

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Дипломна робота
СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ МАРГАНЦЮ

Студент гр. ЕІс3-61к

А.О. Сніжко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є числове моделювання робочих структурних характеристик оксиду марганцю.

Мета роботи полягає у систематизації знань про субструктурні властивості, характеристики та методи моделювання напівпровідникових плівок MnO. використання плівок MnO в відновлюваних джерелах енергії.

При виконанні роботи використовувалася методика числового моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів з базовим шаром оксиду марганцю.

У результаті проведених досліджень встановлено, що плівки MnO для сонячних елементів можна використати з застосуванням різних методик осадження та з багатообіцяючими результатами. Однак у короткостроковому періоді розвитку пристрою ефективність фотоперетворення сонячних батарей на їх основі ще потребує подальшого удосконалення.

Робота викладена на 32 сторінках, у тому числі включає 9 рисунків, 4 таблиці, список цитованої літератури із 33 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: MnO, СОНЯЧНІ БАТАРЕЇ, ОСАДЖЕННЯ.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ПЛІВКИ MnO ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ	6
1.1. Фізичні властивості плівок MnO	6
1.2. Застосування у оптоелектроніці.....	7
1.3. Застосування у виготовленні сонячних панелей.....	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ПЛІВОК ТА ЇХ ОБРОБКА ...	15
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ СУБСТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ШАРІВ	18
3.1. Вплив товщини поглинаючого шару.....	18
3.2. Вплив товщини віконного шару.....	21
3.3. Вплив товщини фронтального контактного шару.....	23
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

Розширення використання фотоперетворювачів сонячної енергії - один із способів вирішити світову енергетичну кризу. В останні роки спостерігається все більш широке використання оксидних матеріалів в оптоелектроніці, сонячній енергетиці тощо [1]. Наприклад, оксид магнію (MnO) є однією з найбільш широких значень ширини забороненої зони (E_g) ($E_g = 7,3$ eВ). Цей факт дозволяє використовувати цю сполуку в якості хімічно стабілізованого буферного шару для вирощених високотемпературних надпровідників і сегнетоелектричних матеріалів [2-4], як діелектричний шар у плазмових панелях [5-6] та ін. MnO дозволяє контролювати фізичні властивості отриманого твердого розчину $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (ZMO) [7-8]. Таким чином, це може змінювати параметр решітки, широкий зазор матеріалу за рахунок зміни концентрації Mn, що дозволяє оптимізувати міжфазну межу гетеропереходу [9,10]. Через те, що радіус іона Zn^{2+} (0,060 нм) близький до радіону іонів Mn^{2+} (0,057 нм), домішка Zn може легко вставлятися у внутрішню решітку без значних структурних деформацій [9].

Сучасні тонкоплівкові СК звичайно розроблені за допомогою гетеропереходів (НІ). В якості віконного або фронтального провідного шару СК на основі Cu_2O використовуються леговані ZnO (AZO), леговані ІТО або Al [17, 18]. Однак ефективність перетворення енергії SC на основі n- ZnO / p- Cu_2O НІ за останній час становить не більше 1,53% [19]. У випадку n- ZnO / p- CuO SC мають значення ефективності, близьке до 3,83% [20]. Це може бути спричинено значним невідповідністю ґрат між матеріалами НІ та створенням на межі гетеропереходу міжшарових станів високої концентрації. Але в роботі [21] було оцінено перспективу використання n- ZnO / p- CuO НІ в електроніці в сонячній енергетиці. Виявлено, що відповідність оксиду міді (моноклінічна решітка, $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм) та оксиду цинку (шестикутна решітка, $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм) є решіткою створити на їх основі практично бездефектний ВЮ. Крім того, необхідно реалізувати орієнтований приріст шарів CuO на поверхні кристалів ZnO , поєднуючи (100) Cu грань (101) Zn грань [21]. На жаль, у випадку

n-ZnO / p-Cu₂O НІ міжфазна межа завжди має високий рівень дефектів. Але використання твердого розчину ZMO замість сполуки ZnO дозволяє вирішити цю проблему.

Основними перевагами оксидів на основі оксидів третього покоління є стійкість атмосфери, нетоксичний характер та недорогі виготовлення [22].

Після врахування цих даних подальша можливість підвищення ефективності фотоперетворення пов'язана з оптимізацією фізичних та технологічних умов отримання шарів SC, таких як: поглинач, вікно, товщина провідних шарів, робоча температура, концентрація домішок тощо [23]. Ці умови сформувавши мету даного дослідження - чисельне моделювання робочих параметрів фотоперетворювачів AZO / ZMO / Cu_xO (напруга відкритого контуру U_{oc} , щільність струму короткого замикання J_{sc} , коефіцієнт заповнення FF , ефективність η) як функція товщини шарів, робоча температура та концентрація Mn у віконному шарі ZMO.

РОЗДІЛ 1

ПЛІВКИ MnO ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Фізичні властивості плівок MnO

В даний час декілька бінарних сполучних напівпровідників залучають все більше і більше дослідників завдяки своїм сприятливим оптико-електронним властивостям і простому способу виготовлення. Одним з таких матеріалів є оксид моноссульфіду (MnO), який має деякі властивості, такі як високий коефіцієнт поглинання ($\approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ поблизу основної смуги) і висока рухливість отвору ($\approx 90 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Елементи Sn та S не є токсичними і досить поширені. Показано, що MnO є напівпровідником р-типу і теоретично він має ефективність перетворення світла на 24%. Розроблено різні способи депонування тонких шарів MnO як спреї-піроліз, хімічне осадження ванни та електроосадження, хімічне осадження парів та фізичне осадження парів. Показано, що метод термічного випаровування дає стехіометричні шари з розумною товщиною в кілька мікрометрів, вільних від свердловин, які добре прилягають до субстрату і мають хороші електрофізичні властивості для сонячних елементів.

Ширина забороненої зони MnO складає 1,3 eV це означає що вона є найкращою для отримання максимального ККД перетворення сонячної енергії, сполука не містить рідкісних та екологічно небезпечних елементів, разом з тим вона має великий коефіцієнт поглинання світла.

Оптичні властивості матеріалу представлені його щільною та показником заломлення. Обидві дані оцінюються з ультрафіолетового спектра поглинання. Розраховується коефіцієнт поглинання (α'), після чого проміжок зони плівок отримують шляхом екстраполяції лінійної ділянки $(\alpha' h\nu)^2$ vs $h\nu$ ділянки на осі X' використовуючи стандартний метод Таука. Різниця прямої зонної щільності з розміром зерен плівок MnO , вирощених на ІТО та скляних підкладках, показана на рисунку 1.1. . Хоча тенденції схожі, абсолютні величини різні, можливо,

завдяки різній орієнтації кристала або параметру ґрати, тобто кристалічність, напруженість та ефект орієнтації значень зони зазору .

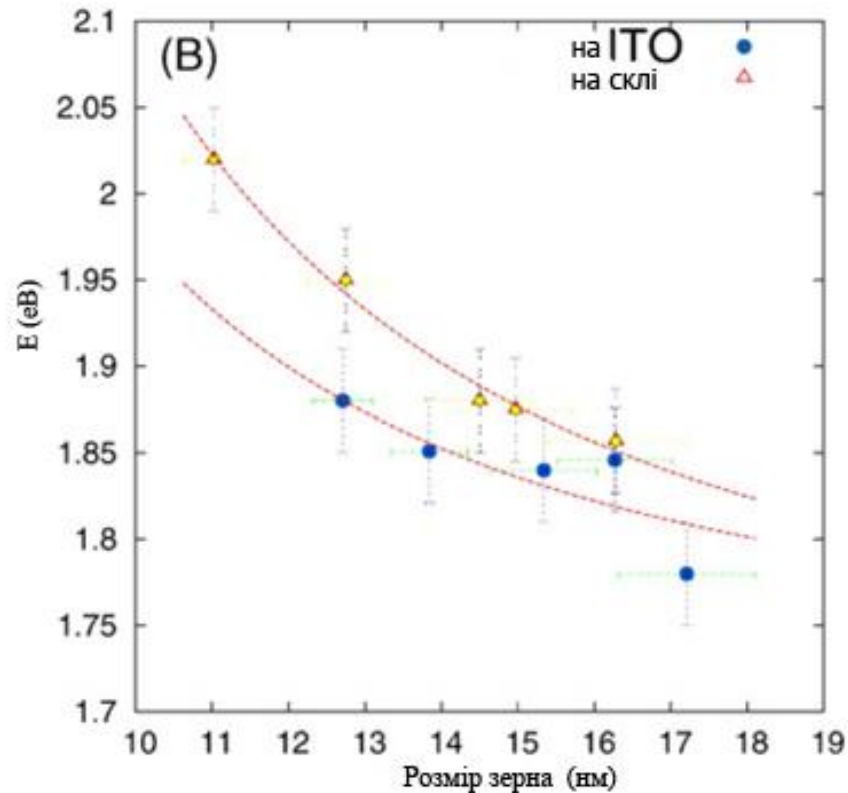


Рис. 1.1. Варіація забороненої зони з розміром зерна.

1.2. Застосування у оптоелектроніці

В даному розділі позглядається оптичні властивості полікристалічного α -MnO вирощеного на склі та ІТО. Оптичні властивості плівок, нанесених на скло, що покривається молібденовим покриттям, не наведено тут, тому що проміжний шар, що поглинає видимий потік світла, не дозволяє вимірювати грани абсорбції MnO при передачі. Типові спектри пропускання плівок MnO на скло та ІТО представлені на рис. 1.2.

Оптичне пропускання тонкоплівкового матеріалу описується виразами:

$$T = \frac{A * x}{B - C * x + D * x^2}$$

$$x = \exp(-\alpha * d)$$

де, T - пропускна здатність, d - товщина плівки, α - коефіцієнт поглинання, а A , B , C і D - повільно змінюються функції показника заломлення n і коефіцієнта екстинкції k , а також індекс заломлення субстрату n_s .

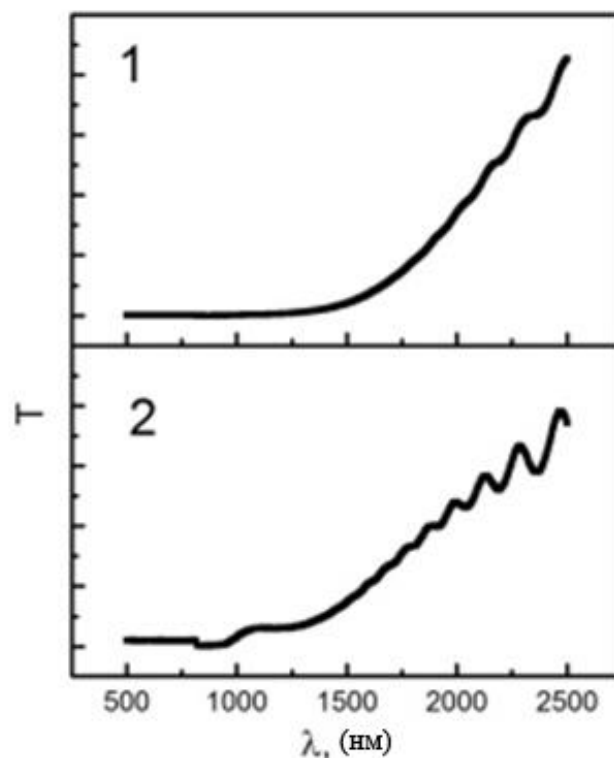


Рис 1.2. Типові спектри пропускання плівок MnO на склі (1) та ІТО (2).

У спектральній області біля краю поглинання вираз для оптичного коефіцієнта пропускання та поглинання дається:

$$T = T_0 * \exp(-\alpha * d)$$

$$T_0 = \frac{16 * n_s * (n^2 + k^2)}{((n + n_s)^2 + k^2) * ((1 + n)^2 + k^2)} \approx 1$$

$$\alpha \approx -\frac{1}{d} * \ln T$$

Спектр коефіцієнта поглинання α дозволяє оцінити заборонену зону E_g . Поблизу краю поглинання продукт $\alpha h\nu$ (де $h\nu$ - енергія фотонів) обернено пропорційний різниці $(h\nu - E_g)$ в n ступеня, де n становить 2, 2/3, 1/2 або 1/3 для прямої дозволеної, прямої забороненої, непрямої дозволеної та непрямої забороненої смуги переходів відповідно.

Коефіцієнт поглинання біля краю поглинання становив $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$. Аналіз спектрів $\alpha (h\nu)$ показав, що отримані матеріали виявляють в основному прямі дозволені межзонні переходи. Спектри коефіцієнта поглинання у відповідних координатах $\alpha h\nu^2 = f(h\nu)$ для плівок на різних підкладках показані на рис.1.3.

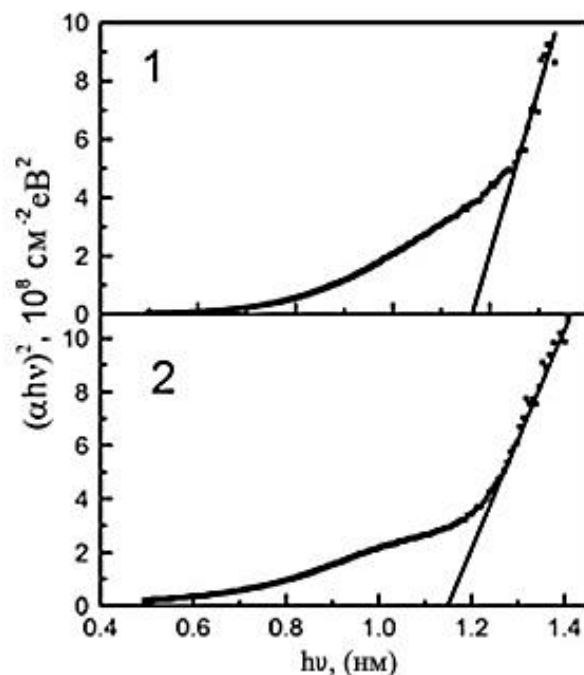


Рис. 1.3.. Типові спектри коефіцієнта поглинання плівок MnO на склі (1) та ІТО (2).

Аналіз спектрів поглинання показав, що плівки MnO з [111] текстурою як на підкладках скла, так і на ІТО демонструють оптичні переходи з зоною $1,15 \pm 0,01$ еВ. В енергетичному діапазоні фотонів 1,0 - 1,1 еВ спостерігали характерний

"крюк", що вказує на поглинання домішки (дефекту). У своїй структурі спектри подібні до спектрів для плівок MnO з текстурою [010], однак у цьому дослідженні кромка поглинання зміщується в середньому на 0,3 еВ у напрямку зменшення енергії фотонів. Можлива причина відмінностей значень смуги пропускання для плівок з різними текстурами є сильним анізотропним характером структури кристалів з шаруватими MnO.

У літературі зараз немає консенсусу щодо розриву зони MnO вартість довгий період значення опорної зони для тонких плівок MnO становить 1,07 еВ, отриманий для монокристалів

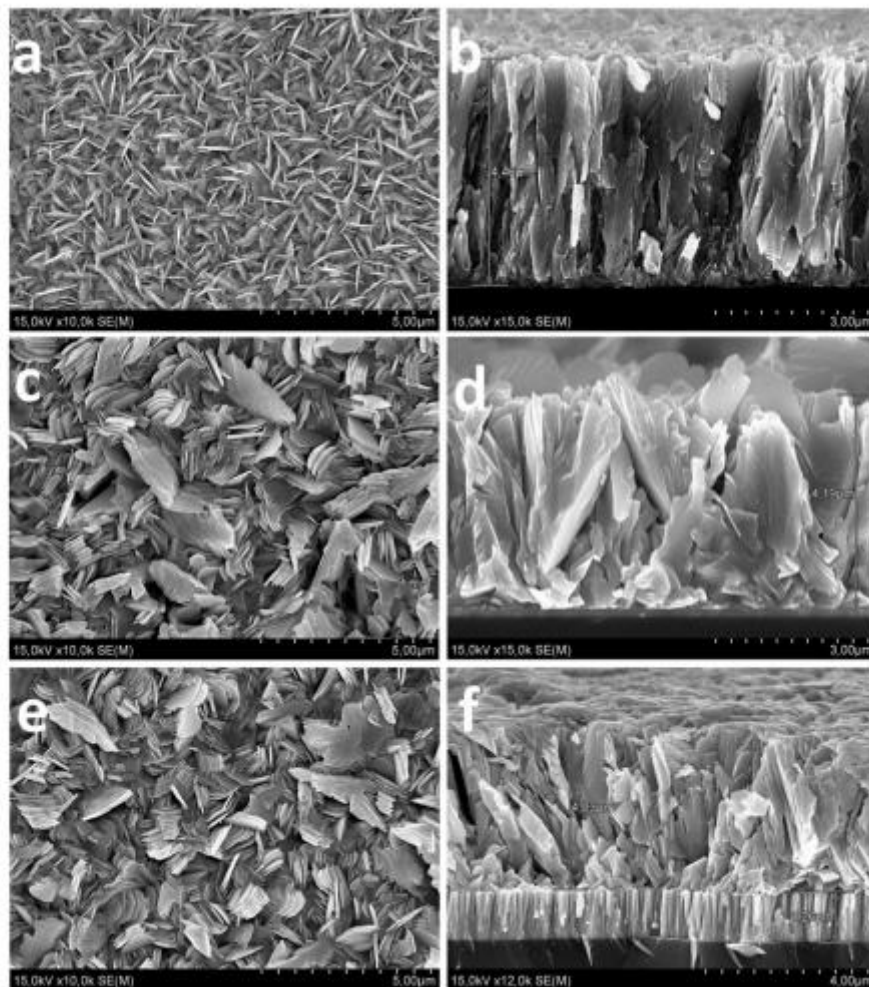


Рис. 1.4. Типові SEM зображення поверхні плівки (a, c, e) та поперечного перерізу (b, d, f) для нанесених плівок на скло (a, b), ITO (c, d) та Mo (e, f).

Проте в останні роки в паперових матеріалах на тонких плівках MnO задані значення зазору між діапазонами від 1,2 до 1,7 еВ в залежності від методу і умов росту плівки, а також товщини мікроструктури плівки. Теоретичні оцінки структури смуги MnO також призводять до різних значень. Зокрема, значення для прямих переходів становить 1,8 еВ, тоді як значення для першого краю поглинання становить 1,16 еВ, що є найближчим до значення, визначеного в даній роботі. Незважаючи на це, остаточна сума точного значення оптичної смуги променя для α -MnO потребує подальшого розслідування.

1.3. Застосування у виготовленні сонячних панелей

Обмежена кількість Te і In в природі і токсичність Cd і Se в CdTe і CuInGaSe₂ сонячних елементів, можна було б подолати альтернативними поглиначами тонкої плівки, такими як Cu₂ZnMnO₄ або MnO. MnO - це перспективний «альтернативний» матеріал завдяки своїм електричним і фізичними властивостями. Більш того, було доведено, що для підвищення ефективності сонячних елементів потрібно дуже висока якість шарів MnO .

Щоб подолати екологічні проблеми типових тонкоплівкових сонячних елементів і усунути будь-які можливі обмеження в масовому виробництві пов'язані з нестачею матеріалу (в основному в Ga), в 1996 р. представила новий пристрій з Cu₂ZnMnO₄ (CZTS) в якості поглинача шарів. Цей осередок має аналогічну структуру пристроїв сонячних елементів Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) але індій і галій заміщені більш рясним цинком і оловом. Для CZTS спіновий покриття розчину прекурсору є однією з найбільш успішних технологій продемонстрували високоефективні пристрої, підготувавши рішення CZTS на основі гідразину. Найкраща ефективність клітин склала 9,66%, поліпшена до 10,1% і 12,6% - за сонячної кордоні. Однак можна отримати тонкоплівковий матеріал CZTS з більш промислово-масштабований і екологічно чистий процес, такий як розпорошення.

Іншим найбільш перспективним «альтернативним» матеріалом є MnO , який має непряму заборону на розрив 1,0 eВ, пряма смуга пропускання 1,3 eВ і коефіцієнт поглинання, що перевищує 10^4 см^{-1} у видимому світловому діапазоні. Сонячні елементи MnO мають теоретичну межу ефективності перетворення енергії вище 20% і ідеальна щільність струму короткого замикання вище $30 \text{ mA} / \text{см}^2$

Більш того, завдяки своїй простій стехіометрії різні лабораторії CdTe підійшли до неї як до способу замінити CdTe , маючи на увазі, що з'єднання з двома елементами буде простіше для контролю в порівнянні з CZTS. Однак останні результати, представлені в науковій літературі, показують інша історія; сонячні елементи були виготовлені з досить низькою ефективністю.

MnO утворює орторомбичну кристалічну структуру, відповідну просторової групі - де елементарна комірка складається з подвійних шарів, покладених один на одного зі слабким Ван Дер Ваальським зв'язком уздовж осі a , а атоми всередині шарів ковалентно обмежені трьома сусідами. Розрахунок дефекту цього матеріалу передбачає, що провідність р-типу обумовлена легким утворенням Sn-вакансій, які діють як дрібні акцептори.

Тонкі плівки MnO для виготовлення сонячних елементів були підготовлені шляхом різного фізичного осадження методи, такі як термічне випаровування, розпорошення та інші. Більш того, також застосовуються хімічні методи осадження, зокрема: хімічне осадження ванни, електрохімічне осадження, адсорбція і реакція іонного шару, спрей піроліз і осадження атомного шару.

Олово реагуючи з сіркою утворює кілька бінарних сполук включаючи MnO (ромбічну), MnO_2 (тригональну), Sn_2S_3 (ромбічний), Sn_3S_4 (тетрагональна), Sn_4S_5 . Таким чином, згідно з різними препаратами умови різні бінарні фази можуть співіснувати впливаючи на властивості матеріалу поглинача. Крім того, зміни в складі можуть призводити до інверсії типу провідності, або р- або n-типу.

Велика частина роботи, виконаної до сих пір для сонячних батарей MnO , була спрямована на фізичне і електричне якість поглинача, велика кількість публікацій повідомляють про широкі методи осадження, кожен з різними

відповідними властивостями матеріалу. У наступних матеріалах наводяться деякі з найбільш цікавих результатів.

В літературі було вироблено виробництво діодів тонкої плівки $\text{MnO}_2 / \text{MnO}$ за допомогою плазмового хімічного описується спосіб осадження з парової фази: структура осередку є скло / TCO / n-тип MnO_2 / p-type MnO / Al і кращі осередки, виконані з напругою розімкнутого ланцюга (V_{oc}) 0,35 В і коротке замикання щільність струму (J_{sc}) 1,5 mA / cm^2 , Полікристалічні тонкі плівки MnO , отримані розпиленням піролізу, використовували для створення сонячного елемента в поєднанні з сульфідом кадмію, легованих індієм, у вигляді віконного шару (p- $\text{MnO} / \text{n-CdS: In}$). Кращу ефективність перетворення сонячної енергії 1,3%, з V_{oc} 260 мВ, J_{sc} 9,6 mA / cm^2 , коефіцієнт заповнення FF - 53%, про які повідомлялося.

Дослідження тонкоплівок MnO / CdS гетеропереходи термічним випаровуванням і їх властивості з'єднання до і після відпалу віконного шару з CdCl_2 дозволили поліпшити його кристалличність з ефективністю перетворення сонячної енергії, відповідно, 0,05% і 0,08%.

MnO тонкі плівки, нанесені на скляну підкладку, покриту молибденом, методом осадження гарячої стінкою і сонячні елементи зі структурою скла / $\text{Mo} / \text{p-MnO} / \text{n-CdS} / \text{ZnO}$ повідомляються з наступними параметри продуктивності $V_{oc} = 132$ мВ, $J_{sc} = 3,68$ mA / cm^2 , FF = 29% і з сонячної конверсійної ефективністю 0,5%.

Перший сонячний елемент, представлений з використанням цього осадження показав ефективність 0,17% [1] ($V_{oc} = 155$ мВ, $J_{sc} = 3,42$ mA / cm^2 і FF = 31,8%). Сонячні елементи в сверхпроводящей конфігурації зі структурою скла / $\text{ZnO: Al} / \text{CdS} / \text{MnO} / \text{Au}$ були отримані шляхом термічного випаровування як CdS , так і MnO [1], отримання перетворення сонячної енергії з ККД 1,6%, що є найвищою зареєстрованої вартістю пристроїв з термічно обложеним CdS в якості буферний шар з V_{oc} 208 мВ, J_{sc} 17,9 mA / cm^2 , і FF - 38%.

Однак повідомлялося, що CdS не є ідеальним поєднанням для сонячних елементів MnO через невідповідність енергетичних смуг з MnO на стику. З цієї причини багато пристроїв були представлені з альтернативними буферами.

Нанесені тонкоплівкові сонячні елементи MnO зі структурним склом / Mo / MnO / Zn (O, S) / ZnO / ITO шляхом імпульсного хімічного осадження з парової фази (імпульсний CVD) з подальшим осадженням ALD буфера Zn (O, S) шар [2]. Отримано сертифікована ефективність 2,04% при $J_{sc} = 19,4 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $V_{oc} = 244 \text{ mV}$, і $FF = 43,0\%$. Після оптимізації поглинача MnO і Zn (O, S) буфера, та ж група повідомила поліпшена ефективність клітин 2,9% . Крім того, шляхом осадження поглинача MnO через ALD і реалізуючи серію п'яти етапів оптимізації сонячних елементів (спрямованих на зменшення фотогенерації рекомбінації носіїв заряду) тим же авторам вдалося досягти рекордної ефективності 4,36% для сонячних елементів на основі MnO . Дещо менша ефективність 3,88% була отримана тією ж групою вакуумним випаровуванням .

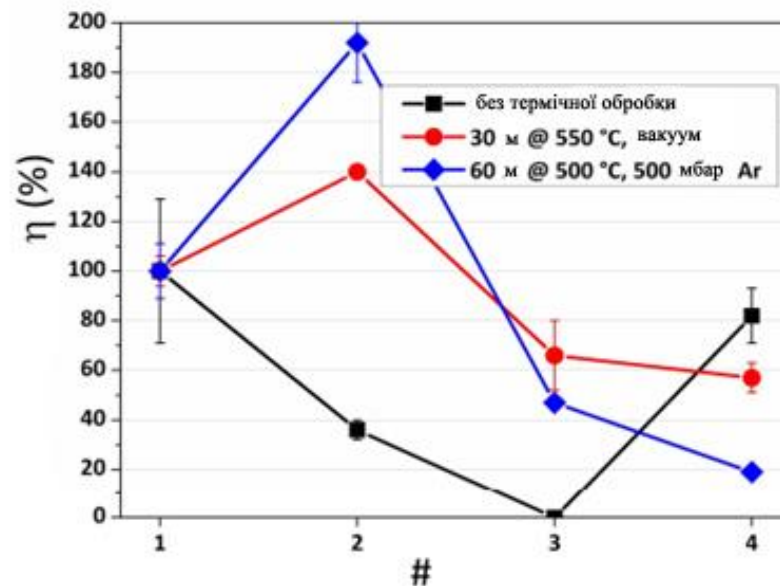


Рис. 1.5. Нормалізована ККД сонячних елементів, вироблених із сировини MnO: неочищені (чорні, квадратні крапки), відпалені у вакуумі (червоні, кругові крапки) і відпалені в Ag (сині, алмазні точки).

У всіх трьох випадках XRD підтвердив, що аналізований матеріал був орторомбічним MnO. Проте відносна інтенсивність дифракційних піків була різною, це можна пояснити переходом який складається з подвійного циклу сублімації та конденсації, підкореної MnO.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ПЛІВОК ТА ЇХ ОБРОБКА

З метою чисельного моделювання електрофізичних характеристик SC на базі HJ існує широкий спектр програмних пакетів (AMPS-1D, wx-AMPS, SCAPS-1D, PC-1D, ASA, AFORS-NET), але найбільше розроблений та комфортний, на наш погляд, програмний пакет SCAPS-3302 [23-24]. SCAPS (скорочено “Simulator CAPacitance Solar Cell”) - це прикладне програмне забезпечення, що працює в середовищі “Windows”, розроблене Marc Burgelman et al. в Гентському університеті [25]. Цей програмний пакет був розроблений для моделювання в режимі реального часу основних характеристик HJ SCs. Він використовується в більшості випадків для моделювання властивостей тонкоплівкових СК на основі шарів CdTe та Cu (In, Ga) Se₂ [25].

Це програмне забезпечення дозволяє моделювати фізичні процеси в пристроях, що складається до 7 різних шарів та їх інтерфейсів. Це програмне забезпечення дозволяє моделювати наступні характеристики пристроїв:

- криві темного і світлого струму напруги (J-V) і ємності-напруги (C-V);
- залежності ємності та частоти (C-f);
- залежності квантової ефективності та довжини хвилі (Q- λ) тощо.

Пакет моделювання SCAPS дозволяє враховувати рекомбінацію носіїв заряду на глибоких рівнях рекомбінації та на дефектах інтерфейсів (непроменева рекомбінація). У кожному шарі СК він може визначати тип (донор або акцептор) та концентрацію мілких центрів. Також можливо реалізувати присутність у матеріалі до трьох глибоких рекомбінаційних центрів з різними характеристиками (Et, Nt, σ_t). Рекомбінація перевізника в цих центрах та їх позиція описані формалізмом Шоклі-Ріда-Хола (ШРХ). Процедура моделювання за допомогою програмного забезпечення SCAPS представлена на рисунку 2.1.

Процедура моделювання, проведена з використанням наступних умов: чотири з п'яти параметрів моделювання (товщина шару поглиначу Cu_xO, товщина шару ZMO, концентрація магнію в твердому розчині, товщина контакту

переднього носія заряду AZO, робоча температура пристрою) мали фіксовану величину при один із них був змінений. Імітаційні вимірювання, проведені в умовах світлового опромінення АМ 1.5.

Перед обробкою імітації необхідно вибрати основні параметри моделювання, такі як товщина поглинаючого, віконного та провідного шарів (d); значення шарів оптичного діапазону шарів (E_g) та спорідненості до електронів (χ); їх діелектричні константи (ϵ / ϵ_0); рухливість електронів (μ_n) та дірок (μ_p) та ефективні маси (m_n / m_0 та m_p / m_0 відповідно); щільності стану в проміжку провідності (N_C) та валентності (N_V) тощо [26]. Ці параметри наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Базові параметри для моделювання

Шар	CuO	Cu ₂ O	ZMO ($x = 0,3$)	AZO
Параметри				
E_g , eV	1,51	2,17	4,00	3,50
χ , eV	4,07	3,20	3,10	4,65
ϵ/ϵ_0 , в.о.	18,10	7,11	8,70	9,00
N_C , см ⁻³	$2,20 \cdot 10^{20}$	$2,00 \cdot 10^{19}$	$2,50 \cdot 10^{19}$	$2,20 \cdot 10^{18}$
N_V , см ⁻³	$5,50 \cdot 10^{19}$	$1,10 \cdot 10^{17}$	$4,20 \cdot 10^{19}$	$1,80 \cdot 10^{19}$
μ_n , см ² /с	100	200	100	100
μ_p , см ² /с	10	80	50	25
m_n/m_0	-	-	0,35	0,38
m_p/m_0	0,42	0,48	-	-



Рис. 2.1 – Алгоритм проведення числового моделювання

РОЗДІЛ 3

Результати моделювання субструктурних характеристик шарів

3.1 Вплив товщини поглинаючого шару

Товщина поглинаючого шару є важливим експлуатаційним параметром СК через його значну роль у процесах, що поглинають світло у пристрої [26]. На рис. 3.1 та в таблиці 3.1 представлені результати моделювання кривих щільності напруги світла струму (J-V) на основі структур AZO / ZMO / CuO та AZO / ZMO / Cu₂O. Представлено також визначення їх базових робочих характеристик як функції зміни товщини поглинаючого шару, тоді як товщини віконних та провідних шарів були $d_{ZMO} = 100$ нм, $d_{AZO} = 100$ нм; робоча температура була $T = 320$ К.

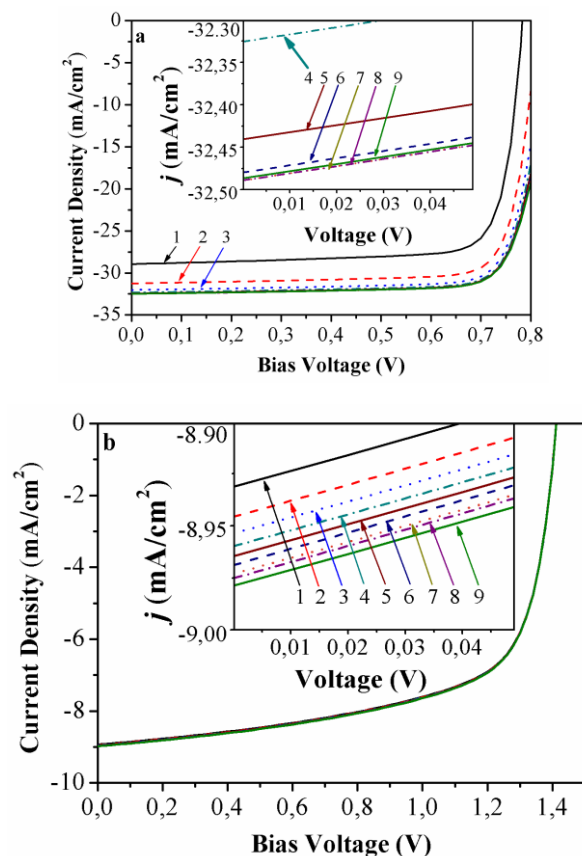


Рис. 3.1 - Світлові ВАХ фотоперетворювачів AZO / ZMO / CuO (а) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних товщинах поглинаючого шару d_{Cu_xO} , мкм: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 7 (7), 8 (8), 9 (9)

Таблиця 3.1 – Робочі характеристики фотоперетворювачів як функція від товщини поглинаючого шару

d , мкм	U_{oc} , В	J_{sc} , мА/см ²	FF , %	η , %
AZO / ZMO / CuO				
1	0,78	28,94	80,31	18,21
2	0,82	31,24	80,67	20,59
3	0,84	32,02	79,22	21,39
4	0,86	32,33	78,06	21,69
5	0,87	32,44	77,31	21,81
6	0,88	32,48	76,84	21,85
7	0,88	32,49	76,55	21,87
8	0,88	32,49	76,37	21,88
9	0,88	32,49	76,26	21,88
AZO / ZMO / Cu₂O				
1	1,41	8,93	65,70	8,29
2	1,41	8,95	65,69	8,30
3	1,41	8,95	65,68	8,31
4	1,41	8,96	65,68	8,31
5	1,41	8,96	65,67	8,32
6	1,41	8,97	65,67	8,32
7	1,41	8,97	65,66	8,32
8	1,41	8,98	65,66	8,32
9	1,41	8,98	65,65	8,32

Під час процедури моделювання було визначено, що композиція Мп у потрійному з'єднанні ZMO становила $x = 0,3$, Це значення композиції відповідає оптимальному віконному шару вискоєфективних фотоперетворювачів [27].

Аналіз кривих ВАХ показав, що напруга відкритого контуру незначно збільшується від $U_{oc} = 0,78$ В до $U_{oc} = 0,88$ В через збільшення товщини шару поглинача з 1,0 до 9,0 мкм у разі використання шару CuO. У випадку використання шару поглинача Cu₂O напруга відкритого контуру було постійним ($U_{oc} = 1,41$ В). Залежності щільності струму короткого замикання мали складні уявлення. У разі використання шару CuO значення J_{sc} спочатку деяке зросло з 28,94 мА / см² до 32,49 мА / см² (тоді, коли d було менше 7 мкм) і дійшло до умови насичення (d було більше 7 мкм). Аналогічна тенденція була виявлена у випадку використання шару Cu₂O, де значення J_{sc} деяке зросло з 8,93 мА / см² до 8,98 мА / см² (тоді, як d було менше 8 мкм) і далі стабілізувалося (d було більше 8 мкм).

На жаль, збільшення товщини шару поглинання d досягло деякого зменшення значення коефіцієнта заповнення кривих I-V, що може відповідати зростанню їх серійного опору.

Було оцінено збільшення значень ефективності SC на основі CuO та Cu₂O під час збільшення товщини шару поглинача. Отже, у випадку структури AZO / ZMO / CuO товщина шару поглинача, що збільшується від 1,0 до 9,0 мкм, призводить до підвищення ефективності з 18,21% до 21,88%. Аналогічний вигляд зі значно меншими значеннями спостерігається для структури AZO / ZMO / Cu₂O, де ККД деяка ефективність збільшується з 8,29% до 8,32% ($d < 5$ мкм) і після стабілізується ($d > 5$ мкм). Перекриття двох факторів може спричинити такий ефект: збільшення поглинання сонячного опромінення та одночасне підвищення опору СК. Як результат, слід зазначити, що ефективність пристроїв стабілізується при товщині шарів поглинання $d \sim 8$ мкм та $d \sim 5$ мкм для шарів CuO та Cu₂O відповідно. Ці товщини оптимальні для розробки відповідних сонячних перетворювачів, тому ми використовуємо ці значення в майбутньому.

3.2 Вплив товщини віконного шару

На Рис. 3.2 та у Таблиці 3.2 представлені результати моделювання кривих світла I-V кривих СЕ в різних товщинах віконного шару. Цей конструктивний параметр є необхідним для ефективності перетворення сонячної енергії через його вплив на відсоток опромінення світла, який падає на шар поглиначача [26].

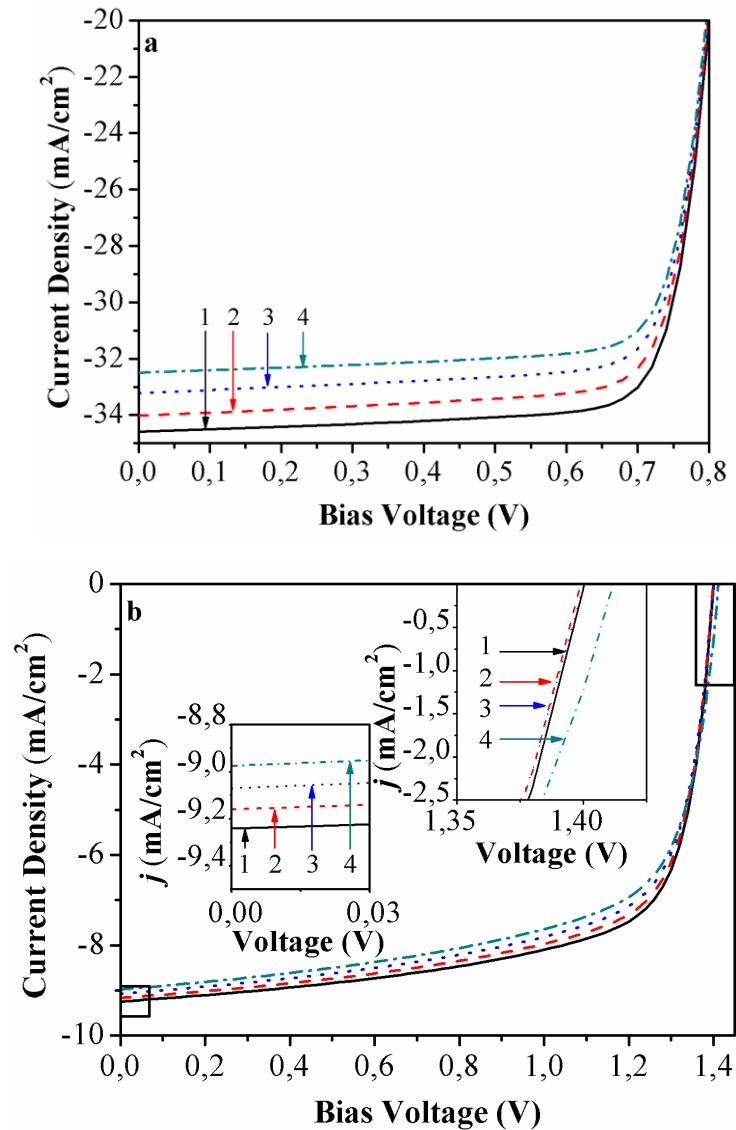


Рис. 3.2 - Рис. 3.1 - Світлові ВАХ фотоперетворювачів AZO / ZMO / CuO (a) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних товщинах віконного шару d_{ZMO} , нм: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4)

Таблиця 3.2 - Робочі характеристики фотоперетворювачів як функція від товщини віконного шару

d , нм	U_{oc} , В	J_{sc} , мА/см ²	FF , %	η , %
AZO / ZMO / CuO				
25	0,88	34,59	76,33	23,26
50	0,88	34,02	76,02	22,78
75	0,88	33,21	76,19	22,30
100	0,88	32,49	76,37	21,88
AZO / ZMO / Cu ₂ O				
25	1,40	9,24	69,34	8,97
50	1,40	9,16	68,54	8,78
75	1,40	9,07	67,43	8,56
100	1,40	8,98	65,66	8,32

Було підраховано, що в обох випадках моделювання конструкцій СЕ - AZO / ZMO / CuO ($U_{oc} = 0,88$ В) та AZO / ZMO / Cu₂O ($U_{oc} = 1,40$ В) значення напруги відкритого ланцюга не залежало від товщини шару ZMO, яка була варіюється в діапазоні $d_{ZMO} = (25 - 100)$ нм. Одночасно збільшення товщини віконного шару d призводить до зменшення значення щільності струму короткого замикання з 34,59 мА / см² до 32,49 мА / см² у випадку СЕ на основі CuO та з 9,24 мА / см² до 8,98 мА / см² в корпус СЕ на основі Cu₂O. Цей ефект може бути викликаний збільшенням поглинання фотонів у віконному шарі, що зменшило кількість випромінювання світла на поверхні шару поглинача [26]. Як результат, значення ККД СЕ зменшилось під час збільшення товщини віконного шару. Це добре співвідноситься з результатами попередніх досліджень [26, 28] та результатами,

отриманими іншими авторами [29, 30]. Таким чином, фотоелектричні пристрої повинні мати мінімальну товщину віконного шару.

Слід зазначити, що отримання віконних шарів товщиною менше 25 нм неможливо. Ці значення обмежені сучасними технологічними можливостями, тому моделювання робочих характеристик приладів товщиною шарів $d < 25$ нм не проводилось.

Отже, в результаті моделювання було визначено оптимальні значення товщини віконного шару, які були 25 нм в обох випадках модельованої конструкції. Ці дані були використані в подальших процедурах моделювання.

3.3 Вплив товщини фронтального контактного шару

На рис. 3.3 та в Таблиці 3.3 представлені результати моделювання СК при різних товщинах фронтального провідного шару AZO.

Було підраховано, що в обох випадках моделювання конструкцій SC збільшення товщини шару AZO призводить до зниження ефективності сонячної батареї η з 23,55% до 23,26% (фотоконвертер на основі CuO) та з 9,07% до 8,97% (на основі Cu₂O), відповідно. Оцінені результати дозволяють зробити висновок про необхідність використання в майбутньому провідного шару AZO з мінімальною товщиною технологічних можливостей 25 нм.

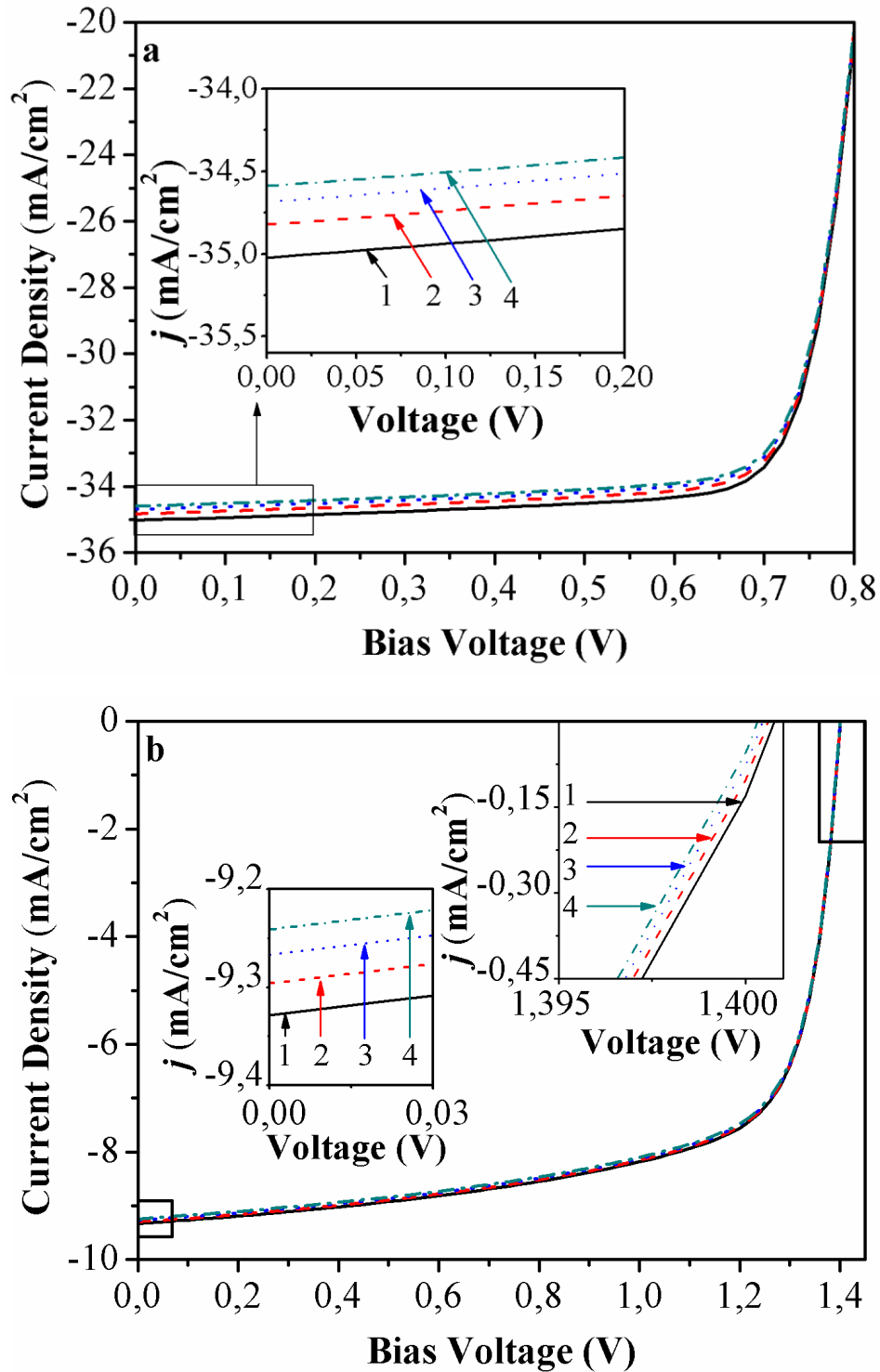


Рис. 3.3 - Світлові ВАХ фотоперетворювачів AZO/ZMO/CuO (а) та AZO/ZMO/Cu₂O (б) при різних товщинах фронтального шару d_{AZO} , нм: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4)

Таблиця 3.3 - Робочі характеристики фотоперетворювачів як функція від товщини фронтального шару

d , нм	U_{oc} , В	J_{sc} , мА/см ²	FF , %	η , %
<i>AZO / ZMO / CuO</i>				
25	0,88	35,02	76,32	23,55
50	0,88	34,82	76,32	23,41
75	0,88	34,69	76,32	23,32
100	0,88	34,59	76,33	23,26
<i>AZO / ZMO / Cu₂O</i>				
25	1,40	9,33	69,41	9,07
50	1,40	9,30	69,38	9,03
75	1,40	9,27	69,36	9,00
100	1,40	9,24	69,34	8,97

ВИСНОВКИ

Було проведено чисельне моделювання сонячних батарей $\text{CuO} / \text{ZMO} / \text{AZO}$ та $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZMO} / \text{AZO}$. Були обчислені та отримані криві світла J-V імітованих фотоперетворювачів. В результаті чисельного моделювання були визначені оптимальні параметри виготовлення шарів сонячних батарей, які забезпечують їх максимальну ефективність перетворення сонячної енергії. Ці робочі параметри: у випадку сонячної батареї $\text{CuO} / \text{ZMO} / \text{AZO}$ - $d_{\text{CuO}} = 8$ мкм, $d_{\text{ZMO}} = 25$ нм, $d_{\text{AZO}} = 25$ нм, $T = 290$ К, $x(\text{Mg}) = 0,3$; у випадку сонячної батареї $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZMO} / \text{AZO}$ - $d_{\text{Cu}_2\text{O}} = 8$ мкм, $d_{\text{ZMO}} = 25$ нм, $d_{\text{AZO}} = 25$ нм, $T = 290$ К, $x(\text{Mg}) = 0,0 - 0,4$ відповідно. Враховуючи попередні дані, оптимальними робочими характеристиками імітованих перетворювачів фотографії є: у випадку сонячної батареї $\text{CuO} / \text{ZMO} / \text{AZO}$ - $U_{\text{oc}} = 0,90$ В, $J_{\text{sc}} = 34,95$ мА / cm^2 , $\text{FF} = 76,46\%$, $\eta = 23,89\%$; у випадку сонячної батареї $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZMO} / \text{AZO}$ - $U_{\text{oc}} = 1,48$ В, $J_{\text{sc}} = 9,35$ мА / cm^2 , $\text{FF} = 69,44\%$, $\eta = 9,63\%$ відповідно. Проведені моделювальні результати дозволяють зробити висновок, що обидва фотоперетворювачі мають можливість використання у сонячній енергії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S. Kasap, P. Capper, Springer handbook of electronic and photonic materials. Springer, New York, 2007.
2. W.B. Wang, Y. Yang, A. Yangua-Gil, N.N. Chang, G.S. Girolami, J.R. Abelson, 2018. Highly conformal magnesium oxide thin films by low temperature chemical vapor deposition from $\text{Mg}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH})_2$ and water. *Appl. Phys. Lett.* 19, 101605. <https://doi.org/10.1063/1.4795860>.
3. S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S. Yang, Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers, *Nat. Mater.* 3 (2004) 862–867. <https://doi.org/10.1038/nmat1256>
4. S.A. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H.D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, H. Ohno, A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction, *Nat. Mater.* 9 (2010) 721–724. <https://doi.org/10.1038/nmat2804>
5. Y.B. Li, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, ZnO nanobelts grown on Si substrate, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 144–146. <https://doi.org/10.1063/1.1492008>.
6. E. Fujii E, A. Tomozawa, H. Torii, R. Takayama, M. Nagaki, T. Narusawa, Preferred orientations and microstructure of MgO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 352 (1999) 85–90. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00343-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00343-0).
7. J. Kim, B. Gila, R. Mehandru, J.W. Johnson, J.H. Shin, K.P. Lee, B. Luo, A. Onstine, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, F. Ren, Electrical characterization of gan metal oxide

semiconductor diodes using MgO as the gate oxide , *J Electrochem. Soc.* 149 (2002) G482-G484. <https://doi.org/10.1149/1.1489689>.

8. P. Yang, C. Lieber, Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities, *Science* 273 (1996) 1836-1840. <https://doi.org/10.1126/science.273.5283.1836>.

9. M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M.K. Hossain, M. Reefaz Rahman, M.J. Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, M. Hoq, Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Results Phys.* 7 (2017) 2683-2691. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.047>.

10. K. Huang, Z. Tang, L. Zhang, J. Yu, J. Lv, X. Liu, F. Liu, Preparation and characterization of Mg-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3710–3713. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.011>.

11. H. Hashim H, S.F.A. Samat, S.S. Shariffudin, P.S.M. Saad, 2018. Investigation of annealing temperature on copper oxide thin films using sol-gel spin coating technique, *Mater. Sci. Eng.* 340, 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/340/1/012008>.

12. C. Ravi Dhas, D. Alexander, A.J. Christy, K. Jeyadheepan, A.M.E. Raj, C.S. Raja, Preparation and characterization of CuO thin films prepared by spray pyrolysis technique for ethanol gas sensing application, *Asian J Appl. Sci.* 7 (2014) 671-684. <http://dx.doi.org/10.3923/ajaps.2014.671.684>.

13. Maruyama T. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 56 (1998) 85–92. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00128-7)

14. K.S. Khashan, J.A. Saimon, A.I. Hassan. Optical properties of CuO thin films with different concentration by spray pyrolysis method, *Eng & Tech. Journal* 32 (2014) 86-93.
15. M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Keller, H.N. Barad, P.M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A.Y. Anderson, A. Zaban, E. Fortunato, TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 132 (2015) 549-556. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.005>.
16. H.S. Kim, J.W. Lim, S.J. Yun, M.A. Park, S.Y. Park, S.E. Lee, H.C. Lee, 2013. Fabrication and characterization of rapidly oxidized p-type Cu₂O films from Cu films and their application to heterojunction thin-film solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 10MB17. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.10MB17>.
17. W. Zhang, U.W. Paetzold, M. Meier, A. Gordijn, J. Hüpkens, T. Merdzhanova, Thin-film silicon solar cells on dry etched textured glass, *Energ. Proc.* 44 (2014) 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.12.022>.
18. R. Wick, S.D. Tilley, Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu₂O, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 26243-26257. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08397>.
19. L. Wang, Y. Zhao, G. Wang, H. Zhou, C. Geng, C. Wu, J. Xu, Enhancing the efficiency of ZnO/Cu₂O inorganic nanostructure solar cells simply by CdS quantum dots, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 130 (2014) 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.027>.

20. T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, 2011. High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets, *Appl. Phys. Express.* 4, 062301. <https://doi.org/10.1143/APEX.4.062301>.
21. O. L. Lisitski, M. E. Kumekov, S. E. Kumekov, E. I. Terukov, Thin-film polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction, *Semiconductors+* 43 (2009) 794–796. <https://doi.org/10.1134/S1063782609060153>
22. S. Almosni, A. Delamarre, Z. Jehl, D. Suchet, L. Cojocar, M. Giteau, B. Behaghel, A. Julian, C. Ibrahim, L. Tetry, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, N. Miyashita, Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 19 (2018) 336–369. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1433439>.
23. K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Thin-film solar cells: An overview, *Progr. Photovolt. Res. Appl.* 12 (2004) 69 – 92. <https://doi.org/10.1002/pip.541>.
24. J. Verschraegen, M. Burgelman, Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6276–6279. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.049>.
25. S. Degraeve, M. Burgelman P. Nollet, Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3, 3rd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 1 (2003) 487- 490.
26. M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, I.P. Buryk, D.V. Kuzmin, 2018. Numerical simulation of MnO-based solar cells, *J. Nano- Electron. Phys.* 10, 03004. [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(3\).03004](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03004).

27. O.V. Diachenko, O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, T.O. Protasova, D.I. Kurbatov, A. Čerškus, The influence of optical and recombination losses on the efficiency of thin-film solar cells with a copper oxide absorber layer, *Superlattice Microst.* 122 (2018) 476-485. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.06.063>.
28. A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, V.A. Moroz, 2018. Working characteristics simulation of $p^+-\text{CuO}/p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}/n\text{-MoSe}_2/\text{Mo}$ solar cell, *J. Nano-Electron. Phys.* 7, 02037.
29. A. Cherouana, R. Labbani, Numerical simulation of CZTS solar cell with silicon back surface field, *Mater. Today* 5 (2018) 13795 – 13799. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.020>.
30. J. Liu, W. Chen, X. Fen, Numerical simulation of ultra-thin CdTe solar cells with a buffer layer of MoO_x in the backwall configuration, *Chinese J. Phys.* 56 (2018) 1826 – 1833. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.013>.
31. M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, A.S. Opanasyuk, D.Nam, H. Cheong, Ja.G. Vaziev, V.V. Bibyk, Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 36 (2015) 13 – 19. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.020>.
32. O.V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, P.B. Patel, C.J. Panchal, P. Suryavanshi, V.A. Kheraj, 2017. The performance optimization of thin-film solar converters based on $n\text{-ZnMgO} / p\text{-CuO}$ heterojunctions, *J. Nano- Electron. Phys.* 9, 04002. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(4\).04002](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04002).

33. J. Kaur, O. Bethge, R.A. Wibowo, N. Bansal, M. Bauch, R. Hamid, R. Bertagnolli, T. Dimopoulos, All-oxide solar cells based on electrodeposited Cu_2O absorber and atomic layer deposited ZnMgO on precious metal-free electrode, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 161 (2017) 449 – 459. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.017>.