

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ КРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних  
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**Моделювання робочих характеристик фотоперетворювачів на базі  
CZTS/ZnO**

Студент гр. ЕІ-81к

М.Г. Симоненко

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

М.М.Іващенко

Конотоп 2022

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є моделювання фізичних процесів, які відбуваються при фотоперетворенні у сонячному елементі, виконаному на основі CZTS/ZnO.

Мета роботи полягає у визначенні оптимальних конструктивних параметрів, які дозволять отримати максимально можливу ефективність фотоелектричного перетворення конкретного сонячного елемента.

При виконанні роботи використовувалося програмне середовище SCAPS.

Були визначені оптимальні значення товщин поглинаючого, віконного, фронтального струмознімального шарів, які дозволили встановити параметри фотоелектричного перетворювача з максимальною ефективністю.

Робота викладена на 29 сторінках, у тому числі включає 8 рисунків, 2 таблиці, список цитованої літератури із 22 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** CZTS, ВAX, Сонячний елемент, Моделювання, Гетероперехід.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ГЕТЕРОПЕРЕХІД</b> .....	5
<b>1.1 Фізичні явища, що відбуваються у гетеропереходах</b> .....	5
<b>1.2 Основні властивості гетеропереходів</b> .....	6
<b>РОЗДІЛ 2. СИМУЛЯЦІЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ У СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ</b> .....	11
<b>2.1. Середовище AMPS</b> .....	11
<b>2.2. Середовище PC-ID</b> .....	13
<b>2.3. Середовище ASA</b> .....	14
<b>2.4. Програмне середовище SCAPS</b> .....	16
<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	19
<b>3.1. Вибір вхідних параметрів для моделювання</b> .....	19
<b>3.2. Вплив товщини шару CZTS</b> .....	20
<b>3.3. Вплив товщини віконного шару ZnO</b> .....	22
<b>3.4. Вплив товщини контактного шару Al:ZnO</b> .....	24
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	25
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	26

## 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 прямо зонних напівпровідників. Тонкі плівкові сонячні 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 дифузю. З цієї причини були введені нові тонкоплівкові матеріали, такі як  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

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

## РОЗДІЛ 1

### ФІЗИЧНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ГЕТЕРОПЕРЕХІД

#### 1.1. Фізичні явища, що відбуваються у гетеропереходах

У великій кількості приладів на базі напівпровідників використовується зміна властивостей матеріалів під дією різного роду випромінювань. При роботі фотоперетворювачів, фотодетекторів, автодетекторів жорсткого випромінювання проходять слідуючі фізичні процеси [10]:

1. Генерація пар «електрон-дірка» під впливом світлового випромінювання;
2. Дифузія не-основних генерованих носіїв до  $p-n$  переходу або гетеропереходу;
3. Розділення носіїв заряду електричним переходом;
4. Збирання носіїв резистивними контактами.

Кількість електронно-діркових пар, що генеруються у матеріалі, визначається його шириною  $33$ , характером міжзонних переходів (прямі або непрямі), коефіцієнтами поглинання та відбиття світла від поверхні зразка, товщиною шару тощо. При дифузії фотогенерованих носіїв у напрямі бар'єру розділення присутні їх втрати у результаті поверхневої та об'ємної рекомбінацій.

Однією з причин зниження ефективності фотоактивних приладів є втрати носіїв при їх збиранні омичними контактами, внаслідок існування послідовного та шунтуючого опорів приладу [111]. Шунтуючий опір у еквівалентну схему приладу вводиться для врахування струмів, обумовлених

присутністю у матеріалі поверхневого шару зі зміненими властивостями, меж зерен тощо. Послідовний опір приладової структури звичайно складається з опору напівпровідникових шарів, опору розтікання, і опору контакту метал-напівпровідник. Опір розтікання можна зменшити, використовуючи не орієнтовані скляні підкладки з підшаром високопровідного, прозорого для випромінювання матеріалу ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  та ін) [12]. Послідовний опір фотоперетворювачів на основі гетеро-переходів, складається з опору поглинального шару CZTS та матеріалу оптичного вікна  $\text{ZnO}$ . Щоб його знизити, звичайно зменшують товщину віконних шарів до (100-200) нм та, шляхом легування, зменшують опір поглинального шару чотирикомпонентної сполуки [13].

## 1.2. Основні властивості гетеропереходів

Гетеропереходами називається контакт двох напівпровідникових матеріалів, які відрізняються один від одного структурними та електрофізичними властивостями, такими, як: кристалічна структурна досконалість, ширина забороненої зони, спорідненість електронів, оптична діелектрична стала, ефективна маса електронів та дірок тощо. Внаслідок наведеного вище експериментальне дослідження гетеропереходів та їх теоретичний описання є набагато складнішими, ніж для стандартних *p-n*-переходів.

Вольт-амперна характеристика ідеального *p-n*-переходу описується так званою дифузійною моделлю або моделлю Андерсона [14]. Така модель зневажає наявністю зарядів на межі поділу напівпровідників, зумовлених приповерхневими станами. У даному випадку теорія зарядоперенесу крізь гетероперехід являє собою узагальнення теорії переносу току через гомо-перехід.

Хоча модель Андерсона звичайно застосовується для будови енергетичних діаграм анізотипних гетеропереходів, залежність струму від напруги та температури реальних структур, дана модель описує доволі погано. Крім того, експериментальні значення току крізь двохшарову структуру виявляються набагато меншими, ніж отримані з використанням типової теоретичної моделі.

Для опису механізму перенесення струму через гетероперехід в наш час, окрім моделі Андерсона, було запропоновано кілька інших фізичних моделей: емісійна, рекомбінаційна, емісійно-рекомбінаційна, тунельна і тунельно-рекомбінаційна. Відповідно, всі дані струми, які протікають через гетеро-перехід [14], поділяються на теплові і нетеплові.

Важливою особливістю дифузійної, емісійної та емісійно-рекомбінаційної моделей є те, що вони призводять до аналогічного виразу, що описує вольт-амперну характеристику гетеропереходу. Цей вираз не відрізняється від того, що описує вольт-амперну характеристику гомопереходів, і має наступний вигляд [14]:

$$I = I_d - I_c = I_0 \left[ \exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (1.3)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right). \quad (1.4)$$

де  $I_0$  – струм насичення гетеропереходу;

$e$  – заряд електрона;

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

$A$  – діодний коефіцієнт (коефіцієнт ідеальності переходу);

$I_{00}$  – константа, яка не залежить від температури;

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

У виразі (1.3) знак «плюс» відповідає прямій гілці вольт-амперної характеристики, «мінус» – зворотній. Механізм струмоперенесення визначає величину діодного коефіцієнта та струму насичення. Сам механізм зарядопереносу крізь міжфазну границю визначається присутністю приповерхневих станів, видом зонної діаграми, ступенем легування плівок та ін. [14].

Для пояснення особливостей проходження струму через деякі реальні гетеропереходи з великою концентрацією приповерхневих станів на гетеро-межі була запропонована модель, яка враховує наявність на ній тонкого шару речовини зі спотвореною кристалічною ґраткою та високою рухливістю рекомбінації носіїв заряду [14]. Відповідно, електрони та дірки досягають локалізованих станів на визначеній межі з використанням тунелювання з енергетичних зон матеріалів гетеропари. Фактично, у моделі, яка отримала назву тунельно-рекомбінаційної, гетероперехід являє собою два послідовно з'єднані контакти метал – напівпровідник [14].

У цьому випадку зарядоперенесення через ГП визначається процесами, які не залежать від температури вимірювання. Відповідна ВАХ може бути записана у вигляді

$$I = I_0 [\exp(\pm \alpha U) - 1], \quad (1.5)$$

де 
$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T). \quad (1.6)$$

де  $I_{00}$  – константи, які не залежать від напруги та температури.

Гетеропереходи, утворені сполуками чотирикомпонентними, досліджуються небагато років. В основному, вивчені структури, де на монокристалічну підкладку з однієї сполуки нанесена епітаксіальна плівка



іншої. Основні характеристики гетеропереходів, що містять у своєму складі сполуки CIGS, CZTS наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

**Гетеропереходи на бази чотирьохкомпонентних сполук**

Гетероперехід	Невідп. ґраток, %	Метод виготовлення	Структура плівок
CdS-CZTS	4,0	нанесення CZTS на кристал CdS	полікристалічна
ZnSe-CIGS	14,0	нанесення ZnSe у вакуумі на кристал CIGS	полікристалічна текстурована
ZnSe-Cd <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Te	7,5	нанесення ZnSe у вакуумі на кристал Cd <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Te	полікристалічна текстурована
ZnSe-CZTS	6,8	одночасне вакуумне нанесення ZnSe та CZTS	плавний полікристалічний перехід
		послідовне нанесення ZnSe та CZTS	плавні та різкі полікристалічні переходи
CZTS-ZnTe	6,0	послідовне нанесення ZnTe та CZTS	полікристалічна
ZnSe-ZnTe	7,0	вакуумне нанесення ZnSe на кристал ZnTe	полікристалічна
		вакуумна епітаксія ZnSe і ZnTe	мозаїчна
ZnTe-CZTS	0,2	епітаксія з газової фази CZTS на кристал ZnTe	монокристалічна
		вакуумне нанесення CZTS на кристал ZnTe	полікристалічна

Із таблиці видно, що найбільш дослідженими є гетеропереходами «кристал-плівка», при цьому найбільш якісні епітаксіальні шари

отримуються при використанні газотранспортних методів. Тільки пара ZnTe-CZTS створює перехід з межею розділу, близькою до ідеальної, в інших випадках відмінність параметрів кристалічних ґраток сполук складає декілька відсотків, і тому властивості гетеропереходів визначаються приповерхневими дислокаціями невідповідності та створеними ними зарядженими центрами.

Вольт-амперні характеристики гетеропереходів можуть бути описані наступним виразом:

$$I = I_s \exp\left[\frac{e(V - IR_s)}{\eta kT}\right] - I_f. \quad (1.7)$$

де  $I_s$  - темновий струм насичення;

$I_f$  – фотострум;

$R_s$  – послідовний опір переходу.

На відміну від гомопереходів, на експериментальних кривих від гетеропереходів не спостерігається паралельного зміщення світлового зворотнього струму в порівнянні з темновим, прямі гілки темної та світлової вольт-амперної характеристики перетинаються. Ці особливості пов'язані з фотопровідністю CZTS. Крім того, швидке зростання прямого струму при освітленні зумовлене фотоінжекцією електронів в ZnTe. Якщо в темряві, внаслідок різниці бар'єрів для дірок та електронів, струм є в основному дірковим, то при освітленні з'являється і електронна складова [14, 15].

При кімнатній температурі гетеропереході ZnO/CZTS електрорушійна сила холостого ходу при сонячному освітленні складає 0,42 В. При опроміненні неодимовим лазером з малою інтенсивністю пучка значення напруги, та його залежність від рівня збудження не відрізняються від аналогічних залежностей, отриманих при звичайному освітленні [16].

## РОЗДІЛ 2

### СИМУЛЯЦІЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ У СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

Для проведення числового моделювання робочих характеристики фотоелектричних перетворювачів на даний час використовуються наступні програмні пакети: AMPS [17], wx-AMPS [18], PC-1D [19], ASA [20], SCAPS [21]. Останній пакет, завдяки можливості врахування як індивідуальних властивостей шарів напівпровідників, так і рекомбінаційних процесів, що відбуваються на міжфазній границі, був обраний нами для проведення процедури моделювання (SCAPS). Далі необхідно провести аргументацію вибору саме даного програмного пакету.

#### 2.1. Середовище AMPS

AMPS (analysis of microelectronic and photonic structures), [17] чисельно розв'язує три керуючих рівняння напівпровідникових пристроїв (рівняння Пуассона та рівняння безперервності електронів та дірок), без будь-яких априорних 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:

- Гомо- та гетеропереходи  $p-n$  і  $p-i-n$  типів, фотоперетворювачі та детектори;

- Гомо- та гетероперехідні мікроелектронні структури  $p-n$ ,  $p-i-n$ ,  $n-i-n$  та  $p-i-p$  типів;
- багатоконпонентні фотоелектричні перетворювачі;
- багатоконпонентні мікроелектронні структури;
- композиційно-градуїований детектор і сонячні елементи;
- композиційно-градуїовані мікроелектронні структури;
- новий пристрій мікроелектронної, фотоелектричної та оптико-електронної конструкції;
- Бар'єрні пристрої Шоттки з додатковими зворотними шарами.

Виведені рішення забезпечуються моделюванням AMPS, можуть бути отримані такі квантові виходи, темнові та світлові ВАХ. Вони можуть бути розраховані як функція температури. Для сонячних елементів та детекторних структур також можна отримати ефективність використання колекторів як функцію напруги, зміщення світла та температуру. Крім того, важливою є інформація стосовно розподілу електричного поля, концентрації носіїв заряду, рекомбінаційні профілі та індивідуальні густини струму носіїв в залежності від геометричного положення, можуть бути вилучені з програмного пакету 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;
- доволі узагальнена модель електронно-діркового розриву, яка може відповідати будь-якому розподілу щільності станів в основному чи на інтерфейсі;
- репліка від групи до переносу, за прикладом механізму Шоклі-Ріда-Холла;
- рекомбінаційна модель, яка обчислює трафік рекомбінації за Шоклі-Рідом-Холлом за допомогою будь-якого введеного загального розподілу стану зазорів замість часто використовуваного підходу одиничного рівня рекомбінації;

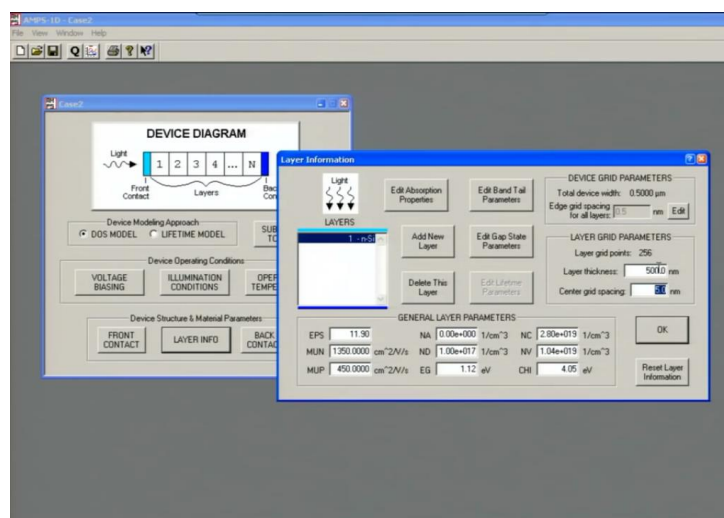


Рисунок 2.1. - Зовнішній вигляд середовища AMPS

## 2.2. Середовище PC-ID

PC-ID - це програмний пакет для персональних комп'ютерів, що використовують кінцевий елементний аналіз для вирішення в одномірному масиві проблеми побудови ВАХ. Як заявляє автор [18] ця програма є особливо корисною для аналізу ефективності оптоелектронних пристроїв,

таких як фотоелектричні перетворювачі, але може бути застосований до будь-якого біполярного пристрою, де потоки носіїв зарядів є перш за все одномірними.

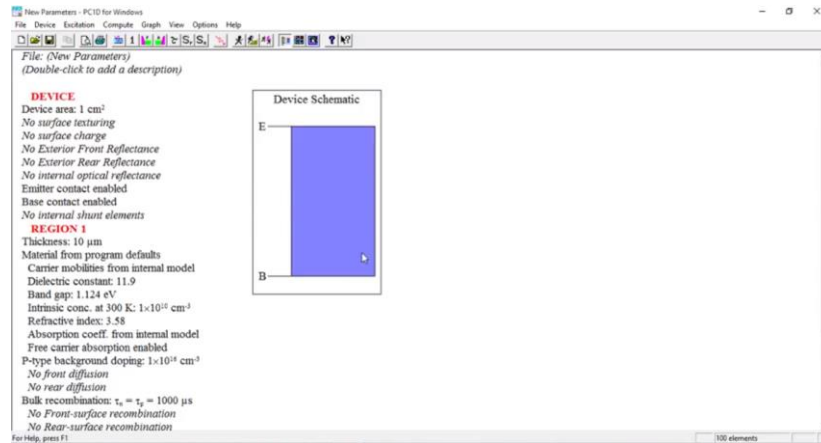


Рисунок 2.2. - Зовнішній вигляд програмного середовища PC-1D

### 2.3 Середовище ASA

Програмний пакет ASA (Advanced Semiconductor Analysis) [20] розроблений для проведення процедури моделювання пристроїв на основі аморфних та кристалічних напівпровідників. Програмне середовище ASA розв'язує основні напівпровідникові рівняння в одновимірному вигляді (рівняння Пуассона та два рівняння неперервності у випадку електронів і дірок) і використовує в якості змінних величин концентрацію вільних електронів, концентрацію дірок, та електростатичний потенціал  $\psi$ .

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

Моделювання тонкоплівкових пристроїв на базі вимагає врахування електронної структури гідрогенізованого аморфного кремнію (a-Si: H) та гідрогенізованого мікрокристалічного кремнію ( $\mu$ c-Si: H). Просторовий розпад в атомній структурі a-Si: H призводить до безперервної щільності

станів в енергетичному зазорі зони провідності без чітко визначених меж діапазонів провідності та валентної зони. Розглядаючи транспортні властивості носіїв заряду в a-Si: H, слід чітко розрізняти розширені стани та локалізовані стани в розподілі. Локалізовані стани в межах проміжків діапазонів рухливостей надзвичайно сильно впливають на процеси захоплення носіїв заряду та рекомбінацію, тому неможливо проігнорувати захоплений заряд у локалізованих станах, як це часто трапляється при моделюванні кристалічних напівпровідникових пристроїв. Локалізовані стани в розриві рухливості a-Si: H можуть бути різного характеру, що вимагає різних підходів для розрахунку статистики генерації рекомбінації за допомогою цих станів.

Рекомбінація за механізмом Шоклі-Ріда-Холла з використанням станів, введених домішками, є незначною для a-Si: H порівняно з рекомбінацією через остаточні стани абонеперервні стани зв'язку, тому не використовується для аморфних плівок у пристрої структур Проте програмний пакет ASA дозволяє використовувати рекомбінацію за Шоклі-Рідом-Холлом на основі часу експлуатації носія для кристалічних матеріалів.

З оптичної точки зору, для ефективного використання сонячного спектру, так і управління світлом всередині фотоелектричних перетворювачів є важливими для досягнення високої ефективності перетворення світла. У сучасних тонкоплівкових сонячних елементах обробка світла здійснюється шляхом впровадження технологій легкого захоплення.

Методи світлової обробки 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 шорстких інтерфейсах, і моделювання фотоелектричних перетворювачів має

враховувати процеси розсіювання на нерівних інтерфейсах, щоб точно визначити профіль генерації носіїв заряду всередині сонячної батареї.

## 2.4 Програмне середовище SCAPS

Симулятор ефективності фотоелектричного перетворювача (SCAPS) - це двомірне програмне середовище, призначене для моделювання сонячних батарей, розроблене дослідниками кафедри електроніки та інформаційних систем (ELIS) Університету Гента, Бельгія. Спочатку середовище SCAPS було розроблено для сонячних батарей типу  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CdTe}$ , але завдяки численним модернізаціям, цей симулятор може бути використаний як універсальний полікристалічний тонкоплівковий симулятор пристрою для моделювання сонячних елементів CZTS, CGS, CIGS крім кристалічних сонячних елементів (сімейство Si і GaAs) та аморфних фотоперетворювачів (a-Si і мікрморфних Si) (рис.2.4.).

Деякі з його основних функцій:

- Майже всі фізичні параметри можна класифікувати у новому вікні, за необхідності;
- Можливість оцінювання стаціонарної смуги діаграми, профілю рекомбінації та транспортування носіїв;
- Параметри змінної напруги, температури та освітлення;
- Можливість розрахунку концентрацій та струмів в заданих робочих точках,  $J-V$ ,  $C-V$ ,  $C-f$  і  $Q-V$  залежностей, струмових залежностей, спектральних характеристик;
- Можливість моделювання фотоелектричних перетворювачів зі зміною коефіцієнтів поглинання поглинального шару;
- Можливість обчислення одиничних і двійкових значень;



– Можливість виводу та експортування кінцевих та проміжних значень, графіків та інших важливих даних.

Даний програмний пакет, завдяки можливості врахування як індивідуальних властивостей напівпровідникових шарів, так і процесів рекомбінації, що відбуваються на міжфазній границі, був обраний нами для проведення процедури моделювання. Крім цього, середовище SCAPS дає можливість моделювання фізичних процесів у структурах, що містять до семи напівпровідникових шарів, з різними профілями легування та довільним енергетичним розподілом донорів чи акцепторів у цих шарах та на гетеромежі.

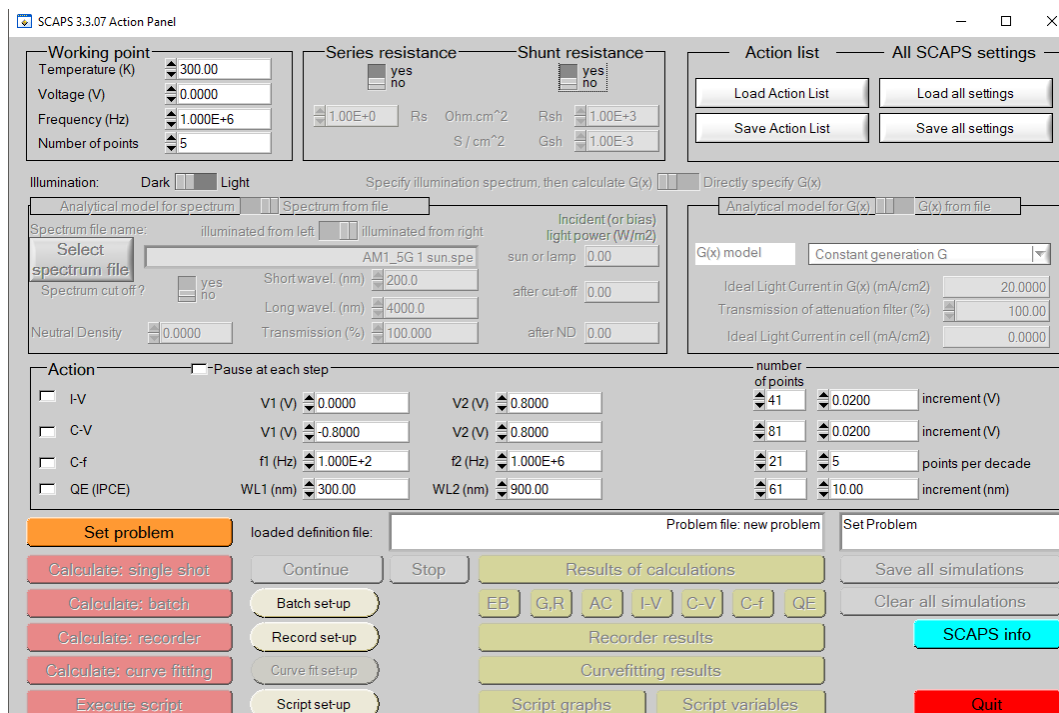


Рисунок 2.3. - Робоча панель середовища SCAPS

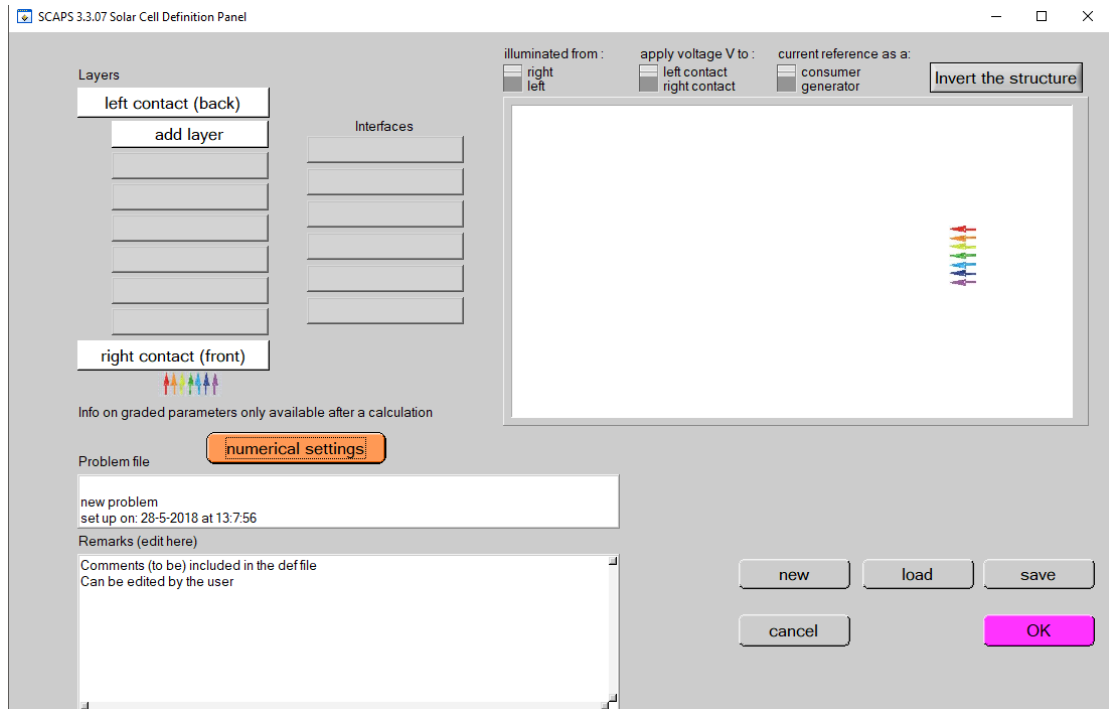


Рисунок 2.4. - Панель задавання параметрів

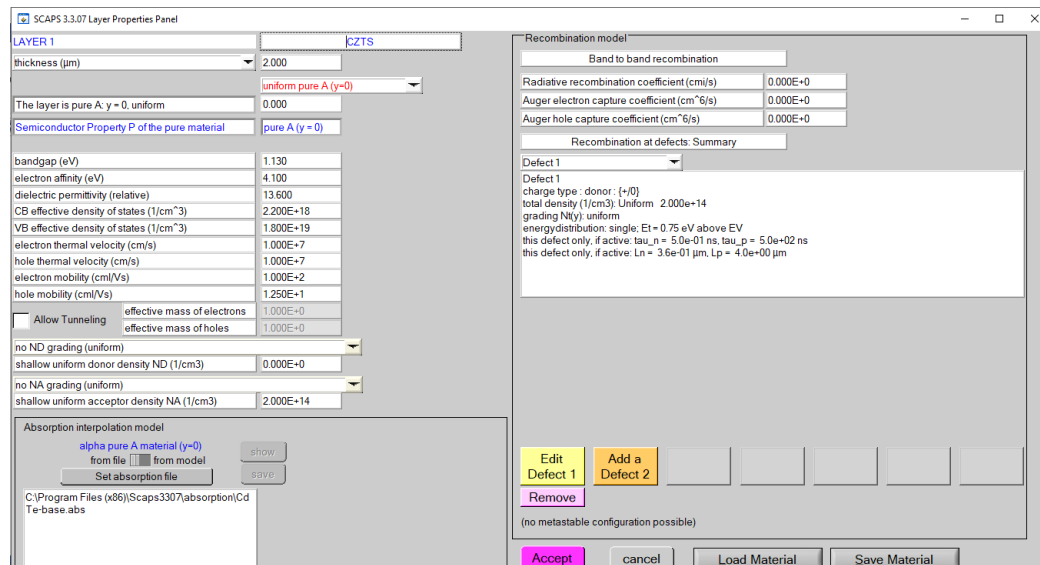


Рисунок 2.5. - Панель властивостей окремих шарів

## РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1 Вибір вхідних параметрів для моделювання

Як вже вказувалося, програмний пакет SCAPS - це прикладна програма, що розроблена для моделювання у реальному часі основних електричних характеристик фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) з гетеропереходом (ГП). У цьому розділі наведені результати моделювання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та визначення основних характеристик сонячних елементів (СЕ) з конструкцією Al:ZnO/ ZnO / CZTS.

Процес моделювання проводився з використанням наступних початкових умов: чотири з п'яти параметрів моделювання (товщина поглинального шару CZTS, товщина віконного шару ZnO, концентрація домішки магнію у твердому розчині, товщина фронтального струмознімального шару Al:ZnO, робоча температура приладу) мали фіксоване значення, в той час, як один з них змінювався. Розрахунки проводилися в умовах освітлення AM 1.5.

Перед початком процесу розрахунків необхідно було обрати вхідні базові параметри моделювання, такі як: товщини поглинального, віконного та струмопровідного шарів ( $d$ ), значення ширини  $33 (E_g)$  шарів та спорідненості електронів ( $\chi$ ), а також діелектричні сталі ( $\epsilon/\epsilon_0$ ), рухливості електронів ( $\mu_n$ ) та дірок ( $\mu_p$ ) в матеріалі, їх ефективні маси ( $m_n / m_0$  та  $m_p / m_0$ , відповідно), густини станів у зоні провідності ( $N_C$ ) та валентній зоні ( $N_V$ ), тощо [260]. Значення цих параметрів, використані для моделювання наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Параметри числового моделювання

Параметр	CZTS	ZnO	Al:ZnO
$E_g$ , eВ	1,51	3,10	3,50
$X$ , eВ	4,07	3,02	4,65
$\varepsilon/\varepsilon_0$ , відн.од.	18,10	8,70	9,00
$N_C$ , см <sup>-3</sup>	$2,20 \cdot 10^{20}$	$2,50 \cdot 10^{19}$	$2,20 \cdot 10^{18}$
$N_V$ , см <sup>-3</sup>	$5,50 \cdot 10^{19}$	$4,20 \cdot 10^{19}$	$1,80 \cdot 10^{19}$
$\mu_n$ , см <sup>2</sup> /с	100	100	100
$\mu_p$ , см <sup>2</sup> /с	10	50	25
$m_n/m_0$ , відн.од.	-	0,35	0,38
$m_p/m_0$ , відн.од.	0,42	-	-

### 3.2 Вплив товщини шару CZTS

Товщина поглинального шару є важливим робочим параметром СЕ оскільки визначає кількість світла поглинутого приладом [22]. На рис. 3.1 представлені результати моделювання світлових ВАХ СЕ з конструкцією Al:ZnO / ZnO / CZTS та визначення їх основних робочих характеристик як функції зміни товщини поглинального шару. При цьому, товщина двох інших шарів - віконного та струмознімального складала –  $d_{ZnO} = 100$  нм,  $d_{AL:ZNO} = 100$  нм; робоча температура приладу дорівнювала 320 К.

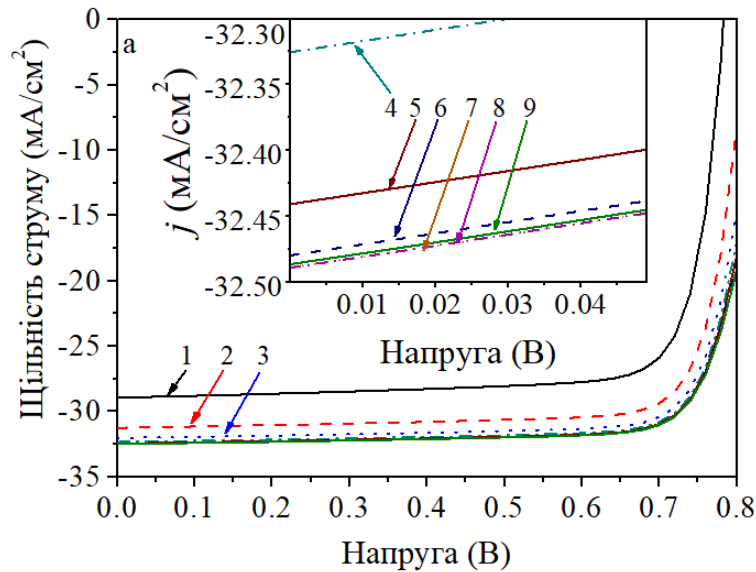


Рисунок 3.1 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією Al:ZnO / ZnO / CZTS при різних товщинах поглинаючого шару, мкм: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 7 (7), 8 (8), 9 (9)

Аналіз ВАХ показав, що при збільшенні товщини поглинаючого шару від 1,0 мкм до 5,0 мкм напруга холостого ходу слабо збільшувалася від  $U_{xx} = 0,78$  В до  $U_{xx} = 0,88$  В. При цьому густина струму короткого замикання спочатку поступово збільшувала своє значення – від  $J_{кз} = 28,94$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  до  $32,49$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $d < 3$  нм), після чого залишалася сталою ( $d > 3$  нм) [22].

Нажаль, збільшення  $d$  приводило до деякого зменшення фактору заповнення ВАХ приладів, що пов'язано зі збільшенням їх послідовного опору [22].

Було виявлено, що для ФЕП спостерігалось зростання значення ККД ФЕП під час збільшення товщини поглинаючого шару. При цьому, при зростанні  $d$  шару CZTS від 1 мкм до 3 мкм ефективність приладу збільшувалася від 13,21 % до 14,88 %. Виявлений ефект може бути обумовлений накладанням двох факторів: збільшенням поглинання сонячного випромінювання та одночасним збільшенням опору ФЕП. Як результат, ефективність приладів стабілізується при товщині шару CZTS

3 мкм. Ця товщина є оптимальною для створення відповідних СЕ, саме тому вони використовувались в подальших наших розрахунках [22].

### 3.3. Вплив товщини віконного шару ZnO

На рис. 3.2 наведені результати моделювання світлових СЕ двох різних конструкцій при різних товщинах віконних шарів. Ця величина є важливим конструктивним параметром приладу, оскільки може суттєво впливати на кількість світлового випромінювання, яке потрапляє до поглинального шару [22].

Було встановлено, що значення  $U_{xx}$  не залежало від товщини шару ZnO, який змінював своє значення від 25 нм до 100 нм. Одночасно, як і очікувалося, збільшення  $d$  віконного шару призводило до зменшення густини струму короткого замикання від 34,59 мА/см<sup>2</sup> до 32,49 мА/см<sup>2</sup>. Таку поведінку  $J_{кз}$  можна пояснити збільшенням поглинання фотонів у віконному шарі, що зменшувало кількість світла, яке доходило до поглинального шару приладу [22]. Як результат, ККД ФЕП зменшувався при зростанні товщини віконного шару, що добре корелює з результатами інших авторів [1]. Таким чином, прилади повинні мати віконний шар мінімальної технологічно досяжної товщини [22].

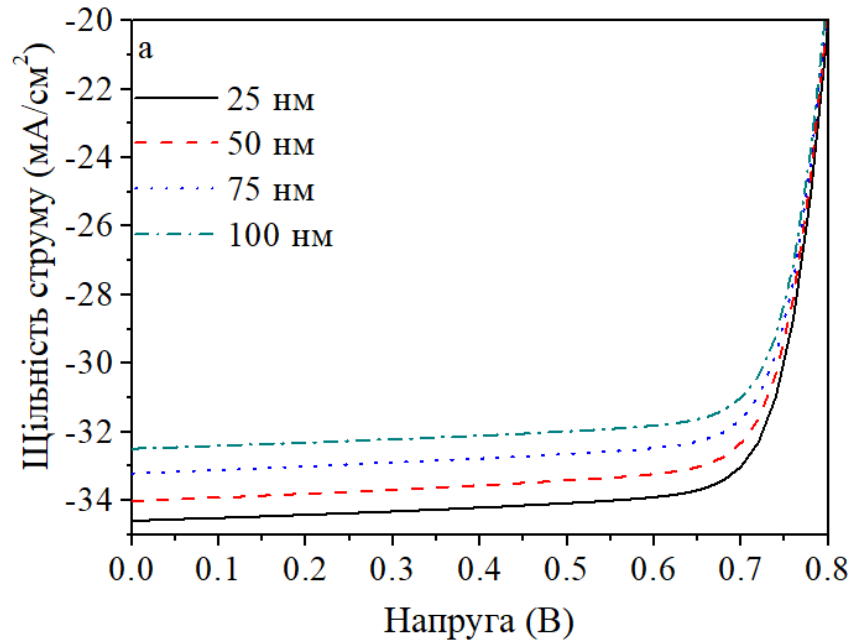


Рисунок 3.2 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією Al:ZnO / ZnO / CZTS при різних товщинах віконного шару ZnO  $d_{ZnO}$ , нм: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4)

Варто зауважити, що одержання віконних шарів реальних СЕ з товщиною  $d < 25$  нм є неможливим. Ці значення обмежуються сучасними технологічними можливостями, тому моделювання характеристик приладів при  $d$  менших за 25 нм не проводився [22].

Таким чином, в результаті моделювання одержані оптимальні для створення високоефективних СЕ значення товщини віконних шарів, які склали для приладів обох конструкцій 25 нм. Ці дані використовувалися в подальших розрахунках [22].

### 3.4. Вплив товщини контактної шару Al:ZnO

На рис. 3.3 представлені результати моделювання СЕ при різних товщинах фронтального струмознімального контакту Al:ZnO [22].

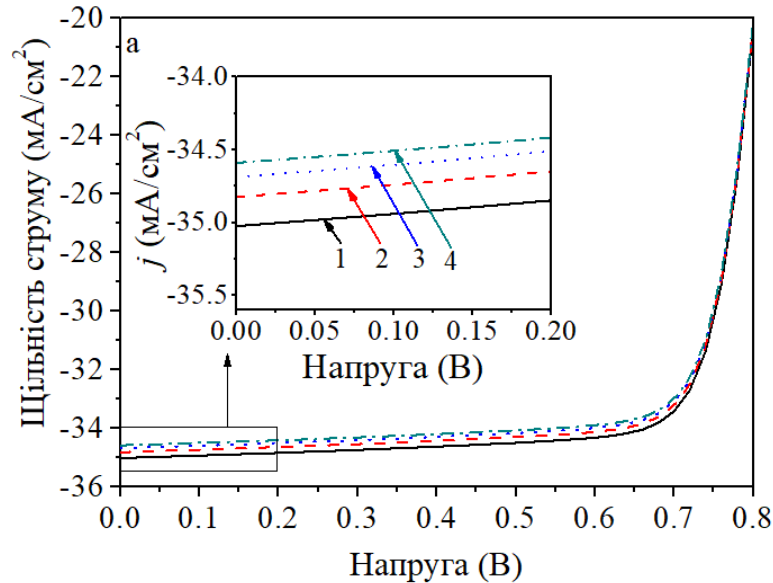


Рисунок 3.3 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією Al:ZnO / ZnO / CZTS при різних товщинах фронтального струмознімального контакту  $d_{AL:ZNO}$ , нм: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4)

Було встановлено, що збільшення товщини шару Al:ZnO призводило до зменшення значення  $\eta$  від 15,55 % до 15,26 %. Одержані результати дозволяють зробити висновок про необхідність використання в подальшому струмопровідного шару Al:ZnO з мінімальною технологічно можливою товщиною 25 нм [22].



## ВИСНОВКИ

Встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CZTS ( $\eta = 15,12\%$ ), при цьому найбільші значення ефективності має прилад при використанні Al:ZnO як струмознімального та ZnO як віконного шарів  $\eta = 19,12\%$  при товщині  $d_{\text{Al:ZnO}} = 100$  нм.

Визначено робочі характеристики таких приладів. Отримані значення  $U_{\text{xx}} = 0,90$  В,  $J_{\text{кз}} = 34,95$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 76,46\%$ ,  $\eta = 23,89\%$ ; для структури Al:ZnO / ZnO / CZTS.

Мета роботи, яка полягала у визначенні оптимальних конструктивних параметрів, які дозволять отримати максимально можливу ефективність фотоелектричного перетворення конкретного сонячного елемента, була досягнена.

При виконанні роботи використовувалося програмне середовище SCAPS.

Були визначені оптимальні значення товщин поглинаючого, віконного, фронтального струмознімального шарів, які дозволили встановити параметри фотоелектричного перетворювача з максимальною ефективністю.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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

7. J. Kim, B. Gila, R. Mehandru, J.W. Johnson, J.H. Shin, K.P. Lee, B. Luo, A. Onstine, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, F. Ren, Electrical characterization of gallium metal oxide semiconductor diodes using MgO as the gate oxide, *J Electrochem. Soc.* 149 (2002) G482-G484.
8. P. Yang, C. Lieber, Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities, *Science* 273 (1996) 1836-1840.
9. M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M.K. Hossain, M. Reefaz Rahman, M.J. Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, M. Hoq, Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Results Phys.* 7 (2017) 2683-2691.
10. K. Huang, Z. Tang, L. Zhang, J. Yu, J. Lv, X. Liu, F. Liu, Preparation and characterization of Mg-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3710-3713.
11. H. Hashim H, S.F.A. Samat, S.S. Shariffudin, P.S.M. Saad, 2018. Investigation of annealing temperature on copper oxide thin films using sol-gel spin coating technique, *Mater. Sci. Eng.* 340, 012008.
12. C. Ravi Dhas, D. Alexander, A.J. Christy, K. Jeyadheepan, A.M.E. Raj, C.S. Raja, Preparation and characterization of CuO thin films prepared by spray pyrolysis technique for ethanol gas sensing application, *Asian J Appl. Sci.* 7 (2014) 671-684.

13. Maruyama T. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 56 (1998) 85–92.
14. Іващенко М.М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe і гетеропереходів на їх основі: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Іващенко Максим Миколайович. – Суми, 2014. – 163 с.
15. M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Keller, H.N. Barad, P.M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A.Y. Anderson, A. Zaban, E. Fortunato, TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 132 (2015) 549-556
16. H.S. Kim, J.W. Lim, S.J. Yun, M.A. Park, S.Y. Park, S.E. Lee, H.C. Lee, 2013. Fabrication and characterization of rapidly oxidized p-type Cu<sub>2</sub>O films from Cu films and their application to heterojunction thin-film solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 10MB17.
17. W. Zhang, U.W. Paetzold, M. Meier, A. Gordijn, J. Hüpkes, T. Merdzhanova, Thin-film silicon solar cells on dry etched textured glass, *Energ. Proc.* 44 (2014) 151–159.
18. R. Wick, S.D. Tilley, Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 26243-26257.
19. L. Wang, Y. Zhao, G. Wang, H. Zhou, C. Geng, C. Wu, J. Xu, Enhancing the efficiency of ZnO/Cu<sub>2</sub>O inorganic nanostructure solar cells simply by CdS quantum dots, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 130 (2014) 387–392.

20. T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, 2011. High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheets, *Appl. Phys. Express.* 4, 062301.
21. O. L. Lisitski, M. E. Kumekov, S. E. Kumekov, E. I. Terukov, Thin-film polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction, *Semiconductors+* 43 (2009) 794–796.
22. Д'яченко О.В. Оптимізація структурних, оптичних та електричних характеристик шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі оксидів Mg, Zn, Cu, отриманих спреї-піролізом: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Д'яченко Олександр Вікторович. – Суми, 2019. – 196 с.