

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Моделювання процесів рекомбінації в напівпровідникових сполуках

Здобувача групи ЕІз-91к

(шифр групи)

Конончук Марини Олександрівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Марина КОНОНЧУК

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Викладач к.ф.-м.н., Максим ІВАЩЕНКО

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є моделювання процесів рекомбінації та інших характеристик фотоелектричних перетворювачів.

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

При виконанні роботи використовувалася програма *SCAPS 3307*

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.

Одним із шляхів подолання глобальної енергетичної кризи є масове використання наземних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії.

На даний час найпоширенішими сонячними елементами (СЕ), що використовуються, є такі, які базуються на кремнієвих технологіях. Альтернативою їм є тонкоплівкові гетероперехідні ФЕП на основі прямо зонних напівпровідників. Тонкі плівкові фотоелектричні батареї досягли комерційної зрілості та надзвичайно високої ефективності, що робить їх конкурентоспроможними навіть за допомогою дешевих китайських кристалічних кремнієвих модулів. Однак деякі проблеми (пов'язані з наявністю токсичних та / або рідкісних елементів) все ще обмежують їх ринкову дифузію. З цієї причини були введені нові тонкоплівкові матеріали, такі як Cu_2ZnSnS_4 .

Дослідження так званих фотоелектричних елементів "наступного покоління" зосереджені на розробці економних, чистих джерел енергії. Одними з найбільш досліджених архітектур є сенсibilізовані, сенсibilізовані фотоелектричні елементи органічні та напівпровідникові матеріали. Незважаючи на отримані обнадійливі результати, все ще існують численні перешкоди, такі як відсутність довготривалої стабільності фотоелектричних елементів, неефективне завантаження барвників або квантових точок (КТ) як сенсibilізаторів, втрати носіїв за допомогою процесів хаотичної рекомбінації, неефективне вирівнювання смуги між матеріалами, і т. д.,

які потребують рішення для створення високоефективних, стабілізованих та дешевих фотоелектричних пристроїв

Робота викладена на 27 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури із 26 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: CZTS, ВАН, Сонячний елемент, ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ БАТАРЕЇ, SCAPS 3307.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК	6
1.1. Фізичні властивості CZTS/CnO/CdS.....	6
1.2. Фотоелектричні батареї на основі CZTS	7
РОЗДІЛ 2.МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ МОДЕЛЮВАННЯ	10
2.1. Методика та прилади для проведення числового моделювання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та спектральної залежності.....	10
2.1.1. Програмний пакет AMPS	10
2.1.2. Програмний пакет PC-ID	12
2.1.2. Програмний пакет ASA.....	13
2.1.2. Програмний пакет SCAPS.....	15
2.2. Методика проведення числового моделювання	18
РОЗДІЛ 3.РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ ..	20
3.1. Вплив товщини поглинального прошарку	20
3.2. Вплив товщини віконного прошарку.....	22
3.3. Вплив товщини приконтактного прошарку	23
3.4. Вплив температури експлуатації.....	24
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

Одним із шляхів подолання глобальної енергетичної кризи є масове використання наземних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії [1, 2].

На даний час найпоширенішими сонячними елементами (СЕ), що використовуються, є такі, які базуються на кремнієвих технологіях [3]. Альтернативою їм є тонкоплівкові гетероперехідні ФЕП на основі прямозонних напівпровідників. Тонкі плівкові фотоелектричні батареї досягли комерційної зрілості та надзвичайно високої ефективності, що робить їх конкурентоспроможними навіть за допомогою дешевих китайських кристалічних кремнієвих модулів. Однак деякі проблеми (пов'язані з наявністю токсичних та / або рідкісних елементів) все ще обмежують їх ринкову дифузію. З цієї причини були введені нові тонкоплівкові матеріали, такі як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Дослідження так званих фотоелектричних елементів "наступного покоління" зосереджені на розробці економних, чистих джерел енергії. Одними з найбільш досліджених архітектур є сенсibilізовані [4], сенсibilізовані фотоелектричні елементи органічні та напівпровідникові матеріали. Незважаючи на отримані обнадійливі результати, все ще існують численні перешкоди, такі як відсутність довготривалої стабільності фотоелектричних елементів [5], неефективне завантаження барвників або квантових точок (КТ) як сенсibilізаторів [6,7], втрати носіїв за допомогою процесів хаотичної рекомбінації [8], неефективне вирівнювання смуги між матеріалами [9] і т.д., які потребують рішення для створення високоефективних, стабілізованих та дешевих фотоелектричних пристроїв.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК

1.1. Фізичні властивості CZTS/CnO/CdS

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) - є четверною напівпровідниковою сполукою, яка отримала все більший інтерес з кінця 2010-х років для застосування у геліоенергетиці [10]. До класу суміжних матеріалів відносяться такі як I²-II-IV-VI₄, такі як селенід олова чавуну з міді (CZTSe) та сірково-селеновий сплав CZTSSe.

CZTS пропонує вигідні оптичні та електронні властивості, подібні до CIGS (селенід галію з міді індію), що робить його добре придатним для використання в якості тонкоплівкового поглинаючого прошарку фотоелектричних елементів, але на відміну від CIGS (або інших тонких плівок, таких як CdTe),

CZTS складається тільки з нетоксичних елементів. Занепокоєння щодо ціни та наявності індію в CIGS та теллурі в CdTe, а також токсичність кадмію, стали значним мотиватором для пошуку альтернативних матеріалів із тонких плівок фотоелектричних батарей. Згідно з даними автора [11], останні удосконалення якості CZTS підвищили ефективність до 12,6% у лабораторних зразках, але для їх комерціалізації необхідна додаткова робота.

Як зазначав автор роботи [12], оксид цинку (ZnO) показав широкий спектр технологічних застосувань, включаючи УФ-випромінюючі діоди, фотоелектричні елементи, дисплей польовий емісії, газові сенсори і лазери. З іншого боку, Zn має також широку частотну щелеву енергію 3,37 eV при кімнатній температурі, що є найвищим серед всіх з'єднань II-VI. Масиви кристалічних нанострижнів ZnO були використані в якості прозорих електродів в фотогальванічних комірках і фотоелектрохімічних комірках. Однак ефективність такого пристрою, як сонячний елемент, утруднена через те, що він є напівпровідником з широкою смугою пропускання, сам ZnO не може поглинати і використовувати видиму область сонячного спектра (420 нм), і менше 4% сонячного випромінювання знаходиться в ультрафіолетовій області. Щоб поглинути видиме світло і утворити пари

електронно-променевих парів, необхідно пов'язати вищезгаданий широкосмуговий напівпровідник з розгалуженою ґратами з видимим сенсibilізатором. CdS вважається найбільш підходящим видимим сенсibilізатором для ZnO, тому що структура решітки CdS така ж, як у ZnO, [14] заборонена зона CdS лежить у видимому діапазоні, а CdS утворює гетероперехід типу II з ZnO, який полегшує швидке, міжзонне перенесення заряду від CdS до ZnO. рисунку 1.1. Хоча тенденції схожі, абсолютні величини різні, можливо, завдяки різній орієнтації кристала або параметру ґратки, тобто кристалічність, напруженість та ефект орієнтації значень зони зазору .

1.2. Фотоелектричні перетворювачі на основі CZTS

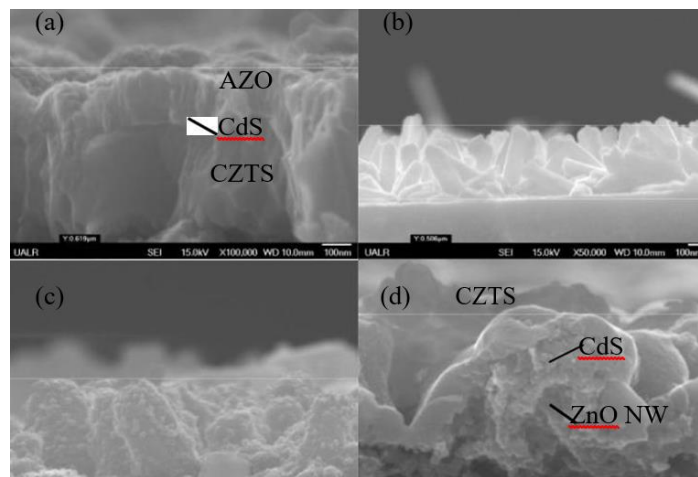


Рисунок 1.1. Поперечний переріз (а) планарного сонячного фотоперетворювача, (б) ZnO, (с) CdS / ZnO ядра оболонки, (д) структура CZTS / CdS / ZnO

Використовуючи синтезовані плівки CZTS, готувалися як планарні, так і нанопровідні фотоелектричні елементи площею $0,1 \text{ cm}^2$ [15]. Їх поперечні SEM-зображення показані на рис.1.1. Шарувата плоска фотоелектрична батарея на рис. 1.1. (а) показує, що вона містить 100 нм CdS на вершині прошарку CZTS. Нанотрубки ZnO діаметром 100 нм, вирощені за допомогою електрохімічного процесу, наведені на рисунку 1.1. (б). Після осадження оболонки CdS спостерігаються нанодроти з грубими поверхнями та збільшені діаметри ядра-оболонки, що свідчить про успішне покриття прошарку CdS на нанодротах ZnO

(рис.1.1.(с)). Потім нанодоти ядро-оболонки були вбудовані в плівку CZTS, утворюючи сонячну батарею NW, як показано на рис.1.1.(d).

На рис.1.2. показані криві струму густини відносно напруги під темним та світлим освітленням для пристроїв із сонячними батареями як плоских, так і нанопроводів. В цілому, продуктивність фотоелектричних батарей є поганою.

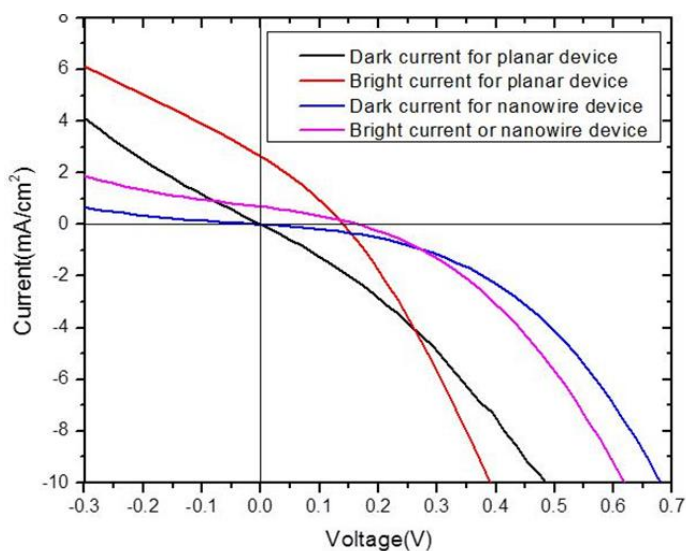


Рисунок 1.2. Параметри продуктивності для плоского сонячного елементарного пристрою: щільність струму короткого замикання, щільність струму, $2,77 \text{ mA/cm}^2$, напруга з відкритою схемою, V_{OC} , $151,5 \text{ mV}$, коефіцієнт заповнення, FF , $26,21\%$ та ефективність перетворення, $0,11\%$

У порівнянні з планарним сонячним пристроєм спостерігається поліпшення напруги розімкнутої схеми в нанопроволочному пристрої з підвищеним коефіцієнтом заповнення.

Це може бути пов'язано з тим, що кращий р-н з'єднання був утворений з більш високим опором шунта. Як відомо, якість буферного прошарку CdS має значний вплив на ефективність клітин [16]. Високостійний гексагональний CdS демонструє хорошу поведінку електропровідності, що може зменшити рекомбінацію носіїв заряду. Легше вирощувати гексагональний CdS на поверхні нанотрубок ZnO, який також знаходиться в гексагональній фазі. Тому вдосконалена V_{oc} може бути пов'язана з високою якістю буферного прошарку CdS.

Проте найнижчий струм короткого замикання спостерігався в нанопроволочному пристрої, який може бути результатом низької колекторної напруги без електричного контакту Мо на прошарку CZTS.

Покращена фотоелектрична продуктивність може бути досягнута, використовуючи контакт Мо на вершині прошарку CZTS.

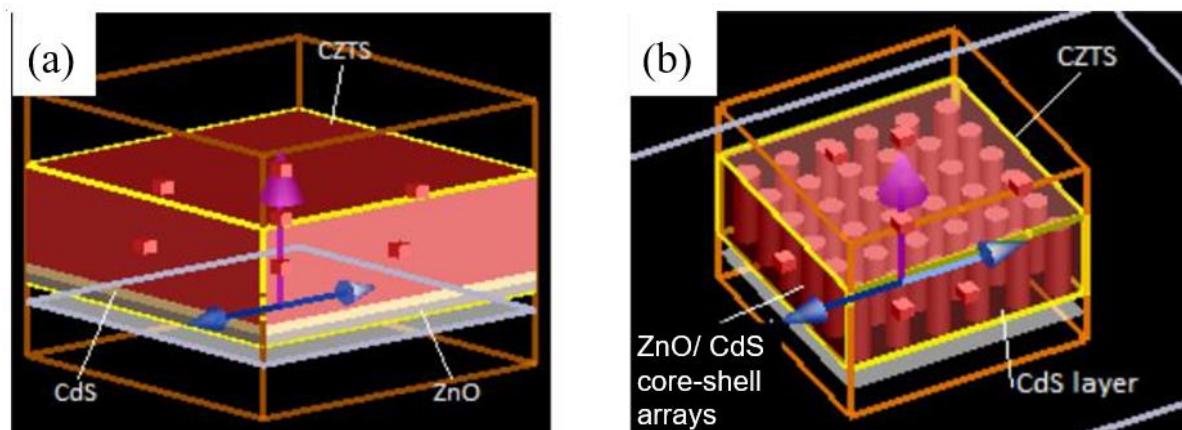


Рисунок 1.3. Схематичні схеми (а) планарної фотоелектричної перетворювальної батареї CZTS / CdS / ZnO та (б) сонячної батареї НВ з масиву ядро-оболонки ZnO / CdS, вбудованого в ґратку CZTS [2].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ МОДЕЛЮВАННЯ

2.1. Методика та прилади для проведення числового моделювання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та спектральної залежності

Для проведення числового моделювання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та спектральної залежності квантового виходу СЕ у наш час використовують наступні програмні пакети: AMPS [17], wx-AMPS [18], PC-1D [19], ASA [20], SCAPS [21]. Останній пакет, завдяки можливості врахування як індивідуальних властивостей напів-провідникових шарів, так і процесів рекомбінації, що відбуваються на міжфазній границі був обраний нами для розрахунків (SCAPS-3307).

2.1.1. Програмний пакет AMPS

AMPS (аналіз мікроелектронних та фотонних структур), [17] чисельно розв'язує три керуючі рівняння напів-провідникових пристроїв (рівняння Пуассона та рівняння безперервності електронів та дірок), без будь-яких апріорних припущень про механізми контролю транспорту на цих пристроях. Завдяки цьому загальному та точному числовому методу AMPS може бути використаний для вивчення різних структур пристроїв, які включають в себе:

- гомоступровідність і гетероперехід p-n і p-i-n, фотоелектричні елементи та детектори;
- гомозв'язок і гетероперехідні мікроелектронні елементи p-n, p-i-n, n-i-n та p-i-p;
- багатокомпонентні фотоелектричні елементи;
- багатозв'язкові мікроелектронні елементи;
- композиційно-градуїований детектор і фотоелектричні елементи;
- композиційно-градуїовані мікроелектронні елементи;

- новий пристрій мікроелектронної, фотоелектричної та оптико-електронної конструкції;
- Бар'єрні пристрої Шоттки з додатковими зворотними шарами.

З наданого рішення забезпечується моделюванням AMPS, може бути отриманий вихід, такий як характеристики напруги струму в темряві і, якщо бажано, під освітленням. Вони можуть бути розраховані як функція температури. Для фотоелектричних елементів та детекторних структур також можна отримати ефективність використання колекторів як функцію напруги, зміщення світла та температуру. Крім того, важлива інформація, така як розподіл електричного поля, вільна і захоплена популяція носіїв, рекомбінаційні профілі та індивідуальні густини струму носія в залежності від положення, можуть бути вилучені з програми AMPS. Як зазначалося раніше, універсальність AMPS може бути використана для аналізу транспорту в різних пристроях, що містять комбінації кристалічних, полікристалічних або аморфних шарів. AMPS сформульовано для аналізу, проектування та оптимізації структур, призначених для мікроелектронних, фотоелектричних або оптико-електронних застосувань.

Порівняння AMPS з іншими відомими програмами показує, що AMPS є єдиною програмою для комп'ютерного моделювання, яка включає в себе всі наступні фізичні властивості:

- контактна обробка, яка дозволяє проводити термоядерну емісію та рекомбінацію на контактах пристрою;
- дуже узагальнена модель діркового розриву, яка може відповідати будь-якому розподілу щільності станів в основному чи на інтерфейсі;
- як реплікація від групи до ретрансляції, так і Шоклі-Чил-Холл;
- рекомбінаційна модель, яка обчислює трафік рекомбінації Шоклі-Чил-Холл за допомогою будь-якого введеного загального розподілу стану зазорів замість часто використовуваного підходу одиничного рівня рекомбінації;

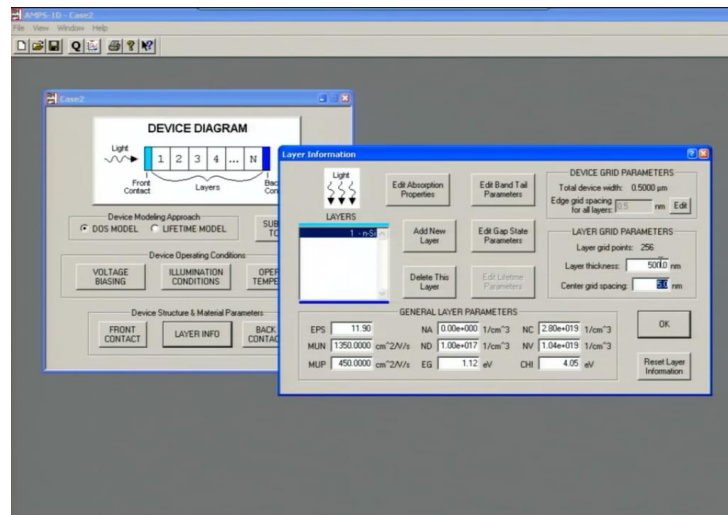


Рисунок 2.1. Робочий вигляд програми AMPS

2.1.2. Програмний пакет PC-ID

PC-ID - це пакет програм для персональних комп'ютерів, що використовують кінцевий елементний аналіз для рішення повно приєднання двокінцевого напівпровідникового транспортування в одному вимірі. Як заявляє автор[18] Ця програма особливо корисна для аналізу ефективності оптоелектронних пристроїв, таких як фотоелектричні батареї, але може бути застосований до будь-якого біполярного пристрою, де потоки носіїв перш за все одновимірні.

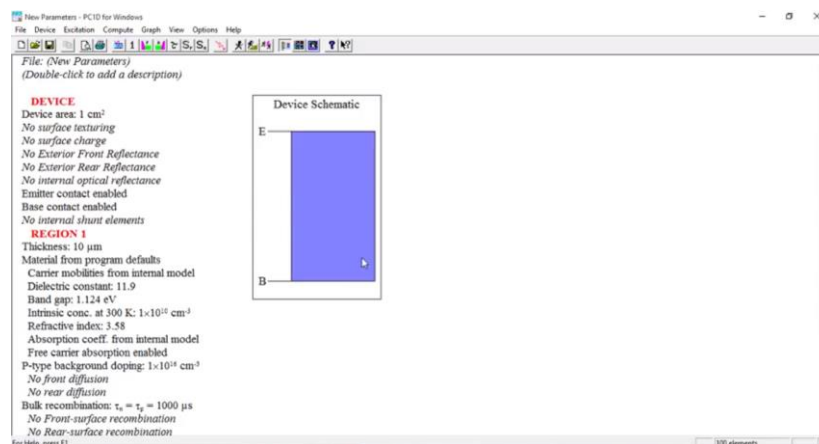


Рисунок 2.2. Зовнішній вигляд програми PC-ID

2.1.2. Програмний пакет ASA

Програма ASA (Advanced Semiconductor Analysis) [20] розроблена для моделювання пристроїв на основі аморфних та кристалічних напівпровідників. Програма ASA вирішує основні напівпровідникові рівняння в одному вимірі (рівняння Пуассона та два рівняння безперервності для електронів і дірок) і використовує як змінні концентрацію вільних електронів, n , концентрацію дірок, p та електростатичний потенціал, ψ .

В подальшому він використовує кілька передових фізичних моделей, які описують конкретні операції пристрою та матеріальні оптоелектронні властивості.

Моделювання тонкоплівкових пристроїв кремнію вимагає врахування електронної елементи гідрогенізованого аморфного кремнію (a-Si: H) та гідрогенізованого мікрокристалічного кремнію (μ c-Si: H). Просторовий розлад в атомній структурі a-Si: H призводить до безперервної щільності станів (DOS) в зазорі енергетичної зони без чітко визначених меж діапазонів провідності (CB) та валентної смуги (VB). Розглядаючи транспортні властивості носіїв заряду в a-Si: H, слід розрізняти розширені стани та локалізовані стани в розподілі DOS. Локалізовані стани в межах проміжків рухливостей сильно впливають на процеси захоплення та рекомбінації, і тому неможливо проігнорувати захоплений заряд у локалізованих станах, як це часто трапляється при моделюванні кристалічних напів-провідникових пристроїв. Локалізовані стани в розриві рухливості a-Si: H можуть бути різного характеру, що вимагає різних підходів для розрахунку статистики генерації рекомбінації (R-G) за допомогою цих станів.

Рекомбінація Shockley-Read-Hall (SRH) за допомогою станів, введених домішками та / або домішками, є незначною в a-Si: H порівняно з рекомбінацією через хвостові стани або зависаючі стани зв'язку, тому не використовується для аморфних плівок у пристрої структур Проте програма ASA дозволяє використовувати SRH рекомбінацію на основі часу експлуатації носія для кристалічних матеріалів.

З оптичної точки зору, як ефективне використання сонячного спектру, так і управління світлом всередині фотоелектричних елементів важливі для досягнення високої ефективності конверсії. У сучасних тонкоплівкових фотоелектричних

елементах управління світлом здійснюється шляхом впровадження технологій легкого захоплення.

Методи сприйняття світла засновані на введенні поверхневих текстурних підкладків та використання спеціальних (зворотних) рефлекторних шарів. Поверхне-текстуровані підкладки вносять грубі інтерфейси в сонячну батарею. Падаюче світло розсіюється на грубих інтерфейсах, і моделювання фотоелектричних батарей має враховувати процеси розсіювання на нерівних інтерфейсах, щоб точно визначити профіль генерації носіїв заряду всередині сонячної батареї.

Це вимагає розробки оптичних моделей, які приймають до уваги як когерентне нерозсіяне (зеркальне), так і некогерентне розсіяне (розсіяне) поширення світла через пристрій. Ефективне використання сонячного спектра вимагає багатоступінчатого підходу до тонкоплівкових кремнієвих фотоелектричних елементів. Тунелювання сприяє рекомбінації на інтерфейсі між двома сусідніми з'єднаннями, що відповідає за передачу носіїв заряду за допомогою сонячної батареї з множинними переходами. Цей інтерфейс описано як тунельно-рекомбінаційне з'єднання (TRJ). Існує два підходи, які можуть бути використані в програмі ASA для моделювання TRJ.

Підхід Делфта базується на непрохідній тунельній моделі та посиленому транспорті перевізника в регіоні високого поля TRJ. Пенсільванський підхід базується на введенні сильно дефектного прошарку з сильно зменшеним смуговим розривом при інтерфейсі n/p та градуюванні проміжків рухливості n -прошарку і p -прошарку в областях, що прилягають до дефектного прошарку.

Основні відмінності:

- Моделювання багатошарових аморфних та / або кристалічних напівпровідникових пристроїв
 - Моделі, що описують повну DOS як функцію енергії, які включають як розширені, так і локалізовані (хвостові та дефектні) стани

- Обчислення розподілу дефектних станів в a-Si: H за допомогою моделей пулу дефектів
 - Правильна статистика покоління рекомбінації для акцепторно-донорних станів та амбіполярних станів
 - Оптичні моделі для розрахунку профілю поглинання в пристроях з плоскими та / або нерівними інтерфейсами
 - Безперервна зміна (класифікація) практично всіх вхідних параметрів залежно від положення в пристрої або енергетичного рівня в проміжку
 - Модель тунельно-рекомбінаційного вузла
 - Моделювання деградації фотоелектричних елементів a-Si: H
- Одномісний (1-D) симулятор пристрою ASA дуже підходить для симуляції (thinfilm) кремнієвих фотоелектричних елементів. Програма відповідає стандартним вимогам для програми тонкоплівкових моделей фотоелектричних батарей [24-25].

Вимоги щодо моделі для програми імітації тонких плівок фотоелектричних батарей:

- Кілька шарів
- Розриви смуги в провідності та валентних смугах
- Матеріали з великою пропускнуою здатністю: наприклад $> 2,0 - 3,7$ eV
- Оцінка параметрів матеріалу
- Рекомбінація та заряджання в локалізованих станах в зоні пропускання

2.1.2. Програмний пакет SCAPS

Симулятор потужності сонячної батареї (SCAPS) [21] - це одномірна програма для моделювання фотоелектричних батарей, розроблена багатьма дослідниками Департаменту електроніки та інформаційних систем (ELIS) Університету Гент, Бельгія. Спочатку SCAPS розроблено для клітинних структур сімейства CuInSe_2 і CdTe , але завдяки вдосконаленню на кількох розширеннях, цей симулятор може бути використаний як загальний полікристалічний тонкоплівковий симулятор пристрою для моделювання фотоелектричних елементів СНД, CGS, CIGS крім

кристалічних фотоелектричних елементів (сімейство Si і GaAs) та аморфних клітин (a-Si і мікрморфних Si) (рис.2.2.).

Деякі з його основних функцій:

- Майже всі фізичні параметри можна класифікувати у новому вікні, якщо це потрібно
- Можливість оцінювання стаціонарної смуги діаграми, профілю рекомбінації та транспортування носіїв
- Параметри змінного напруги, температури та освітлення
- Можна обчислити концентрації та струми в заданій робочій точці, J-V, C-V, C-f і Q-V характеристики, характеристики змінного струму, спектральна характеристика
- Може також моделювати фотоелектричні батареї ІВ, змінивши коефіцієнт поглинання поглинаючого прошарку
- Можливість обчислення одиничних і партійних значень
- Можливість виводу та експортування кінцевих та проміжних значень, графіків та інших важливих даних

Останній пакет, завдяки можливості врахування як індивідуальних властивостей напів-провідникових шарів, так і процесів рекомбінації, що відбуваються на міжфазній границі був обраний нами для розрахунків (SCAPS-3307). Крім цього програма SCAPS3307 дозволяє моделювати фізичні процеси у елементи, що складаються з семи напів-провідникових шарів, з різними профілями легування та довільним енергетичним розподілом донорів чи акцепторів у цих шарах та на гетеромежі.

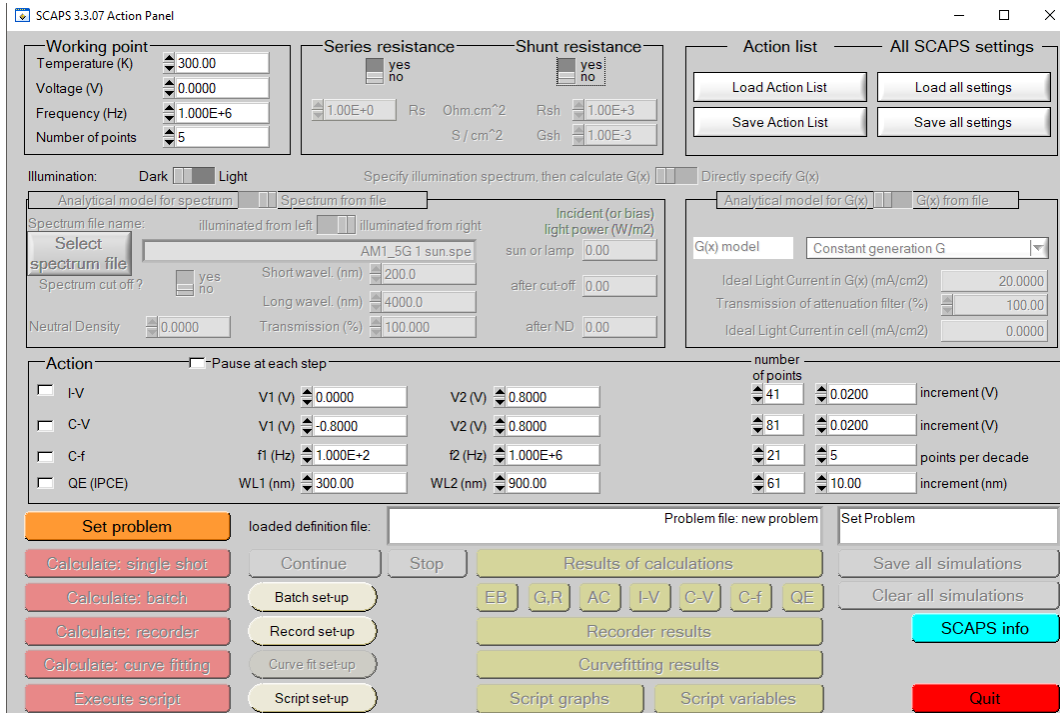


Рисунок 2.2. Ввідна панель програмного пакету SCAPS 3.3.07

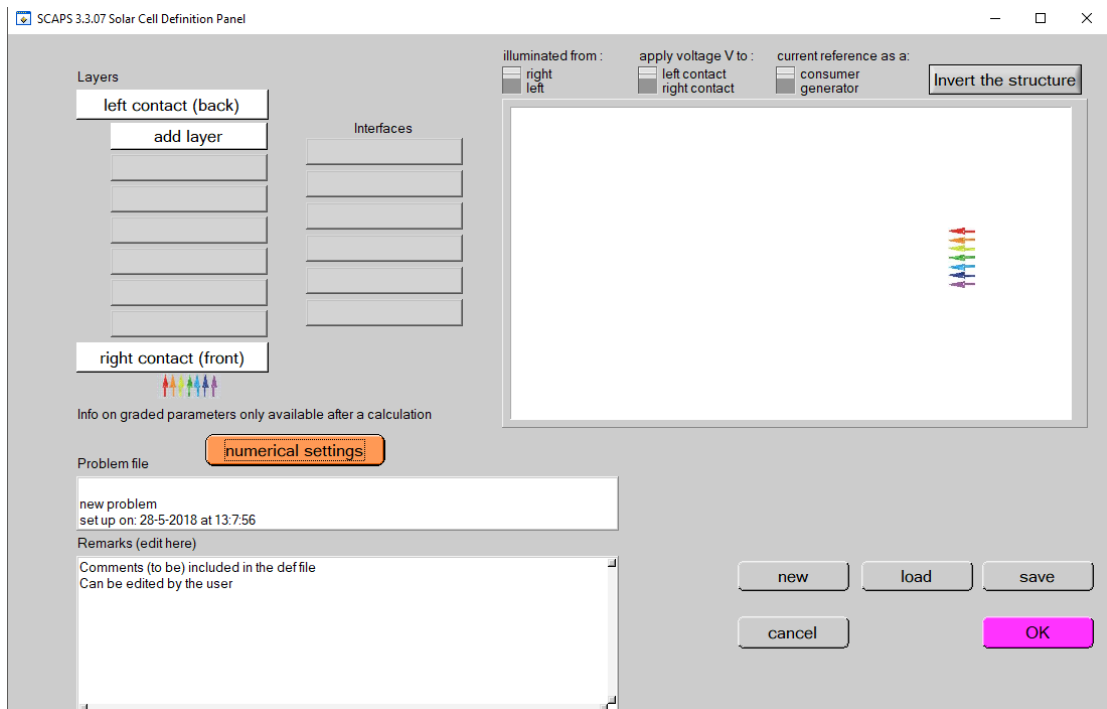


Рисунок 2.3. Панель задач сонячної батареї

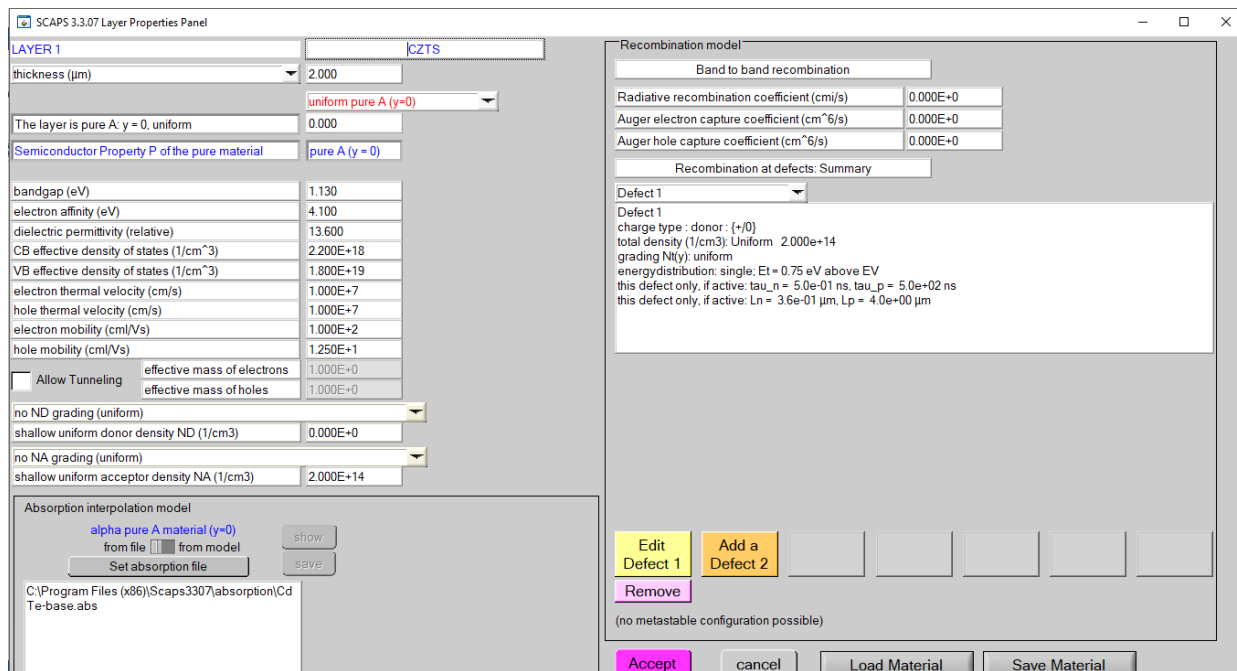


Рисунок 2.4. Панель характеристик окремого шару

2.2. Методика проведення числового моделювання

Перед тим, як розпочати процедуру моделювання, необхідно, перш за все, задати вхідні параметри матеріалів в програмі SCAPS 3307, що входять до складу ФЕП,[22] такі як, товщина віконного та поглинального прошарку (d), ширина забороненої зони матеріалів (E_g), їх електронна спорідненість (χ), діелектричні сталі напівпровідників (ϵ / ϵ_0), рухливості електронів та дірок (μ), їх ефективні маси m_e , m_h , густини станів у зоні провідності та валентній зоні NC , NV та ін. світових ВАХ в подальшому визначалися такі важливі параметри фотоперетворювачів як густина струму короткого замикання (J_{sc}), напруга холостого ходу (U_{oc}), фактор заповнення ВАХ (FF) та ККД (%) ФЕП.

Основні базові параметри, що використовувалися нами при проведенні числового моделювання фізичних процесів у СЕ, наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Вхідні параметри моделювання

Шар	CZTS	CdS	ZnO
Товщина (мкм)	2	0.05	0.2
Енергія зазору (eV)	1.13	2.4	3.37
електронна спорідненість(χ)	4.1	4.3	4.4
діелектрична проникність	13.6	10	9
Ефективна щільність ЦЧ штатів (см-3)	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$
Ефективна щільність станів ВБ (см-3)	$1.8 \cdot 10^{19}$	$9.1 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
теплова швидкість електрона (см / с)	10^7	10^7	10^7
теплова швидкість дірки (см / с)	10^7	10^7	10^7
рухливість електронів (см ² / Vs)	100	72	100
рухливість отвору (см ² / Г)	12.5	20	25
мілкість щільності донора ND (см-3)	/	10^{17}	10^{17}
дрібна щільність акцепторів NA (см-3)	10^{15}	/	/

У більшості випадків моделювання проводилося умовах освітлення AM 1,5 та кімнатній температурі ($T = 300$ K). Товщина поглинальний прошарку CZTS змінювалася у інтервалі $d_{CZTS} = (1,0-5,0)$ мкм, віконний – $d_{CdS} = (0,05-0,25)$ мкм, приконтактний ZnO – $d_{ZnO} = (0,05-0,25)$ мкм. Звичайно фіксувалося два параметри моделювання в той час як третій змінювався.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Визначення товщини поглинального прошарку

Товщина поглинального прошарку є важливою характеристикою СЕ[23,24], яка впливає на кількість поглинутого приладом випромінювання, тому дослідження її впливу на електрофізичні характеристики ФЕП є актуальною задачею.

У таблиці 3.1 та на рис.3 наведені результати моделювання світлових ВАХ СЕ при зміні товщини поглинального прошарку. Товщина інших двох шарів приймалася рівною $dCdS = 0,05$ мкм, $dZnO = 0,2$ мкм.

Таблиця 3.1

Робочі характеристики СЕ при різній товщині поглинального прошарку CZTS

$d_{CZTS},$ мкм	$U_{oc},$ В	$J_{sc},$ мА/см ²	$FF,$ %	$\eta,$ %
1,0	0,50	22,35	75,7	8,6
1,5	0,51	22,98	74,7	8,8
2,0	0,51	23,26	73,4	8,7
2,5	0,51	23,45	71,9	8,6
3,0	0,51	23,55	70,4	8,5
3,5	0,51	23,63	69	8,4
4,0	0,51	23,70	67,5	8,2
4,5	0,51	23,74	65,9	8,0
5,0	0,51	23,77	54,2	7,8

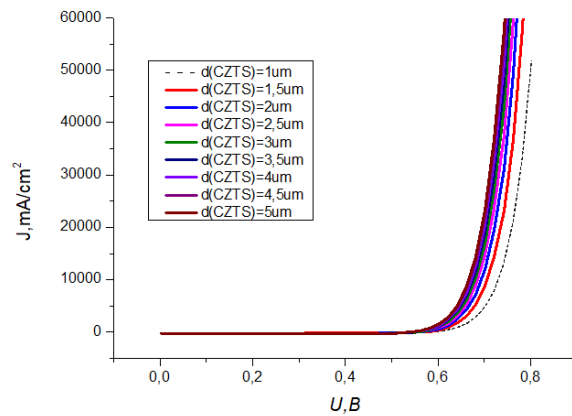


Рисунок 3.1. Світлові ВАХ СЕ при різній товщині поглинального прошарку CZTS

З аналізу видно, що при збільшенні товщини прошарку $d_{CZTS} = 1,5$ мкм спостерігається деяке підвищення ККД СЕ до рівня 8,8 %. Це обумовлене збільшенням значення J_{SC} від 22,35 до 22,98 mA/cm^2 . При подальшому збільшенні товщини прошарку CZTS ефективність СЕ починає знижуватися. Це можна пояснити тим, що при товщині абсорбуючого прошарку 1,5 мкм відбувається повне поглинання світла СЕ і відповідно кількість генерованих електронно-діркових пар виходить на насичення.

Подальше збільшення товщини прошарку d_{CZTS} веде до збільшення послідовного опору приладу та віддалення області генерації носіїв від гетеропереходу.

В результаті відбувається загальне зниження ККД приладу. На зниження ефективності СЕ при малій товщині поглинального прошарку впливає підвищена рекомбінація генерованих носіїв на глибоких центрах, розташованих на границі розділу поглинального прошарку і струмознімального контакту.

Таким чином, в результаті проведених розрахунків встановлено, що оптимальною товщиною поглинального прошарку СЕ на основі гетеропереходу ZnO / CdS є значення $d = 1,5$ мкм. Саме це значення і було використане нами при подальших розрахунках.

3.2. Визначення товщини віконного прошарку

Товщина віконного прошарку в ФЕП є важливою характеристикою, оскільки визначає кількість випромінювання, що надходить до поглинального прошарку СЕ, тому необхідна оптимізація його товщини.

Результати моделювання світлових ВАХ приладів з різною товщиною прошарку CdS наведені на рис. 3.2 та у таблиці 3.2

Таблиця 3.2

Робочі характеристики СЕ при різній товщині віконного прошарку CdS

$d_{CdS},$ нм	$U_{oc},$ В	$J_{sc},$ мА/см ²	$FF,$ %	$\eta,$ %
50	0,51	23,16	74,8	8,8
100	0,51	21,70	74,7	8,2
150	0,50	20,76	74,7	7,9
200	0,50	20,14	74,7	7,6
250	0,50	19,71	74,6	7,4

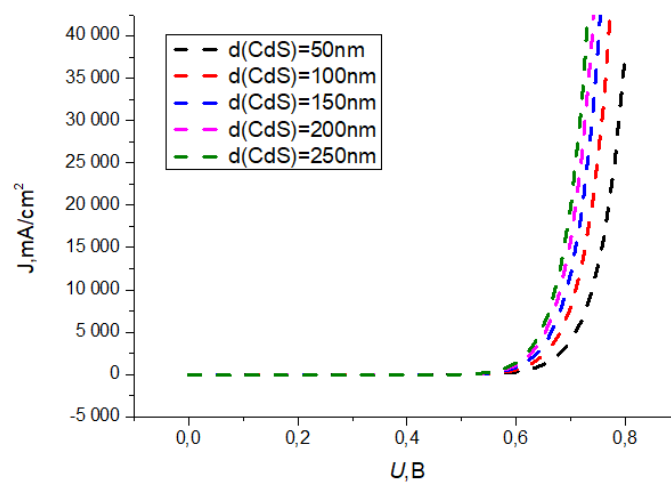


Рисунок 3.2. . Світлові ВАХ СЕ при різній товщині віконного прошарку CdS

В результаті проведених розрахунків було встановлено, що при підвищенні товщини віконного прошарку до 0,05 мкм спостерігається значне підвищення ККД СЕ. Моделювання процесів, що відбуваються у СЕ дозволило визначити оптимальні конструкційні характеристики реального ФЕП, а саме товщина віконного прошарку повинна складати 0,05 мкм.

3.3. Визначення товщини приконтактного прошарку

Зміна товщини приконтактного прошарку ZnO [25] також може впливати на ефективність СЕ. На рис. 3.3 та таблиці 3.3 наведені результати моделювання світлових ВАХ гетеросистеми в залежності від товщини цього прошарку.

Таблиця 3.3

Робочі характеристики СЕ при різній товщині приконтактного прошарку ZnO

$d_{ZnO, \text{нм}}$	$U_{oc}, \text{В}$	$J_{sc}, \text{мА/см}^2$	$FF, \%$	$\eta, \%$
50	0,51	23,16	74,7	8,8
100	0,51	23.10	74,8	8,86
150	0,50	23.04	74.8	8.83
200	0,50	23.00	74,7	8.81
250	0,50	22.92	74,7	8.7

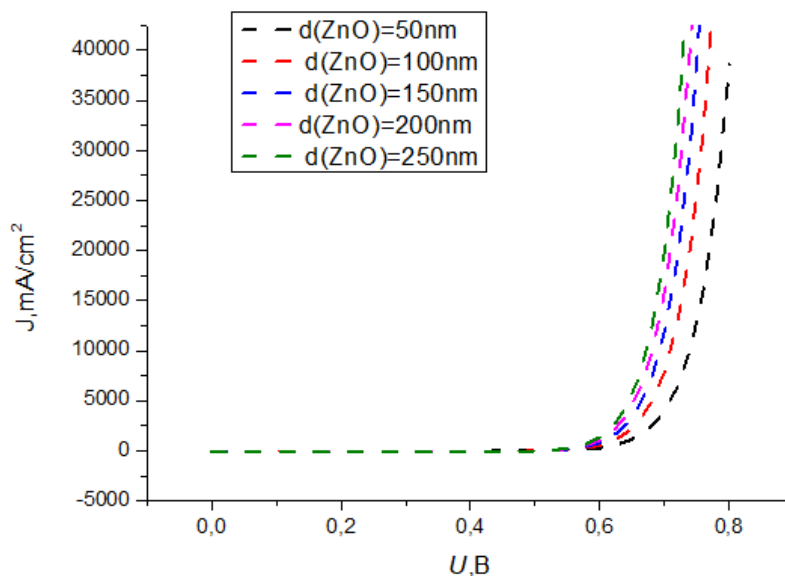


Рисунок 3.3. Світлові ВАХ СЕ при різній товщині приконтактного прошарку ZnO

З аналізу результатів моделювання видно, що при підвищенні товщини приконтактного прошарку спостерігається підвищення ККД СЕ до рівня 8,86 %. При цьому спостерігається відповідне збільшення значень U_{OC} до 0,51 В, та J_{SC} до 23,10 mA/cm^2

3.4. Визначення температури експлуатації

В процесі експлуатації під дією сонячного випромінювання СЕ можуть розігріватися, що може суттєво вплинути на їх робочі характеристики. В зв'язку з цим, нами проводились дослідження впливу робочої температури на вигляд ВАХ ФЕП [26]. Моделювання проводилося в інтервалі температур, які реально можуть реалізуватися при експлуатації СЕ $T = 280\text{-}320\text{ K}$, для оптимізованих значень товщини всіх шарів. Результати розрахунків основних характеристик ФЕП в залежності від температури експлуатації наведені на рис. 3.4 та в таблиці 3.4

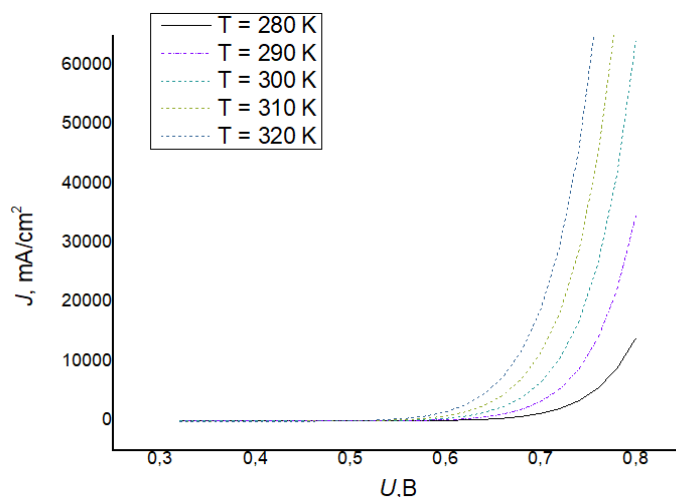


Рисунок 3.4. Світлові ВАХ СЕ при різній температурі експлуатації

Таблиця 3.4

Робочі характеристики СЕ при різній експлуатаційній температурі

T, K	U_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	η , %
280	0,56	23,3	73,3	9,5
290	0,53	23.3	73,4	9,2
300	0,5	23.3	73.4	8.8
310	0,43	23.4	74,4	8.4
320	0,47	22.4	73,1	8.0

Встановлено, що при збільшенні температури експлуатації від 280 К до 320 К ККД СЕ зменшувався від 9,5 % (280 К) до 8,0 % (320 К). Результат теж є фізично зрозумілим, оскільки при підвищенні T зменшується ширина забороненої зони матеріалу, відповідно зменшується контактна різниця потенціалів на гетеропереході, одночасно збільшуються струми витоку освітленого діоду.

ВИСНОВКИ

В роботі було проведене моделювання світлових ВАХ, а також спектральних розподілів квантової ефективності СЕ зі структурою CZTS/CnO/CdS.

В результаті були встановлені оптимальні конструктивні параметри ФЕП, що забезпечують їх максимальний ККД при температурі 280 К, а саме товщина поглинального прошарку CZTS – 1,5 мкм, віконного прошарку CnO – 0,05 мкм, проміжного прошарку CdS – 0,1 мкм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovoltaics* 18, 346 (2010).
- [2]. K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, *Prog. Photovoltaics* 12, 69 (2004).
- [3]. S. Maity, S. Dey, C.T. Bhunia, H. Saha, *J. Nano- Electron. Phys.* 6 No 4, 04005(7) (2014).
- [4] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991;353(6346):737–740.
- [5] Kato N, Takeda Y, Higuchi K, Takeichi A, Sudo E, Tanaka H et al. Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2009;93:893–7.
- [6] Chou TP, Zhang Q, Cao G. Effects of Dye Loading Conditions on the Energy Conversion Efficiency of ZnO and TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem.* 2007;111:18804-18811.
- [7] Lokteva I, Radychev N, Witt F, Borchert H, Parisi J, Kolny-Olesiak J. Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells: The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine. *J. Phys. Chem.* 2010;114:12784-12791.
- [8] Boix PP, Ajuria J, Pacios R, Garcia-Belmonte G. Carrier recombination losses in inverted polymer: Fullerene solar cells with ZnO hole-blocking layer from transient photovoltage and impedance spectroscopy techniques. *J. Appl. Phys* 2011;109:074514-1
- [9] Yip H-L, Hau SK, Baek NS, Ma H, Alex K, Y Jen. Polymer Solar Cells That Use Self-Assembled-Monolayer-Modified ZnO/Metals as Cathodes. *Adv. Mater.* 2008;20:2376–2382.
- [10] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, and H. Katagiri, “Cu₂ZnSnS₄-type Thin Film Solar Cells Using Abundant Materials,” *The Solid Films*, vol.515, pp. 5997-5999, 2007.
- [11] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. da Cunha, and B.-A. Schubert, “Cu₂ZnSnS₄ solar cells prepared with sulphurized dc-sputtered stacked metallic precursors,” *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7382-7385, 2010.
- [12]. G. Murugadoss, *J. Lumin.* 132, 2665 (2012).
- [13]. J. Nayak, H. Lohani, T.K. Bera, *Curr. Appl. Phys.* 11, 93 (2011).

- [14]. J. Nayak, Min-Kyu Son, Jin-Kyoung Kim, Soo-Kyoung Kim, Jeong Hoon Lee, Hee Je Kim, J. Electr. Eng. Technol. 7 No. 6, 965 (2012).
- [15] Jonathan J. Scragg, J.Timo Wätjen, Marika Edoff, Tove Ericson, Tomas Kubart, and Charlotte Platzer-Björkman, "A Detrimental Reaction At The Molybdenum Back Contact In $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells," Journal of the American Chemical Society, vol. 134, pp. 19330-19333, 2012.
- [16] S. Levchenko, V. E. Tezlevan, E. Arushanov, S. Schorr, and T. Unold, "Free-To-Bound Recombination In Near Stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Single Crystals," Physical Review B, vol. 86, pp. 045206, 2012.
- [20]. N. Hernandez-Como, A. Morales-Acevedo, Sol. Energy Mat. Sol. C. 94, 62 (2010).
- [21]. Y. Liu, Y. Sun, A. Rockett, Sol. Energy Mat. Sol. C. 98, 124 (2012).
- [22]. M. Belarbi, A. Benyoucef, B. Benyoucef, Adv. Energ. 1 No 3, 1 (2014).
- [23]. R.E.I. Schropp, M. Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology (Boston: Kluwer: 1998).
- [24]. M. Burgelman, P. Nolett, S. Degrave, Thin Solid Films 361362, 527 (2000).
- [25]. A. Morales-Acevedo, N. Hernandez-Como, G. Casados-Cruz, Mat. Sci. Eng. B: 177, 1430 (2012).
- [26]. M. Hädrich, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Kraft, Sol. Energy Mat. Sol. C. 95, 887 (2011). 27