функцію подвійної експоненти (ExpDec2), щоб отримати відповідні значення часу розпаду. Поверхня зразків також була вивчена за скануючим електронним мікроскопом (SEM) та методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) для чистого CIGS та після кожного етапу вироблення інтерфейсу між абсорбуючим та буферним шарами.

ВАХ сонячних елементів були досліджені за допомогою пристрою Oriel під штучним сонцем з випрямляючим фільтром AM1.5. Зовнішня квантова ефективність сонячних елементів була досліджена для пристроїв з найкращими фотоелектричними (ФЕ) показниками.

## 5. Результати та обговорення

### 5.1. Вплив концентрації ТС та тривалості депозиції

Ширина забороненої зони Zn(O,S) сильно залежить від вмісту сульфуру у ньому. Якщо для росту буферного шару використовується метод CBD, відношення сірки до кисню в ньому можна регулювати зміною концентрації тіосечовини.

Концентрації тіосечовини, що були досліджені у цій роботі – 0.2 М, 0.4 М, 0.6 М, та 0.8 М. Для того, щоб зберегти чистоту експерименту, молярність цинкового купоросу та гідроксиду амонію підтримували постійними для різних концентрацій ТС; вони становили 0.15 М та 4 М відповідно. Із підвищенням вмісту ТС у розчині, зміна його кольору починається раніше (Рисунок 2). Через більшу кількість іонів цинку, пришвидшується утворення частинок ZnS та, в результаті, й сам процес CBD стає швидшим. Спостережена залежність відповідає попередньо повідомленим результатам.<sup>24</sup>

Варіація тривалості депозиції була здійснена для того, щоб перевірити ефективність цього методу для виготовлення товстіших плівок Zn(O,S). Для кожної концентрації ТС були перевірені чотири тривалості: 17, 27, 42 та 57 хвилин. Відлік часу починався в момент занурення зразків у розчин. Для шарів, вирощених рецептом із 0.8 М ТС, зміна кольору спостерігалася вже

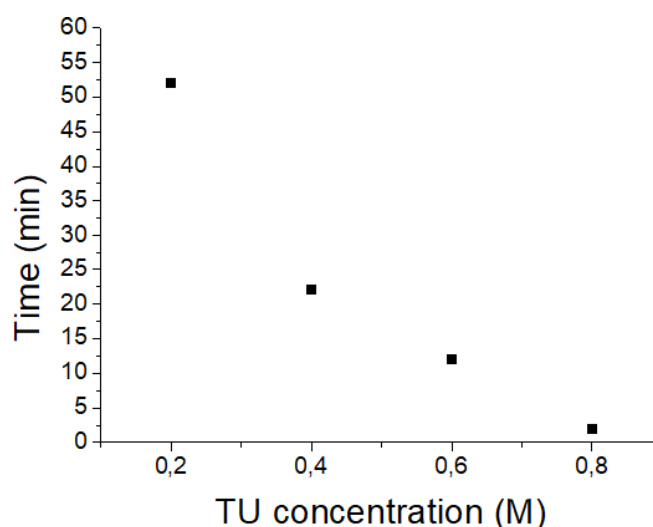


Рисунок 2. Залежність моменту зміни кольору розчину від концентрації ТС у CBD процесі

через 3 хвилини після занурення. Щоб мати зразки із шарами окси-сульфіду цинку, отриманими через 5 хвилин після зміни кольору для кожного рецепту, замість 17 хвилин, перша тривалість занурення у розчин з концентрацією ТС 0.8 М була всього 8 хвилин. Zn(O,S) був вирощений у різних умовах на натрій-вапняному склі для дослідження оптичних властивостей плівки.

Очікувано, підвищена тривалість депозиції викликає ріст товщин плівок Zn(O,S). Коефіцієнт пропускання Zn(O,S), отриманого рецептом з 0.6 М ТС, (0.6 М ТС Zn(O,S)) можна побачити на рисунку 3. Зразки, занурені менше ніж на 30 хвилин, не поглинають велику кількість світла. Кількість світла, пропущеного цими зразками та через чисту підкладку, відрізняється не більше ніж на 10%. Зразки, які були у розчині найдовше, поглинають велику кількість світла у всьому видимому спектрі, тому цю тривалість депозиції ми вважали непридатною для виготовлення високоефективних сонячних елементів. Подібний тренд спостерігався і для плівок, вирощених рецептом з 0.4 М ТС. Через вищу швидкість реакції в розчині з концентрацією 0.8 М ТС, шари вирощені протягом 42 та 57 хвилин поглинали більше 10% відсотків світла порівняно із натрій-вапняним склом. Колір розчину з концентрацією ТС 0.2 М змінився лише після 52 хвилин, що означає, що у ньому плівки були вирощені

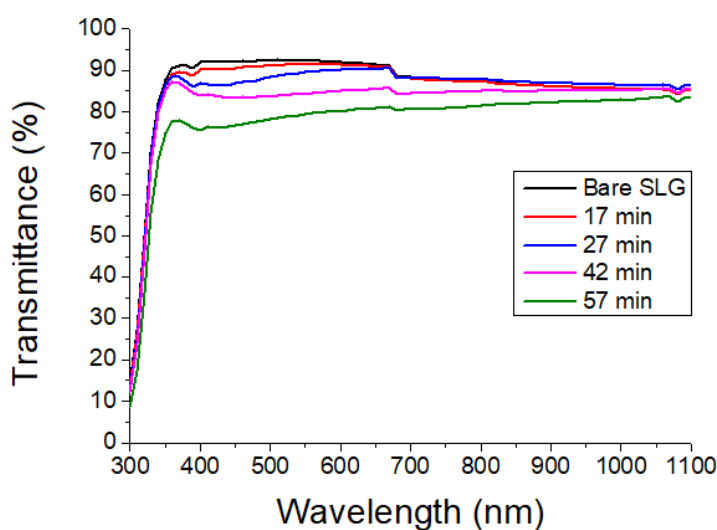


Рисунок 3. Коефіцієнт пропускання непокритого SLG та SLG з шарами 0.6 М ТС Zn(O,S), отриманих протягом різної тривалості росту

іон-іонним методом. Повільна швидкість росту окси-сульфіду цинку призвела до прозорих шарів навіть після 57 хвилин знаходження в CBD.

Помітні скупчення частинок присутні на шарах Zn(O,S), вирощених протягом 42 та 57 хвилин. Вони були помічені на усіх зразках, незалежно від використаного рецепту. Для найбільшої концентрації ТС менші скупчення були спостережені навіть для плівок, вирощених протягом 27 хвилин. Ці скупчення зникають після занурення зразків у розчин гідроксиду амонію, що означає, що вони можуть бути з гідроксиду цинку. Після чистки, коефіцієнт пропускання зразків, на яких були помічені скупчення, покращився в середньому на 5%. Коефіцієнт пропускання решти зразків залишився незмінним. Утворення Zn(OH)<sub>2</sub> та його прилипання до твердих поверхонь є очікуваним під час довшої депозиції через постійне випаровування NH<sub>4</sub>OH із розчину. Цей процес є небажаним, так як прилипання великих частинок до поверхні шару Zn(O,S) може припинити подальший однорідний ріст плівки.

Ширина оптичної забороненої зони матеріалу може бути знайдена з графіку Тауца як функціональне відношення між  $(\alpha h\nu)^2$  та  $h\nu$ . Де  $h\nu$  – енергія фотону світла із довжиною хвилі  $\nu$ ,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання матеріалу. Теорія Кубелки-Мунк була використана для знаходження  $\alpha$  з інформації про коефіцієнт відбиття:

$$\alpha = (1 - R)^2 / (2R) \quad (5.1)$$

де R – це коефіцієнт відбиття.

Оптична заборонена зона може бути знайдена як лінійна апроксимація  $(\alpha h\nu)^2$  до нуля, як зображено на рисунку 4 для 0.6 М ТС Zn(O,S). Ширини оптичної забороненої зони шарів Zn(O,S), отриманих з використанням різних концентрацій ТС, можна побачити на рисунку 5А. Найбільше значення, 2.88 еВ, було отримане для рецепту з 0.4 М ТС, тоді як найменше, 2.76 еВ, – з 0.6 М ТС. Різниця між граничними значеннями доволі низька, що демонструє незначний вплив тіосечовини на склад плівки Zn(O,S), вирощеної методом

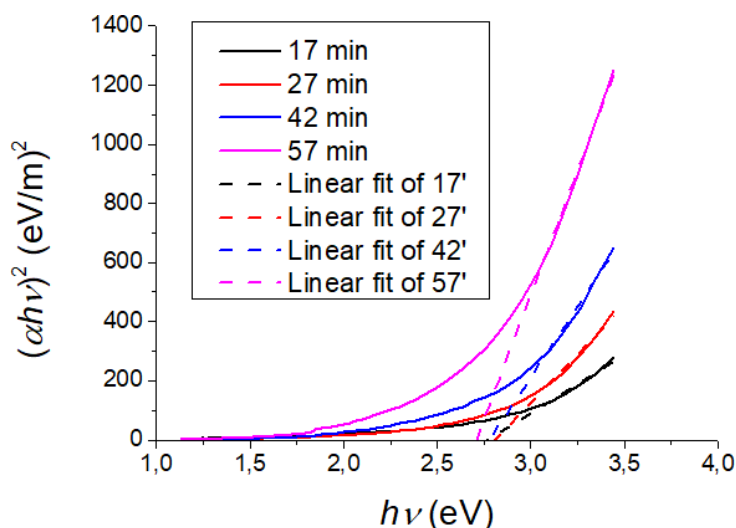


Рисунок 4. Графік Тауца для шарів 0.6 М ТС Zn(O,S), вирощених протягом різної тривалості депозиції

SBD. Похибка ширин оптичної забороненої зони, отриманих для певних концентрацій ТС, була розрахована як стандартне відхилення значень, отриманих для шарів, вирощених протягом різної тривалості депозиції. Після зміни кольору розчину, відсоток кисню у плівці Zn(O,S) повинен зростати з часом, через утворення ZnO із гідроксиду цинку.<sup>8</sup> Це означає, що відношення сірки до кисню в складі плівки протягом депозиції повинно змінюватись, відповідно змінюючи й ширину забороненої зони. Проте побачена флуктуація значень для шарів Zn(O,S), вирощених протягом різних періодів часу, була

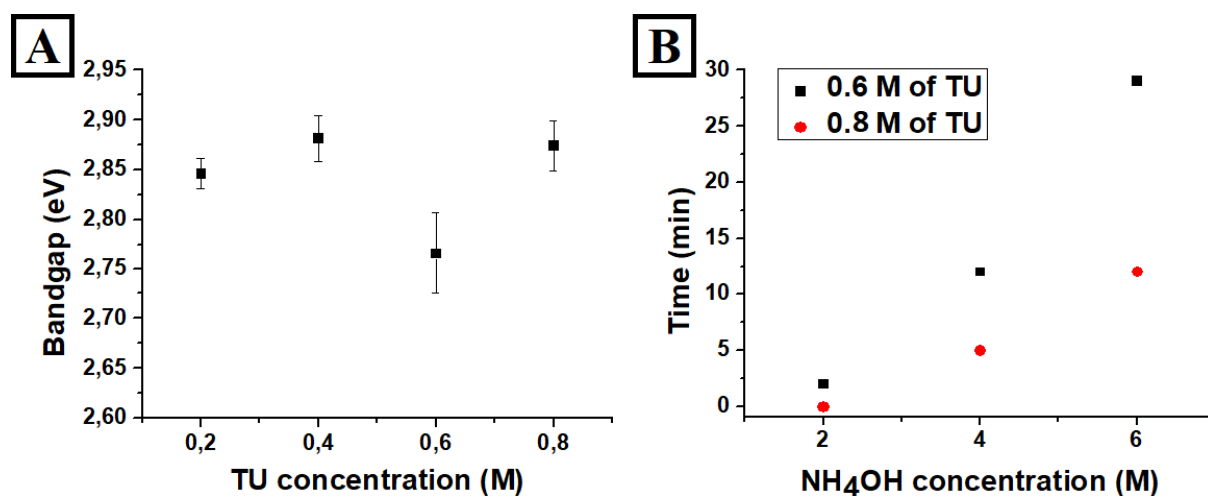


Рисунок 5. (A) Значення оптичної забороненої зони Zn(O,S), отриманого додаванням різних концентрацій ТС; (B) Час, який потрібен розчину із різною концентрацією ТС та NH<sub>4</sub>OH, щоб змінити колір

незначною. Можна зробити висновок, що склад плівки зазнавав лише невеликих змін протягом процесу росту.

0.6 М та 0.8 М тіосечовини були обрані для подальшого дослідження. 0.6 М ТС – через те, що така концентрація призводить до мінімального значення ширини оптичної забороненої зони. 0.8 М ТС – через те, що значення оптичної забороненої зони, отриманої за такої молярності – дуже близьке до максимального, але швидкість росту плівки набагато більша.

## 5.2. Вплив концентрації гідроксиду амонію

Швидкість процесу CBD залежить від концентрації комплексоутворювача. У цій частині описаний ефект різної молярності гідроксиду амонію (2 М, 4 М та 6 М) на властивості інтерфейсу між абсорбуючим та буферним шарами. Дві концентрації тіосечовини були використані для кожної молярності  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 0.6 М та 0.8 М. Кількість цинкового купоросу була незмінною – 0.15 М. Щоб запобігти утворення скупчень, тривалість росту була обмежена двома значеннями: 5 та 10 хвилин після зміни кольору розчину. Вони були названі відповідно – короткою тривалістю росту (КТР) та довгою тривалістю росту (ДТР). Відлік часу починався із моменту занурення зразків у розчин.

Підвищення концентрації гідроксиду амонію призводило до уповільнення процесу росту  $\text{Zn(O,S)}$  (Рисунок 5В). При цьому іон-іонний метод росту  $\text{ZnS}$ , який домінує у розчині до зміни його кольору, подовжується. Рисунок 6А показує СЕМ зображення поверхні для тільки-вирощеного шару  $\text{Zn(O,S)}$  (тобто до її обробки будь-яким методом). На поверхні присутні круглі структури, кількість яких збільшується від низу зразка до верху (низ і верх позначені відповідно до положення CIGS у мензурці). Після чистки зразків за допомогою  $\text{NH}_4\text{OH}$ , краплеподібних скупчень більше не було, що означає, що вони могли бути гідроксидом цинку (Рисунок 6В). Слід зауважити, що поверхня тільки-вирощеного буферного шару, отриманого з 6 М гідроксиду амонію, має найменшу кількість подібних структур. Для зразків, отриманих із

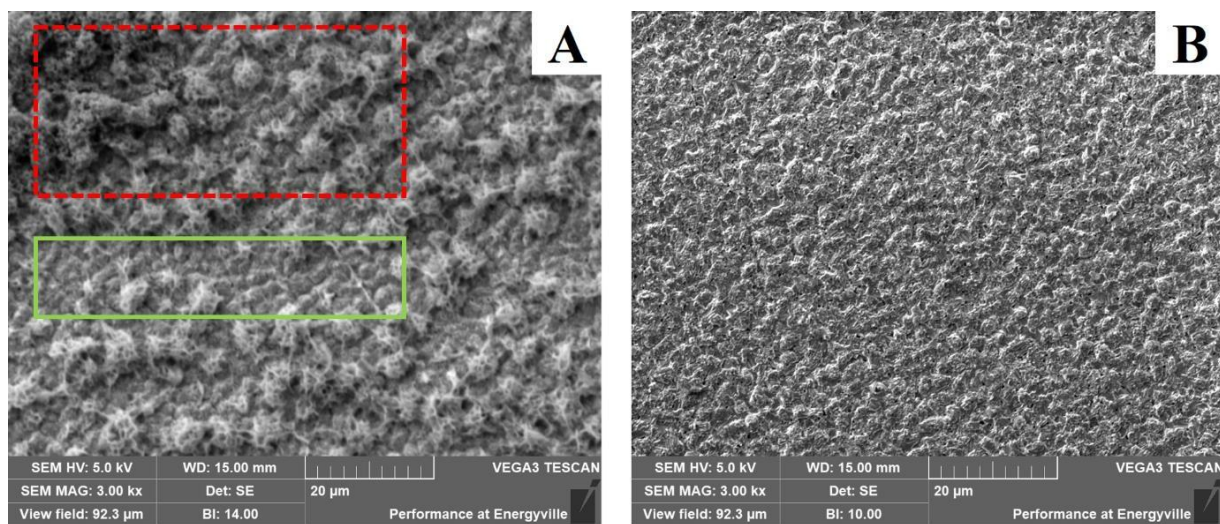


Рисунок 6. СЕМ зображення буферного шару 0.6 М ТС, 4 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ДТР  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  на CIGS перед (А) та після (В) чистки гідроксидом амонію. Регіони з шаром  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  та краплеподібними структурами  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  обведені відповідно суцільною зеленою та пунктирною червоною лініями

найменшою молярністю  $\text{NH}_4\text{OH}$ , навпаки – шар краплеподібних скупчень був таким щільним, що під ним не було видно самого шару  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ .

Для вивчення ефекту гідроксиду амонію на властивості плівки, була знайдена фотолюмінесценція з розділенням в часі. Криві TRPL халькопіриту можуть бути апроксимовані функцією подвійної експоненти:

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp[-t/r_1] + A_2 \exp[-t/r_2] \quad (5.2)$$

де  $I_{PL}(t)$  – це інтенсивність PL як функція від часу,  $A_1$  та  $A_2$  – константи,  $\tau_1$  та  $\tau_2$  – час розпаду кривих PL. Покращення часу розпаду ( $\tau$ ) зазвичай свідчить про високі фотоелектричні показники SE. Рисунок 7 показує спектр TRPL зразків після кожного етапу виробництва інтерфейсу між абсорбуючим та буферним шарами, для рецепту з 0.6 М тіосечовини та 6 М гідроксиду амонію, тривалістю депозиції у 34 хвилини. Депозиція  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  на абсорбуючий шар завжди викликає підвищення значень часу розпаду. Для наших зразків,  $\tau_1$  підвищився з 0.3 – 0.5 нс для чистого CIGS до 0.4 – 1.9 нс для CIGS/ $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ .  $\tau_2$  підвищується з 0.9 – 1.8 нс до 1.8 – 8.3 нс. Ефект різних етапів виробництва гетеропереходу на час розпаду підсумований у таблиці 1. З іншого боку, чистка зразків гідроксидом амонію не впливає на час розпаду у більшості випадків. Якщо зниження  $\tau$  було присутнє, то зазвичай спостерігалось для КТР рецептів. Оскільки максимальне зниження часу

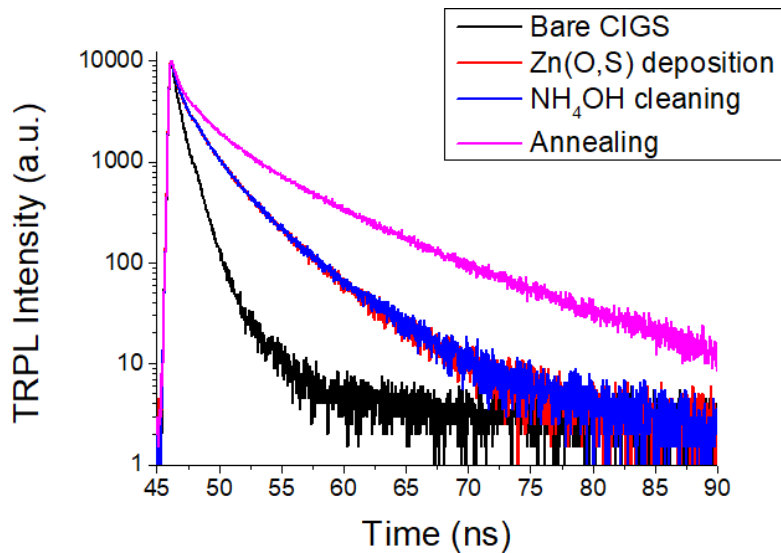


Рисунок 7. Спектр TRPL зразку CIGS перед (чорна крива) та після (червона крива) депозиції 0.6M TC, 6 M NH<sub>4</sub>OH, KTP Zn(O,S), після чистки NH<sub>4</sub>OH (синя крива), та після відпалу (рожева крива)

розпаду  $\tau_2$  становило лише 0.7 нс та 0.08 нс для  $\tau_1$ , є шанс, що цей ефект відбувся через флуктуацію кількості Zn(OH)<sub>2</sub> на поверхні буферного шару, який ще не встиг обміняти гідроксильну групу, під час вилучення зразку із розчину. Спостерігається нестабільна поведінка часу розпаду після депозиції Zn(O,S) (Рисунок 8А). Час розпаду підвищується із плином часу для плівок, отриманих із 6 М та 4 М гідроксиду амонію, та знижується для рецепту з 2 М речовини. Такий самий ефект спостерігається і після чистки розчином гідроксиду амонію (Рисунок 8В). Відпал зразків був застосований для зменшення метастабільності буферного шару. Після впливу великих температур, час розпаду більшості зразків значно виріс. Проте головним досягненням відпалу була стабілізація часу розпаду – значення  $\tau$  залишалися незмінними протягом принаймні трьох тижнів (Рисунок 8С).

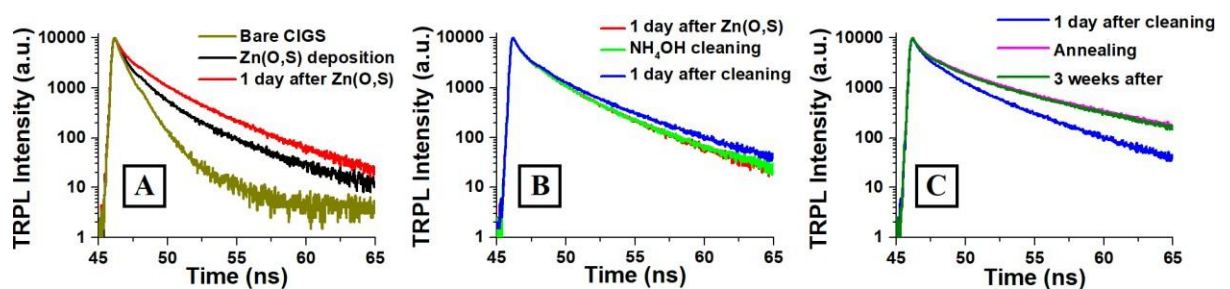


Рисунок 8. Спектр TRPL зразку CIGS з 0.6 М TC, 6 М NH<sub>4</sub>OH, KTP Zn(O,S) (А) – тільки вирощеним та через 1 день після депозиції; (В) – одразу після чистки NH<sub>4</sub>OH та через 1 день після неї; (С) – після відпалу та через три тижні після нього

Молярність ТС, М	Молярність NH <sub>4</sub> OH, М	Тривалість депозиції, хвилини	Непокритий CIGS		Після депозиції Zn(O,S)		Після чистки NH <sub>4</sub> OH		Після відпалу	
			τ <sub>1</sub> , нс	τ <sub>2</sub> , нс	τ <sub>1</sub> , нс	τ <sub>2</sub> , нс	τ <sub>1</sub> , нс	τ <sub>2</sub> , нс	τ <sub>1</sub> , нс	τ <sub>2</sub> , нс
0.6	6	34	0.399	1.007	0.491	2.687	0.540	2.721	0.696	4.455
		39	0.419	1.110	0.900	3.625	1.017	3.938	1.958	7.922
	4	17	0.426	1.156	0.556	3.410	0.478	2.733	0.537	3.666
		22	0.370	1.311	1.909	8.345	2.009	8.801	2.436	8.421
	2	7	0.439	1.421	0.602	3.505	0.551	3.142	0.643	3.765
		12	0.513	1.806	1.640	6.330	1.683	6.430	2.293	7.286
0.8	6	17	0.332	0.909	0.524	3.458	0.515	3.136	0.569	4.392
		22	0.334	0.899	0.545	1.760	0.543	1.758	0.847	2.684
	4	10	0.348	0.936	0.485	2.927	0.464	2.904	0.585	5.072
		15	0.389	1.112	0.666	2.406	0.700	2.504	1.415	4.959
	2	5	0.401	1.042	0.403	1.915	0.435	1.656	0.400	1.544
		10	0.317	1.100	0.609	2.179	0.616	2.156	0.802	2.603

Таблиця 1. Апроксимація результатів спектрів TRPL, отриманих для зразків на кожному етапі виробництва інтерфейсу між CIGS та шару Zn(O,S), отриманого різними рецептами. Значення часу розпаду виділене зеленим кольором, якщо воно покращилося, у порівнянні зі значенням, отриманим на попередньому етапі; помаранчевим – якщо погіршилося

Буферний шар	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ , mV	FF, %	ККД, %
Zn(O,S) з 6 М NH <sub>4</sub> OH	30.02	469.95	42.21	5.96
Zn(O,S) з 4 М NH <sub>4</sub> OH	31.65	538.27	54.15	8.01
Zn(O,S) з 2 М NH <sub>4</sub> OH	24.76	277.84	34.2	2.24

Таблиця 2. Найкращі фотоелектричні параметри сонячних елементів з шарами 0.6 М ТС Zn(O,S), вирощеними при різних концентраціях гідроксиду амонію

Покращення часу розпаду спостерігалось після депозиції шару Zn(O,S) та після відпаду для кожної концентрації NH<sub>4</sub>OH, як з 0.6 М так і з 0.8 М ТС. Проте найкраще покращення було помічено для буферних шарів, вирощених за рецептом, який включає 0.6 М тіосечовини. З таблиці 1 також можна побачити, що плівка окси-сульфіду цинку, що була вирощена протягом довшого часу (ДТР) забезпечує краще підвищення  $\tau$ , порівняно із КТР рецептами. З цієї причини, Zn(O,S), вирощений протягом 10 хвилин після зміни кольору розчину з концентрацією тіосечовини, рівною 0.6 М, та різними молярностями гідроксиду амонію, був вибраний для подальшого дослідження поведінки сонячних елементів. На ці пристрої нанесли стандартний віконний шар: i-ZnO/ITO (TCO-1).

Найкращі фотоелектричні параметри сонячних елементів з шаром окси-сульфіду цинку, отриманим з використанням різних концентрацій гідроксиду амонію, можна побачити у таблиці 2. Використання 2 М NH<sub>4</sub>OH призвело до найгірших показників, не дивлячись на високий час розпаду. Це може бути пояснене вимірами EDS (Рисунок 9А) інтерфейсу CIGS/Zn(O,S) після чистки

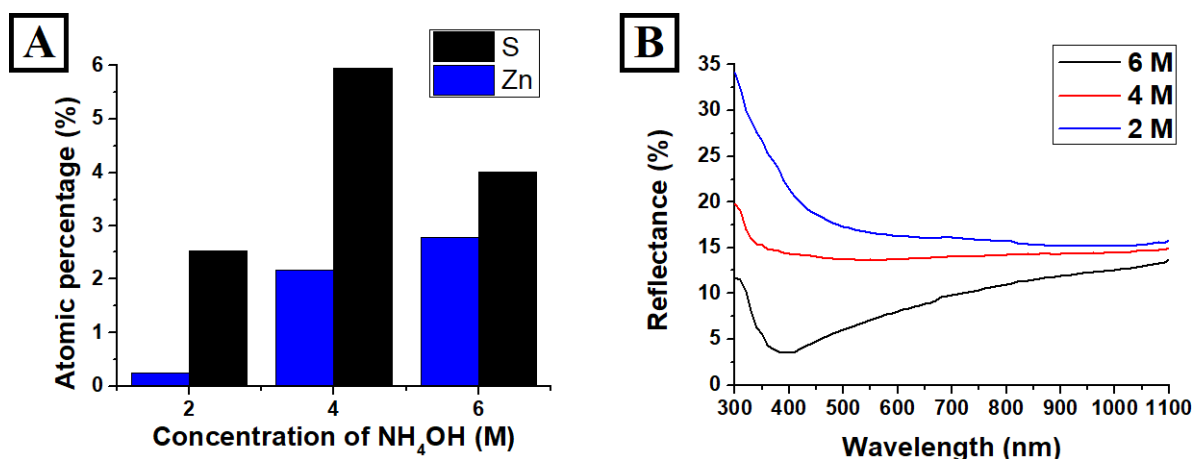


Рисунок 9. (А) Виміри EDS Zn(O,S) на CIGS, отриманого з різними концентраціями NH<sub>4</sub>OH при 15 kV; (B) Коефіцієнт відбиття шару Zn(O,S) на CIGS, отриманий з різними концентраціями NH<sub>4</sub>OH

поверхні гідроксидом амонію. Атомний відсоток цинку для зразку з найменшою молярністю  $\text{NH}_4\text{OH}$ , використаною під час депозиції, становить 0.24%, тоді як для інших концентрацій – це значення вище за 2%. Атомний відсоток сульфуру у структурах із 2 М гідроксиду амонію також найменший. Із цього можна зробити висновок, що буферний шар, вирощений за рецептом із 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , якщо присутній, то є занадто тонким і його товщини не вистачає, щоб запобігти ушкодженню чутливої поверхні абсорберу під час розпилення віконного шару. Якість гетеропереходу могла б пояснити низькі значення  $V_{\text{OC}}$  та FF. Наизькі значення фотоструму спричинені високим відбиванням світла поверхнею SE (Рисунок 9В), що також підтверджує теорію про тонкий шар  $\text{Zn(O,S)}$ .

Сонячні елементи з буферним шаром, отриманим із 4 М гідроксиду амонію демонструють найкращі фотоелектричні параметри. Кращі значення  $J_{\text{SC}}$  цих пристроїв, порівняно із SE з 6 М  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{Zn(O,S)}$ , можуть бути пояснені кращою квантовою ефективністю у червоній частині спектру (Рисунок 10А). Рисунок 10В зображує освітлену ВАХ описаних сонячних елементів.

### 5.3. Вплив віконного шару

Характеристики сонячних елементів із буферним шаром  $\text{Zn(O,S)}$  можуть бути поліпшені введенням у склад пристрою альтернативного віконного шару. Замінюючи стандартний подвійний шар і-ZnO/ITO на єдиний шар ITO можна

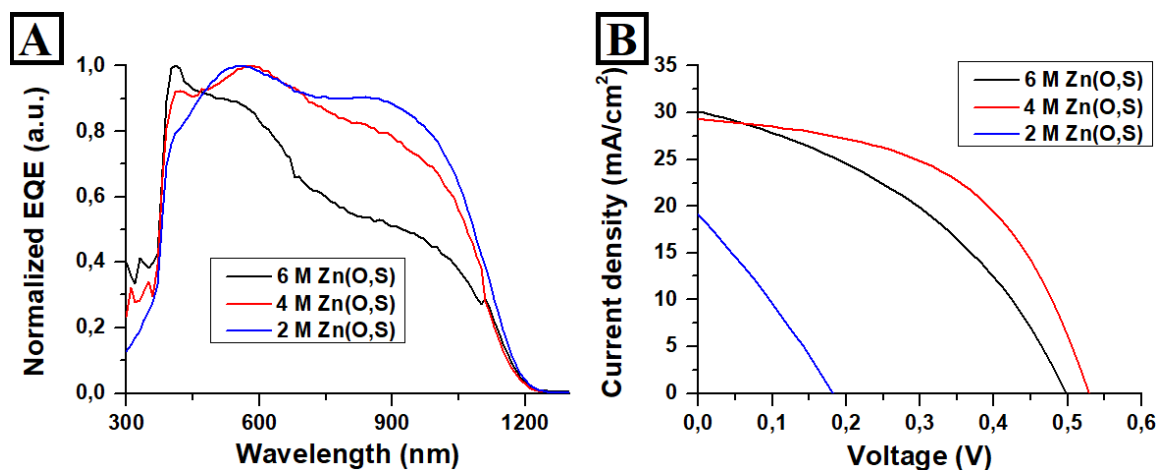


Рисунок 10. (А) Нормалізована EQE та (В) ВАХ SE з буферним шаром  $\text{Zn(O,S)}$ , отриманим із різними концентраціями гідроксиду амонію

покращити пропускну здатність вікна. ІТО має ширину забороненої зони в межах 3.5 eV - 4.3 eV,<sup>38</sup> яка не затримує фотони у ближній зоні ультрафіолету, на відміну від i-ZnO, який, через заборонену зону шириною в 3.2 eV, поглинає частку цих частинок.<sup>39</sup> У цьому розділі були порівняні дві конфігурації віконного шару – i-ZnO/ІТО (ТСО-1) та лише ІТО (ТСО-2).

Виключення шару i-ZnO з сонячного елемента повинно підвищити значення  $J_{SC}$ . Не дивлячись на це, на рисунку 11 можна побачити, що це не обов'язково правда для всіх пристроїв. Для сонячних елементів із буферним шаром, вирощеним із 2 М та 4 М гідроксиду амонію, використання конфігурації ТСО-2 призводить до пониження значень  $J_{SC}$  та  $V_{OC}$ . Це може означати, що такі шари Zn(O,S) утворюють кращий гетероперехід із i-ZnO ніж з ІТО.

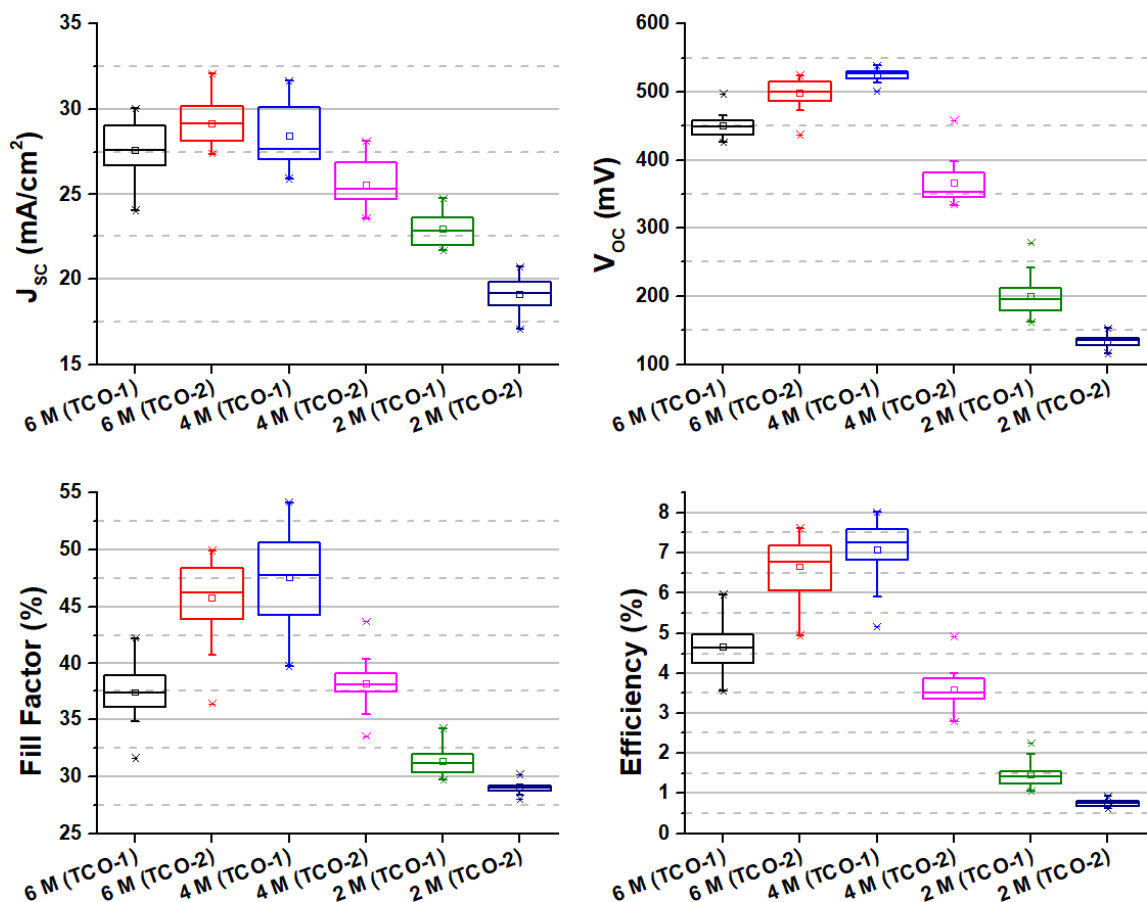


Рисунок 11. Фотоелектричні параметри CE CIGS з різними конфігураціями вікна та шарами Zn(O,S), отриманими за різних концентрацій NH<sub>4</sub>OH. 12 найкращих сонячних елементів були враховані для кожного зразка

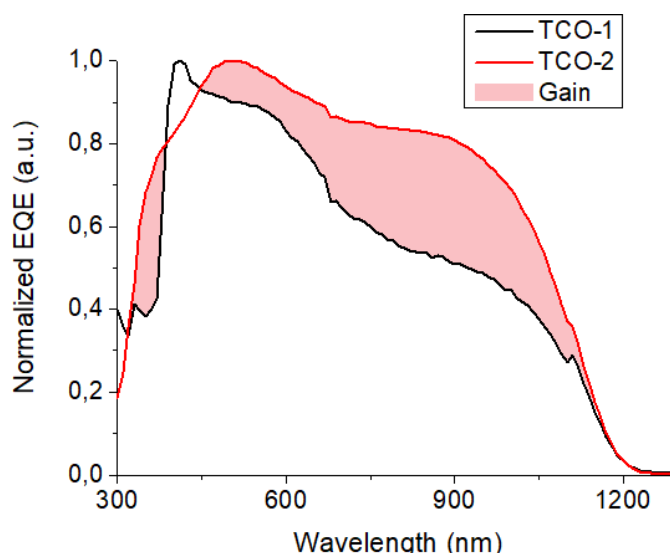


Рисунок 12. EQE CE з шаром Zn(O,S), отриманим з 6M NH<sub>4</sub>OH та різними конфігураціями TCO. Виграш використання TCO-2 порівняно з TCO-1 виділено червоним кольором

Використовуючи 6 М гідроксиду амонію під час CBD, з іншого боку, можна отримати сонячні елементи, які будуть демонструвати кращі фотоелектричні показники з вікном TCO-2. Покращення  $J_{SC}$  у таких пристроях, порівняно із тими, що мають вікно TCO-1, очевидне із теоретичних пояснень. І справді, на рисунку 12 можна побачити, що сонячні елементи лише з шаром ІТО краще пропускають світло. Проте, порівнянням заборонених зон можна пояснити лише виграш в значенні EQE в УФ частині спектру. Кращий сигнал у іншій частині спектру ж можна пояснити меншою загальною товщиною вікна, коли використовується лише ІТО, і, як результат, кращим пропусканням світла. Вищі значення напруги холостого ходу сонячних елементів із буферним шаром 6 М NH<sub>4</sub>OH Zn(O,S) та вікном TCO-2 порівняно до TCO-1 можуть свідчити про нижчу рекомбінацію зарядів на гетеропереході.

#### 5.4. Вплив товщини буферного шару

На рисунку 11 можна побачити, що параметри різних сонячних елементів з Zn(O,S), що знаходяться на одному зразку мають велику розбіжність значень. Неоднорідна продуктивність по площі зразку також була помічена при вимірах фотолюмінесценції: інтенсивність PL сигналу в різних точках могла відрізнятись в декілька разів (Рисунок 13). На рисунку зображена нормалізована інтенсивність PL виміряна перед нанесенням віконного шару.

Цей розділ досліджує вплив другої депозиції Zn(O,S), зробленої за однакових експериментальних умов із першою, як можливість покращити неоднорідність шару. Потовщення плівки, отриманої рецептом з 2 М гідроксиду амонію, також могло б покращити продуктивність сонячних елементів знизивши втрати фотоструму через оптичне відбиття.

Для того, щоб перевірити чи має подвійна депозиція буферного шару можливість зробити зразок більш однорідним, була виміряна фотолюмінесценція у чотирьох фіксованих точках після кожного етапу виробництва інтерфейсу CIGS/Zn(O,S).

На рисунку 14 зображена нормалізована інтенсивність PL, отримана з трьох зразків CIGS, на які був нанесений шар Zn(O,S) з використанням різних молярностей гідроксиду амонію. З рисунку 14A1 та 14A3 можна побачити, що неоднорідність може бути спричинена і самим халькопіритом. Нанесення першого шару буферу не покращує однорідність зразку, та, в деяких випадках, може її погіршити (Рисунок 14B2 та 14B3). Відпал після першої депозиції плівки 2 М NH<sub>4</sub>OH Zn(O,S) покращує однорідність (Figure 14C3), проте, для інших концентрацій гідроксиду амонію, такого ефекту не спостерігається. Нанесення другого шару Zn(O,S) розчином з 6 М гідроксиду амонію спричинило покращення однорідності зразку порівняно з чистим CIGS. Це був єдиний випадок, коли ми спостерігали подібний ефект. Тож нанесення другого шару з єдиною метою поліпшення однорідності зразку може не принести відтворюваного результату. Не дивлячись на це, подвійна депозиція може

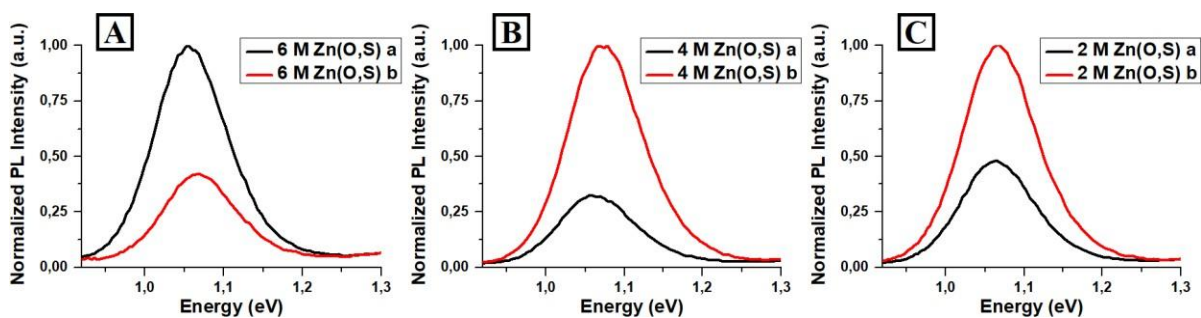


Рисунок 13. Нормалізована інтенсивність PL, знайдена в двох точках одного зразка, для CIGS з шаром Zn(O,S), отриманим з різними концентраціями NH<sub>4</sub>OH (A - 6 М, B - 4 М, C - 2 М), після відпалу

поліпшити значення часу розпаду (Рисунок 15). Щоправда, цей ефект був помічений лише для рецепту із найменшою молярністю гідроксиду амонію.

Після дослідження фотолюмінесценції, на зразки був нанесений віконний шар та електродна сітка. У сонячних елементах з буферним шаром,

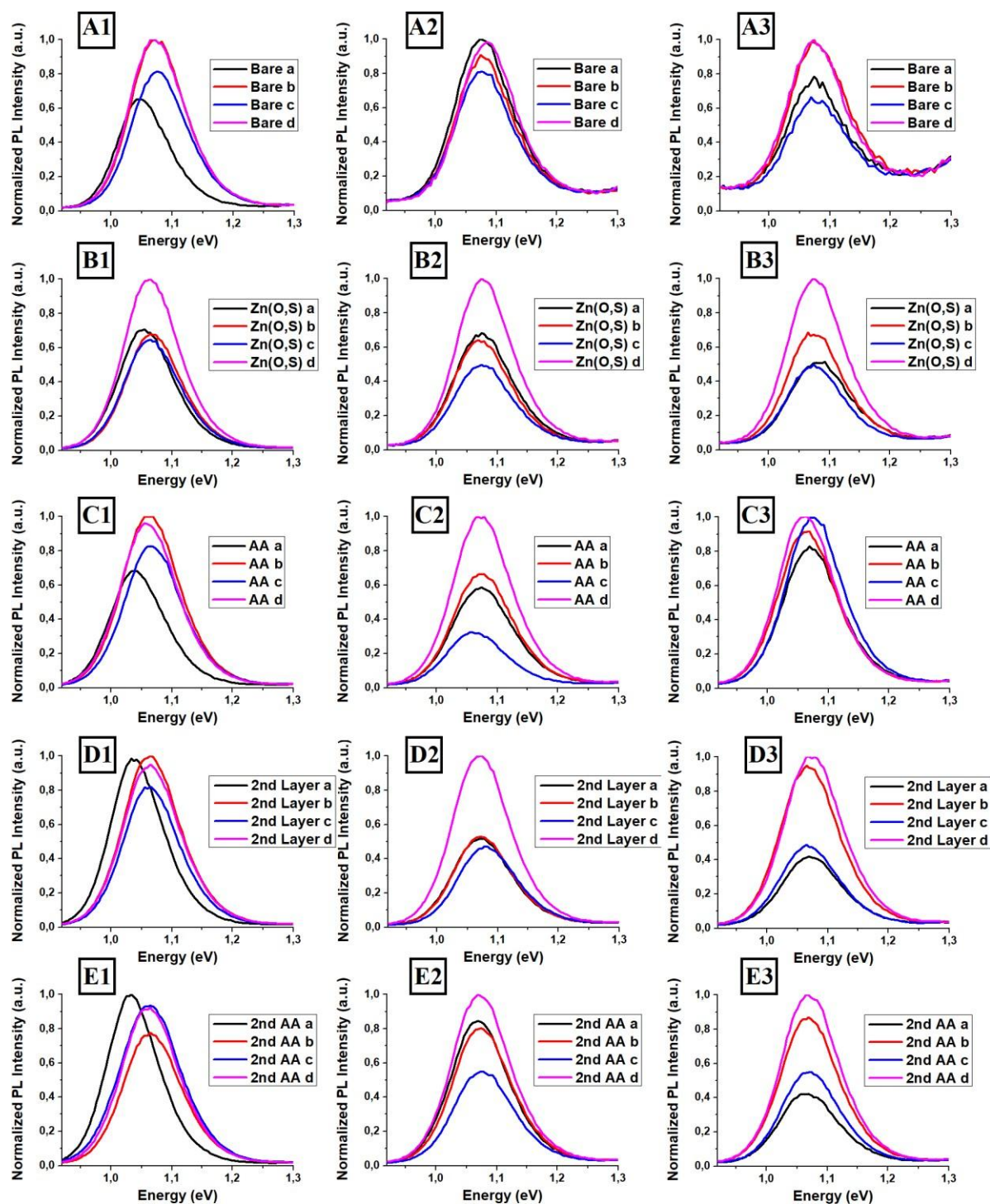


Рисунок 14. Нормалізований спектр PL зразків CIGS (A1, A2, A3) до депозиції шару Zn(O,S), отриманого за відповідними рецептами (1 – 6 М, 2 – 4 М, та 3 – 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ ); (B1, B2, B3) після першої депозиції шару 6 М, 4 М, та 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  Zn(O,S); (C1, C2, C3) після відпау; (D1, D2, D3) після другої депозиції шару Zn(O,S), виконаної за таких же умов, що і перша; (E1, E2, E3) після другого відпау

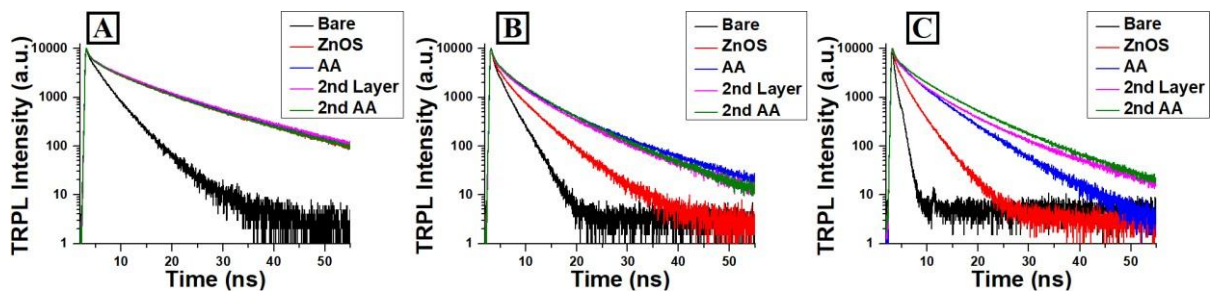


Рисунок 15. Інтенсивність TRPL, знайдена після кожного етапу виробництва інтерфейсу між CIGS та подвійним шаром Zn(O,S), отриманим з (A) 6 М, (B) 4 М, і (C) 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Час розпаду після чистки  $\text{NH}_4\text{OH}$  не визначався, так як раніше було показано, що чистка не змінює  $\tau$

отриманим з додаванням 2 М та 4 М гідроксиду амонію, використовували вікно TCO-1, тоді як у пристроях з 6 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  Zn(O,S) – TCO-2, оскільки такі конфігурації призводять до найкращих параметрів у відповідних СЕ (Розділ 5.3).

Для сонячних елементів, у яких був присутній подвійний буферний шар, ефективності більші за 3% спостерігалися лише для пристроїв із Zn(O,S), отриманих з 6 М гідроксиду амонію. У цьому пристрої було невелике зниження значення  $J_{\text{SC}}$  порівняно із пристроєм, з єдиною депозицією плівки (Рисунок 16), що може бути спричинене підвищеним поглинанням світла товстішим шаром матеріалу. Кращий ККД був викликаний вищими значеннями  $V_{\text{OC}}$  та FF. Погіршення ефективності сонячних елементів із 4 М гідроксиду амонію було спричинене низькими значеннями  $J_{\text{SC}}$ . Це означає, що під час другої депозиції товщина буферного шару, виготовленого таким рецептом, збільшилася настільки, що вагома частина світла не могла пройти крізь Zn(O,S). Пристрої із буферним шаром, отриманим із 2 М гідроксиду амонію, були єдиними, які показали підвищення фотоструму за наявності другої депозиції. Це свідчить про зменшення оптичного відбиття цими сонячними елементами в наслідок потовщення плівки окси-сульфіду цинку. Підвищення часу розпаду на інтерфейсі CIGS/Zn(O,S) для цього рецепту (Рисунок 15) може свідчити про покращену пасивацію поверхні абсорберу, що також могло б сприяти підвищенню значень  $J_{\text{SC}}$ . Фотоелектричні параметри цих сонячних елементів все ще набагато гірші за пристрої із іншими буферними шарами.

Зважаючи на інформацію підсумовану в цьому та минулих двох розділах, надалі досліджувалися сонячні елементи з (1) подвійною депозицією шару Zn(O,S), використовуючи 6 М NH<sub>4</sub>OH та 0.6 М ТС, та вікном лише з ІТО; (2) єдиною депозицією шару Zn(O,S), використовуючи 4 М NH<sub>4</sub>OH та 0.6 М ТС, та подвійним вікном і-ZnO/ІТО.

### 5.5. Вплив сульфиду амонію

Травлення сульфідом амонію може бути застосоване до поверхні CIGS для того, щоб позбутися вторинних фаз (селенідів міді та/або оксидів).<sup>10</sup> У цьому розділі описаний вплив AS травлення на фотоелектричні параметри тонко-плівкових сонячних елементів.

Для того, щоб знайти оптимальну тривалість травлення, зразки були занурені у розчин сульфиду амонію на різний час. Позитивний вплив травлення на халькопірит помітний з результатів TRPL – по підвищеному часу розпаду

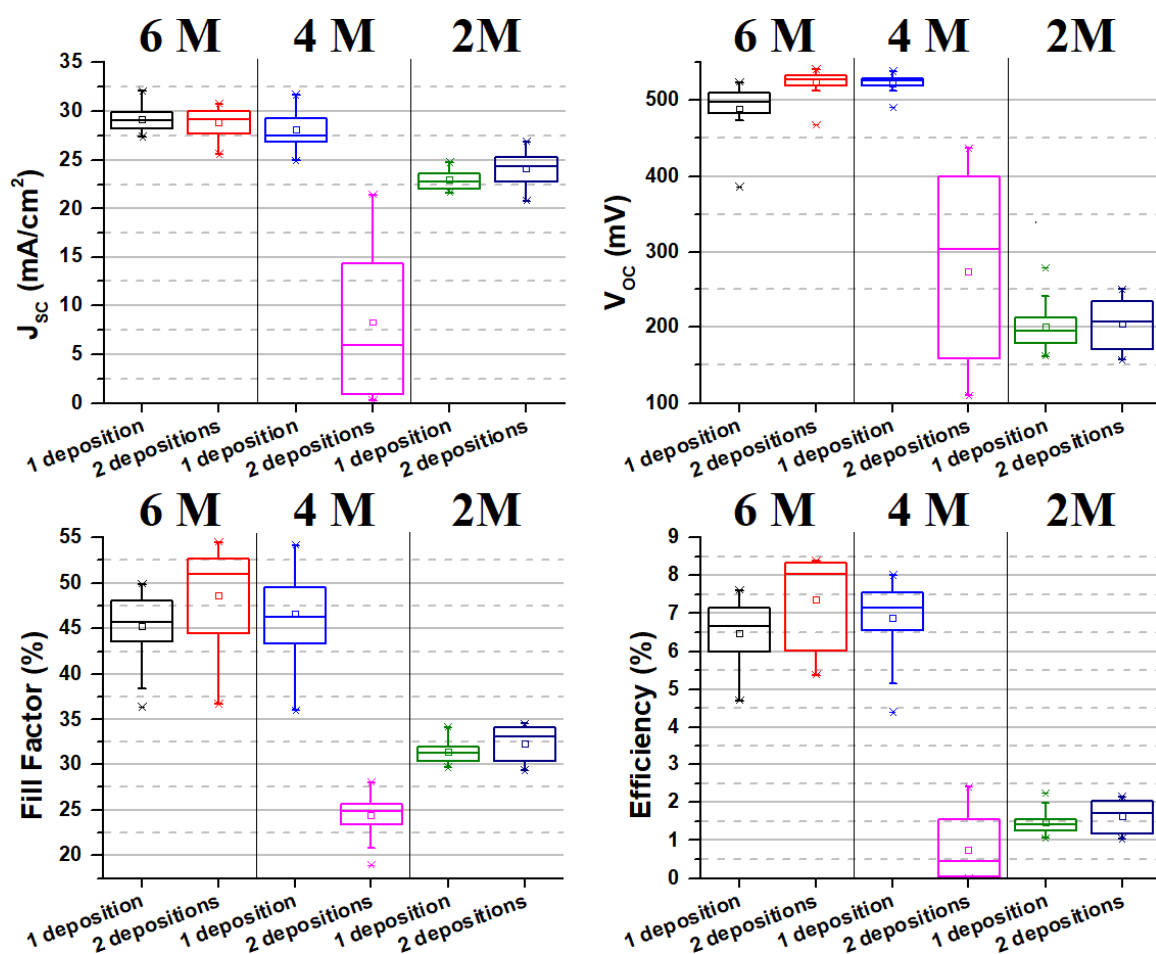


Рисунок 16. Фотоелектричні параметри CE з єдиною та подвійною депозицією шару Zn(O,S), отриманого з різними концентраціями NH<sub>4</sub>OH та сумісним TCO

(Рисунок 17). Значення  $\tau$  покращуються із підвищенням тривалості занурення, що збігається із інформацією знайденою в літературі.<sup>10</sup> Ефект AS травлення насичується через 15 хвилин перебування халькопіриту у розчині, через що це значення було обране для подальшого застосування.

Присутність AS-травленого CIGS впливає на процес росту буферного шару Zn(O,S). Тривалість CBD зменшується: колір розчину з 0.6 М ТС та 4 М гідроксиду амонію починає змінюватись вже на 7 хвилині занурення, замість спостережених раніше 12 хвилин. Різниця у тривалості депозиції 6 М NH<sub>4</sub>OH Zn(O,S) ще більша – колір розчину починає змінюватися на 21 хвилину раніше. Можливою причиною пришвидшеного росту буферного шару ми вважаємо залишки сірки, присутні на поверхні CIGS. Вільні іони на поверхні халькопіриту можуть реагувати із іонами сірки, пришвидшуючи ріст плівки Zn(O,S). Депозиція буферного шару на абсорбер, травлений сульфідом амонії, не покращує час розпаду, так як після нанесення на необроблений халькопірит (Рисунок 18). Значення  $\tau$  збільшується в результаті відпалу (Рисунок 18B та 18D). Друга депозиція шару Zn(O,S) та його відпал не покращує час розпаду далі (Рисунок 18A та 18B). З рисунків 18E та 18F можна побачити, що покращення часу розпаду CIGS після депозиції буферного шару Zn(O,S) обома рецептами більше, порівняно із еталонними зразками з шаром CdS з та без травлення сульфідом амонію.

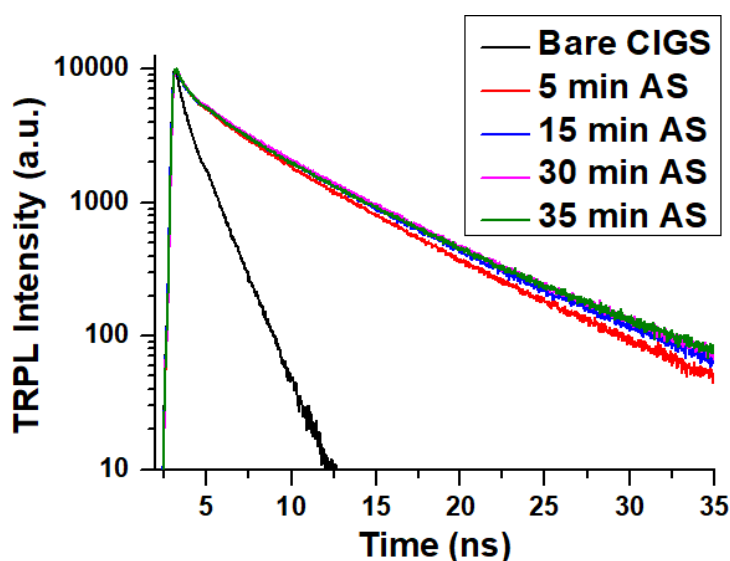


Рисунок 17. Інтенсивність TRPL чистого CIGS і після AS травлення протягом різного часу

Рисунок 19 показує порівняльну характеристику фотоелектричних параметрів сонячних елементів із  $Zn(O,S)$ , отриманих з 4 М та 6 М  $NH_4OH$ , та еталонними пристроями із буферним шаром сульфід кадмію. Для виготовлення СЕ взяли необроблені CIGS та зразки, травлені AS. Очікувано, травлення абсорберу призвело до кращих фотоелектричних параметрів.

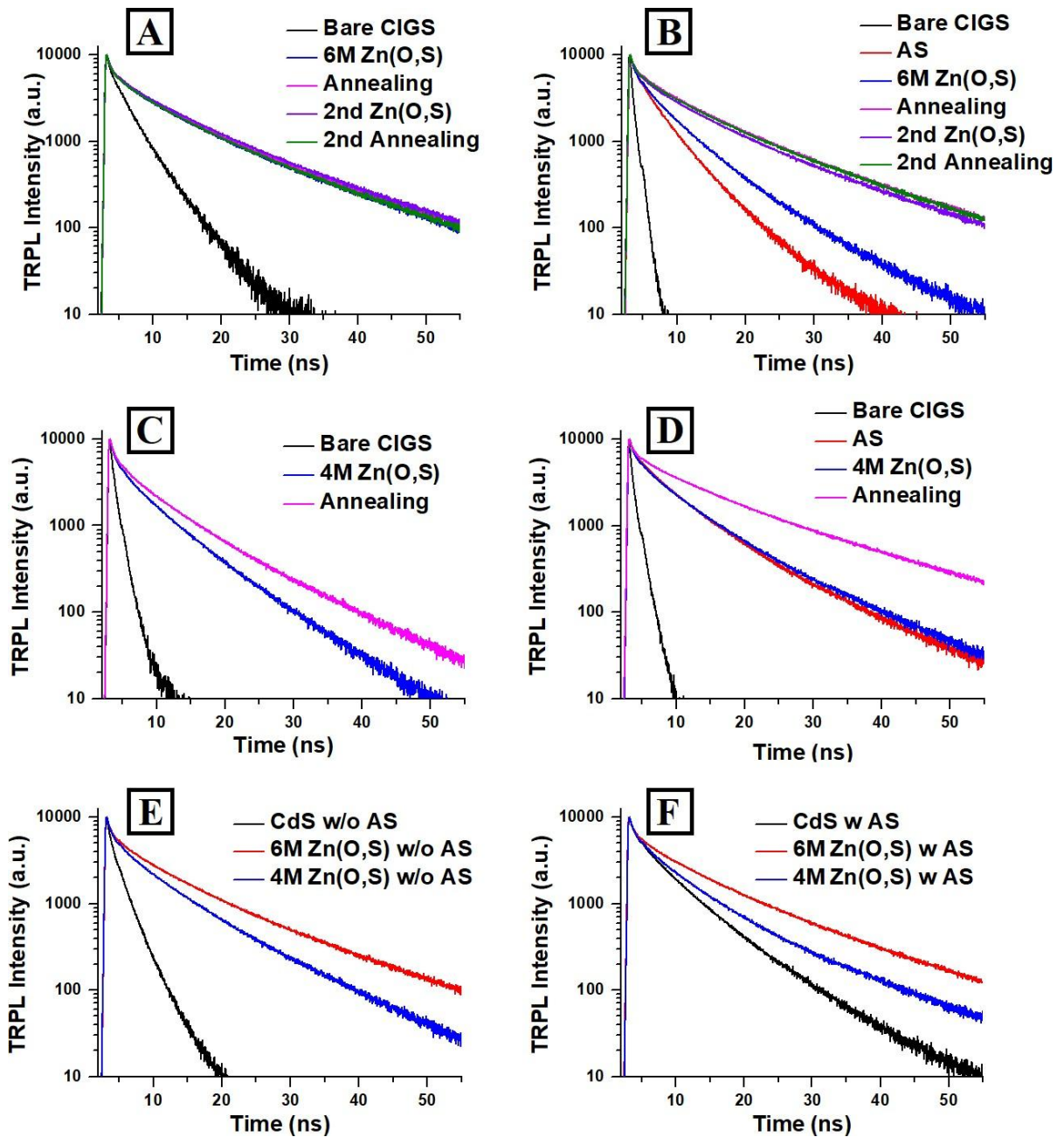


Рисунок 18. TRPL зразків після кожного етапу виробництва інтерфейсу між CIGS та  $Zn(O,S)$  (A) та (C) зображує зразки без AS травлення, з шаром  $Zn(O,S)$ , отриманим з 6М та 4 М  $NH_4OH$  відповідно; (B) і (D) зображує зразки з AS травленням, з шаром  $Zn(O,S)$ , отриманим з 6М і 4 М  $NH_4OH$  відповідно; (E) та (F) зображує порівняння кривих розпаду CIGS з CdS та  $Zn(O,S)$  отриманим з 6 М та 4 М  $NH_4OH$  з (E) та без (F) AS травлення

Сонячні елементи із цинковмісним буферним шаром показали кращі ефективності за еталонні пристрої в усіх випадках. Цікаво те, що покращення ККД було спричинене вищими напругами холостого ходу, тоді як значення  $J_{SC}$  для різних сонячних елементів були на одному рівні. Більша ширина забороненої зони  $Zn(O,S)$ , порівняно з  $CdS$ , повинна утворювати більше зміщення зони провідності на гетеропереході з  $CIGS$ . Сформований бар'єр може блокувати фото-генеровані заряди. Це б компенсувало збільшення кількості зарядів, через кращі пропускні здатності  $Zn(O,S)$  в УФ частині спектру, що, в свою чергу, могло б пояснити однакові фотоструми отримані для  $SE$  з кадмієвими та цинковими буферними шарами.

З рисунку 19 також можна побачити, що травлення сульфідом амонію впливає на шари окси-сульфіду цинку по різному. Без травлення,  $SE$  з шаром, отриманим з 6 М  $NH_4OH$  мають вищі значення ККД, що співпадає з результатами отриманими у розділі 5.4. Проте травлення покращує

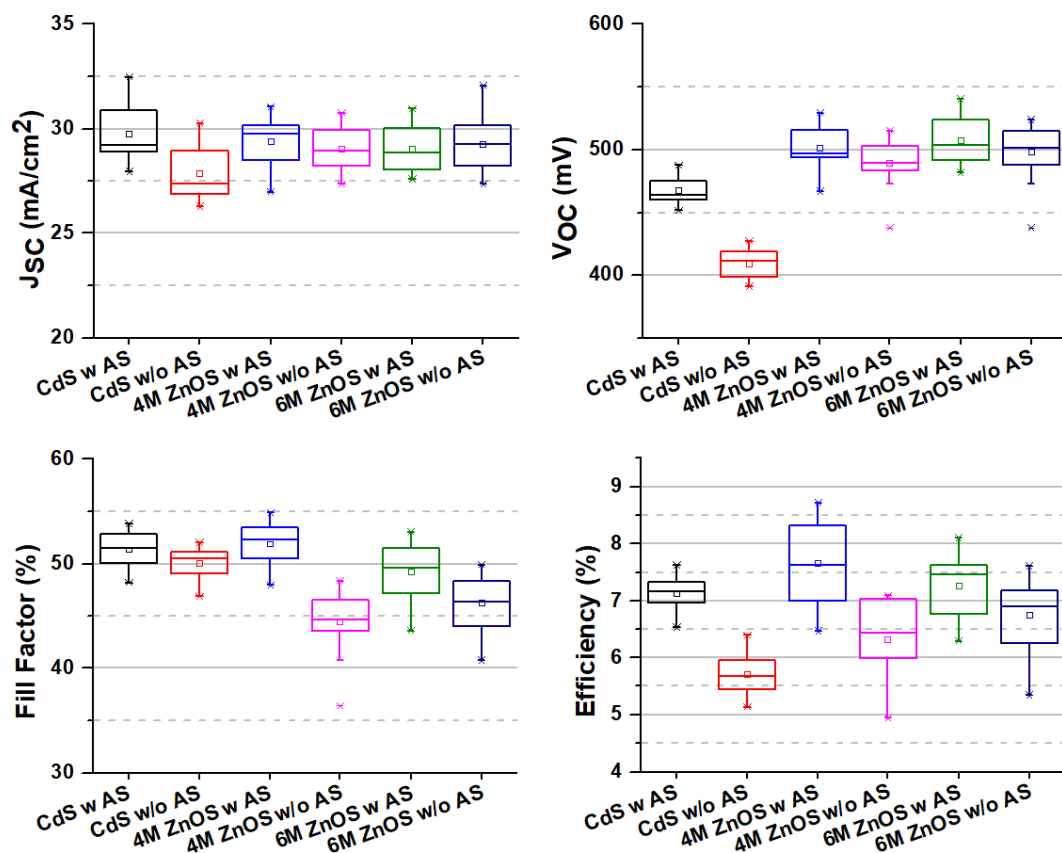


Рисунок 19. Фотоелектричні параметри  $SE$  з шарами  $CdS$  та  $Zn(O,S)$ , отриманими з 4 М та 6 М  $NH_4OH$ , з та без  $AS$  травленням

ефективність сонячних елементів з буферним шаром, вирощеним у розчині з 4 М сульфід амонію, більше, ніж тих, із плівкою 6 М  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{Zn(O,S)}$ , в результаті чого перші показують найкращі значення ККД.

## 6. Висновки

У цій роботі була представлена оптимізація рецепту виготовлення буферного шару методом хімічної ванни. Варіація концентрації тіосечовини не показала значного впливу на апроксимоване значення оптичної забороненої зони. Плівкам Zn(O,S) дозволяли рости протягом різних періодів часу для того, щоб визначити вплив тривалості депозиції на їх властивості. Для цих шарів, ми також не помітили великої різниці між значеннями оптичної забороненої зони. З цих результатів випливає, що можна отримати близькі значення вмісту сульфуру в буферних шарах Zn(O,S), не залежно від кількості тіосечовини доданої під час депозиції, і, що це значення майже не змінюється протягом росту плівки. Не дивлячись на це, вплив концентрації ТС був помітний на значення часу розпаду, знайдені за допомогою вимірів фотолюмінесценції з розділенням у часі. Хоча нанесення буферного шару на поверхню абсорберу збільшувало значення  $\tau$ , додавання 0.8 М тіосечовини у розчин CBD сприяло меншому часу розпаду порівняно з рецептом, в якому додавали 0.6 М ТС.

Помітні скупчення були спостережені на зразках із шарами Zn(O,S), яким дозволили рости протягом 42 та 57 хвилин. Хоча, від цих скупчень можна було позбавитись, зануривши зразки у розчин гідроксиду амонію, їх наявність на поверхні шару заважає однорідній депозиції плівки окси-сульфіду цинку. Щоб цьому запобігти, було вирішено використовувати менші тривалості росту буферного шару.

На початку дослідів, вплив тривалості депозиції був перевірений для розчинів CBD з концентрацією гідроксиду амонію 4 М. Подальші ж експерименти показали, що додавання більшої кількості NH<sub>4</sub>OH сприяє довшому росту іон-іонним методом. Результати СЕМ, ВАХ та TRPL показали, що плівки, отримані з додаванням більшої молярності гідроксиду амонії, були якісні. Тому ми прийшли до висновку, що товщина CBD Zn(O,S) може бути збільшена за рахунок довшої тривалості депозиції, проте лише коли використовується відповідна концентрація комплексоутворювача (NH<sub>4</sub>OH).

Покращення тривалості часу розпаду було помічене для кожної вивченої концентрації гідроксиду амонію, проте сонячні елементи із буферним шаром, отриманим при додаванні 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , показали низькі фотоелектричні параметри. Пристрої з 4 М та 6 М гідроксиду амонію, з іншого боку, показали перспективні результати. ККД найкращих сонячних елементів із травленим CIGS та 4 М та 6 М  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{Zn(O,S)}$  був на 1% та 0.5% відповідно кращий за еталонний зразок, з таким же абсорбером та буферним шаром  $\text{CdS}$ . Покращення було викликане вищими значеннями  $V_{\text{OC}}$ , тоді як значення  $J_{\text{SC}}$  були на одному рівні для всіх пристроїв.

Був перевірений позитивний вплив травлення поверхні абсорберу сульфідом амонію на час розпаду та фотоелектричні властивості сонячних елементів. Під час оптимізації тривалості обробки CIGS, було помічено, що значення часу розпаду насичується після 15 хвилин знаходження зразків у розчині. Також був показаний позитивний ефект на тривалість депозиції  $\text{Zn(O,S)}$  методом хімічної ванни – швидкість росту буферного шару була значно більшою, якщо використовувався травлений CIGS.

Тонко-плівкові сонячні елементи на основі CIGS з буферним шаром  $\text{Zn(O,S)}$ , вирощеним із додаванням 4 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , показали кращі фотоелектричні параметри, порівняно із пристроями з шаром, отриманим за додавання 6 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , коли було застосоване AS травлення поверхні абсорберу. Проте, для СЕ з необробленими CIGS, подвійна депозиція оксисульфиду цинку, рецептом з 6 М гідроксиду амонію, призвела до кращого ККД порівняно із рецептом з 4 М речовини.  $\text{Zn(O,S)}$ , вирощений з додаванням 6 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  також показав кращу сумісність із ІТО. Буферні шари 4 М  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{Zn(O,S)}$  створювали кращий гетероперехід з  $i\text{-ZnO}$ . Можливість застосування матеріалу із широкою забороненою зоною як вікно в СЕ на основі CIGS була б корисною для покращення характеристик пристрою. Тому важливо зрозуміти у чому різниця між цими шарами  $\text{Zn(O,S)}$ . Можливо додавання різної кількості гідроксиду амонію викликає зміну вмісту плівки. Щоб

перевірити точний склад  $Zn(O,S)$ , отриманого додаванням різних концентрацій гідроксиду амонію, можна використати передові методи, такі як рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS).

## 7. Літературні джерела

1. Dharmadasa, I. M. *Advances in Thin-Film Solar Cells*. (CRC Press, 2018).
2. National Renewable Energy Laboratory, Research Cell Record Efficiency Chart  
<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200311.pdf>.
3. Nakamura, M. *et al.* Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics* **9**, 1863–1867 (2019).
4. Shay, J. L., Wagner, S. & Kasper, H. M. Efficient CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **27**, 89–90 (1975).
5. Tomar, M. S. & Garcia, F. J. A ZnO/p-CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cell prepared entirely by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **90**, 419–423 (1982).
6. Choudary, U. V., Shing, Y.-H., Potter, R. R., Ermer, J. H. & Kapur, V. K. CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cell with thin CdS and transparent window layer. (1986).
7. Olsen, L. C. *et al.* High efficiency CIGS and CIS cells with CVD ZnO buffer layers. in *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997* 363–366 (1997). doi:10.1109/PVSC.1997.654103.
8. Saez Araoz R. Chemical bath deposition of Zn(S,O) buffer layers and application in Cd-free chalcopyrite-based thin-film solar cells and modules. (2009).
9. Kushiya, K. *et al.* Application of Zn-Compound Buffer Layer for Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub>-Based Thin-Film Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4383 (1996).

10. Buffière, M., Barreau, N., Arzel, L., Zabierowski, P. & Kessler, J. Minimizing metastabilities in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/(CBD)Zn(S,O,OH)/i-ZnO-based solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 462–469 (2015).
11. Mughal, M. A., Engelken, R. & Sharma, R. Progress in indium (III) sulfide (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) buffer layer deposition techniques for CIS, CIGS, and CdTe-based thin film solar cells. *Solar Energy* **120**, 131–146 (2015).
12. Naghavi, N., Spiering, S., Powalla, M., Cavana, B. & Lincot, D. High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **11**, 437–443 (2003).
13. Spiering, S., Nowitzki, A., Kessler, F., Igalson, M. & Abdel Maksoud, H. Optimization of buffer-window layer system for CIGS thin film devices with indium sulphide buffer by in-line evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **144**, 544–550 (2016).
14. Kim, J., Shin, D. H., Kwon, H. & Ahn, B. T. Sn(O, S)<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition for Cd-free CIGS thin film solar cells. in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 1131–1135 (2013).  
doi:10.1109/PVSC.2013.6744339.
15. Kim, J. H., Shin, D. H., Kwon, H. S. & Ahn, B. T. Growth of Sn(O,S)<sub>2</sub> buffer layers and its application to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Current Applied Physics* **14**, 1803–1808 (2014).

16. Sterner, J. ALD Buffer Layer Growth and Interface Formation on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cell Absorbers. (2004).
17. Minemoto, T. *et al.* Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67**, 83–88 (2001).
18. Zhang, L. *et al.* Tuning the composition and optical band gap of pulsed laser deposited ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> alloy films by controlling the substrate temperature. *Journal of Alloys and Compounds* **617**, 413–417 (2014).
19. Contreras, M. A., Nakada, T., Hongo, M., Pudov, A. O. & Sites, J. R. ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/sub 2//Mo solar cell with 18.6% efficiency. in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003* vol. 1 570-573 Vol.1 (2003).
20. Ramanujam, J. *et al.* Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review. *Progress in Materials Science* **110**, 100619 (2020).
21. Orgassa, K., Rau, U., Nguyen, Q., Schock, H. W. & Werner, J. H. Role of the CdS buffer layer as an active optical element in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **10**, 457–463 (2002).
22. Witte, W., Spiering, S. & Hariskos, D. Substitution of the CdS buffer layer in CIGS thin-film solar cells. *Vakuum in Forschung und Praxis* **26**, 23–27 (2014).
23. Shi, S. *et al.* Optimizing the thickness of sputtering-Zn(O, S) buffer layer for all-dry Cd-free CIGS solar cells. *Mater. Res. Express* **6**, 086431 (2019).

24. Hubert, C. *et al.* A better understanding of the growth mechanism of Zn(S,O,OH) chemical bath deposited buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells. *physica status solidi (a)* **205**, 2335–2339 (2008).
25. Li, J. *et al.* Effects of Ammonia-Induced Surface Modification of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> on High-Efficiency Zn(O,S)-Based Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells. *Sol. RRL* **3**, 1800254 (2019).
26. Ennaoui, A. *et al.* Highly-efficient Cd-free CuInS<sub>2</sub> thin-film solar cells and mini-modules with Zn(S,O) buffer layers prepared by an alternative chemical bath process. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **14**, 499–511 (2006).
27. Li, J. *et al.* Effects of substrate orientation and solution movement in chemical bath deposition on Zn(O,S) buffer layer and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. *Nano Energy* **58**, 427–436 (2019).
28. Ichiboshi, A., Hongo, M., Akamine, T., Dobashi, T. & Nakada, T. Ultrasonic chemical bath deposition of ZnS(O,OH) buffer layers and its application to CIGS thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 3130–3135 (2006).
29. Wu, W. *et al.* Impact of thiourea concentration on the properties of sol–gel derived Zn(O,S) thin films and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *J Sol-Gel Sci Technol* **86**, 266–273 (2018).
30. Severino, N., Bednar, N. & Adamovic, N. Buffer layer optimization for high efficiency CIGS solar cells. *J. Phys.: Conf. Ser.* **758**, 012016 (2016).

31. Sharbati, S., Keshmiri, S. H., McGoffin, J. T. & Geisthardt, R. Improvement of CIGS thin-film solar cell performance by optimization of Zn(O,S) buffer layer parameters. *Appl. Phys. A* **118**, 1259–1265 (2015).
32. Nakada, T., Matsumoto, K. & Okumura, M. Improved efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/thin film solar cells by surface sulfurization using wet process. in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*. 527–530 (2002).  
doi:10.1109/PVSC.2002.1190618.
33. Nakada, T. *et al.* Improved Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin film solar cells by surface sulfurization. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 285–290 (1997).
34. Ramanathan, K. *et al.* Effect of heat treatments and window layer processing on the characteristics of CuInGaSe<sub>2</sub>/thin film solar cells. in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996* 837–840 (IEEE, 1996). doi:10.1109/PVSC.1996.564258.
35. Lee, C.-S., Kim, S., Al-Ammar, E. A., Kwon, H. & Ahn, B. T. Effects of Zn Diffusion from (Zn,Mg)O Buffer to CIGS Film on the Performance of Cd-Free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, Q99–Q103 (2014).
36. Powalla, M. *et al.* Advances in Cost-Efficient Thin-Film Photovoltaics Based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Engineering* **3**, 445–451 (2017).
37. Kamada, R. *et al.* New world record Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> thin film solar cell efficiency beyond 22%. in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 1287–1291 (2016). doi:10.1109/PVSC.2016.7749822.

38. Yu, Z. *et al.* Indium tin oxide as a semiconductor material in efficient p-type dye-sensitized solar cells. *NPG Asia Materials* **8**, e305–e305 (2016).
39. Gabás, M. *et al.* Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films. *Journal of Applied Physics* **113**, 163709 (2013).