

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ КРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних  
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**Моделювання оптичних втрат фотоперетворювачів на базі CIGS/ZnO**

Студент гр. ЕІ-81к

А.О. Роменець

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

М.М.Іващенко

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є моделювання характеристик сонячних перетворювачів на основі CIGS.

Мета роботи полягає у знаходженні напруги холостого ходу та коефіцієнта корисної дії (ККД).

При виконанні роботи використовувалася програма SCAPS.

Визначені напруга холостого ходу  $U_{oc}$ , густина струму короткого замикання  $J_{sc}$ , фактор заповнення  $FF$ , коефіцієнт корисної дії приладу в залежності від його конструктивних особливостей (товщини віконного, поглинального та приконтактного шарів) та робочої температури. Встановлені параметри СЕ з максимальною ефективністю.

Робота викладена на 37 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури із 25 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ГЕТЕРОПЕРЕХІД, СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧ, ZnO, CIGS, ПЛІВКА, ВАХ.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. Плівки CIGS та їх застосування</b> .....	5
<b>1.1 Фізичні властивості плівок CIGS</b> .....	5
<b>1.2 Застосування у оптоелектроніці</b> .....	6
<b>1.3 Застосування у виготовленні сонячних панелей</b> .....	10
<b>РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ У СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ</b> .....	15
<b>2.1. Схема заміщення ідеального фотоелементу</b> .....	15
<b>2.2. Огляд можливостей моделюючого програмного засобу SCAPS</b> .....	17
<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	25
<b>3.1. Вибір вхідних параметрів для моделювання</b> .....	25
<b>3.2. Визначення товщини віконного шару</b> .....	26
<b>3.3. Визначення товщини приконтактного шару</b> .....	29
<b>3.4. Визначення температури експлуатації</b> .....	31
<b>Висновки</b> .....	34
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	35
<b>ДОДАТОК</b> .....	37

## ВСТУП

Використання сонячної енергії сьогодні розглядається як перспективний засіб розв'язання глобальної енергетичної кризи. На сьогоднішній день максимальний ККД кращих плівкових сонячних елементів (СЕ) на основі гетеропереходів (ГП)  $n$ -CdS/ $p$ -CdTe становить 18,7%, але темпи його зростання значно уповільнилися. Разом з тим ці СЕ мають ряд суттєвих недоліків, які ускладнюють їх широкомасштабне використання. Так при виготовленні фотоперетворювачів використовується матеріал вікна (CdS) який містить важкий метал – кадмій та має низький коефіцієнт пропускання у ультрафіолетовій області спектру. Збільшення ККД СЕ можливо досягти, наприклад, шляхом заміни матеріалу поглинаючого шару. Так, плівки CIGS ( $E_g=1,13$  eV) мають менше значення ширини забороненої зони у порівнянні з таким з'єднанням, як телурид кадмію, що дозволяє розширити діапазон fotocутливості відповідних СЕ та збільшити їх струми короткого замикання.

Підвищення ефективності СЕ можливе шляхом оптимізації властивостей як окремих шарів так і конструкції фотоперетворювача в цілому. В наш час це здійснюють шляхом моделювання параметрів фотоперетворювачів з використанням існуючого програмного забезпечення. Для реалістичного моделювання електричних характеристик тонкоплівкових СЕ з ГП в наш час існує декілька програм (AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, ASA та AFORS-HET), але найбільш розробленою та зручною для використання можна вважати програму SCAPS-3.1.02. Ця програма дозволяє розраховувати темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ) СЕ. В результаті їх аналізу можуть бути отримані такі важливі характеристики приладів як ККД ( $\eta$ ), фактор заповнення ВАХ ( $FF$ ), густина струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) та напруга холостого ходу ( $U_{oc}$ ) при максимальному врахуванні як індивідуальних характеристик напівпровідникових шарів, що входять до складу фотоелементів так і досконалості границі розділу ГП.

## РОЗДІЛ 1

### ПЛІВКИ CIGS ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

## 1.1. Фізичні властивості плівок CIGS

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 моносουλфіду (CIGS), який має деякі властивості, такі як високий коефіцієнт поглинання ( $\approx 10^4 \text{ см}^{-1}$  поблизу основної смуги) і висока рухливість отвору ( $\approx 90 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Елементи Cu та In не є токсичними і досить поширені. Показано, що CIGS є напівпровідником р-типу і теоретично він має ефективність перетворення світла на 24%. Розроблено різні способи депонування тонких шарів CIGS 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 CIGS 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 щільністю та показником заломлення. Обидві дані оцінюються з ультрафіолетового спектра поглинання. Розраховується коефіцієнт поглинання ( $\alpha$ ), 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 CIGS, вирощених на ITO 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 .

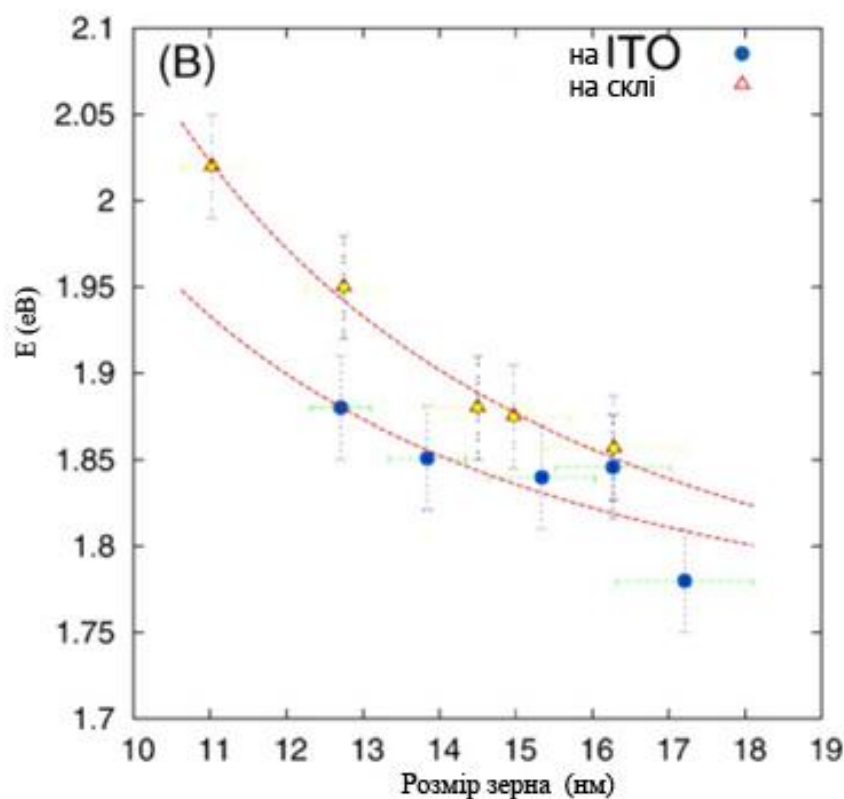


Рис. 1.1. Варіація забороненої зони з розміром зерна.

## 1.2. Застосування у оптоелектроніці

В даному розділі позглядається оптичні властивості полікристалічного  $\alpha$ -CIGS вирощеного на склі та ITO. 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 CIGS при передачі. Типові спектри пропускання плівок CIGS на скло та ITO 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,  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання, а  $A$ ,  $B$ ,  $C$  і  $D$  - повільно змінюються функції показника заломлення  $n$  і коефіцієнта екстинкції  $k$ , а також індекс заломлення субстрату  $n_s$ .

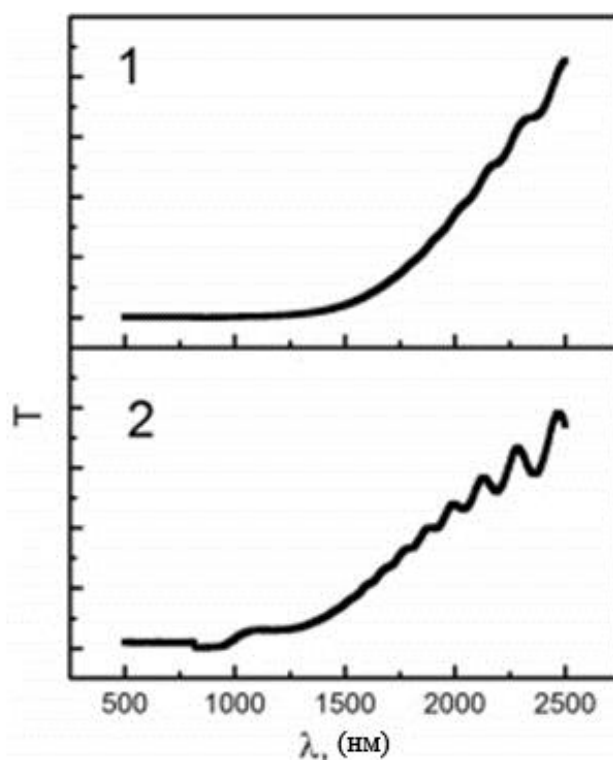


Рис 1.2. Типові спектри пропускання плівок CIGS на склі (1) та ITO (2).

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  $\alpha$  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, прямий заборонені, непрямі дозволені та непрямі заборонені 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.

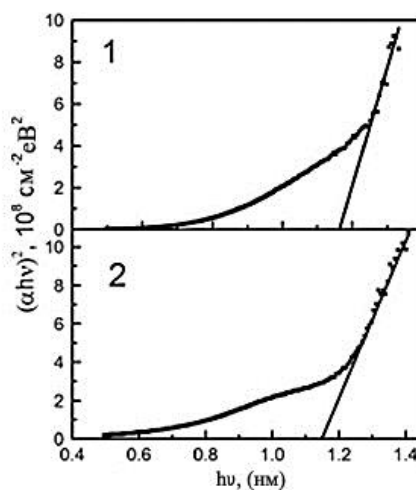


Рис. 1.3.. Типові спектри коефіцієнта поглинання плівок CIGS на склі (1) та ITO (2).



Аналіз спектрів поглинання показав, що плівки CIGS 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 "крок", що вказує на поглинання домішки (дефекту). У своїй структурі спектри подібні до спектрів для плівок CIGS 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 CIGS.

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

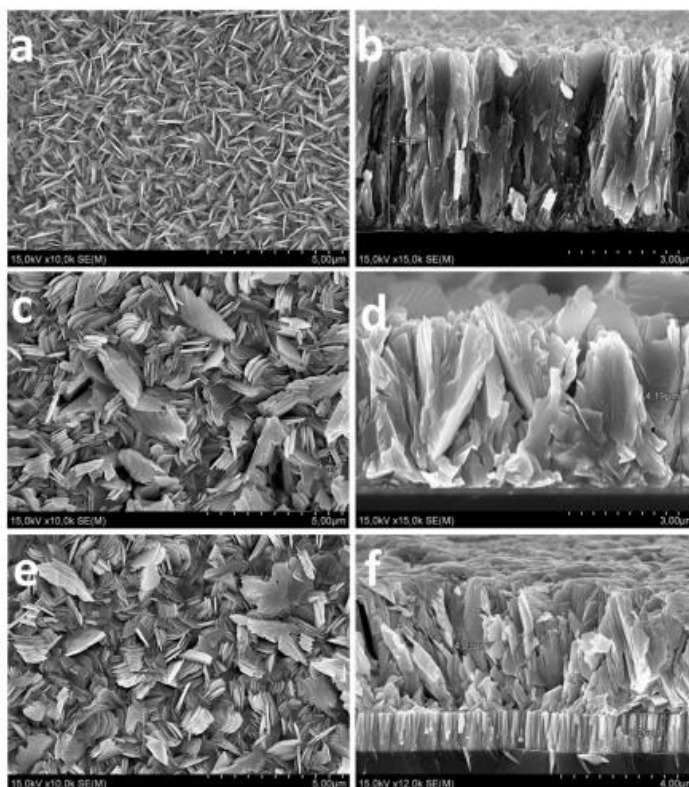


Рис. 1.4. Типові SEM зображення поверхні плівки (a, c, e) та поперечного перерізу (b, d, f) для нанесених плівок на скло (a, b), ІТО (c, d) та Мо (e, f).

Проте в останні роки в паперових матеріалах на тонких плівках CIGS 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 CIGS 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  $\alpha$ -CIGS 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 CuInGaSe<sub>2</sub> сонячних елементів, можна було б подолати альтернативними поглиначами тонкої плівки, такими як Cu<sub>2</sub>ZnCIGS<sub>4</sub> або CIGS. CIGS - 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 CIGS .

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 Cu<sub>2</sub>ZnCIGS<sub>4</sub> (CZTS) в якості поглинача шарів. Цей осередок має аналогічну структуру пристроїв сонячних елементів Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> () але індій і галій заміщені більш рясним цинком і оловом. Для CZTS спіновий покриття розчину прекурсорів 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 CIGS, який має непряму заборону на розрив 1,0 eV, пряма смуга пропускання 1,3 eV і коефіцієнт поглинання, що перевищує  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  у видимому світловому діапазоні. Сонячні елементи CIGS мають теоретичну межу ефективності перетворення енергії вище 20% і ідеальна щільність струму короткого замикання вище  $30 \text{ mA} / \text{cm}^2$

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.

CIGS 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 p-типу обумовлена легким утворенням Sn-вакансій, які діють як дрібні акцептори.

Тонкі плівки CIGS 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 CIGS (ромбічну),  $\text{CIGS}_2$  (тригональну),  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (ромбічний),  $\text{Sn}_3\text{S}_4$

(тетрагональна),  $\text{Sn}_4\text{S}_5$ . 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 p- або n-типу.

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

Дослідження тонкоплівок CIGS / CdS гетеропереходи термічним випаровуванням і їх властивості з'єднання до і після відпалу віконного шару з  $\text{CdCl}_2$  дозволили поліпшити його кристалличность з ефективністю перетворення сонячної енергії, відповідно, 0,05% і 0,08%.

CIGS тонкі плівки, нанесені на скляну підкладку, покриту молібденом, методом осадження гарячої стінкою і сонячні елементи зі структурою скла / Mo / p-CIGS / n-CdS / ZnO повідомляються з наступними параметри продуктивності  $V_{oc} = 132$  мВ,  $J_{sc} = 3,68$   $\text{mA} / \text{cm}^2$ , 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,  $J_{sc} = 3,42$  мА / см<sup>2</sup> і FF = 31,8%). Сонячні елементи в свертпроводящей конфігурації зі структурою скла / ZnO: Al / CdS / CIGS / Au були отримані шляхом термічного випаровування як CdS, так і CIGS [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 мА / см<sup>2</sup>, і FF - 38%.

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

Нанесені тонкоплівкові сонячні елементи CIGS зі структурним склом / Mo / CIGS / 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  $J_{sc} = 19,4$  мА / см<sup>2</sup>,  $V_{oc} = 244$  мВ, і FF = 43,0%. Після оптимізації поглинача CIGS і Zn (O, S) буфера, та ж група повідомила поліпшена ефективність клітин 2,9% . Крім того, шляхом осадження поглинача CIGS 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 CIGS . Деяка менша ефективність 3,88% була отримана тією ж групою вакуумним випаровуванням .

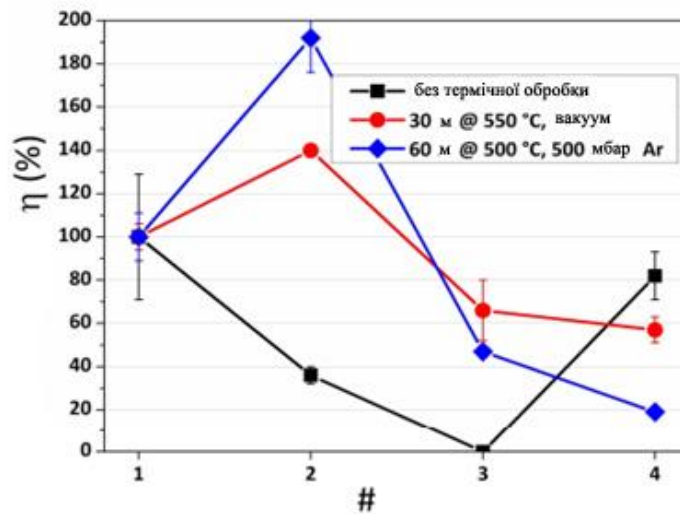


Рис. 1.5. Нормалізована ККД сонячних елементів, вироблених із сировини CIGS: неочищені (чорні, квадратні крапки), відпалені у вакуумі (червоні, кругові крапки) і відпалені в Ar (сині, алмазні точки).

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

## РОЗДІЛ 2

### МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ У СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

#### 2.1 Схема заміщення ідеального фотоелементу

При моделюванні ВАХ СЕ та розрахунках їх основних параметрів може бути використана схема заміщення, яка представлена на рис. 2.1 [16]. Оскільки фотоперетворювач являє собою гомо- або ГП він може бути представлений у вигляді діода та джерела струму. Джерело струму  $J$  моделює створений у фотогальванічному елементі під дією фотонів світла струм. При постійній температурі та потужності сонячного випромінювання він постійний, і на еквівалентній схемі заміщення позначається, як  $I_{sc}$ .

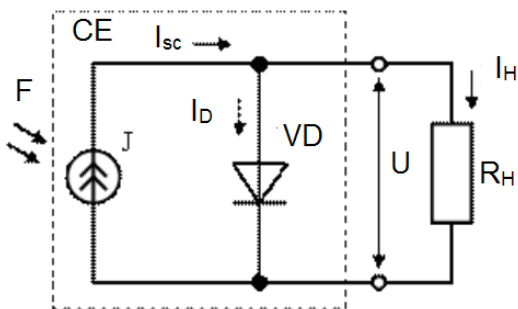


Рис. 2.1 - Еквівалентна схема ідеального СЕ  
[16]

Вихідний струм фотоелементу на основі р-п та ГП переходу, у відповідності до рис. 1.1, можна знайти за законом Кірхгофа:

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

де  $I$  – вихідний струм фотоелемента;

$I_D$  – струм діоду еквівалентної схеми заміщення;

$I_0$  – зворотний струм насичення діоду;

$e$  – заряд електрона;

$U$  – вихідна напруга фотоелементу;

$k$  – стала Больцмана;

$A$  – діодний коефіцієнт або коефіцієнт ідеальності переходу;

$T$  – температура р-п переходу.

При розгляді роботи реальних СЕ потрібно враховувати їх послідовний опір та опір витоку. Тоді вираз для опису ВАХ запишеться у вигляді

$$I = I_0 \left[ \exp \frac{e(U - IR_s)}{AkT} - 1 \right] + \frac{(U - IR_s)}{R_p}, \quad (2)$$

де  $R_s$  - послідовний опір фотоелементу;

$R_p$  - шунтуючий опір.

Коефіцієнт корисної дії фотоперетворювача розраховується за формулою

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot U_{oc}}{P}, \quad (3)$$

де  $P$  – потужність випромінювання, що падає на СЕ;

$FF$  – фактор заповнення ВАХ, який дорівнює

$$FF = \frac{I_m \cdot U_m}{I_{sc} \cdot U_{oc}}, \quad (4)$$

де  $I_m$  та  $U_m$  – густина струму та напруга, що відповідають найбільшій потужності приладу.

При роботі СЕ відбуваються наступні процеси:



1. Генерація електронно-діркових пар під дією випромінювання;
2. Дифузія неосновних фотогенерованих носіїв до р-n або ГП;
3. Розділення носіїв переходом;
4. Їх збирання омичними контактами.

На ефективність СЕ впливає велика кількість параметрів як самого приладу так і напівпровідникових матеріалів на основі яких він створений. Але основні втрати енергії пов'язані з відбиттям сонячного випромінювання від поверхні перетворювача, проходженням частини світла через фотоелемент без поглинання, поверхневою, міжфазною та об'ємною рекомбінацією генерованих носіїв заряду, внутрішнім та контактним опором приладу тощо [1,2].

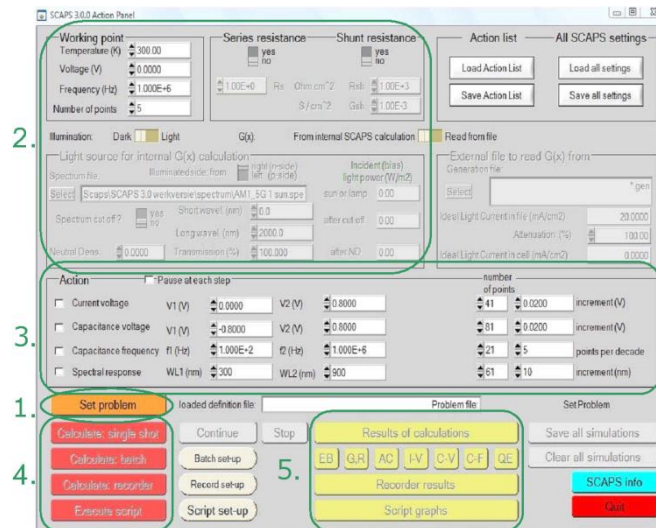
## **2.2 Огляд можливостей моделюючого програмного засобу SCAPS**

SCAPS, скорочено від «Solar Cell Capacitance Simulator», є прикладною програмою Windows, що розроблена під керівництвом Марка Бургельмана в університеті Гента [16]. Дане програмне забезпечення було розроблено для реалістичного моделювання електричних характеристик (на постійному та змінному струмі) фотоперетворювачів з ГП, і використовується в основному для моделювання властивостей тонкоплівкових СЕ на основі поглинаючих шарів CdTe і Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Вхідні дані, необхідні для моделювання процесів у СЕ, зберігаються у ASCII файлі, який може бути прочитаний або повністю відредагований за допомогою графічного інтерфейсу користувача SCAPS [16].

Програмне забезпечення SCAPS являє собою безліч панелей, розроблених на базі програмного компонента Labwindow/CVI (National Instruments<sup>TM</sup>), у яких користувач може встановлювати параметри або в яких

показуються кінцеві результати розрахунків. Програма дозволяє моделювати наступні характеристики матеріалів: темнові та світлові ВАХ (I-V), вольт-фарадні характеристики (C-V), залежності ємності від частоти (C-f) і залежності величини квантового виходу від довжини хвилі (Q-λ). На рис. 1.2. наведено зображення початкових керуючих елементів інтерфейсу програмного забезпечення:

1) кнопка «Set Problem» задає параметри розрахунків: геометрію та властивості матеріалів, конфігурацію сонячного елемента;



Зупинимося більш докладно на функціональному огляді керуючих елементів інтерфейсу програмного забезпечення. До головних параметрів, які потрібно задати при розрахунках основних характеристик СЕ (рис. 1.3), можна віднести:

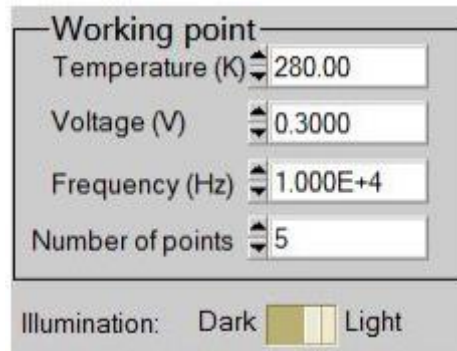


рис. 2.3 – Елемент інтерфесу програмного забезпечення SCAPS

[16]

- температуру експерименту  $T$ , це стосується всіх симуляцій вимірювань;
- напругу  $V$ , вона не береться до уваги у випадку проведення симуляцій вольт-амперних ( $I-V$ ) та вольтфарадних ( $C-V$ ) вимірювання. Ця величина являє собою постійну напругу зміщення при частотно-ємкісних ( $C-f$ ) симуляціях і симуляціях вимірювання квантового виходу ( $QE(\lambda)$ ). SCAPS завжди починає розрахунки зі значення в 0 В та піднімається до заданого значення  $V$  за кількість розрахункових кроків, яке також необхідно задати;
- частоту  $f$ : не береться до уваги у випадку проведення симуляції вольт-амперних ( $I-V$ ) характеристик, характеристик квантового виходу ( $QE(\lambda)$ ) або ємкісно-частотних ( $C-f$ ) симуляцій. Задає частоту, на якій проводиться симуляція вольт-фарадної характеристики ( $C-V$ );
- освітлення: стосується всіх симуляцій на світу. У випадку симуляції квантового виходу, визначає умови фотогенерації. Базові параметри: світловий або темновий режим. Є можливість завдання сторони освітлення SE, спектру. За замовчуванням використовується значення в AM-1.5 ( $1000 \text{ Вт/м}^2$ ), також є можливість встановлення монохроматичного освітлення та спектра для спеціалізованих симуляцій [16].

При кожному розрахунку діючий параметр ( $V$ ,  $f$  або  $I$ ) змінюється в заданому діапазоні, в той час як інші параметри мають значення, задані у робочій таблиці. Користувач може встановити властивості проміжних напівпровідникових шарів (максимум 7) фотоперетворювача натисканням кнопки «Додати шар» (Add Layer) на панелі властивостей SE. Опис характеристик шарів відкривається в новому вікні (рис. 2.4) [16].

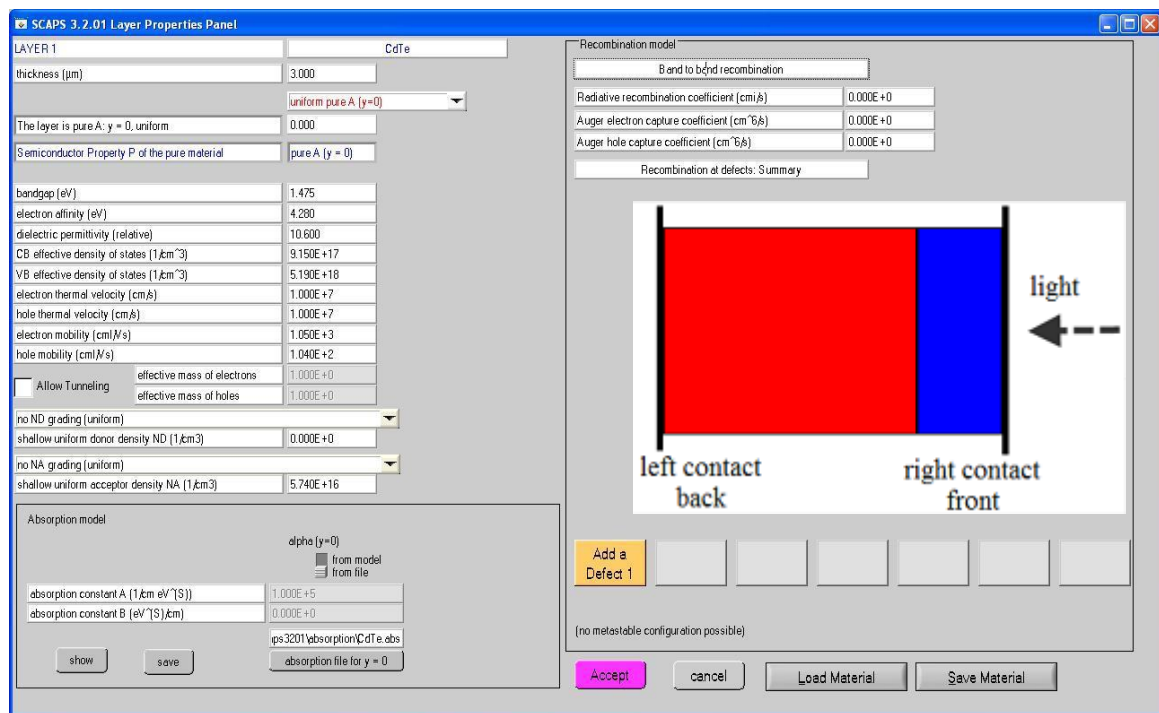


Рис. 2.4 – Вікно встановлення властивостей шарів SE [16]

Користувач може ввести назву та задати властивості матеріалу нового шару:  $E_g$ , товщину,  $\chi$ , і т.п. Експонентний закон поглинання світла передбачається для всіх напівпровідникових шарів або ж характеристики поглинання можуть бути взяті з певного файлу користувача. Таким чином задовольняються вимоги до традиційних тонкоплівкових фотоперетворювачів, які проектуються з розрахунком на компроміс між високим рівнем струму за умови малої ширини забороненої зони

напівпровідника та високою напругою при умові великої ширини забороненої зони [16].

При створенні сучасних СЕ використовуються більш складні стратегії поєднання матеріалів з різною  $E_g$ , які в більшості випадків зводяться до градації матеріалів за величиною  $E_g(x)$  та іншими властивостями. Програма передбачає можливість задання майже всіх властивостей матеріалів у вигляді таблиці від координати  $x$ : спорідненість до електрону  $\chi(x)$ , коефіцієнт поглинання  $\alpha(x, \lambda)$ , ефективна густина станів  $N_C(x)$ ,  $N_V(x)$ , концентрація домішок  $N_C(x)$ ,  $N_A(x)$  рухливість  $\mu_n(x)$ ,  $\mu_p(x)$  та рекомбінаційні властивості  $N_i(x)$ ,  $\sigma_n(x)$ ,  $\sigma_p(x)$  і т. ін. В наведеному вище випадку, використовується файл CdTe.abs, який йде у комплекті до програмного забезпечення SCAPS (в коментарі до нього зазначено джерело даних: «absorption data CdTe taken from S. Adachi "Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors" pp.538-545») [16].

Для реалістичного моделювання процесів у СЕ на основі полікристалічних ГП програма повинна відповідати декільком вимогам. Проаналізуємо ці вимоги, та методи їх врахування в SCAPS [16].

У кожному шарі СЕ можна визначити тип (донор або акцептор) і концентрацію мілких центрів; вони повністю іонізовані і не беруть участь у рекомбінації. Можна задати присутність у матеріалі до трьох глибоких рекомбінаційних рівнів. Рекомбінація носіїв на цих рівнях і їх положення описуються моделлю Шоклі-Ріда-Холла (SRH), виходячи з якої їх заряд визначається енергетичним положенням рівня та типом центрів (донор або акцептор, нейтральний дефект або центр, що не має заряду) [16].

Рівні, що знаходяться у забороненій зоні матеріалу можуть бути моно енергетичними чи описуватися якимось розподілом (рівномірний розподіл рівнів, Гаусівський або експоненціальний розподіл).

Концентрація мілких або глибоких рівнів також може змінюватися у просторі (рівномірно, стрибками, лінійно, експоненціально, розподіл також можна задавати з файлу) [16].

Рис. 2.5 демонструє панель, яка з'являється після натискання кнопки «Add a defect» на панелі визначення властивостей матеріалів шарів.

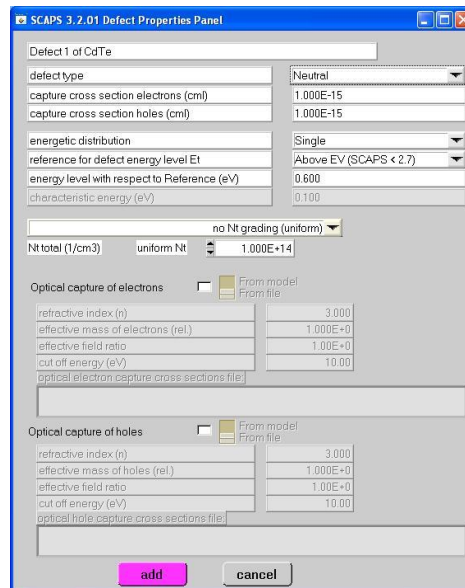


Рис. 2.5 – Вікно задання властивостей дефектів у матеріалі шару SE [16]

На цій панелі користувач може визначити тип дефектів (донор, акцептор, нейтральний), перетин захоплення електронів і дірок ( $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ ), розподіл дефектів за енергією, розташування їх у забороненій зоні матеріалу та концентрацію дефектів [16].

Програма SCAPS дозволяє врахувати рекомбінацію носіїв на приповерхневих станах, що виникають на границях розділу матеріалів. Квазірівні Фермі у цьому випадку може мати розриви на границях шарів. Рекомбінація через приграничні стани моделюється з використанням теорії Пауелза-Ванхутта [16]. Ця теорія є доповненням класичної моделі Шоклі-

Ріда-Хола щодо об'ємної рекомбінації. Згідно з цією моделлю приграничні стани обмінюються носіями з чотирма зонами замість двох (класична теорія), тобто зоною провідності й валентною зоною обох напівпровідників що граничать між собою. Ймовірність заповнення приграничних станів тоді визначається чотирма концентраціями носіїв заряду замість двох. Приграничні стани характеризуються поверхневою густиною, енергетичним положенням і чотирма перетинами захоплення. У програмі SCAPS пограничні стани можуть бути розподілені по енергіях так само, як і об'ємні стани.

Кнопка «Границі» (interfaces) на панелі властивостей SE, використовується для програмування властивостей пограничних станів, та стає активною після вибору як мінімум двох шарів приладу [16].

В SCAPS квантова ефективність визначається шляхом симуляції густини струму двічі. Перший раз – у робочій точці при певній напрузі зміщення та освітленості SE, а другий раз – в умовах робочої точки із відомим числом монохроматичних фотонів. Різниця цих значень представляється в якості квантової ефективності [16].

При розрахунках струму SE з відомою конфігурацією та матеріалами шарів зі сталими параметрами, рушійними силами є градієнт електростатичного потенціалу  $\nabla E$  (дрейфовий струм) та градієнт концентрації  $\nabla n, \nabla p$  (дифузійний струм). При введенні градієнту концентрації по товщині фотоперетворювача, необхідно додати до розрахунків: градієнт спорідненості до електрону  $\nabla \chi$ , градієнт ширини забороненої зони  $\nabla E_g$  та градієнти ефективної густини станів в зоні провідності та валентній зоні матеріалів:  $\nabla(\log N_C)$ ,  $\nabla(\log N_V)$ . Окрім того, рівняння нерозривності електронів та дірок модифікують врахувавши присутність градієнта рухливості носіїв  $\nabla \mu_n$  або  $\nabla \mu_p$ , а рівняння Пуассона - градієнта діелектричної

сталого матеріалу  $\nabla \varepsilon$  [9, 16].

Наведемо алгоритм процесу розрахунків дифузійно-дрейфових струмів у СЕ шляхом проведення ітераційної процедури (Рис. 1.6).

Дискретизована дифузійно-дрейфова модель достатньо добре описана у літературі та являє собою основний числовий метод розрахунку при симуляції процесів у напівпровідникових СЕ [8, 10, 16].

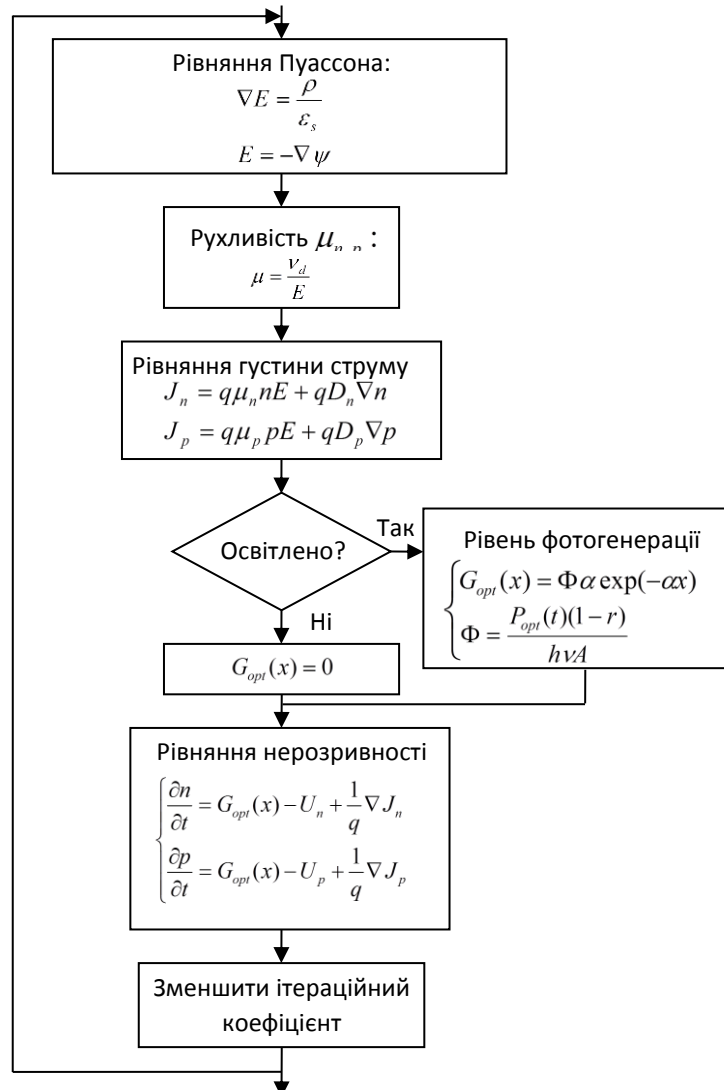


Рис. 2.6 – Алгоритм числового розв’язання біполярної дрейф-дифузної системи рівнянь Пуассона [16]





## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ЧИСЛОВОГО МОДЕЛЮВАННЯ

#### 3.1 Вибір вхідних параметрів для моделювання

Перед тим, як розпочати процедуру моделювання, необхідно, перш за все, задати вхідні параметри матеріалів, що входять до складу фотоперетворювача, такі як, наприклад, товщина віконного та поглинаючого шару ( $d$ ), ширина ЗЗ матеріалів ( $E_g$ ), їх електронна спорідненість ( $\chi$ ), діелектричні сталі напівпровідників ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ), рухливості електронів та дірок ( $\mu$ ), тощо.

Зі світлових ВАХ СЕ в подальшому визначалися такі важливі параметри фотоелектричних приладів як:

- напруга холостого ходу  $U_{OC}$ ;
- струм короткого замикання  $J_{SC}$ ;
- фактор заповнення  $FF$ ;
- коефіцієнт корисної дії  $\eta$ .

Базові вхідні параметри шарів, що використовувалися для моделювання фізичних процесів у СЕ, наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

#### Вхідні параметри моделювання процесів у СЕ ZnO/CdS/CIGS

Шар	<i>n</i> -ZnO	<i>n</i> -CdS	<i>p</i> -CIGS
Товщина $l$ , мкм	0,05-0,20	0,05-0,20	1,0-3,0
Ширина ЗЗ $E_g$ , еВ	3,30	2,40	1,13
Спорідненість електронів $\chi$ , еВ	4,45	4,70	4,50
Діелектрична стала $\varepsilon/\varepsilon_0$	9,00	10,00	13,60
Густина станів в зоні провідності $N_C$ , см <sup>-3</sup>	$2,20 \cdot 10^{18}$	$2,20 \cdot 10^{18}$	$2,20 \cdot 10^{18}$
Густина станів в валентній зоні $N_V$ , см <sup>-3</sup>	$1,80 \cdot 10^{19}$	$1,60 \cdot 10^{19}$	$2,10 \cdot 10^{19}$
Рухливість електронів $\mu_e$ , см <sup>2</sup> /с	100	100	-
Рухливість дірок $\mu_h$ , см <sup>2</sup> /с	-	-	320
Ефективна маса електронів $m_e$	0,21	0,20	-
Ефективна маса дірок $m_h$	-	-	0,45

### 3.2 Вплив товщини поглинаючого шару на робочі характеристики ГП

Товщина поглинаючого шару є важливою характеристикою СЕ, що впливає на кількість поглинутого приладом випромінювання, тому дослідження її впливу на основні електрофізичні характеристики фотоперетворювача є необхідним.

При моделюванні були взяті наступні вхідні параметри: температура навколишнього середовища становила 300 К, товщина віконного шару CdS приймалася сталою та складала  $d = 0,25$  мкм. Товщина поглинаючого шару в обох випадках змінювалась в межах  $d = (1,0 - 3,0)$  мкм.

На рис. 3.1 наведені результати числового моделювання ВАХ ГП ZnO/CdS/CIGS в залежності від товщини поглинаючого шару CIGS.

Результати моделювання основних характеристик СЕ на основі ГП ZnO/CdS/CIGS при освітленні в умовах AM-1,5, наведені в табл. 3.1.

З аналізу результатів моделювання видно, що при підвищенні товщини поглинаючого шару спостерігається монотонне підвищення ККД СЕ до рівня 16,49 %. При цьому спостерігається відповідне збільшення значень  $U_{oc}$  від 0,59 В до 0,61 В, та  $J_{sc}$  від 31,08 до 33,74  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Даний ефект можна пояснити тим, що при товщині абсорбуючого шару 3,0 мкм відбувається насичення поглинаючої здатності СЕ і, відповідно, кількості генерованих електронно-діркових пар, в той же час подальше збільшення  $d$  веде до збільшення послідовного опору приладу та віддалення області генерації носіїв від ГП. В результаті відбувається загальне зниження ККД приладу.

На зниження ККД СЕ при малій товщині поглинаючого шару впливає підвищена рекомбінація генерованих носіїв на глибоких центрах,

розташованих на границі розділу поглинаючого шару і струмознімального контакту.

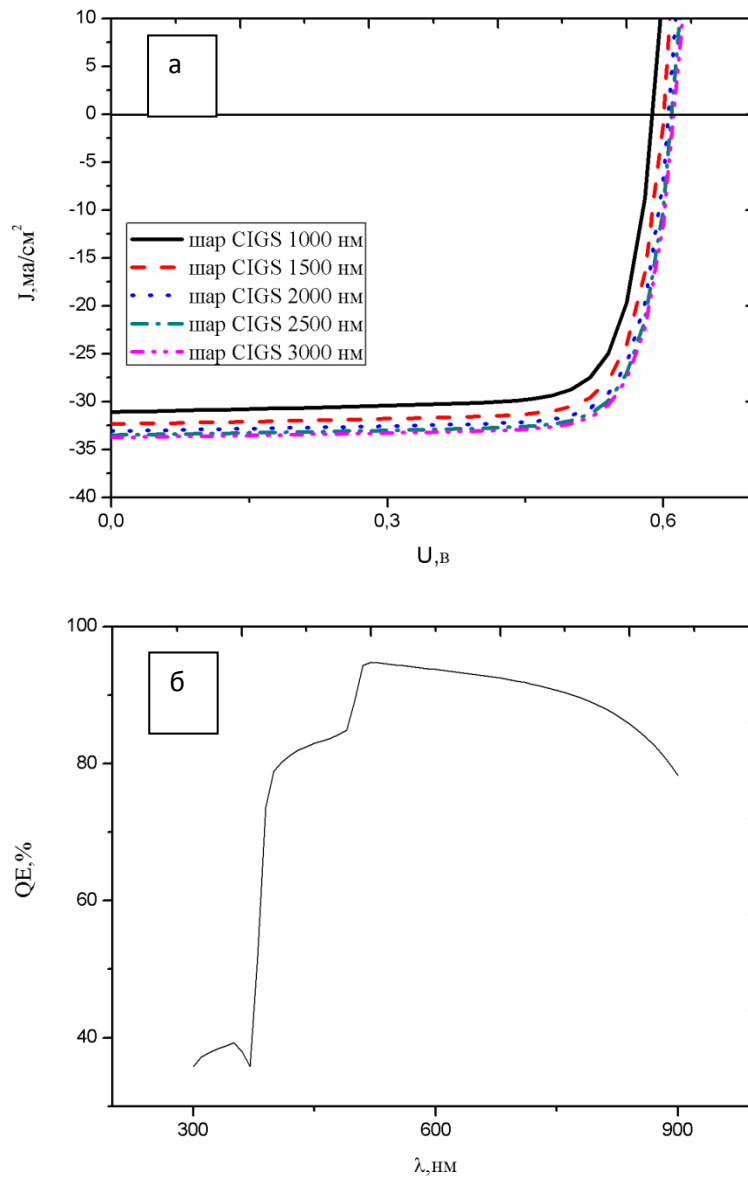


Рис. 3.1. ВАХ (а) та залежність квантового виходу (б) CE ZnO/CdS/CIGS при різній товщині поглинаючого шару

Таблиця 3.1

**Вплив товщини поглинаючого шару CdSe на електричні властивості ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe**

Товщина шару CdSe $d$ , мкм	$U_{OC}$ , В	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
1,0	0,59	31,08	78,61	14,39
1,5	0,60	32,34	79,32	15,41
2,0	0,61	33,05	79,65	15,97
2,5	0,61	33,48	79,68	16,30
3,0	0,61	33,74	79,82	16,49

Як видно з рис. 3.1 б, досліджені СЕ проявляють високу фотоактивність в області довжин хвилі  $\lambda = 510 - 630$  нм. Верхня межа фоточутливості відповідає поглинанню в шарі CIGS, квантовий вихід при довжині хвилі меншій 510 нм обумовлений поглинанням випромінювання в віконному шарі CdS.

Розрахунки свідчать, що фотоактивність у цій області збільшується зі збільшенням товщини шару CIGS.

В результаті проведених розрахунків встановлено, що найбільш оптимальною товщиною поглинального шару для СЕ на основі ГП ZnO/CdS/CIGS є значення  $d = 3$  мкм. Саме це значення і було використане нами при подальших розрахунках.

### 3.3 Вплив товщини віконного шару на характеристики СЕ

Товщина віконного шару в ГП є важливою характеристикою, оскільки визначає кількість випромінювання, що надходить до абсорбуючого шару фотоперетворювача, тому дослідження характеру її впливу на електричні властивості СЕ теж є актуальним. Виходячи з попередніх розрахунків, були встановлені оптимальні початкові умови для моделювання основних характеристик СЕ. Товщина поглинального шару у випадках віконного шару була сталою і складала  $d_{CIGS} = 3$  мкм (1,0 мкм). Товщина віконних шарів змінювалась в інтервалі:  $d = (0,02 - 0,25)$  мкм. Моделювання проводилося при  $T = 300$  К. Результати моделювання наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

#### Вплив товщини віконних шарів на електричні властивості СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe

Товщина віконного шару $d$ , мкм	$U_{OC}$ , В	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
0,02	0,61	34,53	80,30	17,00
0,05	0,61	33,75	79,82	16,49
0,10	0,61	31,86	80,28	15,62
0,15	0,62	30,69	80,25	15,02
0,20	0,61	29,89	80,24	14,61
0,25	0,60	29,40	80,24	14,35

В результаті проведених розрахунків було встановлено, що при підвищенні товщини віконного шару від 0,02 до 0,25 мкм спостерігається зниження ККД СЕ майже на 3 %.

Відповідні світлові ВАХ та спектральні залежності квантового виходу СЕ на основі ГП ZnO/CdS/CIGS, наведені на рис. 3.2.

При збільшенні товщини віконного шару CdS в ньому починає поглинатися більша кількість фотонів з енергією  $h\nu > E_g$  матеріалу. Це

призводить до зменшення значення квантового виходу СЕ в області довжин хвиль випромінювання  $\lambda < 510$  нм.

На рис. 3.2 б наведені спектральні залежності квантового виходу СЕ в залежності від товщини плівки CdS. Як видно з рисунку, внаслідок більшої ширини ЗЗ матеріалу віконного шару розширюється область фоточутливості СЕ в ультрафіолетовій частині спектру. Зміна товщини CdS приводить до незначної зміни квантового виходу фотоперетворювачів при енергіях, більших  $E_g$  сульфїду кадмію.

Моделювання процесів, що відбуваються у СЕ на основі ГП, дозволило визначити оптимальні конструкційні характеристики реальних фотоперетворювачів: для ГП ZnO/CdS/CIGS  $d_{CdS}$  повинна складати 0,02 мкм;  $d_{CIGS} = 3$  мкм.

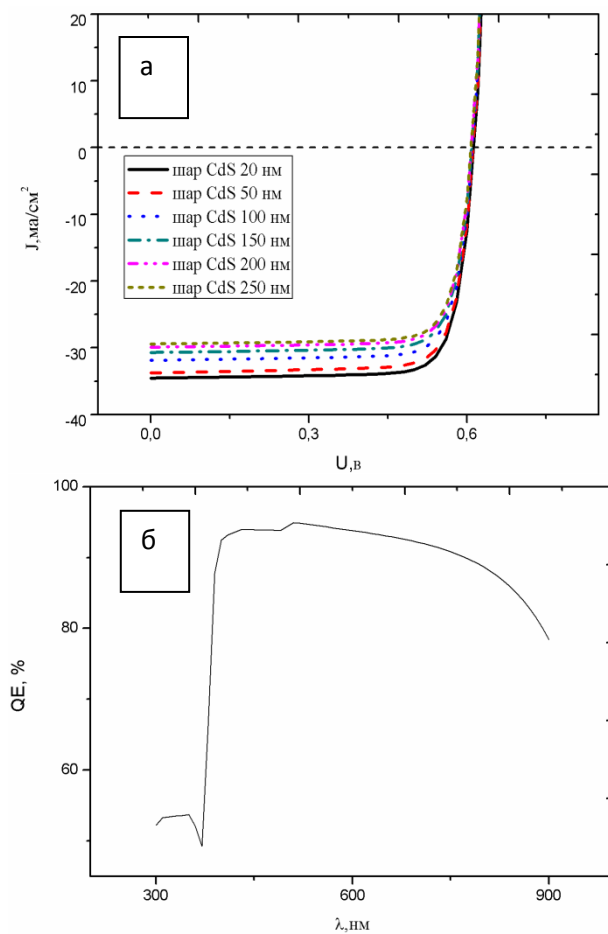


Рис. 3.2. ВАХ (а) та залежність квантового виходу (б) СЕ ZnO/CdS/CIGS при різній товщині віконного шару

### 3.4 Вплив товщини струмопровідного шару на робочі характеристики

Зміна товщини приконтактного шару ZnO також може впливати на ефективність СЕ. На Рис. 2.3 та в Таблиці 2.3 наведені результати моделювання світлових ВАХ гетеросистеми в залежності від товщини цього шару.

Таблиця 3.3

#### Вплив товщини струмопровідного шару на електричні властивості СЕ на основі ГП ZnO/CdS/CIGS

Товщина віконного шару $d$ , мкм	$U_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
0,02	0,61	34,78	80,32	17,13
0,05	0,61	34,53	80,30	17,00
0,10	0,61	34,22	80,31	16,84
0,15	0,61	34,06	80,31	16,76
0,20	0,61	33,96	80,31	16,71
0,25	0,61	33,91	80,31	16,68

Як видно з результатів розрахунків, при збільшенні товщини струмопровідного шару оксиду цинку значення коефіцієнту корисної дії СЕ зменшується на декілька десятих долей відсотка (від 17,13 % до 16,68 %). Даний факт свідчить про те, що для збільшення ефективності фото перетворення необхідною умовою є дотримання таких фізико-технологічних умов отримання шарів, при яких виникала б контактна різниця потенціалів, яка б і забезпечувала фотовольтаїчний ефект.

На рис. 3.4 приведені узагальнюючі залежності фактору заповнення  $FF$  та коефіцієнту корисної дії  $\eta$  від товщини поглинаючого шару CIGS,



віконного шару CdS та струмопровідного шару ZnO. Приведені результати свідчать про те, що найбільш оптимальними фізико-технологічними умовами отримання СЕ на базі ГП ZnO/CdS/CIGS, при яких ефективність фотоперетворення максимальна, є наступні:  $d_{CIGS} = 3,0$  мкм;  $d_{CdS(ZnO)} = 0,02$  мкм; абсолютна температура  $T = 300$  К.

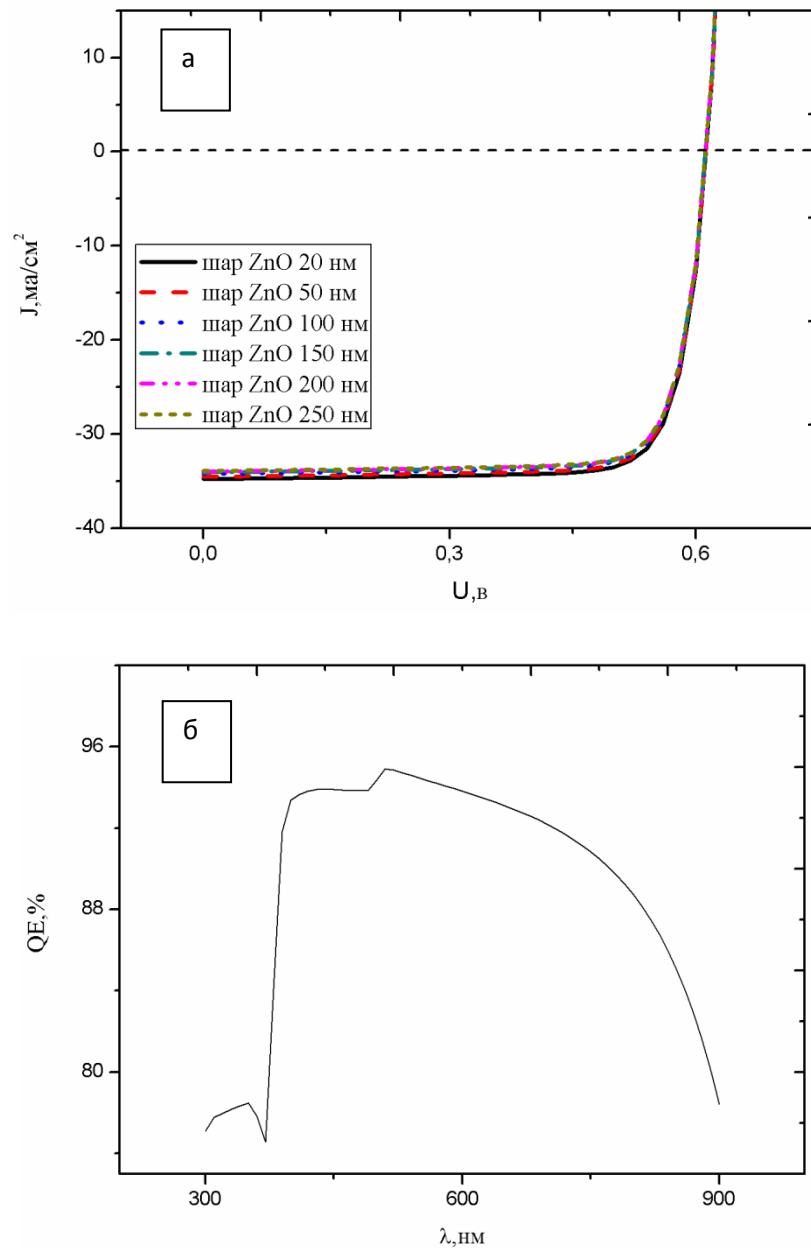


Рис. 3.3. ВАХ (а) та залежність квантового виходу (б) СЕ ZnO/CdS/CIGS при різній товщині струмопровідного шару

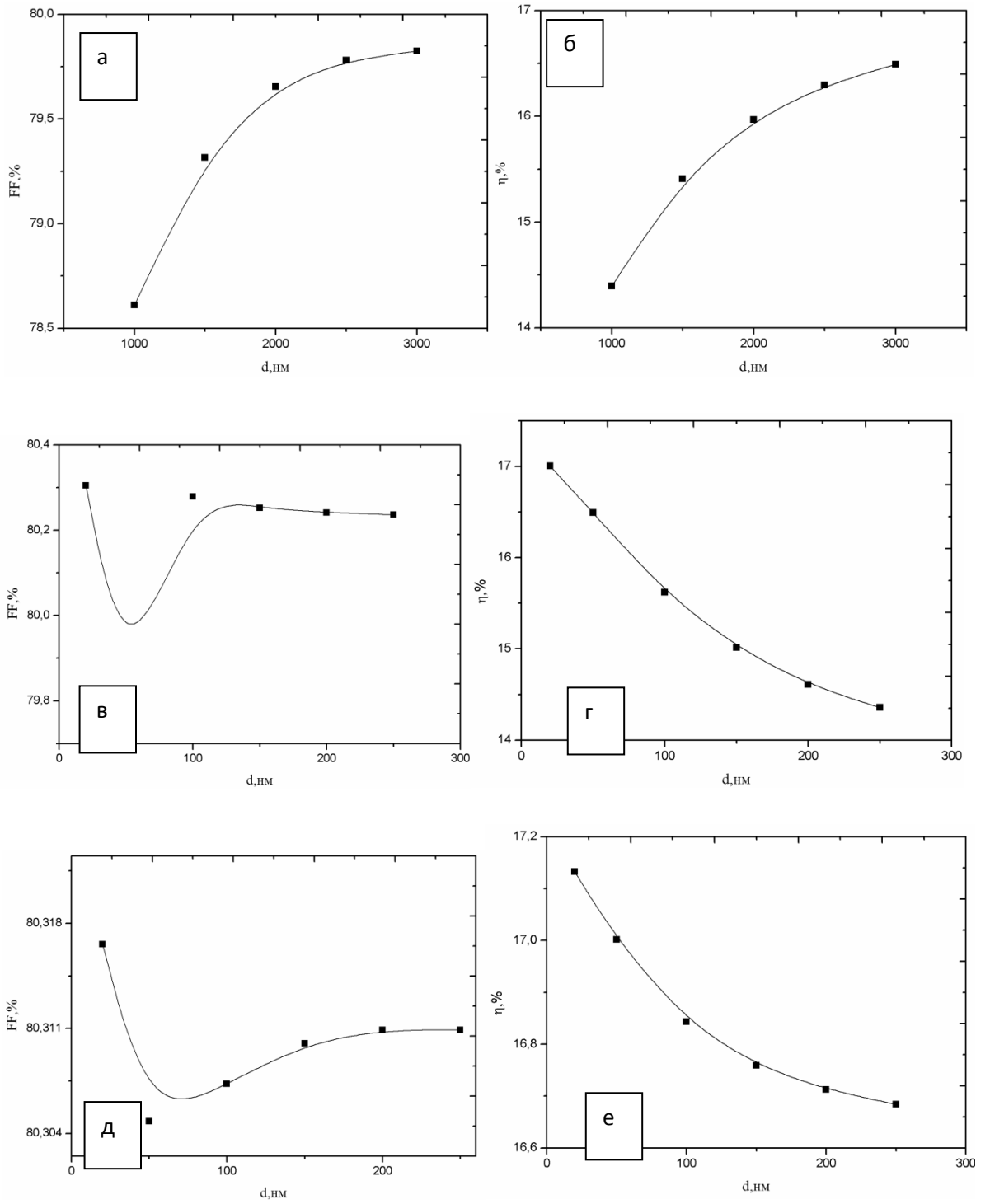


Рис. 3.4. Залежності фактору заповнення (а, в, д) та коефіцієнту корисної дії (б, г, е) від товщини поглинаючого (а, б), віконного (в, г) та струмопровідного (д, е) шарів СЕ на основі гетеропереходу ZnO/CdS/CIGS

## ВИСНОВКИ

1. В результаті моделювання фізичних процесів, які відбуваються при освітленні СЕ встановлено, що максимальна ефективність фотоперетворювачів на основі ГП ZnO/CdS/CIGS з оптимальною конструкцією (товщина поглинаючого шару  $d_{\text{CIGS}} = 3$  мкм, товщина віконного шару  $d_{\text{CdS}} = 0,02$  мкм, товщина струмопровідного шару  $d_{\text{ZnO}}$ ,  $T = 300$  К) може сягати значень  $\eta = 17,13\%$  ( $U_{oc}=0,61$  В,  $J_{sc}=34,78$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF=80,32\%$ ).

2. Відповідні прилади мають широку область fotocутливості, яка лежить в інтервалі  $\lambda = (510 - 980)$  нм. Даний факт говорить про те, що гетеро системи такої конструкції мають широкий діапазон експлуатаційного вибору.

3. Подальше збільшення товщини поглинаючого шару CIGS на величину, більшу ніж 3 мкм, є недоцільним, так як саме при цій товщині відбувається насичення поглинальної здатності фотоперетворювача та кількості генерованих електронно-діркових пар. В той же час збільшення товщини поглинаючого шару призводить до підвищення послідовного опору приладу та віддалення області генерації носіїв заряду від гетеропереходу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Poortmans J. Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Application / J. Poortmans, V. Arkhipov // John Wiley&Sons, Chichester. – 2006. – P. 502.
2. Poly-crystalline CdTe thin films for photovoltaic applications / A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V Canevari // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2006. – V. 52, №4. – P. 247-279.
3. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. – Москва: Наука, 1987. - 200 с.
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. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/ Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук.- К.: Іван Федоров, 2000. - 198 с.
6. Гринев Б.В. Рыжиков В.Д., Семиноженко В.П. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б. В. Гринев, В. Д. Рыжиков, В. П. Семиноженко.- К : Наукова думка, 2007.- 446 с.
7. Kasap S. The springer handbook of electronic and photonic materials / S. Kasap, P. Capper // Springer. – Berlin. – 2007. – P. 1406.
8. Snowden C. Introduction to semiconductor modelling / World Scientific, 1986.
9. Burgelman M. Marlein J Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS / 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference – Valencia. – 2008. – P. 2151-2155

10. Bugelman M. Modeling polycrystalline semiconductors solar cells / M. Bugelman, P. Nollet, S. Degrave // *Thin Solid Films*. – 2000. – №3. – P. 89-94.
11. Kurbatov D. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation/ D. Kurbatov, H. Khlyar, A. Opanasyuk // *Phys. Stat. Sol. A*. – 2009. - V.206, №7. - P.1549-1557
12. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент /А.Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
13. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений А2В6 /И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
14. Шарма Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б.Л. Шарма, Р.К.Пурохит. – Москва: Советское радио, 1979. – 232 с.
15. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. – Москва: Наука, 1987. - 200 с.
16. Кобяков О.М. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Числове моделювання робочих характеристик сонячних елементів з використанням програмного пакету SCAPS-3302» з дисципліни «Фізико-технологічні основи перетворення електричної енергії» / О.М. Кобяков, Ю.С. Єрьоменко, А.С. Опанасюк, М.М. Іващенко // Суми, СумДУ, 2015. – 28 с.