

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ
ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ, ВИКОНАНИХ НА БАЗІ
ЧОТИРЬОХКОМПОНЕНТНИХ СПОЛУК**

студент гр. ЕІз-81к

О.М. Лазебний

Науковий керівник

М.М.Іващенко

Конотоп 2022

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є числове моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів, виконаних на базі напівпровідникових плівок CIGS.

Мета роботи полягає у дослідженні оптичних та електричних властивостей сонячної батареї завдяки побудові ефективної моделі робочих характеристик фотоперетворювачів, виконаних на базі напівпровідникових плівок оксиду цинку.

При виконанні роботи використовувалася програма SCAPS-1D для моделювання тонкоплівкових сонячних батарей з гетеропереходами CIGS / ZnO.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що максимальна ефективність SE на основі ГП n-CIGS/p-ZnO з оптимальною конструкцією (товщина поглинального шару $d_{\text{CIGS}} = 0,5$ мкм, товщина віконного шару $d_{\text{ZnO}} = 0,1$ мкм, $T = 340$ К) може досягати значень $\eta = 13,71$ %.

Робота викладена на 36 сторінках, у тому числі включає 8 рисунків, 6 таблиць, список цитованої літератури із 34 джерел.

ЗМІСТ

	с.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CIGS ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ CIGS/Si (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	7
1.1 Фізичні властивості плівок оксиду цинку.....	7
1.2 Наноструктури, на основі оксиду цинку	11
1.3 Використання оксиду цинку в сонячних модулях	12
1.4 Механізми зарядопереноса через гетероперехід	15
РОЗДІЛ 2	
ВИБІР ПРОГРАМНОГО МЕТОДУ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ЦЬОГО ВИБОРУ. ОТРИМАННЯ БАЗОВИХ ПАРАМЕТРІВ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ	18
2.1 Розрахунок характеристик сонячних фотоелементів	18
2.2 Моделювання характеристик СЕ на основі ГП: основні підходи та принципи.....	19
2.3 Вибір базових вхідних параметрів моделювання	23
РОЗДІЛ 3	
РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ СЕ. ВИСНОВКИ	25
3.1. Моделювання сонячних елементів на основі n-CIGS Si.....	25
3.1.1. Вплив експлуатаційної температури на електричні	
	25

характеристики плівкової системи.....	
3.1.2. Вплив товщини поглинаючого шару p-CIGS на електричні характеристики СЕ.....	26
3.1.3. Вплив товщини віконного шару ZnO на електрофізичні властивості СЕ.....	28
3.2 Висновки.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	33

ВСТУП

В наш час дослідники виявляють велику зацікавленість до використання тонких плівок CIGS[1-4]. Причина цього інтересу криється в унікальному поєднанні електрофізичних і оптичних властивостей чотирикомпонентної сполуки (CIGS). Плівки характеризуються високою хімічною інертністю, стійкістю до кліматичних факторів, тому широко використовуються завдяки прозорості у видимій та інфрачервоній діапазонах спектру, для провідних поверхонь електричних з'єднань, буферних шарів тонкоплівкових сонячних елементів і пристроїв відображення інформації[5]. Легування плівок оксиду цинку дозволяє досягти питомого опору $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Плівки оксиду цинку мають хороші п'єзоелектричні та електролюмінесцентні властивості, завдяки чому знаходять застосування в газових сенсорах, пристроях генерації поверхневих акустичних хвиль, фотодіодах, фотонних кристалах[6-9]. Плівки оксиду цинку використовуються як віконні, відзеркалюючі, захисні та струмознімальні шари дешевих фотоперетворювачів великої площі[18-19].

При створенні сонячних елементів особлива увага приділяється гетеропереходам n-CIGS / p-Si[20]. Це пов'язано з широкою областю фоточутливості цих структур, їх низькою вартістю і доступністю матеріалів гетеропари. Проте ККД елементів не перевищує 8%[21]. Збільшення продуктивності сонячних елементів може бути досягнуто за рахунок оптимізації властивостей окремих шарів і конструкції фотоперетворювачів. А це відбувається шляхом моделювання параметрів сонячних елементів з використанням програмного забезпечення. Для числового моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів, виконаних на базі напівпровідникових плівок оксиду цинку, застосовується декілька програм (AMPS-1D, SCAPS-1D, PS-1D, ASA, AFORS-HET), але найбільш зручною для використання вважається програма SCAPS-1D[17,34]. Ця програма використовується для знаходження основних характеристик фотоперетворювачів сонячних елементів, фактора заповнення вольт-амперної

характеристики, струму короткого замикання, напруги холостого ходу при обрахуванні індивідуальних характеристик напівпровідникових шарів, що входять до складу фотоелементів і меж розділу гетеропереходів[24].

Мета дипломної роботи - числове моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів, виконаних на базі напівпровідникових плівок оксиду цинку. Отриманий розрахунок дозволяє вирішувати проблеми оптимізації структурних, електрофізичних та оптичних властивостей сонячних елементів.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CIGS ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ CIGS/Si

(ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Фізичні властивості плівок чотирикомпонентних сполук

Оксид цинку має найбільше поширення серед прозорих провідних оксидів. Він виявляє стабільність при високих температурах, має високу хімічну стійкість, витривалий до опромінення, нетоксичний і легко піддається хімічному травленню. Дуже важлива його перевага - відносна дешевизна. Однією з причин великого комерційного потенціалу CIGS є можливість його використання на великих площах з рівномірним розподілом оптичних і електричних властивостей. Такі характеристики оксиду цинку як провідність, концентрація носіїв та їх рухливість знаходять широке застосування в електроніці. CIGS - це кристалічний прямозонний напівпровідник n-типу. При 300 К ширина його забороненої зони становить $\sim 3,3$ eV[28]. За допомогою легування можна змінювати провідність і прозорість CIGS. Для збільшення провідності використовують матеріали III групи (B, Al, Ga, In). Завдяки унікальним оптичним, електричним і п'єзоелектричним властивостям CIGS може застосовуватися в газових сенсорах, пристроях генерації поверхневих акустичних хвиль, фотодіодах, фотонних кристалах, як детекторний матеріал для реєстрації УФ-випромінювання (320 ... 400 нм) [6-9]. На основі CIGS можна створювати економічні світлодіоди. Текстуровані плівки CIGS можна використовувати як високоефективні електронні автоемітери.

Завдяки своїм електрофізичним властивостям оксид цинку знаходить широке застосування при створенні оптико-електронних пристроїв - сонячних батарей та рідкокристалічних дисплеїв, фотодіодів та ін. електронних

пристроїв, що пояснюється високою провідністю і прозорістю у видимій області спектра. Залежно від наявності різних домішок колір CIGS змінюється від білого до жовто-зеленого. Щільність з'єднання становить $(5,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,001)$ кг/м³[5]. Оксид цинку досить летючий, $T_{заг} = 2073$ К, при цьому летючість CIGS починає спостерігатися при температурі близько 1173К. При нагріванні оксид цинку може змінювати колір. При кімнатній температурі він має білий колір, а при нагріванні — стає жовтим. Пояснюється це явище зменшенням ширини забороненої зони і переміщенням краю в спектрі поглинання з УФ-області в синю область видимого спектру[18,29].

Елементарна комірка CIGS утворюється з'єднанням двох видів атомів: цинку (Zn) і кисню (O). Атоми кисню складають щільну гексагональну упаковку, а атоми цинку знаходяться в центрах тетраедрів, утворених атомами кисню[6,7,30].

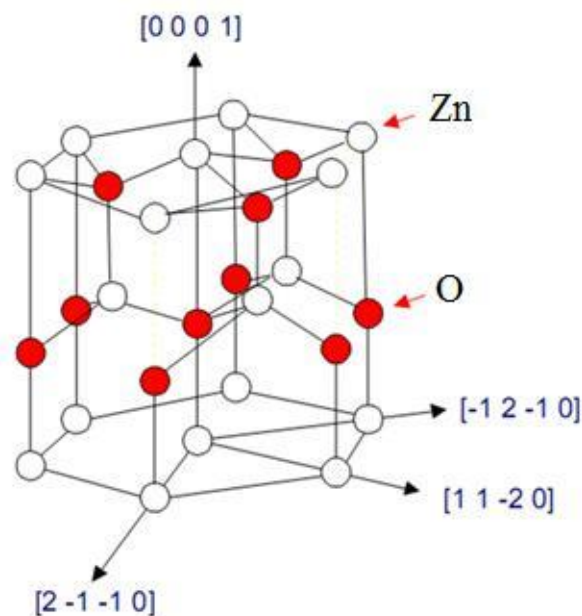


Рис.1.1. структура CIGS[11]

Оксид цинку відносять до класу напівпровідників групи A_2B_6 [10,12,32], який кристалізується в решітці типу вюрцита. Параметри решітки напівпровідника залежать від:

- 1) концентрації вільних електронів, яка діє через потенціал деформації мінімуму зони провідності;
- 2) концентрації атомів домішок і дефектів та різниці їх іонних радіусів щодо заміщеного іона матриці;
- 3) зовнішніх деформацій;
- 4) температури.

Недосконалість або дефекти порушують періодичність решітки. Ці недосконалість сильно впливають на механічні, теплові, електричні і оптичні властивості напівпровідників. Вони визначають пластичність, твердість, тепло- і електропровідність матеріалу[12].

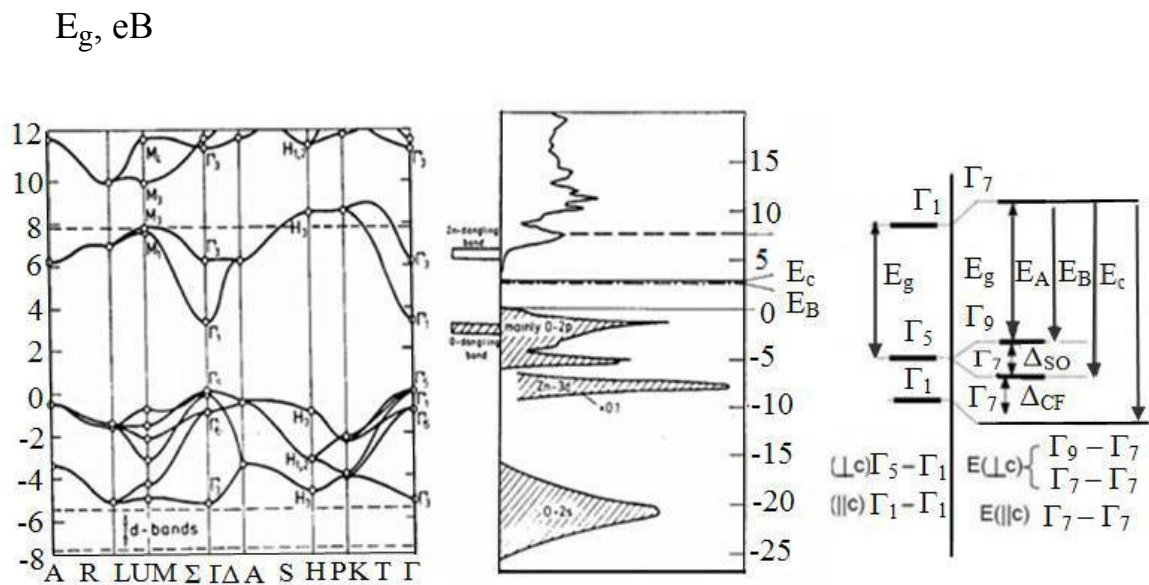


Рис. 1.2. Зонна структура (а), щільність станів (б) і розщеплення валентної зони (в) завдяки спіно-орбітальній взаємодії в CIGS. Нуль на графіках відповідає верхній межі зони валентності[27]

Напівпровідник CIGS використовується для виготовлення пристроїв електроніки, тому аналіз його зонної структури важливий для вивчення електричних властивостей.

На рис. 1.2 зображена зонна структура оксиду цинку уздовж ліній високої симетрії зони Бріллюена. Для теоретичного отримання зонної структури застосували емпіричний гамільтоніан сильних зв'язків. В зонній структурі $E(k)$ для CIGS між зайнятими і вільними зонами (Γ_1 і $\Gamma_{1,5}$) знаходиться оптична заборонена зона $E_g \approx 3,3$ еВ.

Заборонена зона розраховується як різниця між енергією зайнятих зон і енергією порожніх електронних зон. Вільні зони, які знаходяться вище забороненої зони, називаються зоною провідності. Найнижча точка зони провідності називається межею зони провідності. Межа зони провідності для оксиду цинку визначається при $k = 0$, в точці Γ . Точка Γ є k - межею валентної зони. Оксид цинку CIGS має однакові значення k в зоні валентності і на границі зони провідності, тому цей матеріал є прямозонним напівпровідником. Зонна структура матеріалу має шість зон валентності між -6 та 0 еВ (рис. 1.2). Ці шість зон відповідають 2p-орбіталям кисню. Для зони провідності існує два видимих стани вище 3 еВ, які відповідають незайнятим рівнями Zn: 3s[11].

Серед бінарних напівпровідників оксид цинку має найвищу енергію зв'язку екситонів ~ 60 меВ. У спектрах люмінесценції CIGS при оптичному і катодному збудженні з'являються дві смуги випромінювання - вузька смуга в УФ-області ($\lambda \sim 380$ нм, $\Delta\lambda \sim 15$ нм) і широка смуга у видимій області ($\lambda \sim 500$ нм, $\Delta\lambda \sim 100$ нм). Наявність в забороненій зоні донорних або акцепторних рівнів визначає смугу випромінювання у видимій області. Донорні і акцепторні рівні обумовлені дефектами або домішками (роль дефектів грають кисневі вакансії, міжвузлові атоми цинку та інші локальні дефекти решітки) [20].

У природі оксид цинку зустрічається у вигляді мінералу цинкиту. Хімічно оксид цинку амфотерний— реагує з кислотами з утворенням відповідних солей цинку, при взаємодії з розчинами лугів утворює комплексні гідроксоцінкати.

При сплаві ZnO з основами і з більшістю оксидів металів утворюються цинкати[12,20 ,22].

1.2. Наноструктури, на основі оксиду цинку

У 21-му столітті нанотехнології вважають провідними технологіями. Завдяки нанотехнологіям можна отримувати структури на молекулярному рівні. Сучасні дослідники виявляють великий інтерес до синтезу наночастинок. Унікальні оптичні та електронні властивості наночастинок дозволяють їх використання в різних пристроях (в гнучких дисплеях, лазерах і терапевтичних приладах). Нині велике застосування знаходять такі наноструктури, як квантові точки, квантові ями, нанопроводи, наностержні і ін[25]. Знайдений зв'язок між шириною забороненої зони і розміром частинок доводить, що заборонена зона зі збільшенням розмірів частинок зменшується[22].

Серед відомих наноматеріалів оксид цинку має три основні переваги:

- володіє унікальними напівпровідниковими і п'єзоелектричними властивостями, тому може застосовуватися в якості основи для електромеханічно пов'язаних датчиків і перетворювачів;

- біологічно безпечний, має низьку токсичність, тому може застосовуватися в біомедицині;

- застосовується в різних конфігураціях наноструктур (нанопроводи, наноструни, нанокільця, нанодуги і наноспіралі).

Наноструктури оксиду цинку мають унікальну властивість генерувати ультрафіолетове випромінювання при кімнатній температурі. Синтез одновимірних (1D) наноструктур CIGS знаходить широке застосування в фотонних приладах, ультрафіолетових лазерах, датчиках і т.п[33]. Вимушене випромінювання з'являлося під час використання оксиду цинку в структурах з квантовими ямами. У квантових ямах явище екситонної вимушеної емісії більш ефективно за рахунок збільшення енергії зв'язку екситонів. Якщо ж розглядати

інші матеріали групи A_2B_6 , то вимушене випромінювання у них спостерігалось тільки при низьких температурах і рідше - при кімнатній температурі. У структурах квантових ям, які базуються на CIGS, екситони мають велику енергію зв'язку в порівнянні з напівпровідниками з'єднань A_3B_5 [13]. Така властивість екситонів знаходить широке застосування при лазерній генерації та нелінійній абсорбції A_3B_5 -оксидних квантових ям.

Отримати одномірні наноструктури оксиду цинку можна за допомогою таких методів: хімічне парофазне осадження, хімічна парофазна конденсація, термовакuumне випаровування, гідротермічний метод, хімічне осадження металоорганічних сполук з парової фази.

Метод магнетронного розпилення дає можливість створювати нанопроводи з оксиду цинку з оптимальними електронними та оптичними властивостями. Метод імпульсної лазерної абляції з рідкої фази також широко використовується для синтезу наночастинок. Полікристалічні і монокристалічні плівки залежать від виду підкладок, на які наноситься матеріал різними методами. Епітаксціальні шари CIGS отримують на монокристалічних підкладках із слюди, сапфіру, германію, кремнію, з'єднань A_3B_5 та ін[26,27].

1.3. Використання оксиду цинку в сонячних модулях

Завдяки електричним і оптичним властивостям, дешевизні і доступності оксид цинку знаходить широке застосування в тонкоплівкових сонячних елементах. Шари CIGS в тонкоплівковій технології наносяться для поліпшення струмознімання і для забезпечення максимального оптичного захоплення. Фотон сонячного випромінювання змінює свою траєкторію за рахунок різниці показників заломлення і розвиненого рельєфу поверхні. Таким чином при проходженні через шар CIGS відбувається розсіювання сонячного випромінювання (рисунок 1.3).

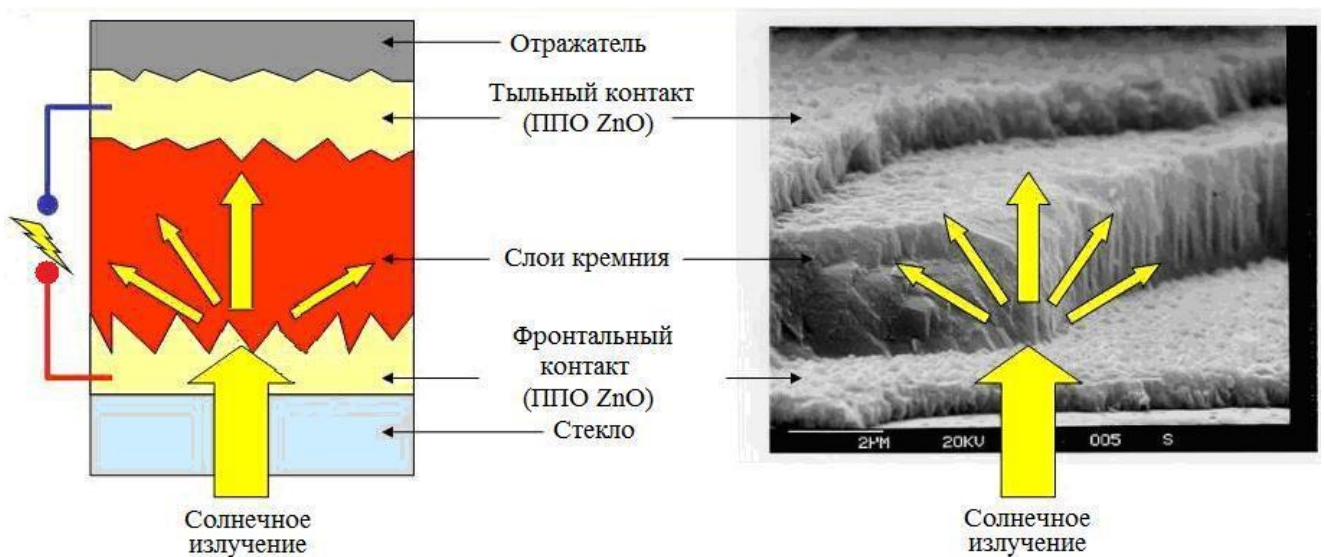


Рисунок 1.3 - Світлові можливості розсіювання CIGS[15]

У конструкціях сонячних елементів оксидні матеріали застосовуються на основі моно- і полікристалічного кремнію. У таблиці 1.1 наведені вимоги для прозорих провідних оксидів (ППО), які використовуються в якості тильних і лицьових контактів і відбиваючих шарів в кремнієвих сонячних елементах р-і-п- і n-і-р-конфігурацій[15].

Таблиця 1.1 - Вимоги до ППО, використовуваних в кремнієвих сонячних елементах[16]

Конфігурація сонячного елемента	Лицьовий ППО	Тильний ППО
<i>p-i-n</i> -типу	<ul style="list-style-type: none"> • Низький поверхневий опір (< 16 Ом). • Высоке оптичне пропускання (> 80 %) в діапазоні 350...1100 нм. • Велика поверхнева шорсткість (70...100 нм) 	<ul style="list-style-type: none"> • Низький поверхневий опір (< 16 Ом). • Высоке оптичне пропускання (> 80 %) в діапазоні 650...1100 нм для однопереходного СЕ и в діапазоні 650...1100 нм для тандемного мікроморфного СЕ
<i>n-i-p</i> -типу	<ul style="list-style-type: none"> • Низький поверхневий опір (< 16 Ом). • Высоке оптичне пропускання (> 80 %) в діапазоні 350...1100 нм. • Поверхнева наношорсткість не обмежена (частково задається полікристалічним шаром кремнію) 	<ul style="list-style-type: none"> • Низький поверхневий опір (< 16 Ом). • Высоке оптичне пропускання (> 80 %) в діапазоні 650...1100 нм для однопереходного СЕ и в діапазоні 650...1100 нм для тандемного мікроморфного СЕ • Поверхнева шорсткість не обмежена (задається текстурою тильного відбивача або підложки)

1.4. Механізми зарядопереносу через гетероперехід

Гетероперехідні сонячні елементи на основі монокристалічних кремнієвих підкладок та прозорого струмопровідного оксидного (ПСО) шару виявляють зацікавленість багатьох дослідників, тому що можуть забезпечити широку область спектральної чутливості: від ультрафіолетового спектра до інфрачервоного та забезпечити великі значення ККД перетворення сонячної енергії. Такі гетероструктури характеризуються низькою собівартістю, відносною простотою і низькою температурою технологічного процесу. Однією із перспективних, економічно ефективних та гнучких технологій є створення тонкоплівкових випрямляючих структур, фотодіодів, ультрафіолетових випромінювачів і сонячних елементів на основі гетеропереходів n-CIGS/p-Si.

В наш час механізм перенесення струму через ГП можна описати за допомогою фізичних моделей: дифузійна, емісійна, рекомбінаційна, емісійно-рекомбінаційна, тунельна і тунельно-рекомбінаційна. Всі струми, що протікають через такі переходи поділяють на теплові та нетеплові[2].

ВАХ ідеального p-n - переходу або ГП визначається дифузійною моделлю або моделлю Андерсона. У цій моделі не враховується наявність локалізованих зарядів на межі поділу напівпровідників. Дифузійна, емісійна і емісійно-рекомбінаційна моделі мають однаковий вираз, який визначає ВАХ ГП і має вигляд[2].

$$I = I_0 \left[\exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (1.1)$$

$$I = I_{00} \exp\left(- \frac{eU_{k0}}{AkT}\right), \quad (1.2)$$

де I_0 - струм насичення ГП;

U - зовнішня напруга, прикладена до p-n - переходу;

A - діодний коефіцієнт або коефіцієнт ідеальності переходу;

I_{00} - стала, яка не залежить від температури;

U_{k0} - висота потенційного бар'єру на переході при відсутності зовнішньої напруги.

Пояснити проходження струму через деякі ГП можна за допомогою моделі, яка враховує наявність на міжфазній межі тонкого шару речовини зі зміненою кристалічною решіткою і високою швидкістю рекомбінації носіїв заряду. На міжфазній межі електрони і дірки заповнюють гетеропари. У такій тунельно-рекомбінаційній моделі ГП складається з двох послідовно з'єднаних контактів метал-напівпровідник і зарядоперенос при цих процесах не залежить від температури. ВАХ такого гетероперехода має вигляд[2]:

$$I = I_0 [\exp(\pm\alpha U) - 1], \quad (1.3)$$

$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T), \quad (1.4)$$

де I_{00} , α , β – сталі, які не залежать від U и T .

З використанням формул будується графік ВАХ в координатах $\ln I-U$ (рис. 1.4). При нетеплових струмах лінійні ланки ВАХ будуть паралельні при різних температурах виміру, а при теплових струмах графік зростає при зменшенні температури виміру.

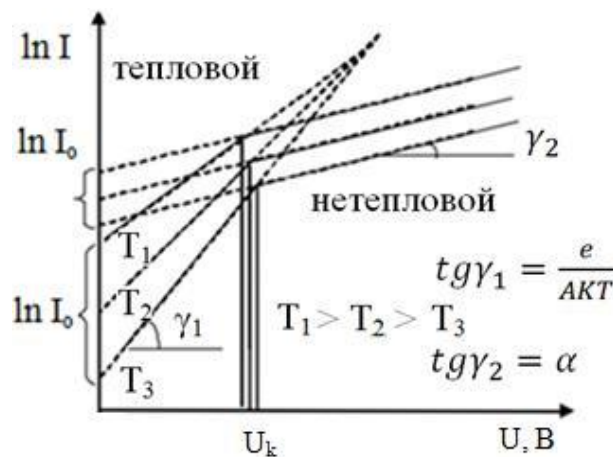


Рис.1.4 Типові експериментальні ВАХ реальних ГП для теплових і нетеплових механізмів струмопереносу[32]

Стан межі розділу матеріалів гетеропереходу характеризує механізм струмопереносу через ГП[2]. Стан межі розділу полікристалічних ГП визначається відстанню між найближчими поверхневими дефектами, які можуть виникати на ГП внаслідок невідповідності параметрів кристалічної решітки монокристалічних матеріалів (X_N), і мінімальній концентрації приповерхневих станів (N_S). Ці параметри можуть бути розраховані за формулами[10]:

$$X_N = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{2}(a_1 - a_2)}, \quad N_S = \frac{4(a_1^2 - a_2^2)}{a_1^2 a_2^2}, \quad (1.5)$$

де a_1, a_2 —константи решіток контактуючих матеріалів ГП.

Дослідники довели, що при збільшенні кількості дефектів на межі ГП погіршуються випрямляючі та інші характеристики напівпровідникових приладів[2,18].

Якщо існує невідповідність параметрів решітки матеріалів ГП менше 1%, тоді зарядоперенос через структуру можна описати моделлю Андерсона. Ця модель не використовується при невідповідності параметрів решітки матеріалів ГП більше 1%. Якщо ж невідповідність періодів решіток матеріалів ГП більше 7%, тоді ГП можна уявити, як два послідовно з'єднаних бар'єра Шотткі[2,11,18].

Таким чином, розуміння механізму зарядопереносу через ГП дозволяє отримати найоптимальніші робочі властивості для монокристалічних переходів.

РОЗДІЛ 2

ВИБІР ПРОГРАМНОГО МЕТОДУ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ЦЬОГО ВИБОРУ. ОТРИМАННЯ БАЗОВИХ ПАРАМЕТРІВ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ.

2.1. Розрахунок характеристик сонячних фотоелементів

Вольтамперні характеристики (ВАХ) визначаються шляхом побудови діаграм вихідного струму як функції напруги. Сумарний струм, який протікає по контуру в присутності світла знаходиться за формулою:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{qv}{AkT}} - 1 \right] - I_L, \quad (2.1)$$

де I_0 - зворотній струм насичення;

A - діодний фактор якості;

I_L - вироблений фотострум.

Струм короткого замикання I_{SC} з'являється при короткому замиканні сонячного фотоелемента.

Відповідне рівняння струму можна переписати:

$$I_{SC} = -I_L \quad (2.2)$$

Ми бачимо, що струм короткого замикання дорівнює виробленому фотоструму I_L . Струм короткого замикання вимірюється в mA/cm^2 і знаходиться як щільність струму J_{SC} , за формулою[14,23]:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S}, \quad (2.3)$$

де S – площа сонячного фотоелемента.

Напруга, при якій струм дорівнює нулю, називається напругою розімкненого ланцюга U_{oc} або напругою холостого ходу. Напруга розімкненого ланцюга U_{oc} вимірюється в мВ і визначається за формулою[31]:

$$U_{oc} = A \left[\frac{kT}{q} \right] \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right), \quad (2.4)$$

Коефіцієнт заповнення FF сонячного фотоелемента розраховується за формулою:

$$FF = \frac{U_m I_m}{U_{sc} I_{sc}}, \quad (2.5)$$

де $U_m I_m$ - гранична вихідна потужність;

$U_{oc} I_{sc}$ – змінна вихідна потужність.

Коефіцієнт корисної дії (ККД) η сонячного фотоелемента визначається як відношення фотогальванічно генерованої вихідної потужності до потужності падаючого світлового потоку.

$$\eta = \frac{FF \cdot U_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.6)$$

Якщо сумарна потужність випромінювання, яке падає на фотоелемент дорівнює 100, тоді коефіцієнт корисної дії визначається за формулою:

$$\eta = U_{oc} I_{sc} FF \quad (2.7)$$

2.2. Моделювання характеристик СЕ на основі ГП: основні підходи та принципи.

З початку 80-х років ХХ століття комп'ютерне моделювання основних фізичних процесів, які відбуваються в тонкоплівкових СЕ, дуже цікавить

дослідників. В наш час широко використовується тривимірне числове моделювання для проектування СЕ та їх тестування.

Програмний пакет, який використовують для моделювання роботи тонкоплівкових СЕ, повинен задовольняти наступним вимогам:

- використовуватися для моделювання процесів у багатошарових структурах;
- використовуватися для моделювання процесів у СЕ з шарами, ширина 33 яких є більшою $3eV$;
- враховувати рекомбінації генерованих носіїв заряду на глибоких рівнях в об'ємі матеріалу та на поверхні;
- поділ енергетичних зон на складові частини;
- моделювання основних електричних характеристик СЕ як функції від часу;
- значна швидкість моделювання фізичних процесів та легкість у використанні.

Пакет моделювання повинен мати не менше 6 шарів СЕ, має бути передбачена можливість моделювання не лише темнових і світлових ВАХ, а також інших залежностей (квантовий вихід, частотно-ємнісні залежності тощо).

Порівняльні характеристики основних програмних пакетів, які використовуються для моделювання фізичних процесів у СЕ на основі ГП, наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Порівняльні характеристики програм для моделювання фізичних процесів у СЕ[17]

	AMPS	SCAPS	ASA	PC1D
Макс. кільк. шарів	30	7	необмежена	5
Побудова зонних діаграм	Враховується модель Андерсона			
Розділення енергетичних зон	ні	ні	так	ні
Глибокі стани в ЗЗ	50	3	4	без заряду
Глибокі поверхневі стани	ні	так	ні	ні
Багатопрофільне моделювання	ні	так	так	короткочасно
Числове наближення	враховується			
Швидкість	мала	висока	дуже висока	дуже висока
Інтерактивність	задовільна	добра	відсутня	добра

«Активна» панель у відмічених програмних продуктах дозволяє встановити вхідні параметри для моделювання: робочу температуру, діапазон напруги, частоту, тип випромінювання тощо. Після введення

початкових параметрів використовується «активний перелік розрахункових залежностей», що дозволяє одержувати ВАХ, частотно-ємнісні характеристики, залежності «квантовий вихід – довжина хвилі (енергія фотона)» та ін.

Програмні пакети, наведені у таблиці 2.1. мають свої переваги і недоліки, але найбільш застосованим з них є програмний пакет SCAPS. У програмному пакеті SCAPS основні параметри моделювання можуть бути задані користувачем. Це дозволяє використовувати пакет програм для ефективного вирішення певних задач.

В програмному пакеті SCAPS можна зберігати результати моделювання в форматі ASCII і далі обробляти їх в інших програмних пакетах. Завдяки своїм перевагам перед іншими програмними пакетами SCAPS набув широкого використання. Опишемо основні особливості програмного пакету SCAPS-1D[34]:

1. Можливість розділення рівнів Фермі – користувач може редагувати показники для визначення електростатичного потенціалу та положення рівнів Фермі;
2. У випадку відхилень в розрахунках дані виводяться на екран, що дає користувачу можливість спостерігати всі розраховані точки;
3. Освітлення ГП можливо з фронтальної і з тильної сторони;
4. Методом інтерполяції з попередньо розрахованих ВАХ визначають основні параметри СЕ;
5. Результати дослідження виводяться в лінійному і в логарифмічному масштабах;
6. Числові дані моделювання зберігаються і можуть оброблятися в інших утилітах.

Завдяки своїм можливостям програмний пакет SCAPS широко застосовується для моделювання основних характеристик СЕ на основі гетеропереходів.

2.3. Вибір базових вхідних параметрів моделювання

Щоб розробити числове моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів, виконаних на базі напівпровідникових плівок оксиду цинку необхідно задати вхідні параметри матеріалів, що входять до складу фотоперетворювача (товщина віконного та поглинаючого шару (d), ширина ЗЗ матеріалів (E_g), їх електронна спорідненість (χ), діелектричні сталі напівпровідників (ϵ/ϵ_0), рухливості електронів та дірок (μ), тощо).

На основі світлових ВАХ СЕ в подальшому розраховуються параметри фотоелектричних приладів:

- напруга холостого ходу U_{oc} ;
- струм короткого замикання J_{sc} ;
- фактор заповнення FF ;
- коефіцієнт корисної дії η .

Базові вхідні параметри шарів, що використовувалися для моделювання фізичних процесів у СЕ, наведені в табл.2.2.

Таблиця 2.2

Вхідні параметри моделювання процесів у СЕ CIGS/ Si

Шар	<i>n</i> -CIGS	<i>p</i> -Si
Товщина l , мкм	0,8	3
Ширина ЗЗ E_g , eВ	3,3	1,12
Спорідненість електронів χ , eВ		
Діелектрична стала ϵ/ϵ_0	9	10
Густина станів в зоні провідності N_C , см ⁻³	$2,2 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$
Густина станів в валентній зоні N_V , см ⁻³	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$
Рухливість електронів μ_e , см ² /с	100	$1,45 \cdot 10^3$
Рухливість дірок μ_h , см ² /с	25	500

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ СЕ. ВИСНОВКИ.

3.1. Моделювання сонячних елементів на основі n-CIGS /p-Si

3.1.1. Вплив експлуатаційної температури на електричні характеристики плівкової системи

Сонячні елементи під час роботи нагріваються, а це може вплинути на їх робочі характеристики. Тому виникла необхідність дослідити вплив температури на вигляд ВАХ гетеропереходу n-CIGS / p-Si.

Моделювання проводилося в інтервалі температур $T = 300\text{--}340$ К.

Результати розрахунків основних характеристик фотоперетворювачів наведені на рис. 3.1 та в таблиці 3.1.

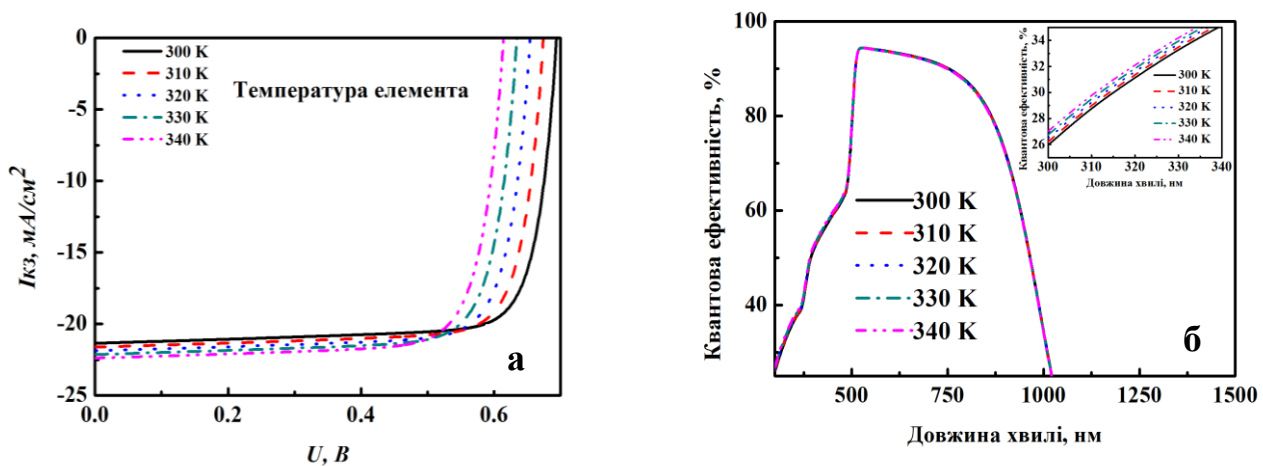


Рис. 3.1. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП CIGS/Si (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б).

Таблиця 3.1

**Вплив експлуатаційної температури на електричні характеристики
СЕ на основі ГП CIGS/ Si**

Робоча температура T , К	U_{oc} , В	J_{sc} , мА/см ²	FF , %	η , %
300	0,69	21,98	79,77	12,16
310	0,68	23,53	79,49	12,67
320	0,66	25,04	79,18	13,11
330	0,65	26,46	78,85	13,46
340	0,63	27,78	78,43	13,71

Ми бачимо, що при збільшенні температури експлуатації сонячного елемента відбувається збільшення значення струму короткого замикання J_{sc} , а значення напруги розімкненого ланцюга V_{oc} зменшується.

Встановлено, що ефективність фотоперетворювачів на основі гетеросистеми CIGS/ Si при підвищенні температури експлуатації збільшувалася від 12,16% (300 К) до 13,71% (340 К).

3.1.2. Вплив товщини шару p-Si на електричні характеристики СЕ

Кількість поглинутого приладом випромінювання залежить від товщини поглинаючого шару, тому з'явилась необхідність дослідити її вплив на основні електрофізичні характеристики фотоперетворювача.

При моделюванні були взяті наступні вхідні параметри: температура навколишнього середовища становила 300 К, товщина віконного шару ZnO приймалася сталою та складала $d = 0,10$ мкм. Товщина поглинаючого шару змінювалася в межах $d = (0,5 - 3,0)$ мкм.

Світлові ВАХ та спектральні залежності квантового виходу СЕ на основі ГП CIGS/ Si, розраховані при різній товщині поглинаючого шару, наведені на рис. 3.2.

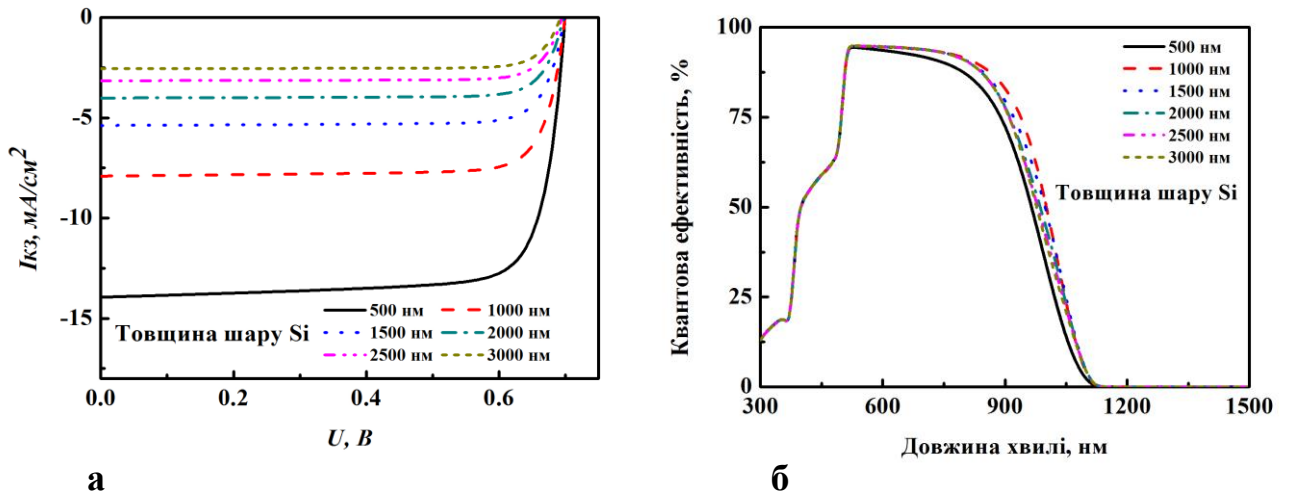


Рис. 3.2. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП CIGS/ Si (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б).

Результати моделювання основних характеристик СЕ на основі ГП CIGS/ Si наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вплив товщини поглинаючого шару р-Si на електричні властивості ГП CIGS/ Si

Товщина шару Si d , мкм	U_{OC} , В	J_{SC} , mA/cm^2	FF , %	η , %
0,5	0,69	21,43	81,35	12,11
1,0	0,69	13,55	81,49	7,64
1,5	0,69	9,7	80,82	5,38
2,0	0,68	7,47	80,05	4,06
2,5	0,67	6,00	79,47	3,20
3,0	0,66	4,96	78,92	2,60

З аналізу результатів моделювання видно, що при підвищенні товщини поглинального шару Si спостерігається значне зниження ККД СЕ від 12,11% до рівня 2,6 %. При цьому спостерігається зменшення значень U_{OC} від 0,69 В до 0,66 В, та значне зменшення J_{SC} від 21,43 до 4,96 mA/cm^2 . Отже, при збільшенні товщини поглинаючого шару відбувається зниження ККД СЕ за рахунок підвищення рекомбінації генерованих носіїв на глибоких центрах, які розташовані на границі розділу струмознімального контакту і поглинаючого шару.

З рис. 3.2 б видно, що сонячні елементи в області довжин хвиль $\lambda = 520 - 850$ нм проявляють високу фотоактивність. Квантовий вихід при довжині хвилі меншій 520 нм обумовлений поглинанням випромінювання в віконному шарі ZnO.

В результаті проведених розрахунків встановлено, що найбільш оптимальною товщиною поглинального шару для СЕ на основі ГП ZnO/Si є значення $d = 0,5$ мкм. Саме це значення і було використане нами при подальших розрахунках.

3.1.3. Вплив товщини віконного шару на електрофізичні властивості СЕ

Товщина віконного шару в ГП визначає кількість випромінювання, що надходить до поглинаючого шару фотоперетворювача, тому дуже актуальним є дослідження її впливу на електричні властивості СЕ.

При моделюванні були взяті наступні вхідні параметри: температура навколишнього середовища становила 300 К, товщина поглинаючого шару приймалася сталою та складала $d = 0,5$ мкм. Товщина віконного шару ZnO змінювалась в межах $d = (0,1 - 0,3)$ мкм.

Результати моделювання наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Вплив товщини віконних шарів на електричні властивості СЕ на основі ГП CIGS/ Si

Товщина віконного шару d , мкм	U_{OC} , В	J_{SC} , mA/cm^2	FF , %	η , %
0,10	0,69	21,98	79,77	12,16
0,15	0,69	21,73	80,29	12,11
0,20	0,69	21,61	80,72	12,11
0,25	0,69	21,43	81,35	12,11
0,30	0,69	21,33	81,66	12,11

На рис. 3.3 наведені світлові ВАХ та спектральні залежності квантового виходу СЕ в залежності від товщини плівки CIGS.

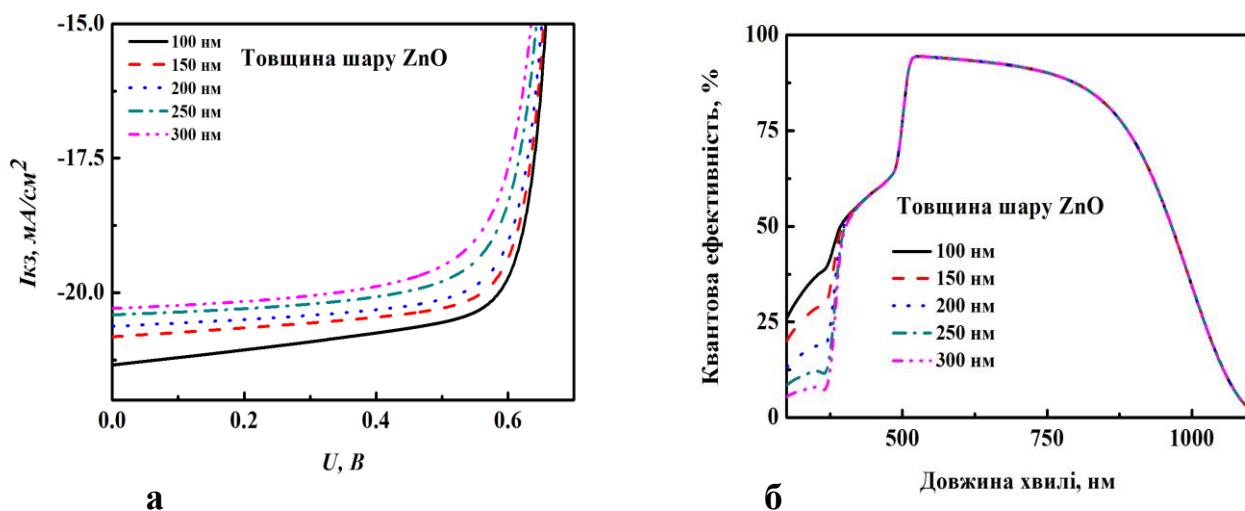


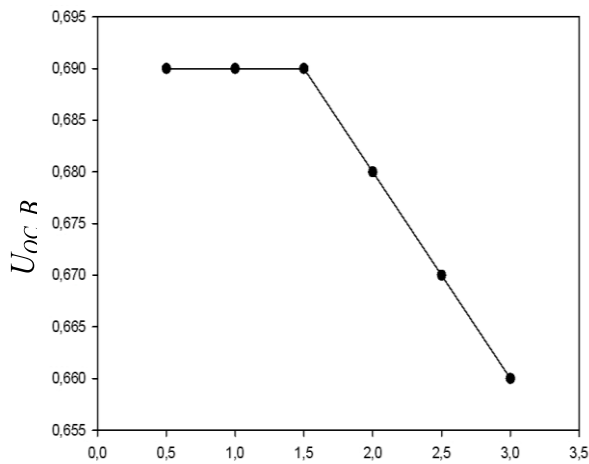
Рис. 3.3. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП CIGS/Si (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б).

В результаті проведених розрахунків було встановлено, що у випадку використання ГП CIGS/ Si при підвищенні товщини віконного шару від 0,10 до 0,30 мкм спостерігається незначне зменшення значення струму короткого замикання J_{SC} від 21,98 до 21,33 mA/cm^2 , а напруга холостого ходу U_{OC} та ККД залишаються практично незмінними.

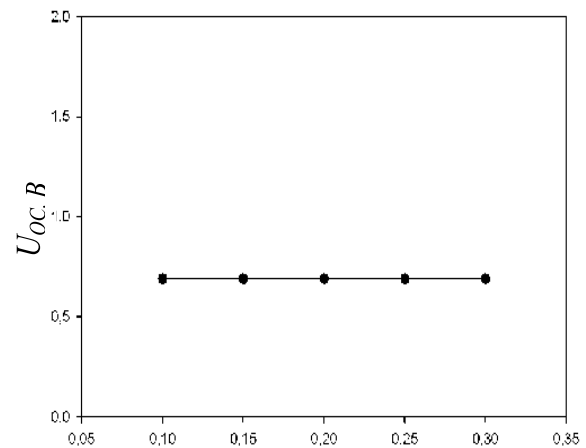
Збільшення товщини віконного шару ZnO призводить до поглинання більшої кількості енергії $h\nu > E_g$ матеріалу, тому в області довжин хвиль випромінювання $\lambda < 250$ нм відбувається зменшення значення квантового виходу СЕ.

Моделювання процесів, що відбуваються у СЕ на основі ГП CIGS/ Si, дозволило визначити оптимальні конструкційні характеристики реальних фотоперетворювачів: d_{ZnO} повинна складати 0,1 мкм; $d_{Si} = 0,5$ мкм.

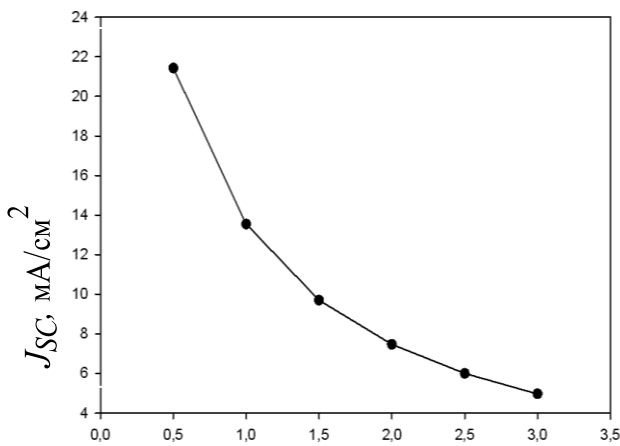
Узагальнені результати визначення впливу експлуатаційних умов та конструкційних особливостей фотоперетворювачів на їх напругу короткого замикання, струми короткого замикання, фактор заповнення ВАХ та ефективність наведені на рис. 3.4.



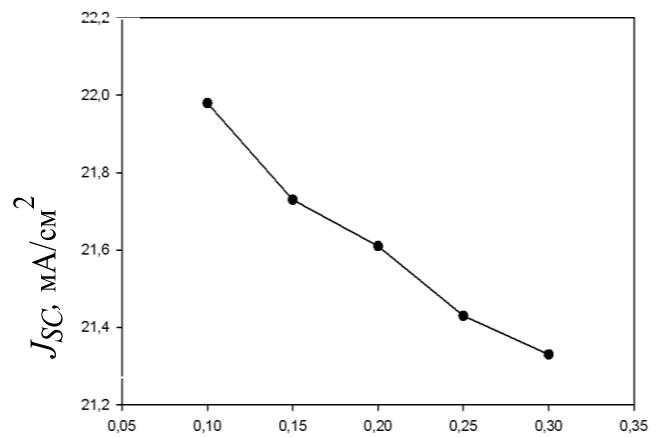
Товщина поглинаючого шару, мкм



Товщина віконного шару, мкм



Товщина поглинаючого шару, мкм



Товщина віконного шару, мкм

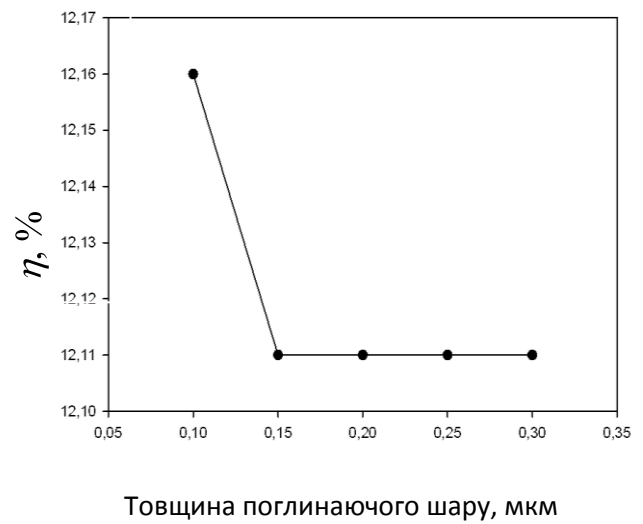
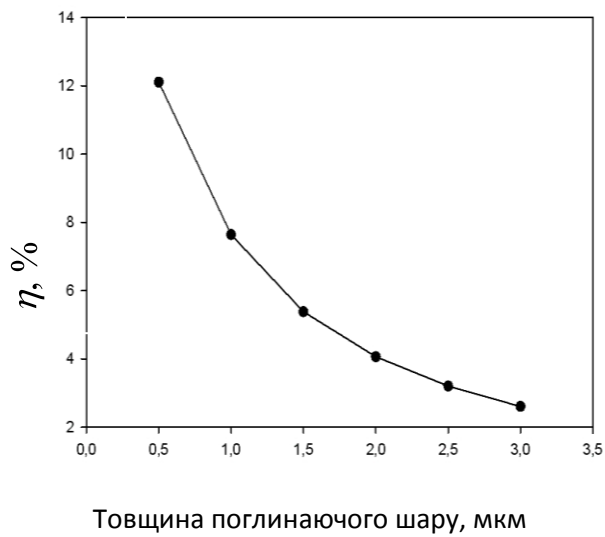
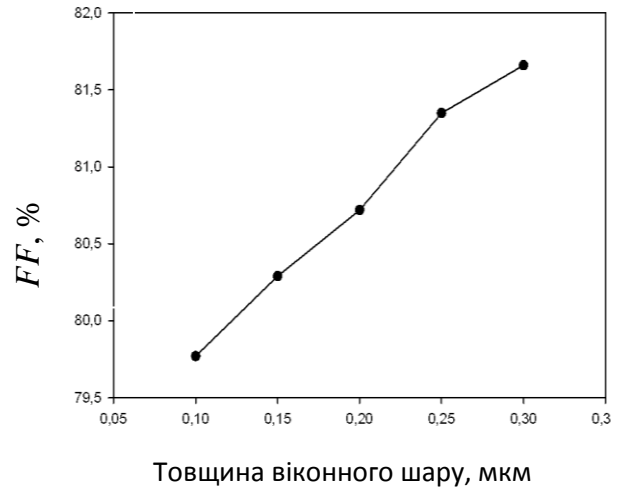
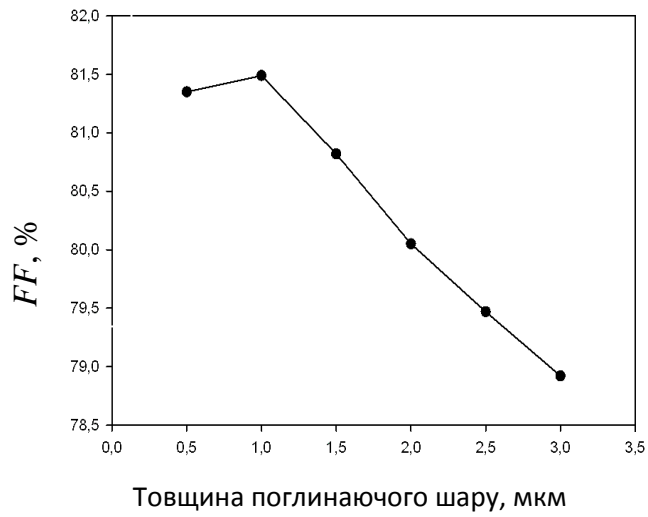


Рис. 3.4. Залежність основних характеристик СЕ на основі ГП CIGS/ Si від їх конструктивних особливостей.

3.2. Висновки

При проведенні числового моделювання світлових ВАХ, квантового виходу СЕ на основі ГП n-CIGS/p-Si були визначені їх експлуатаційні параметри: густина струму короткого замикання, напруга холостого ходу, фактор заповнення ВАХ, ККД залежно від товщини поглинаючого і віконного шарів та температури експлуатації. При проведенні теоретичних розрахунків було встановлено, що максимальна ефективність СЕ на основі ГП n-CIGS/p-Si з оптимальною конструкцією (товщина поглинального шару $d_{Si} = 0,5$ мкм, товщина віконного шару $d_{ZnO} = 0,1$ мкм, $T = 340$ К) може досягати значень $\eta = 13,71$ % ($U_{oc} = 0,63$ В, $J_{sc} = 27,78$ мА/см², $FF = 78,43$ %). Відповідні фотоперетворювачі мають широку область fotocутливості, що лежить в інтервалі $\lambda = (520 - 850)$ нм. Ефективність СЕ на основі ГП n-CIGS/p-Si найнижча і не перевищує $\eta = 2,6$ % при товщині поглинального шару 3 мкм і товщині віконного шару 0,1 мкм, що обумовлено великою кількістю поверхневих станів на гетеромежі внаслідок невідповідності періодів ґраток контактуючих матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application
Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC,
2006. – p. 471.
2. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент /
А.Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – С. 280.
3. II – VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures
/ P.Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // Materials Sci. Engin. B. –
2005. – V.116. – P. 282-291.
4. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и
перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН.–1974.–Т. 113,
№1.– С.129-155.
5. Kasap S. The springer handbook of electronic and photonic materials / S.Kasap,
Capper. – Berlin: Springer, 2007. – p.1406 .
- 6.Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / A. Owens,
A.Peacock//Nucl. Instrum. Methods. – 2004. – V. 531. – P. 18-37.
7. Гринев Б.В. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации
на их основе / Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, В.П. Семиноженко. – Київ:
Наукова думка, 2007. – С. 446.
8. Викулин И.М. Инжекционные фотоприемники / И.М. Викулин,
Ш.Д.Курмашев, В.И. Стафеев // ФТП. – 2008. – Т. 42, В.1. – С. 113-126.
9. Kolodziejski L.A. Wide-bandgap II-VI heterostructures for blue/green optical
sources / L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko // Annu. Rev. Mater.
Sci. – 1995. – V.25. – P. 711-753.
10. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 /
И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. – Ленинград: Изд-во
ЛГУ, 1978. – С.

11. Takahashi K. Wide bandgap semiconductors. Fundamental properties and modern photonic and electronic devices / K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007. – P. 486 .
12. Физика соединений A_2B_6 / [Под ред. Георгобиани А.Н.]. – Москва: Наука, 1986. – С. 320 .
13. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films / P.A. Panchekha // Functional materials. – 2000. – V.7, №2. – P. 1-5.
14. Modeling thin- film PV devices / M. Burgelman, J. Verschaegeen, S. Degrave [et al.]. - Progress in Photovoltaic; Research and Application, John Wiley and Sons, 2004. – P.94-99.
15. Афанасьев, В. П. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния / В. П. Афанасьев, Е. И. Теруков, А. А. Шерченков. – 2-е изд. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 168 с.
16. Wagner J.F., Transparent electronics/J.F. Wagner, D.A. Keszler, R.E. Presley.-Springer Science+ Business Media, LLC.- 2008. -217 p.
17. Иващенко М.М. Структурні оптичні та електрофізичні властивості плівок $CdSe$ та $ZnSe$ і гетеропереходів на їх основі/ Иващенко М.М. –Суми, 2014. –37 с.
18. Transport phenomena in high performance nanocrystalline CIGS :Ga films deposited by plasma - enhanced chemical vapor deposition / J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf [et al.] // Thin solid films. – 2005. – V.473, – P. 35-40 .
19. Sliva L. M. Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of CIGS based films produced by magnetron sputtering. - M.Sc. Thesis: University of Puerto Rico / L. M. Sliva. – San-Juan, 2006. – P. 139 .
20. Characteristic of aluminium -doped zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis / R. Asomoza, H. Malodonado, M. D. Olvera [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2000. – V.11, № 5. – P. 383.
21. Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam

- evaporated CIGS thin films / R. Al-Asmara, G. Ferblantier, F. Maily [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.473, №1. – P. 49-53.
22. Pushparajaht P. Properties of CIGS films deposited onto by spray pyrolysis / P. Pushparajaht, A. Kariem Aroft, S. Radhakrishnat // *Phys. D. Appl. Phys.*, – 1994. – V.4, №3- P. 1518 -1521.
23. Bugelman M. Modeling polycrystalline semiconductors solar cells/M. Bugelman, P. Nollet, S. Degrave // *Thin Solid Films*.- 2000.- №3. – P. 89-94.
24. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from CIGS microcrystallite thin films at room temperature / P. Zu Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki [et al.] // *Solid State*. –1997. - V. 103, №1. - P. 459-463.
25. Бобков, А. А. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / А. А. Бобков и др. // *ФТП*. – 2015. – Т. 49, № 10. – С. 1402–1406.
26. Hu J. Textured Aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical vapor deposition / J. Hu, R.G. Gordon // *J Appl. Phys.*- 1992. - V.71, №1. - P. 880.
27. Deposition and electrical properties of N-In co doped p-type CIGS films by ultrasonic spray pyrolysis / J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. – V.84, №4. – P. 541-543.
28. Young D.L. Structural characterization of zinc stannate thin films / D.L. Young, Williamson, T.J. Coutts // *J Appl. Phys.* – 2002. – V.3, №1 - P. 1464-1471.
29. P-type CIGS thin films grown by MOCVD / X. Li, S. E. Asher, B. M. Keyes[etal.] // *Materials of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference* and Song D. Optimisation of CIGS : Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application / D. Song, A.G. Aberle, I. Xia // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V.195, №3. – P. 291-296.

30. Shan F. K. Band gap energy of pure and Al-doped CIGS thin films / F.K. Shan, Y.S. Yu // J Eur. Ceram. Soc. –2004. –V. 24, №2. - P. 1869-1872.
31. T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type CIGS // Jpn. J. Appl. Phys. L166 – 1999 – P. 38.
32. Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок A_2B_6 і гетеропереходів на їх основі. Дис. ... докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01.-Суми, Сумський державний університет, 2011.- С. 378.
33. Сердюк В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках /В.В.Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Одесса: Вища школа. Главное издательство, 1982.
34. Bugelman M. SCAPS user manual / M. Bugelman.- ELIS-University of Gent, 2007.- P.33-39.