

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

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № _____ засідання кафедри

від “ _____ ” _____ 2021р.

**ОПТИМІЗАЦІЯ ТОЧКОВИХ КОНТАКТНИХ ОТВОРІВ У
ПАСИВАЦІЙНОМУ ШАРІ ЗАДНЬОЇ ПОВЕРХНІ Cu(In,Ga)Se_2
СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ СОЛІ LiF**

Випускна кваліфікаційна робота
студентки 2 року навчання ОР Магістр
105 Прикладна фізика та наноматеріали
Кандидки Ірини Віталіївни

Науковий керівник:

Скришевський В. А., д. ф.-м н.,
професор

Оцінка захисту роботи

КИЇВ 2021

АНОТАЦІЯ

У цій роботі представлений новий метод утворення локальних контактних отворів у пасиваційному шарі оксиду алюмінію (Al_2O_3) на задній поверхні надтонких сонячних елементів CIGS за рахунок селенування солі фториду літію (LiF) на поверхні Al_2O_3 . Описаний метод є економічно ефективним, швидким, сумісним з промисловим виробництвом та екологічно чистим. Вперше контактні нанорозмірні отвори з однорідним розподілом утворено у відносно товстому шарі Al_2O_3 що досягає 30 нм за допомогою економічно ефективного методу.

АНОТАЦИЯ

В этой работе представлен новый метод образования локальных контактных отверстий в пасивационном слое оксида алюминия (Al_2O_3) на задней поверхности сверхтонких солнечных элементов CIGS за счет селенирования соли фторида лития (LiF) на поверхности Al_2O_3 . Описанный метод является экономически эффективным, быстрым, совместимым с промышленным производством и экологически чистым. Впервые контактные наноразмерные отверстия с однородным распределением образовано в относительно толстом слое Al_2O_3 достигающем 30 нмс помощью экономично эффективного метода.

ANNOTATION

This work presents the novel method of local contact openings formation in the Aluminum Oxide (Al_2O_3) rear surface passivation layer of ultra-thin CIGS solar cells due to selenization of Lithium Fluoride (LiF) salt on top of the Al_2O_3 . The reported method is cost-effective, fast, industrially viable and environmentally friendly. This is the first time when the nano-sized contact openings with the homogeneous distribution are produced by this cost-effective technique in the relatively thick Al_2O_3 layer up to 30 nm.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ I. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ПАСИВАЦІЇ ЗАДНЬОЇ ПОВЕРХНІ SIGS SE ОКСИДОМ АЛЮМІНІЮ	7
§1.1 СТРУКТУРА SIGS SE.	7
§1.2 МЕХАНІЗМ ПАСИВАЦІЇ ПОВЕРХНІ	8
§1.3 ПАСИВАЦІЯ ЗАДНЬОЇ ПОВЕРХНІ УЛЬТРАТОНКИХ SIGS СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ОКСИДОМ АЛЮМІНІЮ	11
РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ... 15	15
§2.1 ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ ПРИСТРОЮ.....	15
§2.2 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПРИСТРОЮ.....	19
РОЗДІЛ III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ..... 21	21
§3.1 ОТВОРИ В ПАСИВАЦІЙНОМУ ШАРІ Al_2O_3	21
§3.2 МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ОТВОРІВ.....	24
§3.3 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ОТВОРІВ	26
§3.4 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ. ВИМІРЮВАННЯ ВАХ.....	29
§3.5 ПАРАМЕТРИ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗІ СКОРЕКТОВАНИМ J_{sc}	35
§3.6 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ. ВИМІРЮВАННЯ EQE	37
ВИСНОВКИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	43
ДОДАТОК А.....	48
ДОДАТОК Б.....	50

ВСТУП

Згідно з останнім 5-річним прогнозом Міжнародного енергетичного агентства, очікується, що потужність сонячної фотоелектрики досягне 530 ГВт до 2024 року, таким чином зростаючи на понад 250% порівняно з нинішнім становищем [1]. Наразі приблизно 92% ринку сформовано першим поколінням фотоелементів, тобто сонячними елементами (СЕ) з моно- та полікристалічним кремнієм (Si) [2]. З іншого боку, фотоелементи другого покоління, тобто тонкоплівкові СЕ, значно збільшили свою частку ринку за останнє десятиліття. На даний час це технології телуриду кадмію (CdTe) з 5% часткою ринку, за ними йде мідний індій-галій (ді)селенід - Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS), який займає 2% ринку, та аморфний кремній (a-Si) з 1% часткою [2].

Тонкоплівкова технологія використовує напівпровідники з високим коефіцієнтом поглинання як абсорбуючий шар, що значно зменшує використання матеріалу, товщину СЕ та розширює область застосування завдяки прозорості та гнучкості [3]. Такі тонкоплівкові модулі легкі та не крихкі, тому їх транспортування та монтаж спрощуються. Гнучкі модулі найкраще підходять для гнутих поверхонь, портативних споживчих пристроїв, автомобілів, дахів та інтегрованих будівельних фотоелектричних пристроїв [4].

Способом зниження виробничих витрат СЕ CIGS є використання надтонкого поглинального шару товщиною менше 1 мкм. Очікується, що такий тонкий абсорбуючий шар матиме меншу об'ємну рекомбінацію, що покращує електричні характеристики СЕ [5]. Однак для надтонких СЕ CIGS досягнення ефективності настільки високої, як для товстіших СЕ, є дуже складним завданням.

Для надтонкого шару CIGS довжина дифузії носіїв заряду стає рівною або більшою за товщину абсорбуючого шару [6]. Як результат, рекомбінація на задньому контакті збільшується. Разом з неповноцінним поглинанням

світла, це призводить до падіння параметрів СЕ, тобто напруги розімкнутого ланцюга (V_{oc}) та струму короткого замикання (J_{sc}) [5]. Ці обмеження необхідно усунути, щоб отримати дешеву та ефективну CIGS технологію.

Пасивація задньої поверхні - це перевірений метод підвищення ефективності СЕ за рахунок зменшення рівня рекомбінації коло задньої поверхні та збільшення відбиваючої здатності заднього контакту. Один із способів пасивувати задню поверхню це використання діелектричного матеріалу між абсорбуючим CIGS шаром і заднім контактом. Одним з найбільш ефективних матеріалів, який використовується для цієї мети, є оксид алюмінію (Al_2O_3 , глинозем). Цей відомий матеріал для пасивування Si СЕ [7] - [10], також нещодавно була продемонстрована вигода застосування цього шару для CIGS СЕ [11] - [14].

Метою даної роботи є дослідження нового економічно ефективного методу створення локальних точкових контактних отворів у пасиваційному шарі (Al_2O_3) задньої поверхні методом селенування солі фториду літію (LiF) для ультратонких CIGS СЕ. Як нещодавно опубліковано, лужна сіль (фторид натрію, NaF) поверх пасиваційного шару (оксид алюмінію) під час процесу депозиції CIGS призводить до утворення отворів у пасиваційному шарі завдяки селенуванню [15], [16]. У кінцевому результаті, значення V_{oc} та ефективність перетворення енергії пасивованих СЕ зростають. Однак якщо товщина шару оксиду алюмінію перевищує 6 нм, неможливо отримати задовільні отвори за допомогою NaF [16]. Ми дослідили, що LiF є ефективним варіантом для утворення нанорозмірних отворів у товстіших пасиваційних шарах.

У літературі показано, що параметри CIGS СЕ, тобто V_{oc} , J_{sc} , коефіцієнт заповнення (FF) та ефективність перетворення енергії покращуються із збільшенням товщини пасиваційного шару [17], [18]. Таким чином, актуальність даної роботи полягає у потенціалі подальшого вдосконалення

параметрів для ультратонких CIGS CE за рахунок застосування пасиваційних шарів товстіших бнм.

Ключові слова: сонячні елементи, моно- та полікристали кремнія, параметри CIGS CE.

РОЗДІЛ I. Теоретичні засади пасивації задньої поверхні

CIGS сонячних елементів оксидом алюмінію

§1.1 Структура CIGS CE.

Типовою структурою CIGS CE є підкладка / задній контакт / абсорбер CIGS / буферний шар / прозорий провідний оксид (ППО) / передні металеві сітки. Ескіз структури CIGS CE та зображення її поперечного перерізу отриманого за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) наведено на Рисунках 1-а та -б. Світло падає на CE зверху через ППО, який є прозорим шаром. Функція цього шару полягає в провідності сформованих носіїв заряду до переднього контакту, тобто металевих сіток. ППО складається з шарів власного оксиду цинку (i-ZnO) та ZnO легованого алюмінієм (AZO). Буферний шар наноситься поверх абсорбуючого шару CIGS і складається з сульфіду кадмію (CdS). Задній контакт

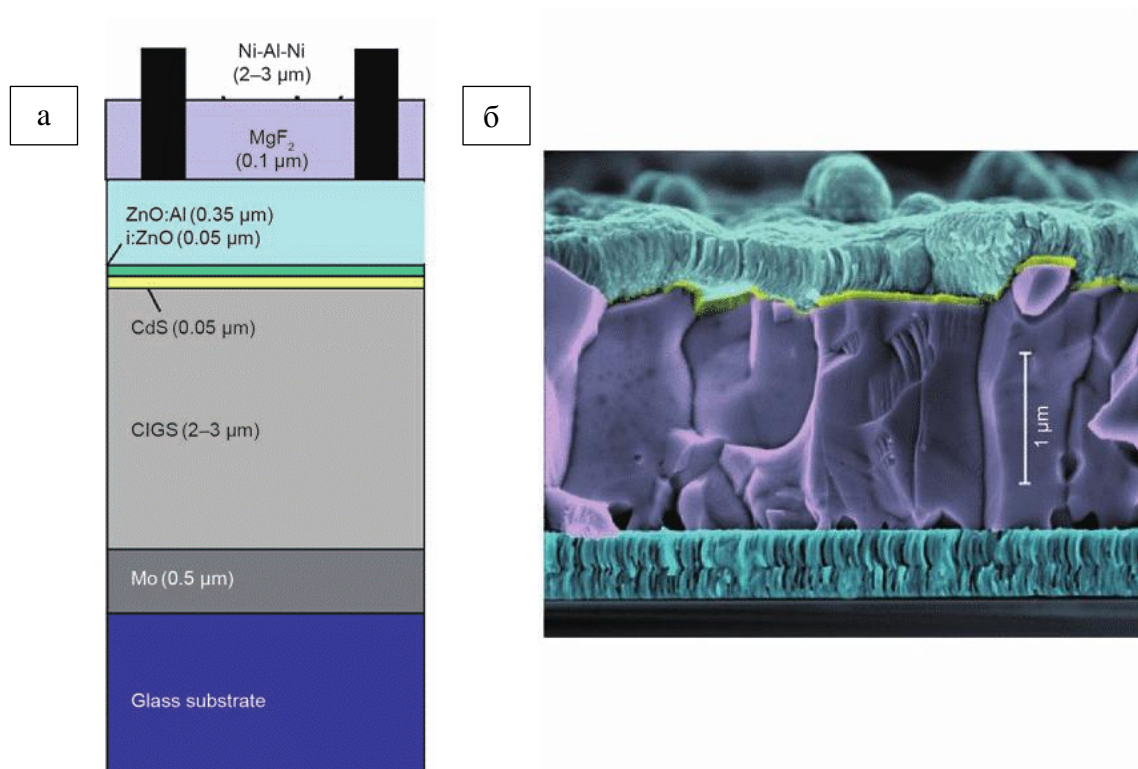


Рисунок 1.а. Схема структури типового CIGS сонячного елемента із позначенням типової товщини шарів; б. Зображення поперечного перерізу стандартного CIGS сонячного елемента, отримано за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Адаптовано з [38].

утворений молибденом (Mo), який наноситься на підкладку - натрій-вапняне скло. Р – n-перехід утворюється між 2 типами напівпровідникових матеріалів: буферним шаром n-типу та CIGS шаром р-типу. Поперек р – n-переходу утворюється вбудоване електричне поле, яке витягує електрони в межах області дифузійної довжини від абсорбера р-типу до буферного шару n-типу, потім електрони надходять до електрода n-типу. Дірки витягуються із шару n-типу до шара р-типу, а потім надходять до електрода р-типу. Поділ заряду в структурі зображено на Рисунку 2.

§1.2 Механізм пасивації поверхні

Для фотовольтаїки рекомбінація є вкрай не вигідним процесом через зменшення кількості генерованих електронно-дірових пар у шарі абсорбера. Це призводить до втрати струму в СЕ при освітленні. Ще один важливий параметр сонячної батареї, напруга розімкнутого ланцюга (V_{oc}), також зазнає вплив швидкості рекомбінації відповідно рівнянню (1.2.1) [19]:

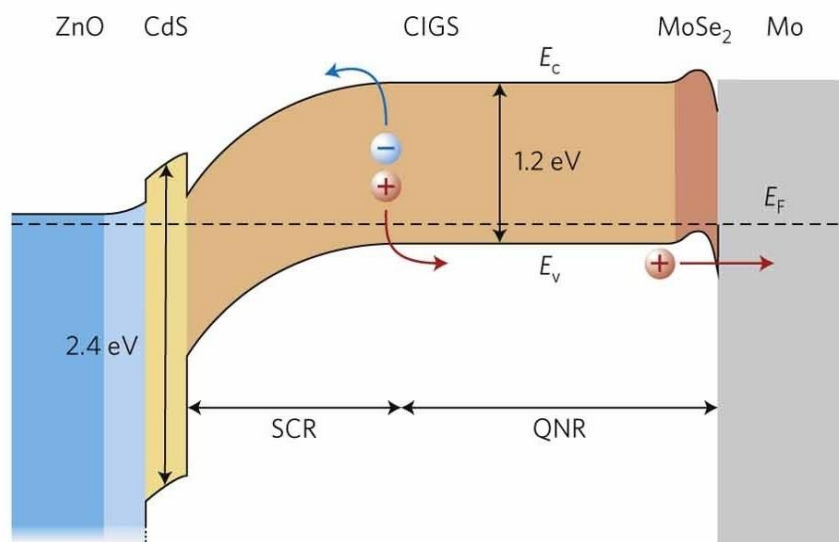


Рисунок 2. Зонна діаграма CIGS СЕ під напругою нульового зміщення. Після заднього контакту Мо слідує абсорбуючий шар CIGS з оптимальною енергією забороненої зони 1,2 еВ. Р – n-перехід утворюється між CIGS та буферним шаром CdS n-типу з шириною забороненої близько 2,4 еВ. Передній контакт двошаровий і складається з i-ZnO та AZO з шириною забороненої більше 3 еВ. Позначені також зони провідності E_c , валентна зона E_v , рівень Фермі E_f , область просторового заряду (SCR) та квазінейтральна область (QNR). Взято з [39].

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \approx \frac{nkT}{q} \ln \frac{J_L}{J_0} \quad (1.2.1)$$

де n - коефіцієнт ідеальності, kT/q - тепла напруга, J_L - щільність фотогенерованого струму, J_0 - щільність струму насичення; використано наближення $J_L \gg J_0$. Щільність струму насичення залежить від швидкості рекомбінації, таким чином вона визначає залежність V_{oc} від швидкості рекомбінації [20]. В результаті, більш високе значення V_{oc} вказує на менше значення J_0 , отже, меншу швидкість рекомбінації.

На поверхнях напівпровідників із ненасиченими зв'язками різко зростає ймовірність рекомбінації. Теоретичний опис швидкості поверхневої рекомбінації дано формалізмом Шоклі-Ріда-Холла [21], [22]:

$$U_s = \frac{(n_s p_s - n_i^2) v_{th} N_{it}}{\frac{n + n_i}{\sigma_p} + \frac{p + p_i}{\sigma_n}}, \quad (1.2.2)$$

де U_s - швидкість поверхневої рекомбінації, N_{it} - об'ємна щільність дефектів, σ_n і σ_p - перерізи захоплення електронів і дірок відповідно, p_s та n_s - поверхнева щільність дірок та електронів, v_{th} - тепла швидкість електронів, n_i та p_i - статистичні фактори, n_i - власна концентрація носіїв.

У рівнянні (1.2.2) використовується припущення одного дефекту в середині забороненої зони. У цьому випадку енергетичною залежністю параметрів рівняння (σ_n / p , n_i , p_i та N_{it}) можна знехтувати. Щоб застосувати формалізм Шоклі-Ріда-Холла до реальних CIGS SE, необхідно проінтегрувати рівняння по енергії ширини забороненої зони. Тоді як N_{it} замінюється щільністю захоплення поверхні поділу (D_{it}) [23]. Таким чином враховується розподіл енергетичних рівнів, пов'язаних з поверхневими дефектами (наприклад, ненасиченими зв'язками), по всій ширині забороненої зони через незначні зміни в структурі та куті зв'язку.

Шляхи зменшення швидкості поверхневої рекомбінації можна зрозуміти з рівняння (1.2.2). Перший - це зменшення N_{it} (або D_{it}), що називається

хімічною пасивацією. Це може бути досягнуто за рахунок зменшення кількості ненасичених зв'язків на поверхні напівпровідника шляхом введення шару пасивації.

Наступним способом зменшення U_s є скорочення поверхневої щільності одного типу носіїв заряду електричним полем [23], яке називається польовою пасивацією. Показано, що таке електричне поле виникає, якщо в конструкції CIGS SE реалізований шар пасивації з високою об'ємною щільністю негативного нерухомого заряду (Q_f). Негативне значення Q_f шару пасивації впливає на розподіл заряду на поверхні CIGS. Зокрема, концентрація електронів зменшується, а концентрація дірок зростає на кілька порядків. У такому стані зони валентності та провідності згинаються вгору на поверхні CIGS. В результаті, виникає вбудоване електричне поле, яке відштовхує електрони від межі поділу шар пасивації/CIGS. Отже, швидкість рекомбінації на межі поділу зменшується [11].

Щоб оцінити ефективність Al_2O_3 як пасиваційного шару для CIGS SE, було проведено експериментальне дослідження, див. [11]. Показано, що для відпалених плівок Al_2O_3 значення Q_f стає від'ємним, тоді як воно є позитивним для невідпалених плівок Al_2O_3 , див Таблицю 1. Оскільки CIGS має р-тип провідності, механізм польової пасивації при застосуванні Al_2O_3 можливий лише після відпалу.

Таблиця 1. Розраховані Q_f та D_{it} при 300K для невідпалених та відпалених плівок оксиду алюмінію у структурі CIGS SE та відповідні параметри в кремнієвому SE з пасиваційним шаром Al_2O_3 . Полярності + та - представляють позитивні та негативні фіксовані заряди у плівці Al_2O_3 відповідно. Адаптовано з [11].

Плівка Al_2O_3	Q_f (см ⁻²)	D_{it} (eV ⁻¹ см ⁻²)
Невідпалена (CIGS)	$+(8.1-33.0) \times 10^{11}$	$(1.2-3.4) \times 10^{12}$
Відпалена (CIGS)	$-(9.4-20.0) \times 10^{12}$	$(8.1-15.0) \times 10^{11}$
У кремнієвому SE	$10^{12} - 10^{13}$	$10^{10} - 10^{12}$

Оскільки оксид алюмінію є ефективним пасивуючим матеріалом для Si CE, можна визначити якість пасивації Al_2O_3 для CIGS CE, порівнюючи значення D_{it} та Q_f , отримані для Si і CIGS CE. З Таблиці 1 ми бачимо, що модуль значень Q_f є одного порядку для обох абсорбуючих шарів. Отже, для CIGS CE можна отримати високоякісну пасивацію з польовим ефектом застосовуючи відпалені плівки Al_2O_3 в якості матеріалу для задньої пасивації. Щодо D_{it} відпаленого шару Al_2O_3 , значення для CIGS CE відповідають діапазону для Si CE. Таким чином, хімічна пасивація шаром оксиду алюмінію CIGS CE також є ефективною.

§1.3 Пасивація задньої поверхні ультратонких CIGS CE оксидом алюмінію

Для найбільш ефективного введення шару Al_2O_3 в структуру CIGS CE пасиваційний ефект слід максимізувати. Згідно з дослідженнями пасиваційний ефект посилюється із збільшенням товщини пасиваційного шару [17], [18]. Hsu та ін. продемонстрували ріст інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ) зі збільшенням товщини пасиваційного шару оксиду алюмінію [18]. ФЛ - це процес випромінювальної рекомбінації, який є конкурентоспроможним не випромінювальної рекомбінації. Для ультратонких CIGS CE пари електрон-дірка генеруються по всій товщині шару поглинача, і, отже, ФЛ чутлива до рекомбінації біля заднього контакту [24]. Таким чином, зростання інтенсивності ФЛ означає зменшення рекомбінації біля задньої поверхні. Моделювання та експерименти також вказують на покращення заднього внутрішнього відбиття світла зі зростанням товщини шару Al_2O_3 [17].

Іншим важливим параметром, який впливає на ефективність введеного пасиваційного шару з локальними контактними отворами, є щільність цих отворів, тобто площа контакту. За аналогією з Si CE пасивованими Al_2O_3 , розрахована площа контакту для CIGS CE має становити близько 2-5% для

абсорбуючого шару товщиною 1-1,5 мкм [25]. Для такого абсорбуючого шару довжина дифузії електрона приймається як 0,75-1,5 мкм, а оптимальним вважається розмір отворів 200-400 нм з відстанню 1,5-3 мкм між ними. Дослідження надтонких CIGS SE з товстими, тобто 25 нм і 50 нм, пасиваційними шарами Al_2O_3 демонструють найвище значення V_{oc} якщо площа отворів складає 10% і періодичність отворів - 30 мкм [26]. Однак ці результати отримані для отворів з контрольованими розмірами та розподілом утворених в процесі літографії. Досліджуваний метод селенування лужної солі для утворення отворів у пасиваційному шарі має невизначеність у розмірі і розподілі отворів. Отже, необхідна оптимізація методу, щоб пасивувати якомога більшу площу зворотного контакту, забезпечуючи при цьому достатню щільність отворів для ефективного накопичення носіїв заряду.

Існуючий економічно ефективний метод утворення отворів випадковим чином - це підхід з використанням наночастинок сульфід кадмію (CdS). Методологія включає (i) осадження частинок CdS на підкладці натрій-вапняне скло/Mo за допомогою депозиції у хімічній ванні, (ii) депозиція шару Al_2O_3 та (iii) видалення частинок CdS, що призводить до утворення контактних отворів діаметром 200-300 нм. Показано, що метод можна застосовувати для тонких шарів оксиду алюмінію до 5 нм нанесених методом депозиції атомного шару (atomic layer deposition, ALD). Для товстіших шарів оксиду алюмінію видалення частинок CdS є недостатнім [17]. Тим не менш, навіть такий тонкий пасиваційний шар призводить до підвищення V_{oc} з 585 мВ для непасивованого зразка до 650 мВ для пасивованого зразка, в цьому випадку товщина шару CIGS становить 0,5 мкм [17]. Це хороший показник зниженого рівня рекомбінації на задньому контакті. Однак при цьому не спостерігається зростання J_{sc} між еталонним та пасивованим зразком, що означає, відсутність оптичних поліпшень, тобто посилення заднього внутрішнього відбиття.

Досягнути посилення заднього внутрішнього відбиття можливо додаванням тонкого шару фториду магнію (MgF_2) перед депозицією пасиваційного шару [13]. Як повідомляють Vermang та ін., 60 нм шару MgF_2 та 5 нм шару оксиду алюмінію були інтегровані в CIGS SE з товщиною абсорбуючого шару 0,4 мкм. Для пасивованого SE вимірне значення J_{sc} становить $31,1 \pm 0,1$ mA/cm^2 , що перевищує значення для еталонного SE на $7,9 \pm 0,4$ mA/cm^2 , це свідчить про посилення заднього внутрішнього відбиття.

Незважаючи на очевидні переваги методу з використанням наночастинок CdS, такі як недорогий, промислово життєздатний процес та поліпшені електричні параметри SE, використання токсичного елемента, тобто кадмію, спричиняє екологічні проблеми, і його використання слід обмежити для майбутньої технології.

Як альтернативний економічно ефективний метод створення отворів вивчається вплив випаровуваного шару фториду натрію на поверхні тонкого пасиваційного шару Al_2O_3 [15]. Першопочаткове призначення шару NaF полягає в підвищенні електричних властивостей шару CIGS за рахунок присутності лужного елемента під час депозиції абсорбуючого шару. Однак після процесу селенування була помічена пориста структура пасиваційного шару. Таким чином, спрощується пряме формування локальних контактів між CIGS та контактом Mo. Більш того, шар Al_2O_3 товщиною більше 1 нм блокує струм в SE, якщо отвори не утворюються. D. Ledinek та ін. нанесли випарований шар NaF на 6 нм пасиваційного шару Al_2O_3 перед депозицією абсорбера CIGS товщиною 215 нм. Відносно зростання V_{oc} для пасивованого зразка досягає 120 мВ, зростання J_{sc} становить майже 7 mA/cm^2 . Покращене значення ефективності перетворення енергії над тонкого CIGS SE помічено для пасивованого зразка і складає 8,6% порівняно з 5,6% для еталонного зразка [27].

У наступній роботі [16], G. Birant та ін. використовували подібний метод для утворення контактних отворів. Вони використовували метод

центрифугування для нанесення шару NaF поверх тонкого шару Al_2O_3 , і під час депозиції шару поглинача утворювались отвори, що пізніше характеризувались за допомогою СЕМ. Для досліджень використовували різні товщини шару оксиду алюмінію від 2 нм до 10 нм. Однак недостатнє утворення отворів спостерігалось в шарах Al_2O_3 товщиною понад 6 нм, і як результат, недостатньо контактів було реалізовано для цих шарів оксиду алюмінію. Для вироблених ультратонких CIGS SE з абсорбуючим шаром 500 нм використовували пасиваційний шар товщиною 6 нм. Як результат, найвище вимірне значення V_{oc} досягає 623 мВ із відносним збільшенням на 14% порівняно з непасивованим зразком, тоді як найкраща ефективність - 9,8%. Для найбільш ефективного SE визначено площу контакту рівною 17% за допомогою аналізу зображень СЕМ.

РОЗДІЛ II. Методи експериментального дослідження

§2.1 Процес виготовлення пристрою

В рамках цього дослідження було виготовлено 2 типи пристроїв: еталонний і з пасивованою задньою поверхнею (ПЗП). Процес виготовлення (Таблиця 2) цих зразків відрізняється на другому кроці, коли для зразка ПЗП вводиться пасиваційний шар, для еталонного зразка цей крок пропускається.

Використовувані підкладки (5×5 см) складаються із натрій-вапняного скла із бар'єрним шаром (SiO_xN_y) та шару Мо нанесеного розпиленням, який служить заднім контактом для кінцевого пристрою. Ця структура надається компанією Solliance (Ейндговен, Нідерланди) і відповідає стандартній процедурі компанії. Товщина шарів у стеці натрій-вапняне скло/ SiO_xN_y /Мо становить 3 мм, 50 нм та 300 нм, відповідно.

Таблиця 2. Покроковий процес виготовлення двох типів пристроїв: еталонного зразка та ПЗП зразка.

Крок	Еталонний зразок	ПЗП зразок
1	Очищення підкладки	
2	×	Введення шару Al_2O_3 з точковими контактними отворами
3	Спільне випаровування CIGS (1 стадія)	
4	Обробка абсорберу фторидом натрію	
5	Осадження у хімічній ванні буферного шару CdS	
6	Напилення шарів i-ZnO/AZO	
7	Випаровування сітки Ni/Ag/Ni	
8	Механічна розмітка	

Далі, кожен крок виготовлення детально описаний. Схема структури представлена на Рисунку 2.

1. Очищення підкладки.

Для видалення органічних утворень поверхню підкладки спочатку очищають розчином ізопропанолу. Потім зразки занурюють у розчин аміаку (30% аміаку та 70% електродеіонізованої (ЕДІ) води) на 6 хв, що видаляє

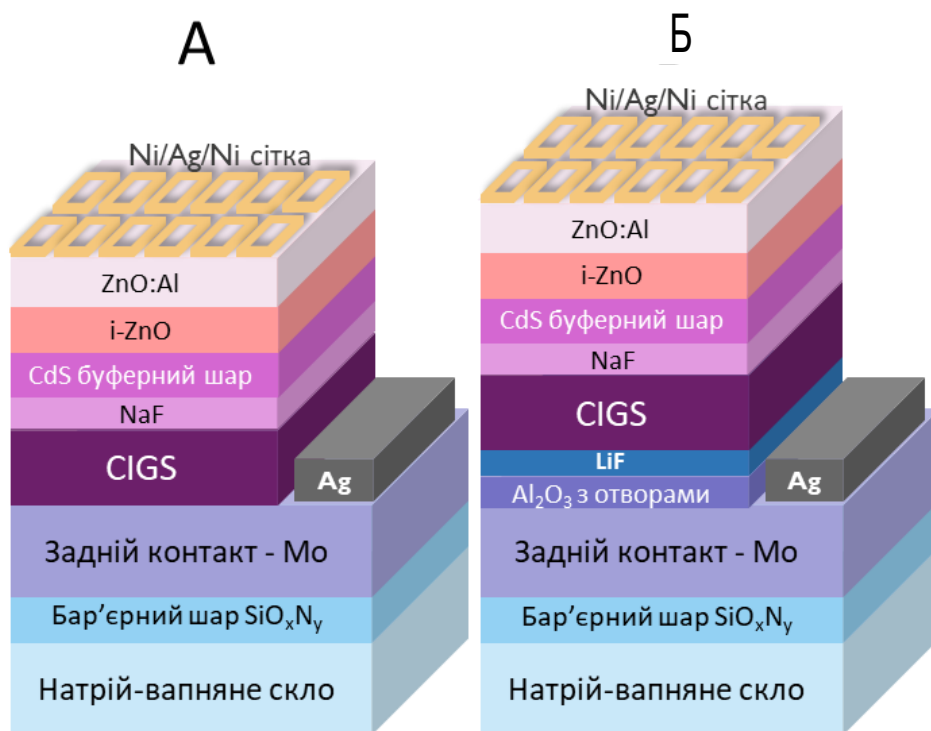


Рисунок 3. Схематичне зображення вироблених пристроїв: А - еталонний зразок, Б- зразок ПЗП.

природний оксид поверх шару Мо. Далі зразки почергово занурюють у 2 склянки з ЕДІ водою на 3 хв. Для сушки використовується потік азоту.

2. Введення шару Al_2O_3 з точковими контактними отворами

а) Депозиція атомного шару оксиду алюмінію

Шар наноситься в установці ALDSavana при $300\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхню заднього контакту Мо. Використані прекурсори це H_2O з тривалістю імпульсу 0,03 та триметилалюміній (ТМА) з - 0,015 с. Азот використовується як продувний газ із тривалістю продувки 10 с після імпульсу H_2O та 15 с після імпульсу ТМА. Товщина шару визначається кількістю циклів із швидкістю росту 0,129 нм за цикл. Досліджувані товщини Al_2O_3 становлять 6 нм, 8 нм, 10 нм, 15 нм, 20 нм, 25 нм і 30 нм.

б) Центрифугування LiF

Водний розчин (1,6 М) LiF наноситься за допомогою центрифугуючої установки Laurell WS-650 для отримання тонкого шару LiF поверх Al_2O_3 . Процес відбувається при 3000 об/хв з прискоренням 3000 об/хв. Під час

обертання зразка розчинник випаровується, таким чином товщина нанесеного шару зменшується. При цьому візуально видно зміну кольору нанесеного шару. Процес зупиняється, коли колір шару незмінний, що свідчить про стабільну товщину шару LiF та повне випаровування розчинника.

в) Селенування

Модуль Annealsys використовується для селенування зразків. Під час процесу в установку поміщають 4 зразки на тримач із графіту. Зразки нагріваються в атмосфері селеніду водню (H_2Se) і відпалюються при температурі/часі згідно з Таблицею 3. Ці параметри отримано експериментально з метою отримати повторюваний розподіл отворів.

Таблиця 3. Параметри відпалу, що використовуються для селенування зразків ПЗП.

Товщина шару Al_2O_3	Температура, °C	Час, с
6	540	450
8-10-15	550	500
20-25-30	550	560

3. Спільне випаровування CIGS (1 стадія)

Ультратонкий 500 нм шар CIGS випаровується з відкритих джерел у вакуумній камері (тиск нижче $5 \cdot 10^{-6}$ мбар), в якій мас-спектрометр контролює швидкість випаровування елементів. Після завантаження зразків в депозиційну камеру починається нагрів підкладки при $30^\circ C/xv$ і продовжується до досягнення $550^\circ C$. Для елементних джерел спочатку проводиться попередній нагрів при $1400^\circ C$ для Cu, $290^\circ C$ для Se. Температура депозиції становить $1330^\circ C$ для Cu, $954^\circ C$ та $979^\circ C$ для двох джерел In, $1057^\circ C$ для Ga, $242^\circ C$ або $253^\circ C$ для Se, залежно від використовуваного джерела. Після досягнення необхідної товщини (як правило, це займає 9 хв 30 с) нагрів підкладки зупиняється, а затвори елементних джерел закриваються, за винятком джерела Se. Останнє закривається через 1 хв 30 с, щоб зразок охолоджувався в атмосфері Se.

Підкладка видаляється з депозиційної камери коли її температура менше 300 °С. Подальше охолодження відбувається у камері завантаження під вакуумом, оскільки гарячий шар CIGS швидко окислюється. Отримані абсорбуючі шари CIGS мають відносний вміст галію $GGI = 0,30 \pm 0,01$.

4. Обробка абсорберу фторидом натрію

Цей крок виконується відразу після депозиції шару CIGS в тій же камері. Температура підкладки охолоджується до 350 °С, а температура інших джерел - до 450 °С. У цей час джерело NaF нагрівається до 810 °С для попереднього розігріву. Через 5 хв стабільності температури при 800 °С починається випаровування NaF. Коли товщина шару досягає 5 нм, затвор закривається, і джерело NaF відключається.

5. Осадження у хімічній ванні буферного шару CdS

Спочатку готується розчин ацетату дигідрату кадмію (CdAD) (7,5 г CdAD з 1000 мл ЕДІ води) та розчин тіосечовини (75 г тіосечовини з 1000 мл ЕДІ води). Потім розчини залишають для магнітного перемішування протягом 30 хв для CdAD і протягом 40 хв для тіосечовини.

Ванну наповнюють ЕДІ водою і ставлять на гарячу плиту (370 °С). Термоелемент занурюють у ванну для регулювання заданої температури (65 °С). Зразки у тримачі поміщаються в акваріум для осадження. В акваріум додають 140 мл ЕДІ води, 20 мл розчину CdAC і 20 мл NH₄OH (29%, 15,26 моль/л). Його поміщають у ванну з підігрівом. Через 3 хв додають 20 мл розчину тіосечовини та 10 мл NH₄OH, тим самим починаючи процес осадження.

Осадження CdS займає близько 12-15 хв і закінчується, коли розчин стає жовтого непрозорого кольору. Наприкінці зразки промивають 3 рази у акваріумах з ЕДІ водою. Для сушки використовується потік азоту.

6. Напилення шарів i-ZnO/AZO

Радіочастотне розпилення використовується для депозиції шару і-ZnO та переднього контакту AZO. Загальна товщина стеку і-ZnO/AZO становить близько 400 нм.

7. *Випаровування сітки Ni/Ag/Ni*

Передня контактна сітка випаровується через тіньову маску і має загальну товщину 3 мкм.

8. *Механічна розмітка*

Нарешті, пристрій механічно розмічується стилусом для отримання окремих тестових комірок розміром 0,5 см². Задній контакт також досягається за допомогою відлущування верхніх шарів стилусом. Щоб уникнути окислення Мо, на досягнуту частину заднього контакту негайно наносять срібну пасту.

§2.2 Характеризація пристрою

1. *Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)*

Першим кроком характеризування зразка є СЕМ візуалізація, яка проводиться за допомогою Tescan і Bruker СЕМ. Застосовується для візуалізації отворів у шарі Al₂O₃ після процесу селенування. Далі зображення обробляються за допомогою програмного забезпечення GWYDDION [28] для розрахунку площі отворів та статистичного розподілу їх розмірів.

2. *Вольт-амперна характеристика (ВАХ)*

Для готових ультратонких CIGS СЕ вимірюються ВАХ за стандартних умов тестування: опромінення 100 мВт/см² (спектр АМ 1,5) при 25 °С. Однодіодна еквівалентна схема використовується для інтерпретації отриманих ВАХ характеристик, оскільки поведінка освітленого СЕ описується рівнянням (2.2.1).

$$J(V) = J_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 - J_L \quad (2.2.1)$$

Тут щільність темнового струму діода описується першим доданком, J_L - це щільність фотогенерованого струму. На практиці слід враховувати вплив послідовного опору R_s (об'ємний та контактний опір) та шунтуючого опору R_{sh} (будь-які шляхи шунтування через перехід) на ВАХ. Отже, ВАХ однодіодного еквівалентного ланцюга має бути скоректована на R_{sh} і R_s у рівнянні (2.2.2):

$$J = J_0 \exp\left(\frac{q(V - A I R_s)}{kT}\right) - 1 + \frac{V - A I R_s}{R_{sh}} - J_L, \quad (2.2.2)$$

де A - площа сонячної батареї. Еквівалентна схема, представлена на Рисунку 4, використовується для обробки даних.

За допомогою кривих ВАХ отримують значення V_{oc} , J_{sc} , фактору заповнення (FF) та ефективності перетворення енергії.

3. Вимірювання зовнішньої квантової ефективності (EQE)

Для вимірювань EQE СЕ освітлюється монохроматичним світлом 350–1300 нм з кроком 10 нм. Вимірний спектральний відгук дає інформацію про оптичні та електричні втрати в СЕ як функцію довжини хвилі.

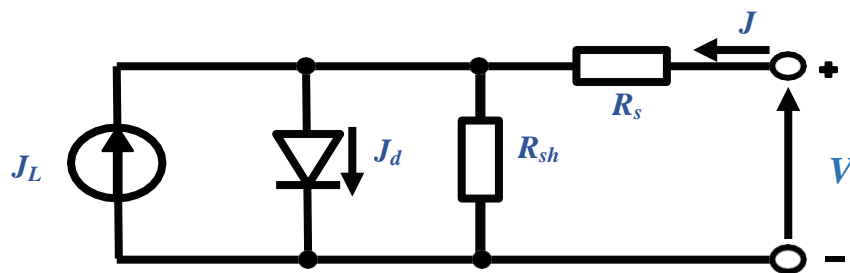


Рисунок 4. Однодіодна еквівалентна схема СЕ. J_d - густина струму діода, J - виміряна густина струму, V - прикладена напруга.

РОЗДІЛ III. Результати та обговорення

§3.1 Отвори в пасиваційному шарі Al_2O_3

Цей підрозділ описує економічно ефективний метод утворення контактних отворів, тобто селенування лужної солі (LiF) поверх пасиваційного шару Al_2O_3 . Цим методом вдалося утворити отвори у всіх випробуваних товщинах шару оксиду алюмінію від 6 до 30 нм. Підтвердження утворених отворів наведено у Додатку А зображеннями СЕМ ближнього та дальнього виду. Далі представлено обговорення можливого механізму утворення отворів за рахунок дегазації шару Al_2O_3 . Також надана характеристика отриманих отворів у шарі оксиду алюмінію.

Типове СЕМ-зображення зразка ПЗП після процесу селенування показано на Рисунку 5. Зображення дальнього виду (Рисунок 5-а) підтверджує однорідний розподіл отворів, який спостерігався для всіх виготовлених зразків. Зображення ближнього виду (Рисунок 5-б) показує типовий профіль отворів, тоді як білі кола на зображенні - це не відкриті отвори.

Щоб продемонструвати, що відкриті білі структури з СЕМ зображень насправді є отворами в шарах глинозему і сягають шару молібдену,

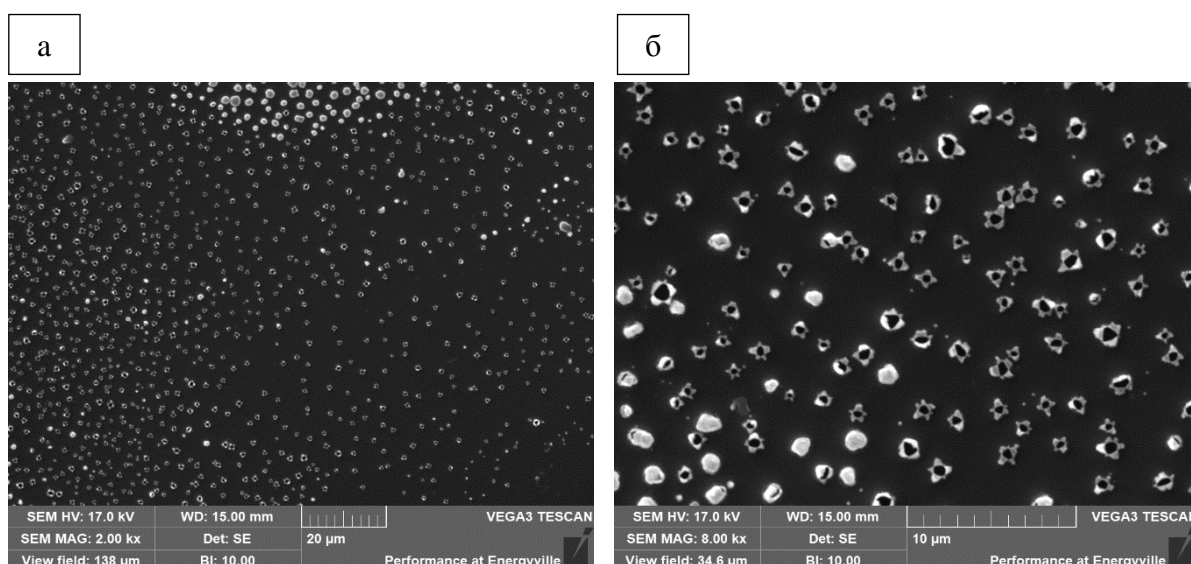


Рисунок 5. Зображення СЕМ отворів у 10 нм шарі оксиду алюмінію отриманих після селенування LiF при 550 °C протягом 500 су атмосфері H_2Se : а) дальній вид (збільшення 2000x), б) ближній вид (збільшення 8000x)

були використані вимірювання атомного силового мікроскопу (AFM). На Рисунку 6 показано AFM зображення топографії профіль глибини для одного отвору в найтовстішому досліджуваному 30 нм шарі Al_2O_3 . Якщо слідувати зеленій лінії на Рисунку 6-а одночасно з профілем глибини на Рисунку 6-б, видно, що профіль отворує кратеро-подібним і проходить через шар молібдену до заднього контакту. Глибина отвору становить близько 330-400 нм. Під час вимірювання голка AFM проходить через весь шлях до натрій вапняного скла, тому шкала включає товщину шарів глинозему (30 нм) та Мо (≈ 330 нм). Навколо отвору видно уламки товщиною близько 150 нм, отже, матеріал зсередини отвору осідає навколо нього.

Як експериментально досліджено, для отримання таких отворів у шару оксиду алюмінію повинні одночасно бути виконаними три умови:

- i) достатньо LiF поверх шару Al_2O_3 ,
- ii) присутність селену (Se) під час відпалу (селенування),
- iii) достатні час та температура відпалу.

Якщо принаймні одна з умов не виконується, отвори не утворюються, як показано на Рисунку 7. Далі кожна умова описана більш детально.

(i) Розчин LiF, який використовується для нанесення на один зразок розміром 5×5 см, повинен містити щонайменше 0,133 г солі LiF.

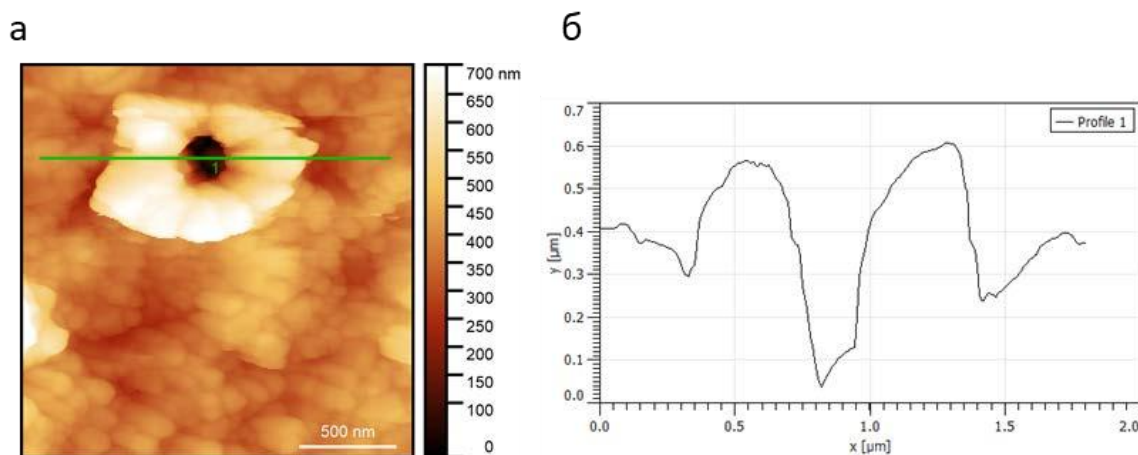


Рисунок 6. AFM зображення одного отвору в 30 нм шарі Al_2O_3 , а – зображення топографії, б – профіль глибини вимірюваний вздовж зеленої лінії на а.

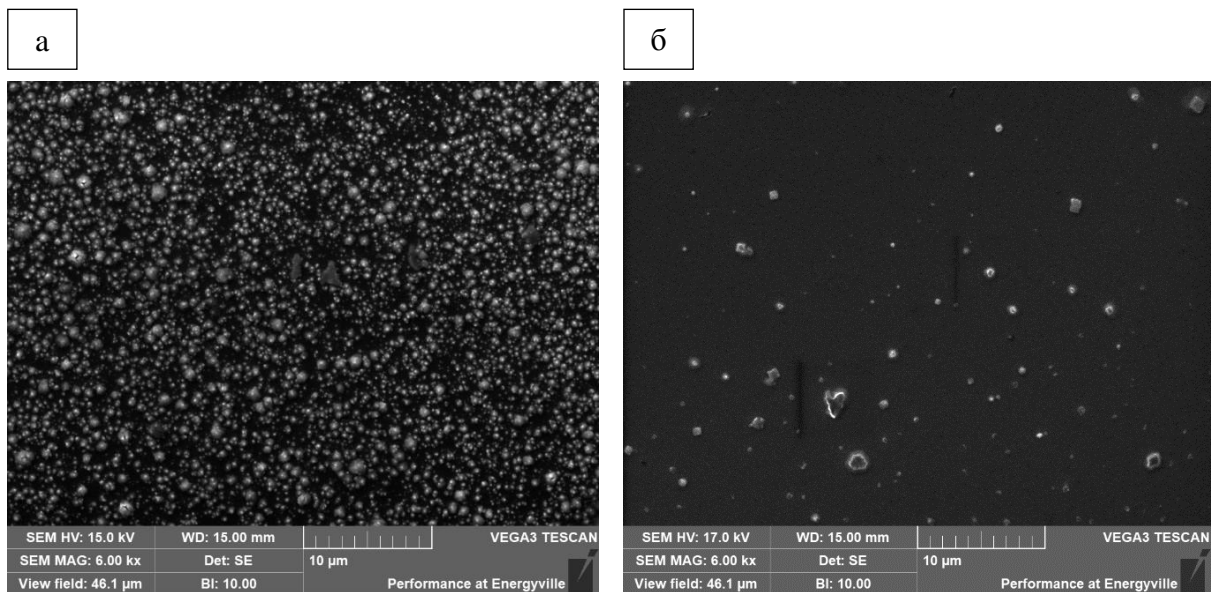


Рисунок 7. Зображення СЕМ (збільшення 6000х) зразків ПЗП з 6 нмоксиду алюмінію після селенування. Отвори не утворилися оскільки а) вміст солі LiF менший за 0.133 г, при цьому селенування виконано при оптимальних 540 °С протягом 450 с; б) селенування виконано при температурі 500 °С (нижчій за оптимальну) протягом 450 с з достатньою кількістю LiF.

Применшому вмісті солі отвори не утворюються. У той час як більший вміст солі не має значного впливу на розподіл отворів, проте збільшує витрати матеріалу.

(ii) Селенування можна проводити в атмосфері Se або в H_2Se . Селенід водню є кращим варіантом через меншу тривалість процесу, однорідний розподіл отворів та відсутність дефектів. Важливість присутності селену (Se) в процесі відпалу обговорюється в наступному підрозділі.

(iii) Для економічно ефективної техніки важливо мати якомога менший тепловий бюджет. Це враховується при визначенні оптимальних параметрів для процесу селенування. Також виявлено, що збільшення температури / часу селенування призводить до небажаного збільшення розміру отворів. Як результат, найнижча температура в поєднанні з найкоротшою тривалістю, що забезпечує повторюваний процес створення отворів з однорідним розподілом, вважається оптимальною. Знайдені оптимальні параметри дещо змінюються зі збільшенням товщини шару Al_2O_3 :

- (i) 540 °C і 450 с для 6 нм Al₂O₃,
- (ii) 550 °C і 500 с для 8 нм, 10 нм і 15 нм Al₂O₃,
- (iii) 550 °C і 560 с для 20 нм, 25 нм і 30 нм Al₂O₃.

§3.2 Механізм утворення отворів

Ймовірно, що утворення отворів спричинене дегазацією шару оксиду алюмінію. Захоплені гази всередині шару Al₂O₃ дифундують, групуються і подовжують поверхню глинозему в процесі селенування. Отже, на поверхні Al₂O₃ з'являються «пухирці» які можуть вибухнути через різницю тисків і призвести до утворення отворів.

Утворення пухирців на шарі Al₂O₃ (нанесений за допомогою ALD) в результаті газової десорбції під час температурної обробки було описано раніше [29]. Однак такий ефект спостерігався лише для товстих шарів глинозему, а для тонкого, який використовується в даному дослідженні пухирців не спостерігалось. Отже, теорія утворення отворів, розроблена в цій роботі, базується на додатковому проникненні газу, наприклад водню (H₂) в шар Al₂O₃. Таке проникнення можливе як результат місцевих високотемпературних реакцій між H₂Se, LiF та/або їх компонентами. Додатковий водень стикається з іншими газами у шару глинозему, утворюючи пухир, який зростає з часом за рахунок дифузії газу. Хіе та ін. спостерігали проникнення водню, утворення бульбашок газу та ріст на межі розділу оксид алюмінію (природний)/алюміній, що був розміщений в атмосфері водню [30]. Однак, якщо ми відпалюємо зразки з шаром глинозему в H₂, утворення пухирів не спостерігається. Якщо шар Al₂O₃ покритий шаром LiF до відпалу в H₂, тоді пухирі також не утворюються, на відміну від відпалу в H₂Se. Можливими причинами є (i) різниця в товщині між природним оксидом і принаймні 6-нм шаром глинозему, що використовується в поточних дослідженнях, або (ii) необхідна хімічна реакція для введення водню в шар глинозему локально, що можливо з H₂Se.

Як вже зазначалося раніше, отвори утворюються в шарі Al_2O_3 , якщо відпал проводиться в атмосфері Se. Однак такий процес довший, тобто 20 хв, призводить до появи багато дефектів на поверхні. Більше того, отримані отвори в основному зосереджені навколо великих кристалів LiF, отже розподіл не є однорідним. Пояснення може бути дане тим фактом, що солі лугів переважно гідратовані в повітрі, отже, існує можливість для чистого Se реагувати з групами OH кристалу LiF під час селенування. Як результат, це сприяє місцевому виробництву H_2Se навколо кристалів LiF. Коли ж селенування проводиться в атмосфері H_2Se , додаткова реакція для утворення H_2Se не потрібна. Таким чином, процес прискорюється, і отриманий розподіл отворів є однорідним.

Наразі досвід утворення локальних контактних отворів з лужними солями включає лише солі фтору. Щоб гарантувати, що лужні елементи відповідають за утворення отворів, присутність Фтору (F) під час селенування має бути усунута. Таким чином, були проведені експерименти з хлоридом натрію (NaCl) замість LiF. Для цього експерименту був використаний 6 нм шар оксиду алюмінію з тими ж параметрами селенування, що і для солі LiF (540 °C протягом 450 с в атмосфері H_2Se). SEM-зображення отриманих результатів після селенування представлені на Рисунку 8. Отвори видно як на зображенні дальнього виду, так і на зображенні близького виду. На зображенні близького виду (Рисунок 8-б) білі недегазовані бульбашки такі ж, як для LiF. Різниця в отриманому профілі отворів зумовлена зміною лужних елементів (Na замість Li) та неоптимізованим процесом для NaCl, скільки ця сіль використовується лише для виключення ролі фтору в процесі дегазації. Потенціал натрію для створення локальних контактних отворів вже вивчений і показав максимальну ефективність для шару глинозему 6 нм [16]. Більш того, менша постійна решітки кристалу LiF призводить до отворів менших розмірів, ніж ті, що утворені за допомогою NaF. Подальше дослідження проводиться для

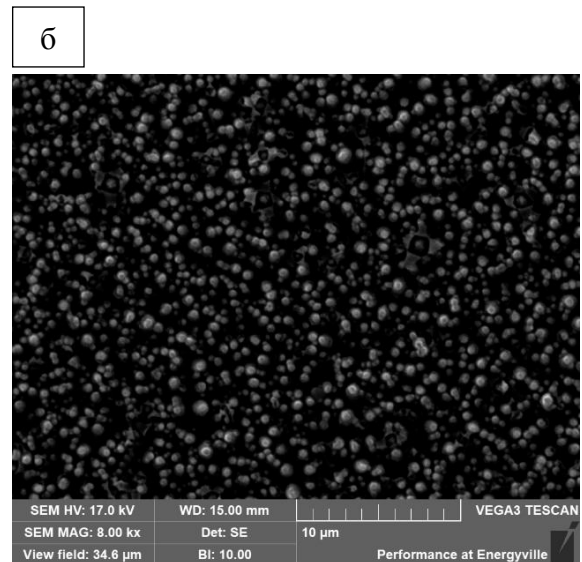
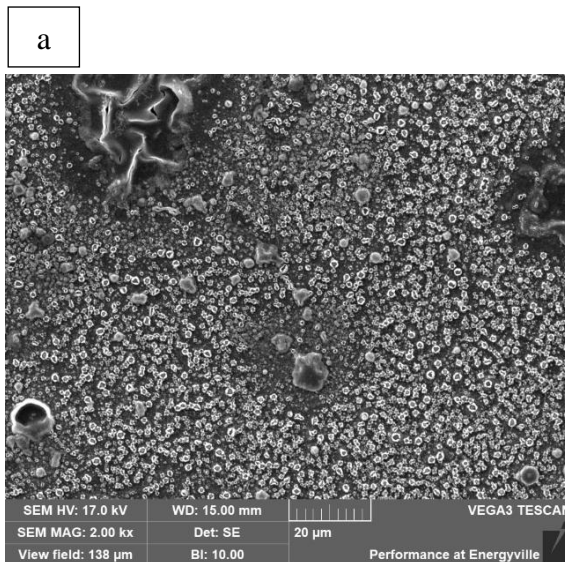


Рисунок 8. Зображення СЕМ отворів у зразку ПЗП з 6 нм оксиду алюмінію з NaCl після селенування при 540 °С протягом 450 суатмосфері H₂Se: а) дальній вид (збільшення 2000х), б) ближній вид (збільшення 8000х).

солі літію, що дозволяє отримати менші контактні отвори в товстіших шарах Al₂O₃ для пасивації CIGS SE.

Нарешті, можна зробити висновок, що лужний елемент, як і селен, відіграє ключову роль у високо-температурних реакціях, що призводить до утворення отворів. Однак точний механізм виникнення отворів поки повністю не розроблений.

§3.3 Характеризація отворів

Для дослідження розміру отворів та їх розподілу зображення СЕМ близького виду надалі використовуються для аналізу за допомогою програмного забезпечення GWYDDION [28]. Спочатку віднімається поліноміальний фон зображення (Рисунок 9). Потім програмне забезпечення аналізує різницю висот між 2 рівнями на зображенні СЕМ [31]. Ці рівні - шар Al₂O₃ та молибдену. Таким чином, усі отвори можна помітити як окремі елементи. Потім програмне забезпечення обчислює загальний відсоток виділеної площі та площі кожного елемента. Отже, можна розрахувати еквівалентний діаметр окремого отвору. Для кожної товщини шару

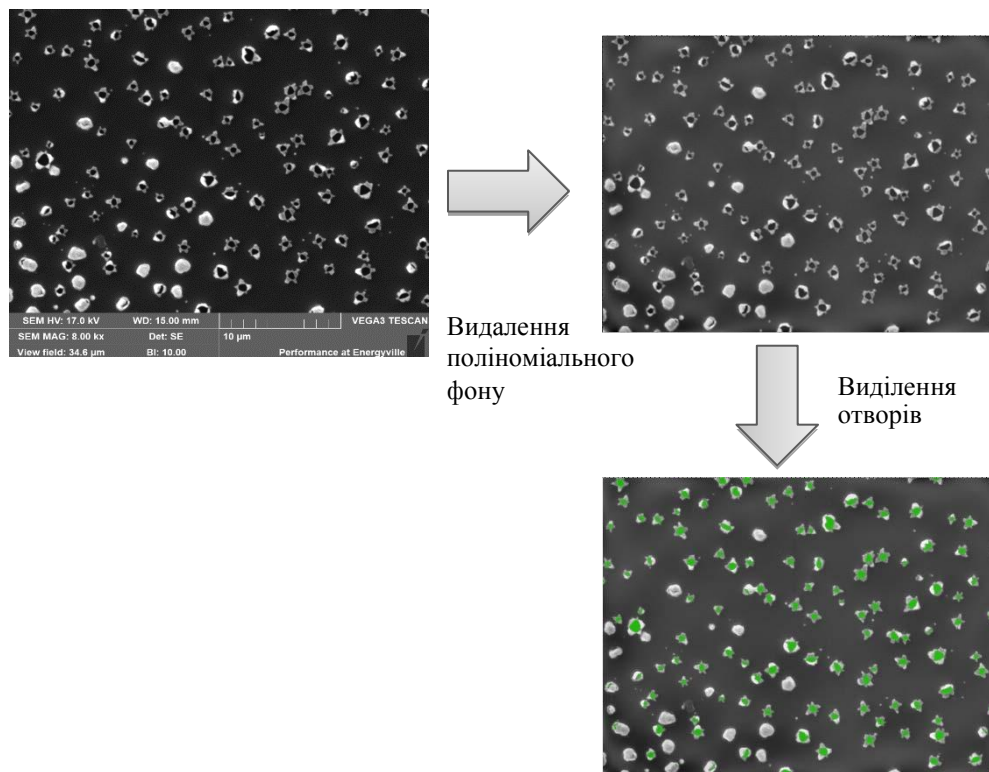


Рисунок 9. Аналіз зображення SEM із отворами за допомогою програмного забезпечення GWYDDION.

глинозему було проскановано 3 зразки, аналізуючи 4 зображення на зразок. Таким чином, отримано репрезентативний статистичний розподіл.

Розподіл еквівалентних діаметрів отворів, нанесених на графік для кожної товщини шару глинозему, наведено в Додатку Б. Однак кореляція між товщиною шару глинозему та розміром створених отворів не знайдена. Отже, на Рисунку 10 представлений узагальнений розподіл отворів, включаючи результати всіх проаналізованих зразків, незалежно від товщини шару Al_2O_3 . Згідно з Рисунком 10 в середньому близько 95% отворів мають еквівалентний діаметр менше 700 нм.

Слід зазначити, що відсоток малих отворів, тобто з еквівалентним діаметром менше 100 нм, занижений. Причиною є обмежена просторова роздільна здатність SEM, таким чином отвори діаметром менше 50 нм чітко не видно на зображеннях SEM. В результаті, такі отвори не підходять для аналізу. Однак їхнім впливом на загальну контактну площу можна знехтувати.

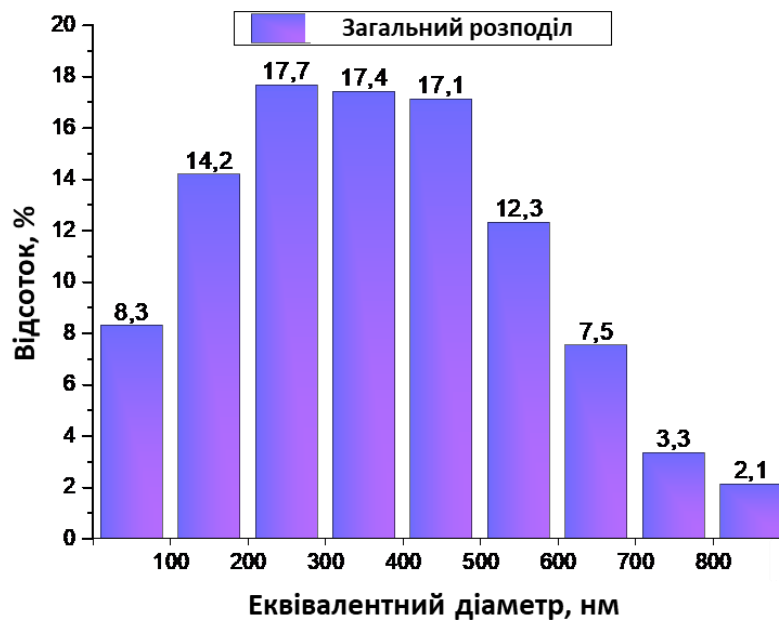


Рисунок 10. Загальний розподіл еквівалентних діаметрів отворів утворених у шарі діелектрика Al_2O_3 для всіх випробовуваних товщин Al_2O_3 від 6 нм до 30 нм.

У Таблиці 4 наведено відсоток визначеної контактної площі в шарах оксиду алюмінію різних товщин. Знову ж таки, залежність значень контактної площі від товщини пасиваційного шару не спостерігається.

Таблиця 4. Площа контакту (середнє, мінімальне, максимальне значення) визначена для зразків з пасиваційним шаром Al_2O_3 . Вказані значення для кожної товщини шару Al_2O_3 . Середні значення обчислені для 3 зразків, при аналізі 4 зображень на зразок. Мінімальне та максимальне значення отримано в результаті аналізу одного зображення. Наведено середнє значення для всіх аналізованих ПЗП зразків.

Площа контакту, %	Товщина Al_2O_3 , нм							Середнє значення для усіх ПЗП зразків
	6	8	10	15	20	25	30	
Середня	2,4%	2,7%	1,9%	1,8%	3,6%	2,2%	2,9%	2,5%
Мінімальна	0,5%	0,8%	0,9%	0,7%	1,4%	0,4%	0,9%	0,8%
Максимальна	3,7%	5,4%	3,3%	3,0%	7,5%	3,5%	6,7%	4,7%

В середньому контактна площа шару пасивації глинозему становить близько 2,5%. Різниця між максимальним та мінімальним значеннями контактної області обумовлена невеликим розміром аналізованої області, що представлена на одному зображенні СЕМ. З іншого боку, зображення з великим збільшенням дозволяє чітко бачити і надалі точно характеризувати поодинокі отвори. Однак загальна однорідність розподілу не представлена на зображеннях близького виду. Отже, дуже важливо проаналізувати принаймні

4 зображення близького виду з 1 зразка, щоб оцінити репрезентативне середнє значення площі контакту для всього зразка.

Підсумовуючи цей підрозділ, отвори в шарі оксиду алюмінію, отримані в результаті селенування LiF, є нанорозмірними і рівномірно розподіленими по зразку. Більше того, низьке середнє значення контактної площі вказує на те, що близько 97,5% шару Al_2O_3 зберігає свої пасиваційні властивості.

Зважаючи на теоретичні розрахунки, такий розподіл є кращим для пасивації задньої поверхні ультратонких CIGS SE [17]. Як результат, описаний у цій роботі процес створення отворів можна вважати оптимізованим.

Головне досягнення цієї роботи не обмежується отриманим оптимізованим розподілом отворів, сприятливим для локальних контактів для технології CIGS. Вперше нанорозмірні локальні контакти було утворено в товстому шарі Al_2O_3 (8-30 нм) осадженого за допомогою ALD, використовуючи економічно ефективну методику. Оскільки збільшена товщина пасиваційного шару забезпечує кращий пасиваційний ефект, метод селенування солі LiF поверх товстого шару оксиду алюмінію може бути використаний для пасивування у високоефективній, але недорогій технології CIGS.

§3.4 Характеризація сонячних елементів. Вимірювання ВАХ.

Як було доведено в попередньому підрозділі, отвори, створені в шарі Al_2O_3 , мають розміри та розподіл, оптимізовані для утворення локальних контактів через пасиваційний шар. Отже, ПЗП зразки з отворами в подальшому були використані для виробництва надтонких CIGS, як описано в експериментальній частині.

Цей підрозділ представляє результати характеристики ультратонких ПЗП CIGS SE з абсорбуючим шаром товщиною 500 нм. Представлені результати вимірювань ВАХ та EQE, див. розділ 2.2. На основі цих

результатів зроблений висновок про вплив введеного пасиваційного шару на параметри CIGSCE.

Оскільки процес депозиції CIGS страждає від низької повторюваності елементального складу, надійне порівняння можливе лише для тих CIGS CE, що були отримані в одному циклі депозиції. У Таблиці 5 подана інформація про зразки вироблені протягом одного циклу із зазначенням еталонних зразків.

Таблиця 5. Вироблені ультратонкі CIGS CE у різних циклах депозиції. Назва зразків ПЗП відповідає товщині введеного шару Al_2O_3 з отворами.

Номер циклу депозиції CIGS	1	2	3
Еталонний зразок	REF-1	REF-2	REF-3
Зразки ПЗП	6 нм	10 нм	20 нм
	8 нм	15 нм	25 нм
	×	×	30 нм

Результати вимірювань ВАХ представлені на Рисунку 11. Низькі значення V_{oc} спостерігаються для всіх зразків ПЗП, див. Рисунок 11–а. Тільки зразки ПЗП 10 нм і 15 нм мають значення V_{oc} близькі до еталонного зразка, тобто REF-2. Однак очікувалось, що введений шар пасивації глинозему збільшить значення V_{oc} за рахунок зменшення рекомбінації біля задньої поверхні та зниження концентрації дефектів біля задньої поверхні.

Як відомо, щільність струму насичення J_0 впливає на значення V_{oc} , див. рівняння (2.2.1). J_0 - показник якості р-п-переходу через залежність від рівня легування напівпровідників. Фізично густина струму насичення зумовлена дифузиею неосновних носіїв заряду. J_0 обчислюється на основі темнових вимірювань ВАХ і представлений на Рисунку 12. ПЗП CIGS CE демонструють вищі значення J_0 порівняно з еталонними зразками. Таким чином, електрична якість р-п-переходу в ПЗП CIGS CE є нижчою порівняно з еталонними зразками.

З іншого боку, на Рисунку 11-б зафіксовано зростання J_{sc} у ПЗП СЕ порівняно з еталонними. Виняток становлять зразки ПЗП 8 нм та 25 нм для яких покращення J_{sc} не показано. Причина збільшених значень J_{sc} це оптичне посилення СЕ завдяки введеному задньому пасиваційному шару з нанорозмірними контактними отворами, які розсіюють світло. Більше того, оскільки для пасивованих зразків не спостерігається погіршення значень J_{sc} , можна зробити висновок, що струмозбір у ПЗП СЕ ефективний. Це доводить, що метод утворення точкових локальних контактів, розроблений у цій роботі, ефективний для всіх товщин пасиваційного шару Al_2O_3 . Більше того, це перший економічно ефективний спосіб отримання контактних отворів

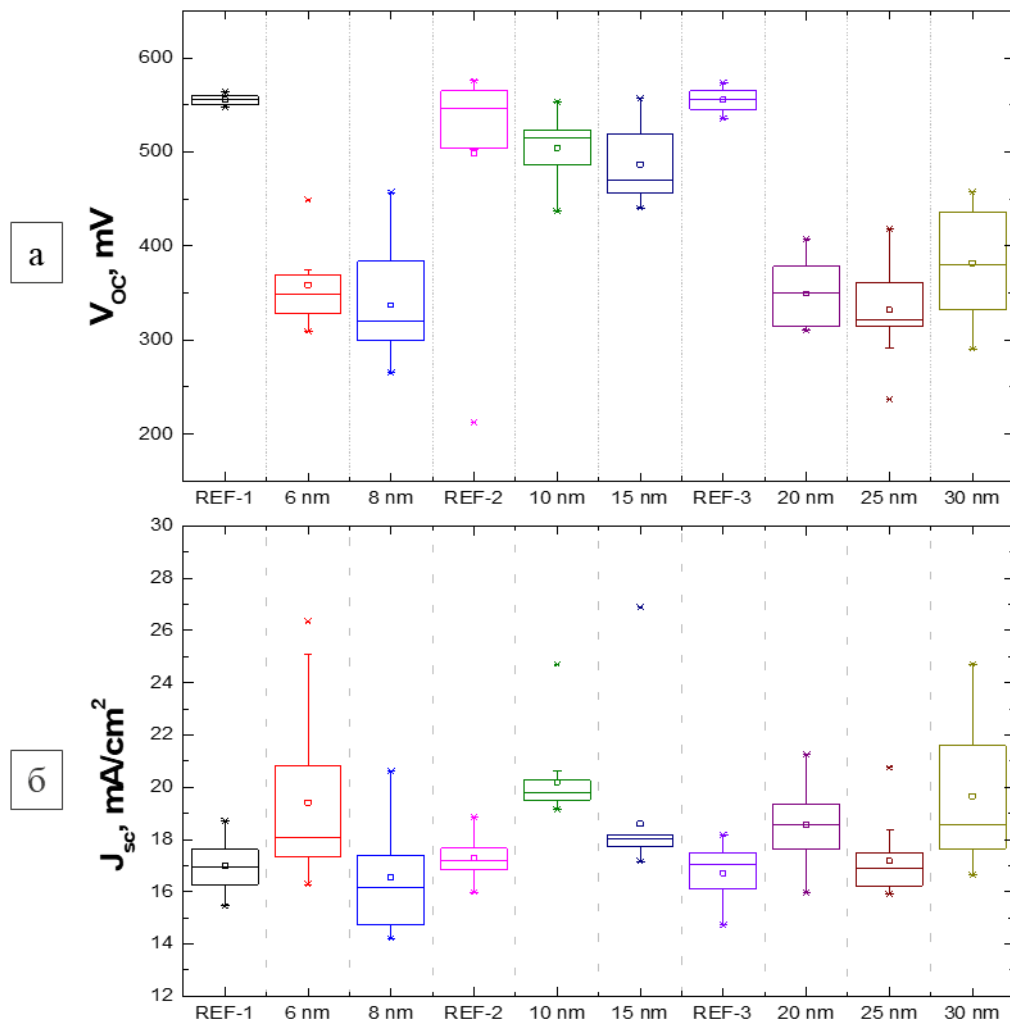


Рисунок 11. Статистичне представлення електричних параметрів CIGS СЕ отриманих в результаті вимірювань ВАХ у глобальному спектрі 1,5 АМ: а) напруга розімкнутого ланцюга V_{oc} , б) струм короткого замикання J_{sc} .

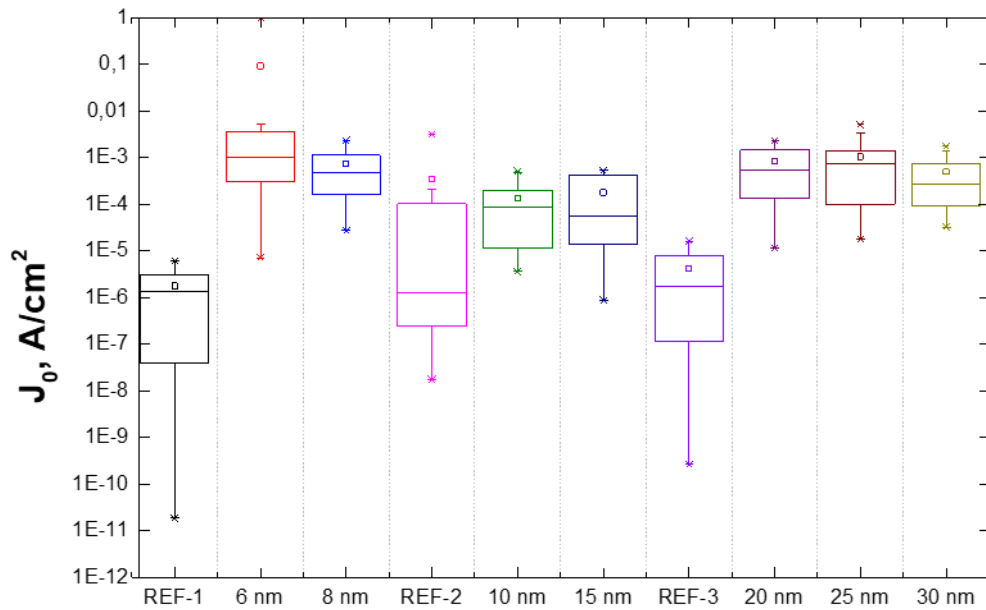


Рисунок 12. Статистичне представлення щільності струму насичення отриманої з вимірювань ВАХ за допомогою процедури MATLAB.

упасиваційному шарі, який дозволяє їх утворити в шарі глинозему до 30 нм.

Низькі значення V_{oc} пасивованих зразків можуть бути спричинені згубним впливом LiF на склад шару поглинача CIGS і, отже, ширину забороненої зони. Як повідомлялося, присутність низької концентрації літію майже не впливає на ріст плівок CIGS [32], а також обробка плівки після депозиції із використанням солі літію [33]. Однак, якщо вони наявні у більшій кількості під час росту абсорбуючого шару (наприклад 0,02-0,64 М у розчині прекурсора для кестеритових СЕ), атоми Li проникають в плівку, заміщаючи при цьому початкові атоми [34]. Таке включення корисно для сонячних елементів кестериту; однак данні про ріст CIGS на підкладках покритих концентрованим шаром Li (1,6 М у розчині використаному в даній роботі) відсутні. Ми можемо припустити, що більша кількість атомів Li може впливати на ріст плівки CIGS, її склад і, отже, на властивості.

На жаль, не спостерігається підвищення FF та ефективності пасивованих СЕ порівняно з еталонними зразками, див. Рисунок 13-а та -б. Оскільки утворення отворів ще не є контрольованим процесом, як літографія,

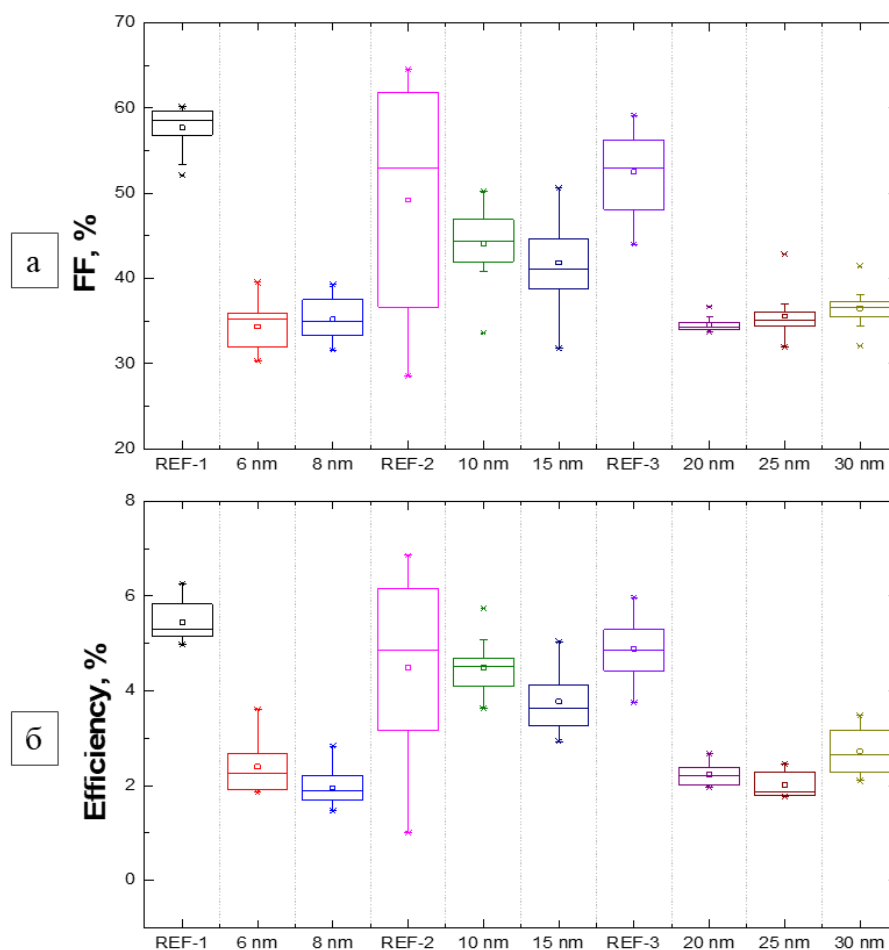


Рисунок 13. Статистичне представлення електричних параметрів CIGS SE отриманих в результаті вимірювань ВАХ у спектрі 1,5 АМ: а) коефіцієнт заповнення FF, б) ефективність SE.

розподіл, розмір і кількість контактних отворів не оптимізовані. Цей факт може призвести до зниження значень FF для пасивованих SE. Використаний процес залишає регіони з недостатньою контактною площею (див. Таблицю 4, мінімальні значення), де отвори занадто малі та розташовані на великі відстані. Отже, необхідна подальша оптимізація, щоб визначити найкраще значення контактної площі для виробництва надтонких CIGS SE.

Значення R_{sh} і R_s було отримано з темнових вимірювань ВАХ за допомогою процедури MATLAB. Ці значення представлені на Рисунку 14-а та -б відповідно. Значення послідовного опору пасивованих та еталонних зразків близькі за значеннями. Середні значення R_s знаходяться в межах 1,31-

2,17 Ом·см² для пасивованих зразків, що вказує на низький контактний опір конструкції. На відміну від R_s , високі значення є кращими для R_{sh} , оскільки низький опір шунту відповідає за виникнення струмів витоку. В результаті величина струму, що протікає через р-n-перехід, зменшується, спричиняючи втрати потужності та зменшення V_{oc} . Опір шунтування трохи менший для пасивованих зразків, див. Рисунок 14-б. Виняток становлять зразки, що мають шари глинозему товщиною 10 і 15 нм, вони ж демонструють найвищі значення FF серед пасивованих зразків. Оскільки опір шунтування впливає на FF, нижчі значення FF для пасивованих СЕ у порівнянні з еталонними можна пояснити наступним рівнянням:

$$FF' = FF_0 \left(1 - \frac{1}{R_{sh}}\right), \quad (3.4.1)$$

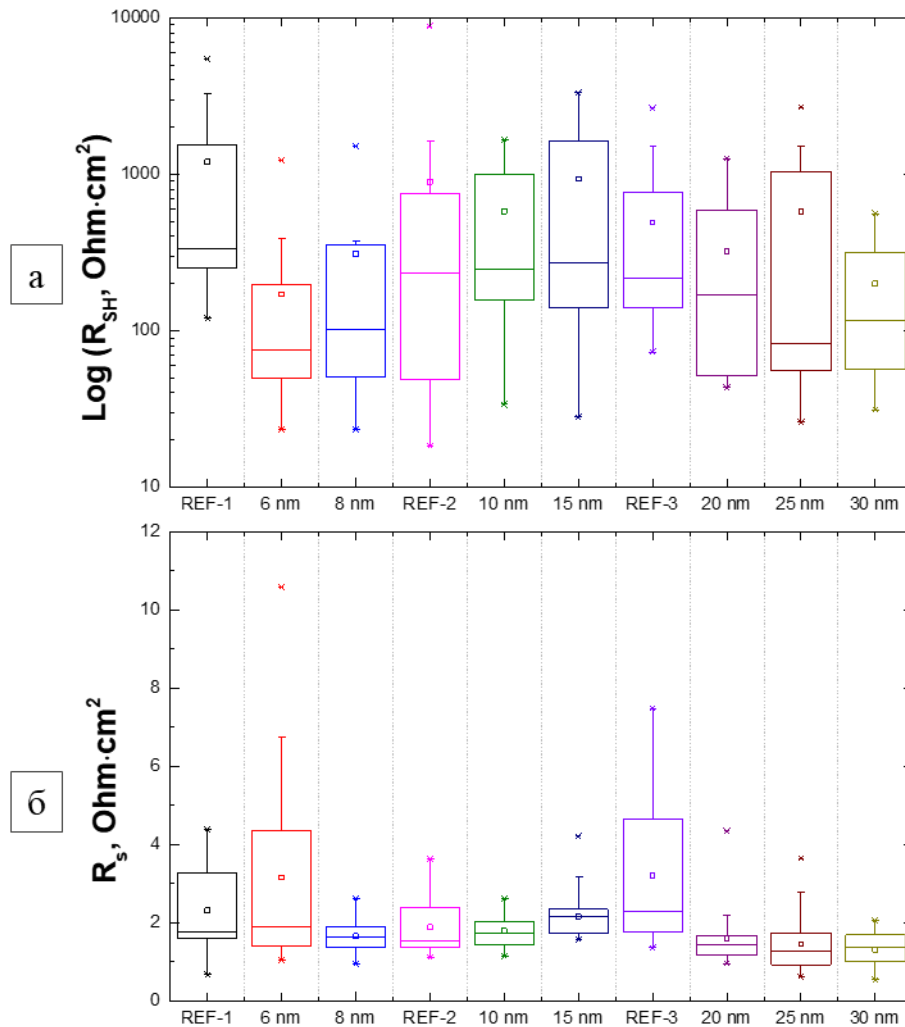


Рисунок 14. Статистичне представлення а) R_{sh} та б) R_s отриманих із вимірювань ВАХ за допомогою процедури MATLAB.

де FF_0 - коефіцієнт заповнення, на який не впливає опір шунтування.

Залежність ефективності від параметрів СЕ оцінюється як добуток V_{oc} , J_{sc} та FF . Отже, на ефективність впливають як низький рівень V_{oc} , так і FF . Тому не спостерігається підвищення ефективності пасивованих СЕ порівняно з еталонними зразками, див. Рисунок 13-б.

§3.5 Параметри сонячних елементів зіскоректованим J_{sc}

Можна визначити точне значення J_{sc} із спектрально-відгуку EQE, оскільки він представляє величину струму, що виробляється клітиною при опроміненні фотонами певної довжини хвилі. Отже, для обчислення

величини струму, що виробляється клітиною, потрібно проінтегрувати спектральний відгук EQE по всьому спектру сонячної енергії. Це можна зробити, використовуючи рівняння [35]:

$$J_{sc} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE(\lambda) \cdot \lambda \cdot E_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda, \quad (3.5.1)$$

де $E_{AM1.5G}$ - спектральне випромінення AM 1,5G [$\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{нм}^{-1}$]; $EQE(\lambda)$ - квантовий відгук на довжині хвилі λ ; λ_1 і λ_2 визначають діапазон довжин хвиль, що використовується для опромінення. Більше того, значення J_{sc} , отримані з вимірювань EQE, вищі за середні значення із вимірювань ВАХ. Така аномалія зумовлена наявністю бар'єру для фотоструму, який описаний детально в [36]. Як результат, для найбільш ефективних СЕ ефективність була перерахована зі значеннями J_{sc} , отриманими зі спектру EQE, див. Таблицю 6.

Таблиця 6. Перераховані параметри CIGS СЕ для найбільш ефективних комірок, враховуючи значення J_{sc} отримані з вимірювань EQE.

Параметри СЕ	CIGS СЕ									
	1-й цикл			2-й цикл			3-й цикл			
	REF-1	6 нм	8 нм	REF-2	10 нм	15 нм	REF-3	20 нм	25 нм	30 нм
J_{sc} , $\text{мА}/\text{см}^2$	23,1	24,2	22,3	24,0	25,9	23,8	22,0	25,0	22,8	23,1
V_{oc} , мВ	564,2	448,6	457,0	575,7	553,7	389,3	572,0	407,7	418,4	457,3
FF, %	59,7	39,6	39,3	63,2	50,3	50,6	59,1	36,7	37,0	41,4
Ефективність, %	7,8	4,3	4,0	8,7	7,2	4,7	7,4	3,7	3,5	4,4

Таблиця 6 демонструє збільшення J_{sc} пасивованих CIGS СЕ порівняно з еталонними зразками. Виняток становлять зразки ПЗП 8 нм та 15 нм, які не показують поліпшення J_{sc} , причина обговорена у наступному підрозділі. Відносне збільшення значення J_{sc} є найвищим для зразка 20 нм на $3 \text{ мА}/\text{см}^2$. Отже, ймовірність збору заряду пасивованих CIGS СЕ зростає порівняно з еталоном, що означає вплив поверхневої пасивації на збільшення часу життя неосновних носіїв. Однак через низькі значення V_{oc} та FF неможливо досягти високої ефективності вироблених пасивованих СЕ.

Більше того, не знайдено залежності електронних параметрів ультратонких CIGS СЕ від товщини введеного шару Al_2O_3 . Якщо ж причина

низьких значень V_{oc} буде знайдена та вирішена, це призведе до збільшення значень V_{oc} , і очікується подальше оптичне та електричне вдосконалення надтонких CIGS SE.

§3.6 Характеризація сонячних елементів. Вимірювання EQE.

На Рисунку 15 представлені результати вимірювань EQE. Через поглинання високоенергетичних фотонів в буферному шарі CdS, спектральний відгук в синій області зменшується для всіх представлених CIGS SE [37]. В результаті дещо товщого буферного шару CdS, квантовий відгук SE, підготовлених у 3-му циклі, менший в області довжин хвиль 400 - 470 нм порівняно з 1-м і 2-м циклами. Низькі значення EQE показані для світла з довжиною хвилі вище 1100 нм, оскільки фотони з енергією меншою за ширину забороненої зони CIGS не поглинаються.

Для всіх зразків ПЗП спостерігається підвищений відгук EQE порівняно з еталонним зразком для довших довжин хвиль. Це важливо для надтонкого 500 нм CIGS абсорбера через паразитичне поглинання в молібдені фотонів з довжинами хвиль понад 600 нм. Докладніше, лише 73% фотонів з довжиною хвилі 800 нм та 29% з довжиною хвилі 1000 нм поглинаються за один прохід [26]. Отже, введення пасиваційного шару дозволяє зменшити паразитичне поглинання у задньому контакті.

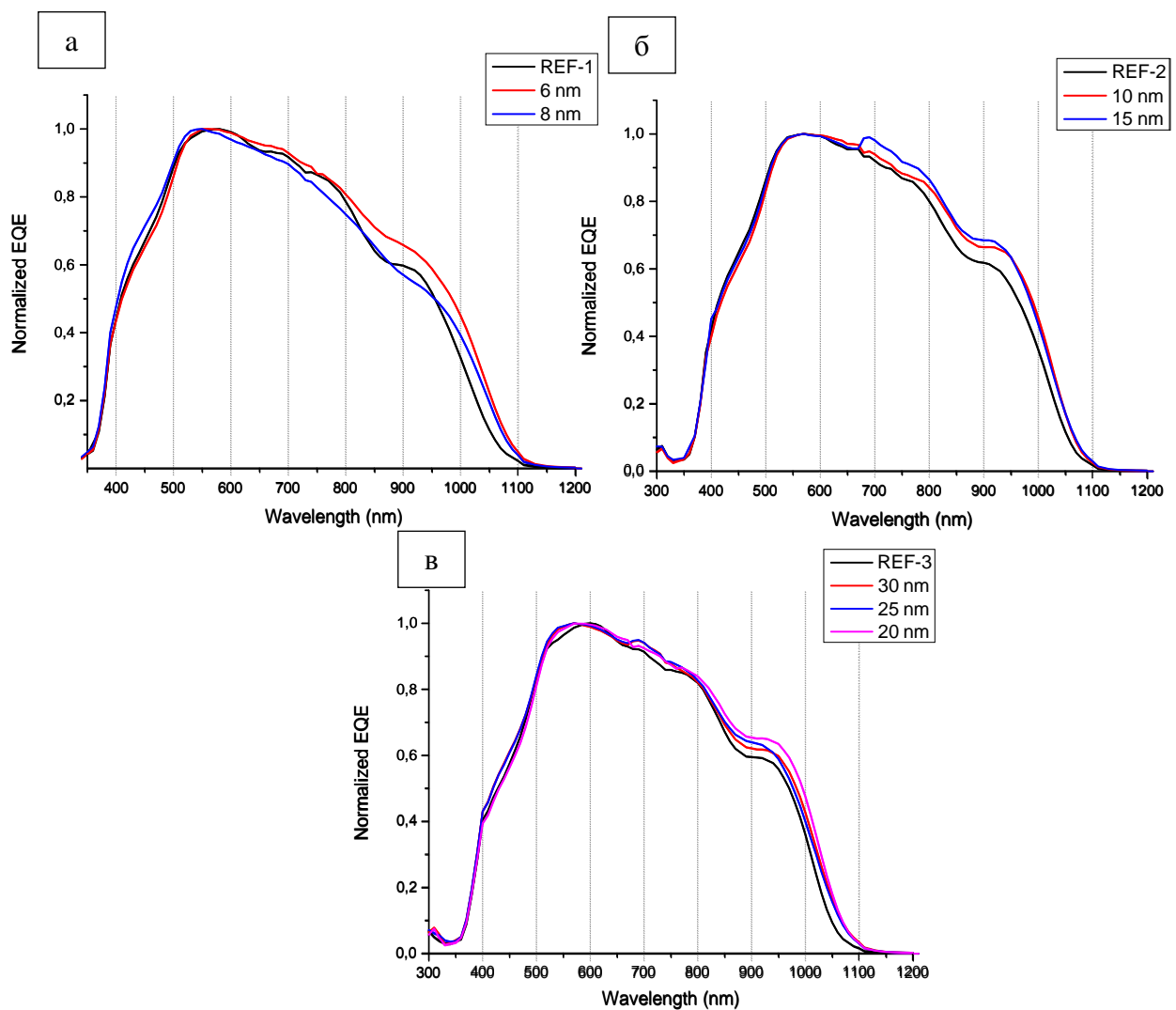


Рисунок 16. Нормалізовані EQE спектри СЕ з надтонким абсорбером CIGS, нанесеним протягом а) 1-го циклу, б) 2-го циклу, в) 3-го циклу.

Більше того, для зразків ПЗП з 6 нм, 10 нм, 20 нм, 25 нм і 30 нм показано вищий EQE відгук для всіх довжин хвиль вищих 550-600 нм. Відповідно, підвищена квантова ефективність для цих зразків призводить до вищих значень J_{sc} порівняно з іншими зразками, виробленими в тому ж циклі. Для тонших шарів глинозему 6 нм та 10 нм це посилення в основному відбувається за рахунок розсіювання світла від країв нанорозмірних отворів, оскільки для такого тонкого шару покращення відбиття задньої поверхні незначне [17]. Починаючи з шару глинозему товщиною 20 нм, збільшення квантової ефективності обумовлене як розсіюванням світла від країв нанорозмірних отворів, так і збільшенням відбиття задньої поверхні. Зростання квантового відгуку для ПЗП CIGS СЕ 8 нм та 15 нм показано лише

для довгих хвиль, тобто вищих 950 нм та 660 нм, відповідно. В результаті, перераховані значення J_{sc} з вимірювань EQE нижчі, ніж для еталонних зразків, як описано у попередньому підрозділі. Це може бути пов'язано з конкретними дефектами вимірюваних СЕ і не має зв'язку з товщиною шару пасивації. Як і для попередніх результатів, залежності відгуку EQE від товщини шару пасивації не спостерігається.

ВИСНОВКИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

1. У цій роботі представлений спосіб утворення місцевих контактних отворів у пасиваційному шарі задньої поверхні Al_2O_3 за допомогою селенування солі LiF для надтонких CIGS сонячних елементів. Описаний метод є унікальним економічно вигідним способом контактування через пасиваційний діелектричний шар, який дозволяє утворити контактні отвори в шарі оксиду алюмінію товщиною до 30 нм. Отримані отвори нанорозмірні, тобто в середньому більше 95% отворів мають діаметр менше 700 нм, і однорідно розподілені по зразку. Для забезпечення ефективної пасивації більша частина поверхні Al_2O_3 залишається недоторканою, тоді як в середньому 2,5% поверхні використовується для контактування.

2. Ультратонкі CIGS SE з товщиною абсорбуючого шару 500 нм було вироблено на пасивованих підкладках з товщиною шару глинозему 6 нм, 8 нм, 10 нм, 15 нм, 20 нм, 25 нм і 30 нм. Оптичне посилення пасивованих CIGS SE спостерігається через збільшення значень струму короткого замикання J_{sc} та квантового спектрального відгуку EQE порівняно з еталонними зразками. Оптичне посилення надтонких CIGS SE за рахунок введення пасиваційного шару задньої поверхні Al_2O_3 зумовлене (i) підвищеним відбиттям задньої поверхні та (ii) розсіянням світла від країв отворів.

Проте, через низькі значення напруги розімкнутого ланцюга V_{oc} та коефіцієнту заповнення FF ефективність зразків ПЗПне покращилась. Таким чином, причину зменшення значень V_{oc} у пасивованих зразках потрібно дослідити та вирішити, щоб підвищити ефективність надтонких CIGS SE.

Отримані результати демонструють ефективний збір струму для всіх товщин шару глинозему до 30 нм і, отже, ефективність описаного методу для утворення отворів. При цьому залежність параметрів SE від товщини шару пасиваційне визначено.

3. Щоб досягнути весь потенціал описаного методу утворення контактних отворів, необхідно провести подальше дослідження:

- а) Усунення присутності літію під час росту CIGS через очищення зразків після утворення отворів у шарі глинозему.
- б) Створення отворів у шарах глинозему товщиною більше 30 нм. Необхідно дослідити верхню межу цього методу.
- в) Моніторинг процесів, що відбуваються під час селенування, з метою кращого розуміння механізму створення отворів.
- г) Нанесення тонкого шару фториду натрію на підкладку перед утворенням шару CIGS. Таким чином, росте високоякісний абсорбуючий шар CIGS, а отже, очікується, що утворені SE матимуть покращені електричні та оптичні характеристики.
- д) Після оптимізації процесу вироблення ефективних ультратонких ПЗП CIGS SE, слід вивчити вплив товщини пасиваційного шару на ефективність SE.

4. Описаний спосіб селенування LiF поверх шару Al_2O_3 має величезний потенціал для подальшого використання в надтонких CIGS SE. Основними причинами застосування методу для промислового виробництва CIGS SE є: повторюваність процесу, промислова життєздатність методу, швидка та недорога обробка. Більше того, оскільки збільшена товщина шару пасивації забезпечує кращий ефект пасивації, можливе подальше зменшення товщини шару CIGS при збереженні характеристик SE.

Використання екологічно безпечних матеріалів у згаданому вище методі робить його придатним для високоефективних SE без використання токсичного кадмію для недорогої CIGS технології майбутнього. Буферний шар цих клітин може бути замінений насульфід оксиду цинку $Zn(O,S)$ із вищою шириною забороненої, що зменшує поглинання синього світла. У поєднанні з вдосконаленою конструкцією сонячних елементів CIGS, тобто градуванням галію абсорбуючому шарі, антивідбивальним покриттям у верхній частині конструкції тощо, ефективність недорогих надтонких CIGS

SE ще більше зросте. Застосування таких елементів для прозорі та гнучкої технології CIGS зробить її дешевшою, ефективнішою та простішою для промислового виробництва, а отже, більш доступною для загального користування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] “Renewables – World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA.” <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/renewables#abstract> (accessed Mar. 27, 2020).
- [2] J. Ramanujam and U. P. Singh, “Copper indium gallium selenide based solar cells - A review,” *Energy and Environmental Science*, vol. 10, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1306–1319, Jun. 01, 2017, doi: 10.1039/c7ee00826k.
- [3] J. Ramanujam *et al.*, “Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review,” *Progress in Materials Science*, vol. 110. Elsevier Ltd, p. 100619, May 01, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100619.
- [4] Y. C. Wang, T. T. Wu, and Y. L. Chueh, “A critical review on flexible Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) solar cells,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 234. Elsevier Ltd, pp. 329–344, May 15, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.04.066.
- [5] N. Naghavi *et al.*, “Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 633, pp. 55–60, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2016.11.029.
- [6] U. Rau and H. W. Schock, “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 2, pp. 131–147, Aug. 1999, doi: 10.1007/s003390050984.
- [7] P. Repo, H. Talvitie, S. Li, J. Skarp, and H. Savin, “Silicon surface passivation by Al₂O₃: Effect of ALD reactants,” in *Energy Procedia*, Jan. 2011, vol. 8, pp. 681–687, doi: 10.1016/j.egypro.2011.06.201.
- [8] S. Y. Lien, C. H. Yang, K. C. Wu, and C. Y. Kung, “Investigation on the passivated Si/Al₂O₃ interface fabricated by non-vacuum spatial atomic layer deposition system,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0803-9.
- [9] F. Werner *et al.*, “Electronic and chemical properties of the c-Si/Al₂O₃

- interface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113701, Jun. 2011, doi: 10.1063/1.3587227.
- [10] M. Pawlik *et al.*, “Electrical and Chemical studies on Al₂O₃ passivation activation process,” in *Energy Procedia*, Jan. 2014, vol. 60, no. C, pp. 85–89, doi: 10.1016/j.egypro.2014.12.347.
- [11] R. Kotipalli, B. Vermang, J. Joel, R. Rajkumar, M. Edoff, and D. Flandre, “Investigating the electronic properties of Al₂O₃/Cu(In,Ga)Se₂ interface,” *AIP Adv.*, vol. 5, no. 10, p. 107101, Oct. 2015, doi: 10.1063/1.4932512.
- [12] B. Vermang *et al.*, “Introduction of Si PERC rear contacting design to boost efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1644–1649, 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2350696.
- [13] B. Vermang *et al.*, “Employing Si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 22, no. 10, pp. 1023–1029, Oct. 2014, doi: 10.1002/pip.2527.
- [14] P. M. P. Salomé *et al.*, “Passivation of Interfaces in Thin Film Solar Cells: Understanding the Effects of a Nanostructured Rear Point Contact Layer,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 2, p. 1701101, Jan. 2018, doi: 10.1002/admi.201701101.
- [15] D. Ledinek, O. Donzel-Gargand, M. Sköld, J. Keller, and M. Edoff, “Effect of different Na supply methods on thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with Al₂O₃ rear passivation layers,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 187, pp. 160–169, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.07.017.
- [16] G. Birant *et al.*, “Innovative and industrially viable approach to fabricate AlO_x rear passivated ultra-thin Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 207, pp. 1002–1008, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.07.038.
- [17] B. Vermang, V. Fjällström, X. Gao, and M. Edoff, “Improved rear surface passivation of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: A combination of an Al₂O₃ rear surface passivation layer and nanosized local rear point contacts,” *IEEE J.*

- Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 486–492, Jan. 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2287769.
- [18] W. W. Hsu *et al.*, “Surface passivation of Cu(In,Ga)Se₂ using atomic layer deposited Al₂O₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 2, p. 023508, Jan. 2012, doi: 10.1063/1.3675849.
- [19] G. Birant, J. de Wild, M. Meuris, J. Poortmans, and B. Vermang, “Dielectric-Based Rear Surface Passivation Approaches for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells—A Review,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 4, p. 677, Feb. 2019, doi: 10.3390/app9040677.
- [20] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. Swaaij van, and M. Zeman, “Solar Energy - The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion Technologies and Systems,” 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00117-6.
- [21] W. Shockley and W. T. Read, “Statistics of the recombinations of holes and electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [22] R. N. Hall, “Electron-hole recombination in germanium [21],” *Physical Review*, vol. 87, no. 2. American Physical Society, p. 387, Jul. 15, 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [23] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, “Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 4, p. 040802, Jul. 2012, doi: 10.1116/1.4728205.
- [24] F. Mollica *et al.*, “Comparative study of patterned TiO₂ and Al₂O₃ layers as passivated back-contact for ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2017*, 2017, pp. 1–5, doi: 10.1109/PVSC.2017.8366505.
- [25] B. Vermang, V. Fjällström, J. Pettersson, P. Salomé, and M. Edoff, “Development of rear surface passivated Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with nano-sized local rear point contacts,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol.

- 117, pp. 505–511, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.07.025.
- [26] P. Casper *et al.*, “Optoelectrical improvement of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells through microstructured MgF₂ and Al₂O₃ back contact passivation layer,” *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 376–380, May 2016, doi: 10.1002/pssr.201600018.
- [27] D. Ledinek, J. Keller, C. Hägglund, W. C. Chen, and M. Edoff, “Effect of NaF pre-cursor on alumina and hafnia rear contact passivation layers in ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 683, pp. 156–164, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.05.024.
- [28] “Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software.” <http://gwyddion.net/> (accessed Aug. 06, 2020).
- [29] O. Beldarrain, M. Duch, M. Zabala, J. M. Rafi, M. B. González, and F. Campabadal, “Blistering of atomic layer deposition Al₂O₃ layers grown on silicon and its effect on metal–insulator–semiconductor structures,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 1, p. 01A128, Jan. 2013, doi: 10.1116/1.4768170.
- [30] D. G. Xie, Z. J. Wang, J. Sun, J. Li, E. Ma, and Z. W. Shan, “In situ study of the initiation of hydrogen bubbles at the aluminium metal/oxide interface,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 899–903, Sep. 2015, doi: 10.1038/nmat4336.
- [31] D. Nečas and P. Klapetek, “Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis,” *Central European Journal of Physics*, vol. 10, no. 1. De Gruyter, pp. 181–188, Feb. 01, 2012, doi: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- [32] S. Ishizuka and P. J. Fons, “Lithium-Doping Effects in Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film and Photovoltaic Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 22, pp. 25058–25065, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c06284.
- [33] S. Ishizuka, N. Taguchi, J. Nishinaga, Y. Kamikawa, and H. Shibata, “A comparative study of the effects of light and heavy alkali-halide postdeposition treatment on CuGaSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 211, pp. 1092–1101, Nov. 2020, doi:

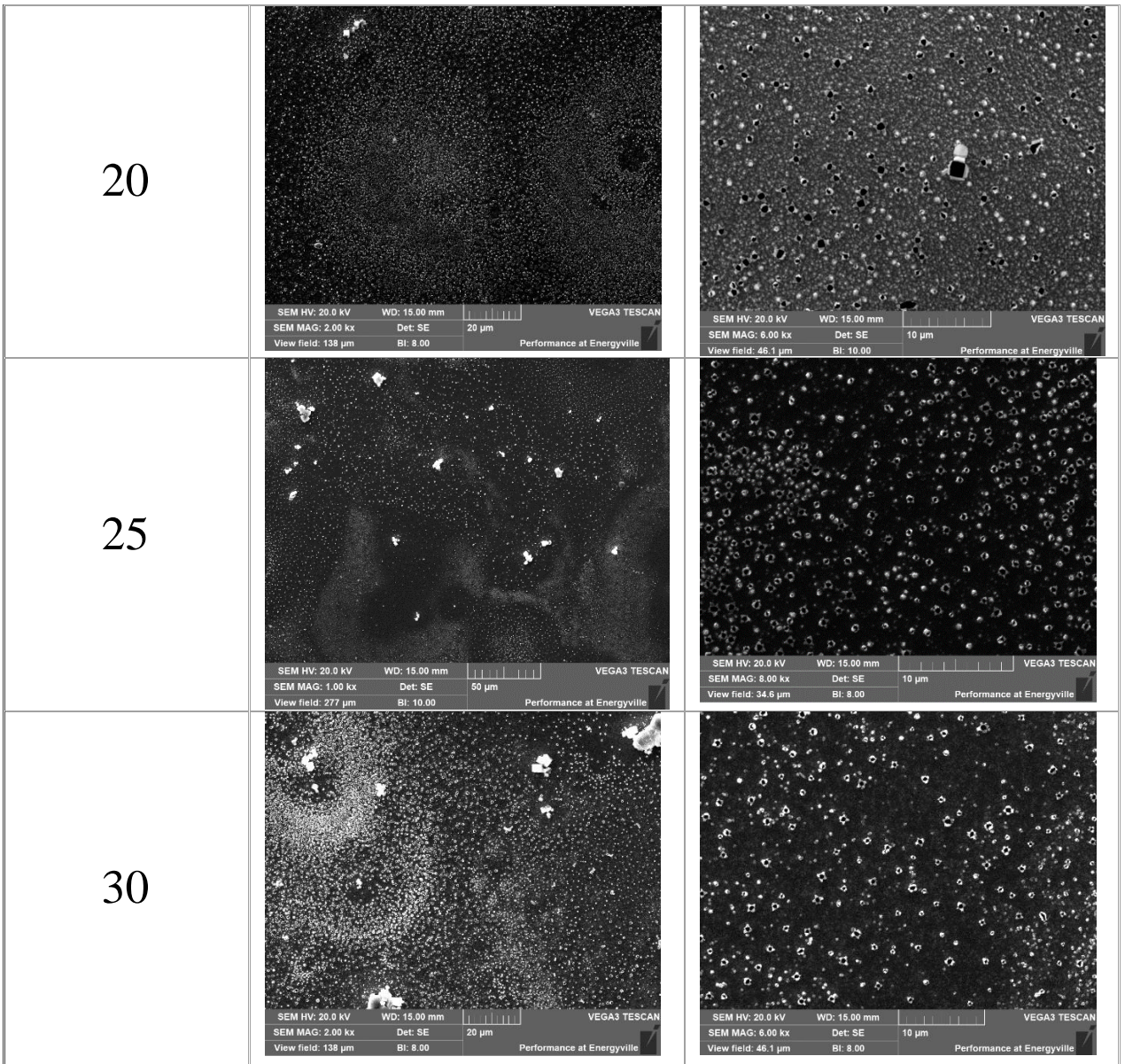
10.1016/j.solener.2020.10.048.

- [34] A. Cabas-Vidani *et al.*, “High-Efficiency $(\text{Li}_x \text{Cu}_{1-x})_2 \text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Kesterite Solar Cells with Lithium Alloying,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 34, p. 1801191, Dec. 2018, doi: 10.1002/aenm.201801191.
- [35] W.-J. Ho, Y.-Y. Lee, C.-H. Hu, and W.-L. Wang, “Electrical and optical performance of plasmonic silicon solar cells based on light scattering of silver and indium nanoparticles in matrix-combination,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 16, p. 17900, Aug. 2016, doi: 10.1364/oe.24.017900.
- [36] R. Scheer and H.-W. Schock, “Appendix A: Frequently Observed Anomalies,” in *Chalcogenide Photovoltaics*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 305–314.
- [37] K. Orgassa, U. Rau, Q. Nguyen, H. Werner Schock, and J. H. Werner, “Role of the CdS buffer layer as an active optical element in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 7, pp. 457–463, Nov. 2002, doi: 10.1002/pip.438.
- [38] Feurer, T. et al. Progress in thin film CIGS photovoltaics – Research and development, manufacturing, and applications. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 25, 645–667 (2017).
- [39] Review on Substrate and Molybdenum Back Contact in CIGS Thin Film Solar Cell. <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2018/9106269/>.

ДОДАТОК А

СЕМ-зображення зразків ПЗП з отворами, утвореними в різних товщинах шарів Al_2O_3 .

Товщина Al_2O_3 , нм	Зображення дальнього виду	Зображення ближнього виду
6		
8		
10		
15		



ДОДАТОК Б

Розподіл еквівалентних діаметрів отворів, утворених в різних товщинах шару Al_2O_3 .

