Електроніка

Сумський державний університет

Автор: Данильченко Петро Сергійович

Керівник: Опанасюк Анатолій Сергійович, д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри електроніки та комп'ютерної техніки

КОНКУРСНА РОБОТА

на тему:

«Моделювання фізичних процесів втрати енергії у фотоперетворювачах 3-го

покоління із поглинальним шаром Cu_2ZnSnS_4 »

Шифр: «Фотон»

Суми 2018

3MICT

ВСТУП3
РОЗДІЛ 1 НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ
СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ 3-ГО ПОКОЛІННЯ5
1.1 Матеріали, які використовуються для створення поглинального,
віконного та струмознімального шарів СЕ5
1.2. Моделювання фізичних процесів у СЕ на основі CZTS7
1.2.1. Процеси внутрішніх втрат у СЕ та шляхи їх зменшення
1.2.2. Оптичні та рекомбінаційні втрати у CE на основі сполуки CZTS8
РОЗДІЛ 2 ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ РОБОТИ СЕ9
2.1 Фотоелектричний ефект на якому базується робота СЕ9
2.2 Еквівалентна схема СЕ100
2.3 Конструкції сучасних ФЕП12
РОЗДІЛ З ВПЛИВ ОПТИЧНИХ ТА РЕКОМБІНАЦІЙНИХ ВТРАТ НА
ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕ
3.1 Максимальна густина струму J_m , вихідна потужність P^{out}_{max} , напруга
холостого ходу U_{oc} , фактор заповнення <i>FF</i> , ефективність η ФЕП188
ВИСНОВКИ
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ266

ВСТУП

У теперішній час світове споживання енергії складає 12,3 ТВт, при цьому передбачено, що енергетичні потреби людства зростуть до 30 ТВт у 2050 році. У такому контексті пошук альтернативних джерел енергії є важливою задачею, що дозволить зменшити викиди парникових газів та знизити їх вплив на зміни клімату нашої планети, зокрема глобальне потепління [1].

Перспективним способом використання сонячної енергії € **ii** перетворення в електричну, використовуючи фотоелектричні перетворювачі (ФЕП), зокрема тонкоплівкові сонячні елементи (СЕ). Не дивлячись на те, що на теперішній час найбільш поширені ФЕП першого та другого поколінь на Si, CdTe, GaAs, $Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_{1-x}Se_x)_2$ основі поглинальних шарів демонструють ефективність більшу за 20 % [2], вони мають ряд суттєвих недоліків: 1) прямозонність кремнію призводить до збільшення затрат на виготовлення високочистих матеріалів для створення поглинальних шарів приладів, оскільки їх товщина перевищує 100-200 мкм; 2) видобуток хімічних елементів In, As, Ga, Te ϵ дорогим та енергозатратним, а їх вміст у земній корі обмежений; 3) Cd – токсичний екологічно небезпечний елемент. У теперішній час. як заміна традиційним поглинальним шарам тонкоплівкових $\Phi E\Pi$ розглядається сполука Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), яка має оптимальні оптичні властивості (ширину забороненої зони (33) – Eg = 1,50 еВ, коефіцієнт поглинання – $\alpha = 10^4 - 10^5$ см⁻¹) для поглинання сонячного випромінювання та містить тільки широкопоширені у природі та дешеві у видобутку хімічні елементи.

Для створення гетеропереходу (ГП) із поглинальним шаром у ФЕП як віконний шар використовують сполуку CdS ($E_g = 2,42$ eB). Але, токсичність кадмію та недостатньо велика ширина забороненої зони (33) сульфіду кадмію, унеможливлює проходження до поглинального шару СЕ фотонів з енергіями ($E_{ph} > 2,42$ eB). Це дає поштовх до пошуку нових матеріалів для виготовлення віконних шарів ФЕП. В якості таких матеріалів у наш час розглядаються сполуки ZnSe та ZnS. Вони дозволяють збільшити діапазон енергій фотонів, які надходять до поглинального шару, на 0,28 eB (ZnSe) та 1,28 eB (ZnS) у порівнянні із CdS.

Традиційними матеріалами для створення прозорих струмознімальних шарів тонкоплівкових ФЕП є ІТО ($In_2O_3 + SnO_2$) ($E_g = 4,00 \text{ eB}$) та FTO (SnO_2 :F) ($E_g = 3,60 \text{ eB}$). Як альтернативний матеріал розглядається напівпровідник ZnO ($E_g = 3,37 \text{ eB}$) легований домішками алюмінію або фтору.

Слід відзначити, що на даний час максимальна ефективність ФЕП на основі CZTS складає 12,6 %, при цьому теоретичні значення ККД згідно оптимуму Шоклі-Квайзера можуть сягати (28-30) % [2]. Ця різниця пояснюється рекомбінаційними та оптичними втратами енергії, що мають місце при перетворенні сонячної енергії в електричну. Усунути різницю між теоретичними та практичними значеннями ККД ФЕП з поглинальним щаром CZTS можна шляхом оптимізації конструкції приладу та мінімізації втрат енергії шляхом математичного моделювання фізичних процесів у CE базуючись на оптичних та електричних константах матеріалів. Слід відзначити, що на даний момент моделювання процесів втрати енергії у ФЕП з конструкціями скло/ITO(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CZTS не проводилось.

Таким чином, метою роботи стало дослідження впливу оптичних та рекомбінаційних втрат енергії на фотоелектричні характеристики (U_{oc} , FF, P^{out}_{max} , η) ФЕП зі структурою скло/ZnO/(ZnSe, ZnS)/CZTS та визначення їх оптимальних конструкцій.

РОЗДІЛ 1

НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ 3-ГО ПОКОЛІННЯ

1.1 Матеріали, що використовуються для створення поглинального, віконного та струмознімального шарів ФЕП

Тонкоплівкові ФЕП виготовляють на основі планарної технології, при цьому створюють ГП між віконним та поглинаючим шаром, використовуючи напівпровідникові матеріали із різним типом провідності. В результаті відбувається утворення областей збіднення в напівпровідниках та тягнучого електричного поля, яке розділяє вільні носії, що генеруються під дією світла. Поглинальні шари виготовляють на основі неорганічних (Si, CdTe, GaAs, Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_{1-x}Se_x)₂) [3] та органічних (перовскітів, напівпровідникових фарб) [4] сполук, проте ефективність ФЕП на основі останніх є суттєво нижчою.

Традиційні неорганічні сполуки, що використовуються у геліоенергетиці мають ряд недоліків: непрямозонність кремнію призводить до необхідності виготовлення для ефективного поглинання сонячного випромінювання шарів із товщинами більшими за 200 мкм; Cd є екологічно небезпечним токсичним елементом; вартість видобутку Te, Ga, As, In є високою та енергозатратною. Альтернативою цим сполукам у наш час розглядається чотирикомпонентний напівпровідник CZTS. Він має *p*-тип провідності, високе значення коефіцієнта поглинання світла ($\alpha = 10^4 - 10^5$ см⁻¹), ширину 33 ~1,50 еВ, яка є близькою до оптимуму Шоклі-Квайзера, [4-6].

Для утворення плівок сполуки CZTS використовують фізичні та хімічні методи до яких відносять термічне та лазерне випаровування елементів або бінарних сполук, хімічне осадження з газової або рідкої фази, тощо.

Слід відзначити, що максимальна ефективність ФЕП на основі CZTS, яка становить 12,6 %, була отримана для приладів, в яких

чотирикомпонентна сполука була нанесена методом спін-коатингу молекулярних розчинів на основі гідразину [7]. Проте, це значення є суттєво меншим від значень реальних тонкоплівкових ФЕП з традиційними поглинальними шарами, наприклад CdTe (22,1%) [8].

Важливу роль у тонкоплівкових ФЕП відіграє віконний шар, який слугує для створення ГП із поглиначем. Для зменшення рекомбінаційних втрат на гетеромежі, віконний та поглинальний шар повинні мати малі значення невідповідності параметрів кристалічних граток, малі розриви енергетичних зон та близькікоефіцієнти термічного розширення. Крім того, для збільшення кількості фотонів, які надходять до поглинального шару, віконний шар повинен мати ширину 33 максимально близьку до УФ краю спектру сонячного випромінювання ($E_g = 4,14$ eB). Важливу увагу приділяють також питанню екологічності матеріалу для створення вікна у ФЕП. У теперішній час найбільш поширеним матеріалом для створення віконного шару у традиційних конструкціях приладів є сульфід кадмію (E_{σ} = 2,42 eB). Проте, токсичність кадмію та недостатня ширина 33 дають поштовх до пошуку нових матеріалів. З цієї точки зору особливу увагу привертають сполуки ZnSe, ZnS, які дозволяють збільшити область пропускання сонячного світла ($E_g^{ZnS}(3,70 \text{ eB}) > E_g^{ZnSe}(2,70 \text{ eB}) > E_g^{CdS}(2,42 \text{ eB})$) приладом та містять широкопоширені та легкі у видобутку хімічні елементи [9,10].

Найбільш поширеним методом нанесення плівок CdS є хімічне осадження з розчину. Крім цього, для нанесення плівок цієї сполуки використовують ряд інших технік: золь-гель метод, спрей-піроліз та термічне випаровування сполуки у квазізамкненому об'ємі (КЗО) [11].

В сучасних конструкціях ФЕП традиційно як фронтальні струмопровідні шари використовують суміш оксидів індію та олова, та оксид олова легований фтором ITO ($(In_2O_3)_{0,9}$ - $(SnO_2)_{0,1}$), FTO (SnO_2 :F) [2]. Однак останнім часом, велику поширеність набувають струмопровідні шари з оксиду цинку легованого алюмінієм (ZnO:Al).

Сполука ZnO належить до напівпровідників групи A_2B_6 , вона є прямозонним напівпровідником з широкою 33 ($E_g=3,37$ eB при 300 К). Матеріал має високу термічну та хімічну стабільність, є нетоксичним, а його компоненти широко поширені в природі. Це робить ZnO перспективним для використання в геліоенергетиці.

1.2. Моделювання фізичних процесів у фотоперетворювачах на основі CZTS

1.2.1. Процеси внутрішніх втрат у фотоперетворювачах та шляхи їх зменшення

Різниця між теоретичними передбаченнями та експериментальними значеннями ефективності ФЕП пояснюється оптичними, електричними та рекомбінаційні втратами при перетворені сонячної енергії в електричну.

Основні необоротні втрати енергії у ФЕП пов'язані з [12-14]:

- відбиванням сонячного випромінювання від поверхні та гетерограниць перетворювача;

- проходженням частини випромінювання без поглинання у ФЕП;

- поглинанням частини світлового випромінювання в допоміжних шарах CE;

- розсіюванням на теплових коливаннях гратки надлишкової енергії фотонів;

- рекомбінацією пар електрон-дірка, що утворилися під дією світла, на поверхні і в об'ємі ФЕП;

- внутрішнім опором перетворювача та іншими фізичними явищами.

Збільшення ефективності ФЕП можливо лише шляхом мінімізації вказаних втрат в результаті оптимізації їх конструкції [15].

Рекомбінаційні втрати в СЕ зменшують шляхом:

- оптимізації товщини функціональних шарів для досягнення оптимального балансу між поглинальною здатністю матеріалу та ефективною

товщиною генерації пар електрон-дірка, яка визначається шириною області просторового заряду (ОПЗ) та дифузійною довжиною пробігу неосновних носіїв заряду;

- вибору матеріалів гетеропари, що утворюють ГП з мінімальною невідповідністю параметрів кристалічної гратки, коефіцієнтів теплового розширення та мінімальними енергетичними розривами на гетерограниці;

- використанням матеріалів з високою структурною якість та низьким вмістом рекомбінаційних центрів.

1.2.2. Оптичні та рекомбінаційні втрати у фотоперетворювачах на основі сполуки CZTS

На даний час досліджено оптичні та рекомбінаційні втрати в ФЕП на основі ГП *n*-CdS/*p*-Cu(In,Ga)Se₂ [16,17], *n*-CdS/*p*-CdTe [8, 12, 14, 16], *n*-ZnS/*p*-CdTe [18] та шарів перовскітів [4]. Однак, за виключенням [4], практично відсутні роботи присвячені дослідженню таких втрат в ФЕП на основі шарів CZTS. Авторами роботи [4] було проведено порівняння ефективності ФЕП наступних конструкцій: скло/FTO/CdS/CZTS, скло/FTO/TiO₂/In₂S₃/CZTS та скло/FTO/In₂S₃/CZTS. Встановлено, що теоретичне ККД в 16 % може бути досягнуте при використанні TiO₂ як струмопровідного шару та In₂S₃ як віконного. Подальше ефективність приладів визначення впливу на рекомбінаційних Ha даний втрат проводилося. час також не не досліджувалась можливість застосування у конструкціях СЕ таких перспективних струмопровідних шарів як ZnO та віконних – ZnSe та ZnS, які до того ж не містять кадмію та індію.

Рекомбінаційні втрати у ФЕП на основі CZTS мають місце на гетерограниці, фронтальній та тильній поверхні ГП, в ОПЗ, та квазінейтральних областях ГП [18-20].

РОЗДІЛ 2 ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ РОБОТИ ФЕП

2.1 Фотоелектричний ефект на якому базується робота ФЕП

ФЕП дозволяють перетворювати енергію сонячного випромінювання в електричну, оминаючи стадії її механічної та теплової форм. Робота такого СЕ базується на внутрішньому фотоефекті в напівпровідниковій структурі з *p-n* переходом або ГП. Напівпровідник *n*-типу провідності при цьому містить деяку кількість домішкових атомів донорного типу, які за кімнатної температури іонізовані. В дірковому напівпровіднику реалізується подібна ситуація. При контакті цих двох областей внаслідок нерівномірного розподілу вільних носіїв виникає дифузійний потік електронів в *p*-область, та навпаки дірок в *n*-область. В результаті, електрони з дірками рекомбінують в області поблизу межі поділу, і як наслідок на межі поділу кількість вільних носів заряду суттєво зменшується. В результаті по обидва боки від *p-n* переходу утворюється просторовий шар з нерухомими іонами, який інакше має назву області збіднення або області просторового заряду (ОПЗ). Електричне поле, яке утворилося перешкоджає процесу дифузії основних носіїв заряду з областей віддалених від *р-п* в збіднену область, такий стан отримав назву рівноважного, оскільки прилад може знаходиться в ньому нескінченно довго, без дії зовнішніх чинників (рис. 2.1).

Світло, що падає на таку структуру, поглинається у напівпровіднику та створює «електрон-діркові» пари, за умови, що енергія кванту фотону більша за ширину 33 матеріалу. Процес поділу носіїв відбувається у ОПЗ, розміри якої приблизно дорівнюють дифузійній довжині неосновних носіїв заряду. Цю область можуть досягти, неосновні носії, які не рекомбінували на локалізованих станах напівпровідника. В результаті виникає контактна різниця потенціалів і електрорушійна сила СЕ.



Рис 2.1. Утворення області просторового заряду на *р-п* переході

Фотострум, що виникає у приладі пропорційний кількості електроннодіркових пар, утворених у результаті поглинання світла, яка у свою чергу пропорційна кількості квантів випромінювання, що падають на речовину.

2.2 Еквівалентна схема ФЕП

Через *p-n* перехід при освітленні протікає дрейфовий фотострум нерівноважних неосновних носіїв заряду. Основні носії не можуть перейти потенційний бар'єр та залишаться у області їх генерації. В результаті розділу носіїв електричним полем концентрація дірок та електронів у ціх областях збільшується, що призводить до компенсації об'ємного заряду нерухомих іонів на границі переходу. Зниження потенційного бар'єру переходу збільшує струм дифузії основних носіїв, який направлений назустріч фотоструму.

В стаціонарному стані при сталому світовому потоку густина струму дифузії дорівнює густині дрейфового струму, який складається з густини фотоструму та густини теплового струму переходу, тобто виконується умова динамічної рівноваги:

$$J_{dif} = J_{sc} + J_0, (2.1)$$

Різниця між J_{dif} та тепловим струмом є густиною струму діода.

Напруга холостого ходу, що виникає на ФЕП, за будь-якої обставини не може перевищувати контактної різниці потенціалів *p-n* або гетеропереходу. В граничному випадку поділ оптично генерованих носіїв полем зупиняється.

Якщо струмознімальні контакти ФЕП замкнені на зовнішнє навантаження, тоді напруга між ними стає меншою, і струм діода не буде компенсувати фотострум. В наближені ідеального діоду для густини струму, що проходить через зовнішнє навантаження, можна написати аналітичний вираз для вольт-амперної характеристики (ВАХ) діода:

$$J = J_{sc} - J_0 \left[\exp(\frac{eU}{kT}) - 1 \right]$$
(2.2)

Під час освітлення всі точки темнової ВАХ (1) зміщуються вгору на значення струму короткого замикання, або фотоструму, як показано на рис. 2.2.



Рис 2.2. Темнова та світлова ВАХ ФЕП

З урахуванням вище зазначеного еквівалентна схема ідеального ФЕП можна представити у вигляді паралельно з'єднаного генератора струму та діоду, які приєднанні до навантаження (рис. 2.3).



Рис 2.3. Еквівалентна електрична схема ідеального ФЕП

На рис. 2.4 представлено загальноприйнятий спосіб визначення основних характеристик ФЕП з світлової ВАХ за точкою найбільшої потужності приладу.



Рис 2.4. Визначення основних характеристик CE (J_{sc} , J_m , U_{oc} , U_m , P^{out}_{max}) за світловою ВАХ ФЕП

2.3 Конструкції сучасних ФЕП

Як раніше зазначалось, розвиток сонячної енергетики йде шляхом зменшення вартості та збільшення ефективності СЕ.

Історично першими ФЕП були елементи на основі масивного кристалічного кремнію. Такі елементи прийнято називати елементами першого покоління. Ці елементи мали ряд недоліків: велика кількість відходів, токсичність процесу виготовлення, висока його вартість.

У ФЕП другого покоління використовують аморфний кремній, телурид кадмію, чотирикомпонентну сполуку на основі міді, індію, галію, сірки (CIGS). Їх вартість суттєво знижена за рахунок використання більш дешевих технологій, однак значення ефективності нижчі від ефективності ФЕП першого покоління.

Сонячні батареї третього покоління представленні рядом конструкцій иа використаних матеріалів. Серед них найбільш перспективними

вважаються СЕ на основі сполуки CZTS. При цьому в основному використовується дві конструкції ФЕП «substrate» і «superstrate».

У даній роботі розглядалися тонкоплівкові ФЕП на основі ГП типу «superstrate», які мають багатошарову структуру та містять підкладку (скло), струмознімальний фронтальний контакт (ITO, ZnO), віконний (CdS, ZnSe, ZnS) і поглинальний (CZTS) шари та тильний металевий контакт. Схематичний вид конструкції СЕ із структурою скло/ITO(ZnO) /CdS(ZnSe, ZnS)/ CZTS/(тильний металевий контакт) представлено на рис. 2.5.

Потік сонячного світла, перед тим, як потрапити до поглинального шару CZTS, де під його дією фотогенеруються електронно-діркові пари, проходить через ряд допоміжних шарів CE: скло, ITO (ZnO) та CdS (ZnSe, ZnS). При цьому відбуваються оптичні втрати енергії внаслідок відбиття світла від границь: повітря/скло, скло/ITO(ZnO), ITO(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS) та CdS(ZnSe, ZnS)/CZTS, а також поглинання світлового потоку у шарах скла, ITO (ZnO) та CdS (ZnSe, ZnS).



Рис. 2.5. Схематичний вид конструкції СЕ на основі ГП *n*-CdS (ZnSe, ZnS)/*p*-CZTS із струмознімальним шаром *n*-ITO (ZnO) (R_{ij} – коефіцієнти відбивання світла від границь шарів, d_i – товщина віконного та струмознімального шару).

Нами в роботі [21] було проведено моделювання процесів відбивання, пропускання та поглинання світла при різних товщинах шарів CE. Аналіз результатів показав, що прилад з конструкцією скло/ZnO/ZnS/CZTS є найбільш привабливим, беручи до уваги виключно оптичні втрати енергії.

Гіршою виявилась традиційна конструкція ФЕП скло/ITO/CdS/CZTS, що пояснюється гіршими характеристиками CdS в короткохвильовій області спектру сонячного випромінювання. ФЕП, які містили шар ZnSe мали середні між цими структурами показники ефективності. Різниця між кращою та гіршою конструкцією CE складала лише 5,2-13,5%.

Також в роботі [21] було досліджено вплив рекомбінаційних втрат на густину фотоструму з урахуванням не тільки товщини шарів, а й рівня легування матеріалів (N_a , N_d). Розраховано зовнішній квантовий вихід приладів, з урахуванням внутрішньої та поверхневої рекомбінації носіїв заряду. На рис. 2.6 представлені графіки спектральної залежності внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ з різною концентрацією нескомпенсованих акцепторів (N_a) та донорів (N_d) у віконних та поглинальних шарах.

Встановлено, що при збільшені концентрації донорів у матеріалі вікна (рис. 2.6 а) при сталих значеннях N_a у поглинаючому матеріалі, для ФЕП на основі ГП *n*-CdS/*p*-CZTS спостерігаються збільшення квантової ефективності як у області фоточутливості CZTS так і CdS. Однак таке збільшення слабко впливає на внутрішній квантовий вихід у області фоточутливості віконного матеріалу у CE на основі ГП *n*-(ZnSe, ZnS)/*p*-CZTS (рис. 2.6 в, д). Це цілком зрозуміло, оскільки в наслідок великої ширини 33 ZnS, ZnSe в цих матеріалах майже відсутнє поглинання енергії сонячного спектра. Для розглянутих ГП збільшення концентрації донорів однак приводить до збільшення квантового виходу в середньо та довгохвильовому інтервалі довжин хвиль, що пояснюється розширенням ОПЗ в поглинаючому шарі, та, як наслідок, зменшенням впливу дифузійної складової на загальний фотострум (J_{ph}).



У подальшому, нами було досліджено вплив зміни концентрації акцепторів N_a на Q_{int} при сталих концентраціях донорів (рис. 2.6 б, г, е). Як

Рис. 2.6. Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) CE з ГП *n*-CdS/*p*-CZTS (a, б), *n*-ZnSe/*p*-CZTS (в, г) та *n*-ZnS/*p*-CZTS (д, е) при різних значеннях концентрації $N_a = (10^{14}-10^{18})$ см⁻³ та $N_d = (10^{12}-10^{17})$ см⁻³.

видно з рисунків, внутрішній квантовий вихід приладу Q_{int} зменшується в області фоточутливості матеріалу поглинального шару що пояснюється зменшенням ширини ОПЗ, та, як наслідок, збільшенням дифузійної складової фотоструму.

Важливим для аналізу ефективності ФЕП є врахування оптичних втрат, які були розглянуті та розраховані раніше. З їх урахуванням, нами було побудовано спектральні залежності зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) для розглянутих СЕ. Розрахунки проведені при наступних значеннях фізичних величин: $N_a = 10^{18}$ см⁻³, $N_d = 10^{17}$ см⁻³, $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100$ нм, $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})} = 25$ нм, $d_{\text{CZTS}} = 1$ мкм. Значення концентрацій некомпенсованих акцепторів та донорів відповідають розмірам ОПЗ, які близькі до значень товщини приладів. При цьому, товщини всіх функціональних шарів бралися наближеними до значень, які використовуються у реальних CE [2, 6].



Рис. 2.7 Спектральна залежність зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) CE з ГП *n*-CdS(ZnSe, ZnS)/*p*-CZTS та струмознімальним шаром ITO (a), ZnO (б) при $N_a = 10^{18}$ см⁻³, $N_d = 10^{17}$ см⁻³, $d_{\text{ITO}(ZnO)} = 100$ нм, $d_{\text{CdS}(ZnSe,ZnS)} = 25$ нм, $d_{\text{CZTS}} = 1$ мкм.

Аналіз отриманих залежностей (рис. 2.7) свідчить, що значення Q_{ext} для CE із конструкцією *n*-ZnS/*p*-CZTS є більшими ніж для тих де як віконний шар використані плівки CdS та ZnSe незалежно від матеріалу

струмознімального контакту. Таким чином, як і очікувалось, CE із віконними шарами, які мають більші значення ширини 33, демонструють більші значення квантового виходу. При цьому слід звернути увагу на те, що нами нехтувалася різниця у стані міжфазної границі різних гетеропереходів. Однак в реальності концентрація дислокацій невідповідності на границі розглянутих ГП різна.

Отримані результати в подальшому були використані нами для знаходження залежності напруги холостого ходу, фактору заповнення, максимальної вихідної потужності, ефективності СЕ від значень товщини окремих шарів приладу.

РОЗДІЛ З

ВПЛИВ ОПТИЧНИХ ТА РЕКОМБІНАЦІЙНИХ ВТРАТ НА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕП

3.1 Максимальна густина струму J_m , вихідна потужність P^{out}_{max} , напруга холостого ходу U_{oc} , фактор заповнення *FF*, ефективність η ФЕП

На *p-n* чи ГП існує контактна різниця потенціалів. При падінні на перехід фотонів з енергією більшою за ширину 33 генеруються електроннодіркові пари. Розділення фотогенерованих носіїв призводить до виникнення різниці потенціалів – фото ЕРС. При підключенні зворотної напруги, такої, що загальний струм приладу буде дорівнювати нулю, можна визначити величину фото ЕРС, або напругу холостого ходу U_{oc} .

Величину U_{oc} можна отримати з світлової ВАХ ФЕП (співвідношення 2.2) [23]:

$$U_{oc} = \frac{kT}{e} \ln(1 + \frac{J_{sc}}{J_o}) \tag{3.1}$$

де J_{sc} — густина фотоструму (або струм короткого замикання); J_0 густина теплового струму; k— стала Больцмана; T—температура; e елементарний заряд.

Тепловий струм визначається дифузією неосновних носіїв заряду з нейтральних областей напівпровідника та майже не залежить від «ширини» ОПЗ. Його можна знайти за формулою [23]:

$$J_0 = eN_c N_v \left(\frac{1}{N_a} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_d} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$
(3.2)

де $D_{n(p)}$ – коефіцієнти дифузії електронів та дірок у відповідних шарах; $N_{a(d)}$ – концентрація акцепторів та донорів у відповідних шарах; E_g – ширина забороненої зони поглинаючого шару; $N_{c(v)}$ – ефективна густина станів у віконному та поглинаючому шарі; $\tau_{n(v)}$ – час життя електронів та дірок).

При обчисленні ефективної густини станів у матеріалі віконного шару, ми використовували формулу [24]:

$$N_c = \frac{2(2\pi m_{_n} kT)^{3/2}}{h^3}$$
(3.3)

де $m_{n(p)}$ – ефективна маса електрона у віконному шарі; h – стала Планка.

Значення фізичних величин, що бралися при розрахунку густини теплового струму СЕ представлені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Значення сталих величин, які були використанні для розрахунку струму насичення ГП *n*-CdS(ZnSe, ZnS)/*p*-CZTS. [3,5,6,9-12]

Параметр	<i>n</i> -CdS	<i>n</i> -ZnSe	<i>n</i> -ZnS	<i>p</i> -CZTS
$D_{n(p)}, \operatorname{cm}^2/\operatorname{c}$	5	6	7	25
$ au_{n(p)}$, HC	10	2	10	7,8
m_n/m_0	0,21	0,21	0,4	-
$N_{a(d)}, \mathrm{cm}^{-3}$	10 ¹⁷	10^{16}	10 ¹⁶	10 ¹⁸
$N_{v}, 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$	-	-	-	18

Густина струму насичення містить множник $\exp(-E_g/kT)$, що описує хімічний потенціал, він розраховується за найменшими значеннями ширини 33 матеріалу, тобто за значеннями характерними для поглинаючого шару CZTS. Вкажемо, що густина струму насичення не залежить від прикладеної напруги [22].

В результаті розрахунків встановлено, що конструкції СЕ з віконним шаром *n*-CdS мали більші значення напруги холостого ходу, це пов'язано з більшою концентрацією носіїв струму в шарі, та меншою ефективною масою носіїв заряду в матеріалі.

Необхідно відмітити, що напруга холостого ходу, за будь-якого значення фотоструму не повинна перевищувати контактної різниці потенціалів, інакше через повну компенсацію поля, поділ носіїв, які генеруються, електричним полем припиняється.

Потужність, яку виробляє ФЕП, як функцію від напруги, можна знайти за допомогою формули (3.4) [23]:

$$P(U) = IU = I_0 U(\exp(\frac{eU}{kT}) - 1) - I_{sc}U$$
(3.4)

При знаходженні максимальної потужності СЕ, враховуємо умову екстремуму функції *dP/dU=0*, що приводить до рівняння:

$$U_{m} = U_{oc} - \frac{kT}{e} \ln(1 + \frac{e}{kT}U_{m})$$
(3.5)

Знайдемо розв'язок даного рівняння використовуючи метод послідовних наближень, для цього створимо деяку функцію:

$$\Phi(U_m) = U_{oc} - \frac{kT}{e} \ln(1 + \frac{e}{kT}U_m) - U_m$$
(3.6)

Розрахуємо функцію $\Phi(U_m)$ з кроком $\Delta U_m = 0,001$ В, від $U_m = U_{oc}$ до значень коли функція стане від'ємною. Розрахунки проведемо для різної товщини віконного та струмознімального шарів СЕ (рис 3.1). Функція густини струму приладу при його максимальній потужності від товщини (рис. 3.2) визначається за формулою (3.7) [23]:

$$J_{m}(d) = J_{sc} \left[1 - \frac{1 - \frac{e}{kT} U_{m}(\frac{J_{0}}{J_{sc}})}{1 + \frac{e}{kT} U_{m}(\frac{J_{0}}{J_{sc}})} \right]$$
(3.7)

В результаті розрахунків встановлено, що найбільшу густину струму при максимальній потужності мали СЕ з віконним шаром ZnS. Це можна



пояснити більшою величиною фотоструму приладу, який безпосередньо залежить від коефіцієнту пропускання світла шарами сульфіду цинку.

Рис. 3.1. Залежність максимальної густини струму (J_m) від товщини віконного шару для ФЕП з ГП CdS/CZTS (1), ZnSe/CZTS (2), ZnS/CZTS (3) при товщині струмознімального шару: 100 нм (а,б) та 200 нм (в,г).

Відмітимо, що при збільшенні товщини віконного шару, густина струму для СЕ всіх конструкцій зменшується майже лінійно. Найбільша швидкість падіння густини струму при збільшенні товщини віконного шару спостерігається у випадку використання CdS (0,4-1,5% зменшення при збільшені товщини на 25 нм).

Фактор заповнення світлової ВАХ показує на скільки відрізняється реальна крива від ідеальної прямокутної, обмеженої напругою холостого ходу та фотострумом. Фактор заповнення *FF* визначається співвідношенням [23]:

$$ITO = 100 \text{ HM}$$

$$ITO = 100 \text{ HM}$$

$$ITO = 100 \text{ HM}$$

$$ITO = 200 \text$$

 $FF = \frac{J_m U_m}{J_m U_m}$

Рис. 3.2. Залежність максимальної потужності (P^{out}_{max}) від товщини віконного шару для CE з ГП CdS/CZTS (1), ZnSe/CZTS (2), ZnS/CZTS (3) при товщині струмознімального шару: 100 нм (а, б) та 200 нм (в, г).

З наших розрахунків видно, що величина *FF* майже не залежить від товщини шарів CE.

Формула для знаходження ефективності ФЕП добре відома і має вигляд:

$$\eta = \frac{J_{sc}U_{oc}FF}{P_{in}} \tag{3.9}$$

де *P_{in}* – вхідна потужність сонячного випромінювання (100 мВт/см², при умовах освітленості AM 1.5G).

(3.8)

На рис. 3.3 представленні залежності коефіцієнту корисної дії СЕ різної конструкції від товщини струмознімальних та віконних шарів. З рисунку можна побачити, що найбільше значення ефективності (майже 17%) має ФЕП з ГП CdS/CZTS та струмознімальним шаром ZnO (d_{CdS} = 25 нм, d_{ZnO} = 100 нм).



Рис. 3.3. Залежність ефективності CE (η) від товщини віконного шару для CE з ГП CdS/CZTS (1), ZnSe/CZTS (2), ZnS/CZTS (3) при товщині струмознімального шару: 100 нм (а, б) та 200 нм (в, г)

Прилад з класичним струмознімальним шаром ІТО, при таких же товщинах має ефективність близьку до 16%.

Встановлено, що при збільшенні товщини струмознімального шару, ефективність СЕ всіх конструкцій зменшується. Найбільш помітний вплив збільшення товщини здійснює на ефективність приладів ($\Delta \eta / \Delta d$) з віконним шаром ZnSe (0,006 % втрат ефективності при збільшенні товщини на 25 нм). Необхідно відмітити, що в ФЕП з ГП CdS/CZTS, збільшення товщини

віконного шару теж має великий вплив на зниження ефективності ($\Delta \eta / \Delta d$), (в середньому 0,005 % втрати ефективності при збільшенні товщини на 25 нм. В той час, для CE з ГП ZnS/CZTS спостерігаються найменші значення втрат ефективності зі збільшенням товщини віконного шару (0,003 % втрат ефективності при збільшенні товщини на 25 нм).

Якщо порівнювати ФЕП з різними струмознімальними фронтальними шарами, то конструкції приладів, що містять шар ІТО мають на 4,5-6,5% меншу ефективність, порівняно з конструкціями з шарами ZnO. Це пов'язано з гіршим коефіцієнтом пропускання світла цим матеріалом [20].

ВИСНОВКИ

1. В роботі було визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на основні фотоелектричні параметри ФЕП (напругу холостого ходу (U_{oc}) , густину струму насичення (J_0) , фактор заповнення (*FF*)) на основі ГП *n*-CdS/*p*-CZTS, *n*-ZnSe/*p*-CZTS, *n*-ZnS/*p*-CZTS з фронтальними струмознімальними шарами ITO (ZnO).

2. Встановлено, що найбільші значення максимальної потужності на одиницю площі (P_m) мала конструкція з використанням традиційного віконного шару *n*-CdS, оскільки мала більші значення напруги холостого ходу. Найгіршою виявилась конструкція *n*-ZnS/*p*-CZTS не дивлячись на високі значення квантової ефективності. Різниця між даними конструкціями складала 4,2-6,5 %. Щодо порівняння значень потужності конструкцій з фронтальними струмознімальними шарами, то різниця між традиційним ITO, та альтернативним ZnO складала 4,4-6,3%.

3. Встановлено, що на значення фактору заповнення більший вплив має віконний шар, ніж струмознімальний. Отриманні значення є відносно близькими для трьох різних шарів: CdS (85,7%), ZnS (84,4%), ZnSe (84,8%).

4. Найбільші значення ефективності має прилад з конструкцією ZnO/ CdS /CZTS ($\eta \sim 17 \%$ при $d_{ZnO} = 100$ нм, $d_{CdS} = 25$ нм). Слід зазначити, що ефективність добре відомого ФЕП з конструкцією ITO/CdS/CZTS складає (14,4-16,1) %. Ці значення досить добре корелюють з результатами отриманими для кращих ФЕП з аналогічною конструкцією ($\eta = 12,6 \%$). ФЕП із віконним шаром ZnSe характеризуються також досить високими значеннями ККД $\eta = (13,6-16,0) \%$, не дивлячись на досить гарні оптичні показники та квантову ефективність конструкції з шаром ZnS має найнижчу ефективність $\eta = (13,7-16,0) \%$, що пояснюється меншою концентрацією носіїв в шарі, великим часом життя електронів, а також відносно великою ефективною масою носія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

 Sze S. Physics of semiconductor devices / S. Sze, N. Kwok. – New York: John Wiley & Sons, 2006. – 832 p.

Solar cell efficiency tables (version 50) / M.A. Green, Y. Hishikawa,
 W. Warta [et al.] // Prog. Photovoltaics. – 2017. – V. 25, № 7. – P. 668-676.

Ekins-Daukes N.J. Solar cell materials developing technologies / N.
 Ekins-Daukes, G. Conibeer, A. Willoughby. – Chichester: Wiley, 2014. – 144 p.

4. Gorji N.E. Modeling of optical losses in perovskite solar cells /
M. Houshmand, M.H. Zandi, N.E. Gorji // Superlattices and Microstructures. –
2016. – V. 97. – P. 424-428.

5. Ito K. Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells / K. Ito. – Chichester: John Wiley & Sons, 2015. – 440 p.

6. Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films /
H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2001. –
V. 65, № 1-4. – P. 141-148.

Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2014. – V. 4, № 7. – P. 1301465(5pp).

Mohamed H.A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses / H.A. Mohamed // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113, № 9. – P. 093105(6pp).

9. Optical, structural and electrical properties of zinc sulphide vacuum evaporated thin film / Pawan Kumar, Aravind Kumar, P.N. Dixit & T.P. Sharma // Indian Journal of Pure & Applied Physics – 2006 – V. 44 – P. 690-693.

10. Д.С. Софронов Отримання плівок ZnSe в лужному електроліті/ Д.С. Софронов, Е.А. Вакслер, П.В. Матейченко, Е.М. Софронова, А.М. Лебединский, В.В. Старіков, Е.А. Самойлов// Journal of Nano- and Electronic Physic, – 2017 – V.9, – P. 03009(5). 11. Moon B.S. Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by RF sputtering / Moon B.S., Lee J.H., Jung H. //Thin Solid Films. – 2006. – V. 511. – P. 299-303.

12. Amin N. Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness / N. Amin, K. Sopian, M. Konagai // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2007. – V. 91, № 13. – P. 1202-1208.

13. Reduced interface recombination in Cu_2ZnSnS_4 solar cells with atomic layer deposition $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ buffer layers / C. Platzer-Bjorkman, C. Frisk, J.K. Larsen [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 107, No 24. – P.c243904(4pp).

14. Kosyachenko L.A. Quantitative assessment of optical losses in thinfilm CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2012. – V. 96. – P. 231-237.

15. Abdelraouf O.A.M. Nanostructuring for enhanced absorption and carrier collection in CZTS-based solar cells: coupled optical and electrical modeling / O.A.M. Abdelraouf, N.K. Allam // Opt. Mater. – 2016. – V. 54. – P. 84-88.

16. Литвиненко В.Я. Оптичні та рекомбінаційні втрати у тонкоплівкових сонячних елементах CdS/CdTe i CdS/Cu(In,Ga)Se₂: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Литвиненко Вікторія Ярославівна. – Чернівці, 2015. – 150 с.

17. Optical and recombination losses in thin-film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells
/ L.A. Kosyachenko, X. Mathew, P.D. Paulson [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol.
Cells. - 2014. - V. 130. - P. 291-302.

18. Optical losses of thin solar cells on the basis of *n*-ZnS/*p*-CdTe and *n*-CdS/*p*-CdTe heterojunctions / O.A. Dobrozhan, T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk, V.F. Nefedchenko // Proceedings of the 3rd International Conferences "Nanomaterials: Applications and Properties" (Alushta, Crimea, 16-21 September 2013). – Sumy, 2013. – V. 3, \mathbb{N} 4. – P. 04NEA16 (5pp).

Siebentritt S. Why are kesterite solar cells not 20 % efficiency?/ S.
 Siebentritt // Thin Solid Films. – 2013. – V. 535. – P. 1-4.

20. Kato T. Buffer/absorber interface study on Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ based solar cells: band alignment and its impact on the solar cell performance / T. Kato, N. Sakai, H. Sugimoto // Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. – 2013. – P. 2125-2127.

21. Optical and recombination losses in $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ -based thin-film solar cells with CdS, ZnSe, ZnS window and ITO, ZnO charge-collecting layers / O. Dobrozhan, P. Danylchenko, A. Novgorodtsev [et al.] // Journal Nanoelectron. Optoelectron. – 2017. – V. 12. – P. 1-13.

Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors / S.
 Adachi. – Berlin: Kluwer Academic Publishers. – 2004. – 656 p.

23. Grundman M. The Physics of Semiconductors/ M. Grundman – Springer Berlin Heidelberg New York. – 2006. – 701 p.

24. Ashcroft N. Solid State Physics / N. Ashcroft, N. Mermin – Harcourt College Publishers. –1976. – 848 p.