

Високоєфективна гетероструктура ZnO/CdS/CdTe/CuO для фотоелектричних перетворювачів 2-ої генерації»

Анотація

Актуальність роботи – відновлювальні джерела енергії з кожним роком отримують все більшу підтримку на рівні держав, які різними методами намагаються стимулювати їх розвиток з метою стати енергетично незалежними. Найбільш перспективним напрямком відновлювальної енергетики є освоєння енергії Сонця, яке є невичерпним джерелом теплової та фотоелектричної енергії. Саме це зумовлює активно досліджувати властивості матеріалів, які є перспективними для таких застосувань.

Кадмій телурид (CdTe) своїми властивостями вигідно вирізняється серед інших матеріалів, які використовують для фотоелектричного перетворення енергії. Тонкі плівки на основі CdTe в останні роки довели свою конкурентність кремнію, оскільки тонкоплівкові фотоелектричні системи на їх основі демонструють практично таку ж ефективність за значно меншої собівартості.

Наукове завдання – у середовищі комп'ютерної симуляції SCAPS виконати моделювання фотоелектричної комірки на основі гетероструктур типу ZnO/CdS/CdTe та ZnO/CdS/CdTe/CuO з метою визначення оптимальних товщин кожного шару, розробити технологічні режими та виконати нанесення методами фізичного осадження у вакуумі модельної гетероструктури на основі CdTe та провести експериментальне дослідження оптичних параметрів такої структури для застосування у фотоелектричних системах 2-ої генерації (тонкоплівкових фотоелементах).

Мета роботи – на основі експериментальних досліджень оптичних характеристик отримати вихідні дані для проведення комп'ютерної симуляції напівпровідникових гетеросистем сполук II-VI для їх застосування у якості елементів систем фотоелектричного перетворення енергії та встановити оптимальні характеристики осадження таких шарів парофазними методами.

Об'єкт дослідження - взаємозв'язок структурних та оптичних властивостей тонких плівок на основі CdTe, вирощених методами парофазного осадження за різних технологічних умов.

Предмет дослідження - особливості впливу умов парофазного осадження на структуру та оптичні властивості тонких плівок і гетероструктур на основі CdTe (ZnO/CdS/CdTe та ZnO/CdS/CdTe/CuO).

Для досягнення зазначеної мети у роботі поставлені наступні **завдання**:

- отримати тонкі плівки бінарних напівпровідників CdTe методом відкритого випаровування у вакуумі при різних технологічних факторах (вибір матеріалу підкладки, температури випарника і підкладки, час осадження);
- розробити технологічні режими осадження гетероструктури типу CdS/CdTe;
- провести дослідження оптичних характеристик (оптична ширина забороненої зони, спектри пропускання (CdTe, CdS, ZnO)/скло);
- виконати моделювання фотоелектричної комірки у системі комп'ютерної симуляції SCAPS для гетеросистем ZnO/CdS/CdTe та ZnO/CdS/CdTe/CuO з метою визначення оптимальних товщин.

Стислий опис результатів дослідження: отримано значення фотоелектричної ефективності для гетероструктурних тонкоплівкових сонячних елементів ZnO/CdS/CdTe та ZnO/CdS/CdTe/CuO 19,22% та 20,94%, відповідно.

Проведено комп'ютерне моделювання ефективності фотоелектричної комірки із варіюванням товщини окремих шарів, використовуючи програмне забезпечення SCAPS з метою аналізу властивостей напівпровідників, що впливають на ефективність сонячних елементів на основі CdTe.

Робота має обсяг: 38 аркушів, 16 рисунків, 90 посилань на джерела.

Ключові слова: ДЖЕРЕЛА ЕНЕРГІЇ, ЕЛЕКТРИЧНІ та ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ГЕТЕРОСТРУКТУРА, ФОТОЕЛЕКТРИЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ, КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Фізико-технічні основи фотоелектричної сонячної енергетики	7
1.1 Фотоелектричний ефект.....	7
1.2. Типи сонячних елементів	8
1.3. Кремнієві сонячні елементи.....	8
1.4. Тонкоплівкові сонячні елементи на основі CdTe	9
РОЗДІЛ 2. Експеримент та моделювання.....	13
2.1. Отримання тонких плівок методом сублімації з парової фази.....	13
2.2. Методика дослідження оптичних властивостей, для теоретичного аналізу оптичних констант.	15
2.3. Огляд середовища комп'ютерної симуляції SCAPS.....	17
2.4. Електрична модель	18
2.5. Оптична модель	20
2.6. Моделювання	22
РОЗДІЛ 3. Результати симуляції ZnO/CdS/CdTe/CuO	25
ВИСНОВКИ.....	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	30

ВСТУП

Забезпечення енергією є однією з найбільших проблем сьогодення. Без енергії неможливо долати найважливіші проблеми. Основним джерелом енергії навіть у високорозвинених країнах є викопне паливо — вугілля, нафта й природний газ. Проте ресурси викопного палива обмежені, а його видобування й споживання необоротно впливає на екологічні умови із великою загрозою катастрофічних змін клімату на Землі. Так, як потужність сонячного випромінювання поверхні земної кулі є досить великою, то науковці знайшли практичне застосування різних способів перетворення енергії сонячної енергії в електричну. Найпривабливішими є напівпровідникові сонячні елементи, в яких здійснюється пряме перетворення сонячної енергії в електричну.

На початку XXI століття частка кремнієвих елементів на ринку фотоелектрики становила понад 99,8%, а за останні 20 років вона зменшилася на 22,8% і продовжує стрімко зменшуватися. Натомість з'явилися фотоелектричні перетворювачі II-го покоління, що базуються на тонкоплівкових технологіях, які продемонстрували конкурентоспроможність поряд із кремнієвими аналогами. Тонкоплівкові сонячні панелі мають меншу вагу ~ на 20-25%, підвищену ефективність та набагато кращу функціональність.

Найбільш перспективними матеріалами, на основі яких можна отримати високоефективні тонкоплівкові фотоелементи, є сполуки на основі напівпровідників II-VI, зокрема, CdTe, CdS [1- 3].

Сонячні елементи на основі CdTe є одними із найбільш перспективних представників для перетворення фотоелектричної енергії [4,5], які можуть досягти максимального значення можливої теоретичної ефективності до 28% -30% [6] (рис. 1). Для підвищення ефективності тонкоплівкових фотоелектричних систем на основі вищезазначених матеріалів створюють гетероструктури [7], де CdTe є активною частиною сонячної батареї, у якій відбувається найбільша генерація та накопичення носіїв. CdS є дуже добрим матеріалом у якості «вікна поглинача» сонячного спектру [8,9]. Однак, слід зазначити, що світло, поглинуте цим шаром, частково «втрачається», оскільки носії, генеровані в CdS, не акумулюються.

Рекордна ефективність 12,8% [10], що була отримана у 2011 році для лабораторних зразків тонкоплівкових сонячних елементів CdTe на скляних підкладках різко покращилась до 18,3% [11] у 2020 році, а для наземних сонячних елементів CdTe значення ефективності становлять 16,7% і 21,0% відповідно.

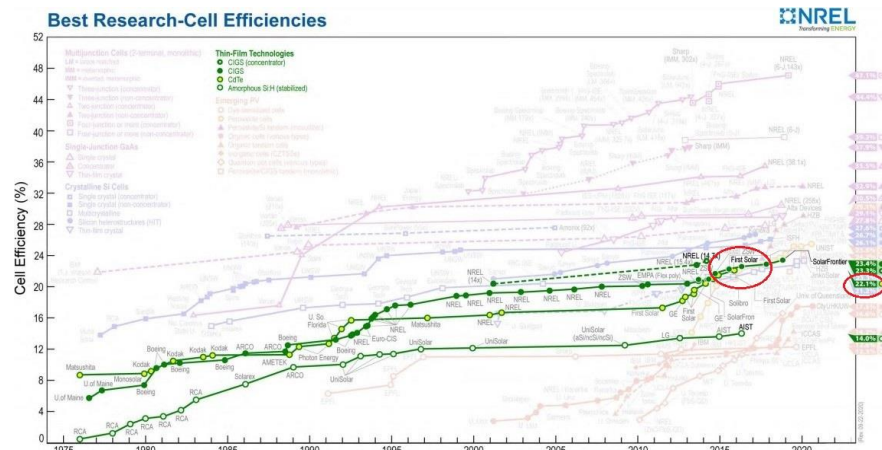


Рис. 1. Звіт NREL: Діаграма найкращих досліджень ефективності сонячних комірок [5].

В цій роботі розроблено просту, дешеву та відтворювану технологію отримання тонкоплівкових гетероструктур CdS/CdTe із заданою морфологією поверхні під час відкритого випаровування у вакуумі, що дозволяє отримати однорідність базового шару для кращого поглинання сонячного випромінювання та сприяє низькій вартості кінцевих структур [12, 13]. Для гетероструктури CdS/CdTe на скляній підкладці було отримано ефективність 15,8% [14].

Беручи до уваги, що тонкі плівки є відносно новими системами, їх дослідження може дати набагато ширші можливості для технологічного вдосконалення фотоелектричних перетворювачів енергії. Тому в цій роботі проведено чисельне моделювання гетероперехідних тонкоплівкових сонячних елементів на основі CdTe з багатошаровою структурою на скляних підкладках.

При моделюванні в середовищі SCAPS зроблена спроба підвищити ефективність структури ZnO/CdS/CdTe шляхом введення шару CuO, як заднього контакту, з метою обґрунтувати оптимальну товщину окремих шарів.

РОЗДІЛ 1. Фізико-технічні основи фотоелектричної сонячної енергетики

1.1 Фотоелектричний ефект

Найпростіша конструкція фотоелектричного або сонячного елемента (СЕ) - приладу для перетворення енергії сонячного випромінювання на основі монокристалічного кремнію показана на рис. 1.1.

На малій глибині від поверхні кремнієвої пластини р-типу сформований р-n-перехід з тонким суцільним металевим контактом, який нанесений на задню сторону пластини. Нехай р-n перехід розташований поблизу від освітлюваної поверхні напівпровідника. При використанні сонячного елемента в якості джерела електроенергії до його виходу повинні бути приєднані опір навантаження R_n .

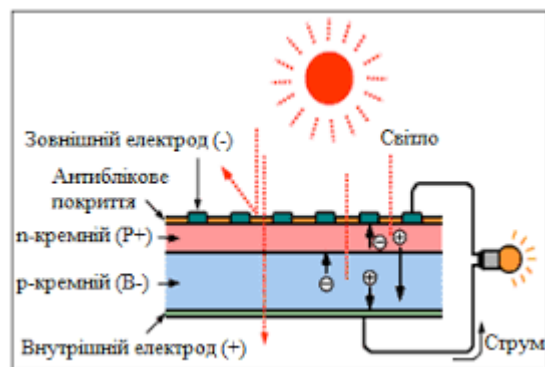


Рис.1.1. Конструкція фотоелектричного фотоелемента

Максимальна потужність одержується в тому випадку, коли сонячний елемент знаходиться в режимі, позначеному точкою a на рис. 1.2. Максимальна потужність, отримана з одиниці площі сонячного елемента, обчислюється за формулою [15]:

$$P_{max} = U_{TMM} \cdot I_{TMM} = FF \cdot I_{кз} \cdot U_{ХХ} \quad (1.1)$$

де U_{TMM} – напруга в точці максимальної потужності (точка a); I_{TMM} – струм в точці максимальної потужності (точка a); FF – коефіцієнт заповнення вольт-

амперної характеристики; $I_{кз}$ – струм короткого замикання; $U_{ХХ}$ - напруженість холостого ходу.

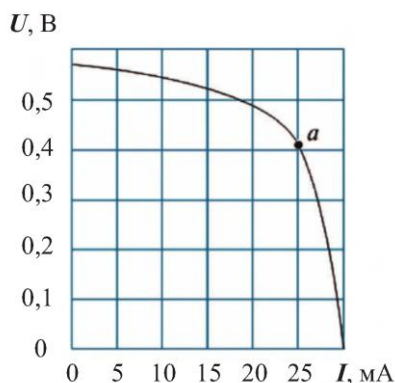


Рис. 1.2. Вольт-амперна характеристика сонячного елемента

1.2. Типи сонячних елементів

Найпоширенішими в фотоелектричних установках є кремнієві елементи трьох видів на основі монокристалічного (ККД до 21,5 %), полікристалічного (ККД 14-17 %) і аморфного кремнію (ККД 5-8 %) (рис. 1.3) [16]. Різниця між цими видами полягає в тому, як розташовані атоми кремнію в кристалі.

В фотоелектричних елементах є задній контакт і 2 шари кремнію різної провідності, зверху сітка із металічних контактів і антивідбиваюче покриття, що дає сонячному елементу характерний синій відтінок

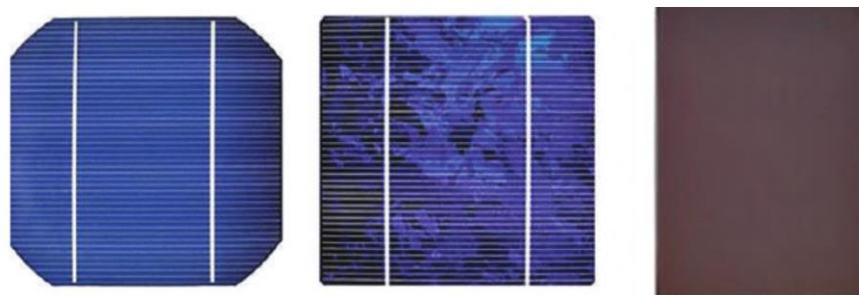


Рис.1.3. Монокристалічні, полікристалічні і аморфні сонячні елементи

1.3. Кремнієві сонячні елементи

Упродовж десятиріч у напівпровідниковій сонячній енергетиці переважають сонячні елементи на основі кремнію – монокристалічного (с-Si), полікрис-

талічного (c-Si), стрічкового (ribbon-Si) і аморфного (a-Si) [17]. Останніми роками кремнієва фотоелектрика показує найвищі темпи зростання в світовій енергетиці. Проте вирішення енергетичних проблем шляхом розвитку кремнієвої фотоелектрики видається занадто затяжним.

Причиною повільного зростання потужності кремнієвих сонячних елементів є значна матеріалоємність, трудомісткість і енергоємність виробництва, і, в результаті – низька продуктивність і висока вартість модулів з прийнятним при масовому виробництві коефіцієнтом фотоелектричного перетворення (14–17% і 12–15% відповідно у випадку моно- і полікристалічного матеріалу) [18, 19]. Проблема полягає в тому, що кремній є непрямозонним напівпровідником, тому для повного поглинання випромінювання є потрібна його значна товщина (0,5 мм і більше), а для збирання заряду, який фотогенерований при такій товщині поглинаючого шару, необхідна значна дифузійна довжина неосновних носіїв заряду (тривалий час життя) і тому отримуємо високу якість матеріалу.

Виготовлення кремнієвого сонячного елемента включає також і багато інших технологічних операцій: хімічне травлення пластин для усунення порушеного при різці й шліфуванні шару; дифузія для створення р–п-переходу при високих температурах; складна процедура нанесення омичних контактів до р- і п-областей, які забезпечують мінімум оптичних, електричних і рекомбінаційних втрат тощо [20]. Варто зазначити, що попередні витрати на очищення вихідного кремнію, виготовлення злитків, їхнє розрізування на пластини можуть становити 40–50% від вартості сонячного елемента. Усе це ускладнює технологію, а отже – знижує продуктивність виробництва і збільшується вартість продукції.

1.4. Тонкоплівкові сонячні елементи на основі CdTe

Одним з шляхів зниження вартості сонячних елементів і збільшення обсягів виробництва - перехід до тонкоплівкової технології, а саме використання прямозонних напівпровідників, осаджених на дешеву підкладку (скло, металеву фольгу, пластик).

Прямозонний напівпровідник може поглинути сонячне випромінювання при товщині шару на два порядки меншій від товщини кремнієвої пластини. Перехід на тонкоплівкову технологію дозволяє: 1) уникнути дороговартісної очистки матеріалу, 2) знизити температуру технологічного процесу, 3) виготовляти елементи в одному технологічному циклі, а не з'єднувати їх з окремих сонячних елементів (як при виробництві елементів на кремнієвих пластинах), 4) суттєво підвищити рівень автоматизації, наносячи необхідні шари матеріалів на рухому основу (на конвеєрі) тощо.

Телурид кадмію (CdTe) – напівпровідник з оптимальною для сонячного елемента шириною забороненої зони 1,47–1,48 eV при кімнатній температурі. CdTe – прямозонний напівпровідник, тому товщини шару тільки кілька мікрон достатньо для майже повного поглинання фотонів з енергією $h\nu > E_g$. При зростанні температури ефективність елемента на CdTe знижується слабше у порівнянні з кремнієвим, що важливо, враховуючи роботу сонячних елементів за умов потужного опромінення. Важливим є й те, що, порівняно з CIS і CIGS, технологія виготовлення CdTe сонячних модулів простіша.

Сонячні елементи на основі CdTe мають давню історію. Ще в 1956 році J. Loferski теоретично обґрунтував застосування InP, GaAs і CdTe в сонячних елементах як напівпровідників з вищою ефективністю фотоелектричного перетворення, ніж з CdS, Se, AlSb і Si [21]. Проте ефективність лабораторних зразків сонячного елемента з р–n-переходом на монокристалічному CdTe, уперше створеного в 1959 році, становила всього 2% [22] і тільки через 20 років дещо перевищила 7%, а згодом – 10% [23, 24]. Причиною низької ефективності були технологічні труднощі створення досконалого р–n-переходу з тонким фронтальним шаром і значні втрати, спричинені поверхневою рекомбінацією. Тому подальші зусилля були спрямовані на пошук гетеропереходу, першим з яких був р-Cu₂Te/n-CdTe перехід з фотоелектричною ефективністю близько 7%, який внаслідок дифузії міді виявився занадто нестабільним [25]. Було досліджено можливості використання інших матеріалів як гетеропартнерів р-CdTe: ІТО, In₂O₃, ZnO (матеріалів n-типу провідності із забороненою зоною ширшою порівняно з CdTe), які викону-

вали функцію “вікна” через яке випромінювання вводиться в фотоелектрично активний поглинаючий шар CdTe [26–28].

На початку XXI ст. вдалося досягти прийнятого для виробництва компромісу між двома головними для сонячного елемента критеріями – достатньою ефективністю фотоелектричного перетворення й дешевизною продукції [25]. Це стало можливим завдяки розробленні багатьох відносно простих і належно контрольованих методів нанесення тонких шарів CdTe і CdS значної площі, які простіше запровадити в широкомасштабне виробництво: сублімацію в замкнутому об’ємі, хімічне осадження із парової фази, хімічне та електролітичне осадження. Утруднення, зумовлене значною розбіжністю параметрів кристалічних ґраток CdTe і CdS (~ 5%), значною мірою можна подолати за допомогою нескладної температурної обробки вже виготовленої CdTe/CdS структури. Вважається, що при цьому відбувається взаємозаміщення атомів S і Te і утворюється перехідний шар $CdTe_{1-x}S_x$ зі зменшеною щільністю станів на межі поділу CdTe з CdS, які можуть погано впливати на ефективність сонячного елемента. Прості способи виготовлення й формування бар’єрної структури, які не потребують складного й дорогого обладнання є важлива перевага технології сонячних елементів на основі CdTe.

При виробництві сонячних елементів шари CdS і CdTe наносяться на скло (товщиною ~ 3 мм), яке покрите прозорим електропровідним шаром оксиду (TCO), наприклад, SnO_2 або ІТО ($In_2O_3+SnO_2$) (рис. 1.4) [25].

На останньому етапі після нанесення тильних електродів сонячні елементи покриваються ще одним склом із застосуванням герметика (етиленвініл ацетат, EVA), що забезпечує стабільність і довговічність роботи пристроїв упродовж 25–35 років.

Розроблена технологія дозволила здійснити в перші роки XXI ст. виробництво сонячних елементів на основі CdTe, здатних конкурувати з кремнієвими аналогами.

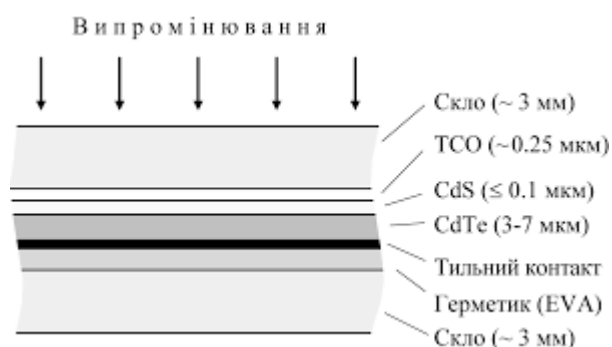


Рис.1.4. Поперечний перетин тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe

Варто зазначити, що додаткових витрат Cd і Te внаслідок того, що через 25–35 років CdTe сонячні елементи вичерпають ресурс, не виникне. Уже розроблено технологію рециркулювання цієї продукції, яка дозволяє більшу частину компонентів (~ 90%) після завершення експлуатації використовувати у виробництві нових сонячних елементів [30].

Інше заперечення опонентів щодо поширення CdTe сонячних елементів аргументується тим, що Cd, Te та їх сполуки надзвичайно шкідливі для людини. Дійсно, Cd і Te – токсичні важкі метали, а Cd ще й канцерогенний елемент. Однак за результатами досліджень цілої низки незалежних експертів, спеціалістів Національної лабораторії відновлюваної енергії та Брукгейвенської національної лабораторії США, сполука CdTe – хімічно стійка, біологічно інертна і не являє загрози довкіллю й здоров'ю людини як за умов виробництва, так і експлуатації сонячних елементів [31, 32]. Виділення Cd в атмосферу можливе, коли температура перевищить ~ 1050 °C, наприклад, при пожежі. Однак сонячний елемент CdTe знаходиться між двома скляними пластинами в герметизованому стані. При такій конструкції скло розплавиться при температурі, значно нижчій, ніж 1050 °C, CdTe буде в розплавленій масі, що й не допустить виділення Cd і Te в атмосферу [33].

Отже, напівпровідникова сонячна енергетика на основі тонкоплівкового CdTe є одним із найперспективніших напрямків на шляху вирішення енергетичних проблем.

РОЗДІЛ 2. Експеримент та моделювання

Аналізувати певні вимірювання без побудови точної моделі практично неможливо, саме тому використання засобів комп'ютерного моделювання має ряд переваг.

Чисельне моделювання являє великий інтерес для розуміння впливу різних фізичних параметрів на ефективність фотоелектричних комірок, мінімізує витрати на виготовлення прототипів, дає можливість проектувати різні сонячні елементи на основі кристалічних, полікристалічних та аморфних матеріалів [34–35], а також дає можливість вивчати вплив кожного окремого шару комірки у випадку взаємозалежних параметрів.

Тому в даному дослідженні використано інструмент комп'ютерного моделювання SCAPS для чисельного аналізу характеристик розроблених тонкоплівкових гетероструктур.

SCAPS-1D - це графічна програма для моделювання сонячних елементів, розроблена на кафедрі електроніки та інформаційних систем (ELIS) Гентського університету в Бельгії професором Марком Бургельманом разом із LabWindows/CVI of National Instruments [36]. Опис програми та алгоритми, які вона використовує, наведені в [37–41].

2.1. Отримання тонких плівок методом сублімації з парової фази

Залежно від способу отримання тонких плівок і наноструктур розрізняють фізичні та хімічні методи. До фізичних відносяться: термічне випаровування [42–47], іонне розпилення [48], імпульсне лазерне напилення [49–52], іонно-променева епітаксія [53], молекулярно-променева епітаксія [54], магнетронне розпилення [55–57]. До хімічних методів: плакування [58], хімічне осадження з розчину [59–60] та хімічне осадження з парової фази [61].

Для отримання тонкоплівкових конденсатів CdS і CdTe різної товщини при різних температурах підкладки використовувався вакуумний мікронагрівач, який має спеціальну конструкцію для осадження тонких плівок. Вона складається з п'я-

ти мікронагрівачів (рис. 2.1, а, б) у вигляді мідних брусків розміром $40 \times 20 \times 8$ мм³ [62]. В основі мідних блоків 1 просвердлюються отвори для керамічних ізоляторів 2, між корпусом блоку та нагрівальним елементом 3. У нижньому блоці є накладка з тримачами 4 для матеріалу підкладки 6. Для зменшення поверхневих втрат тепла підкладки та забезпечення необхідного конденсування матеріалу, були встановлені танталові екрани 5 товщиною 0,3 мм. Всі мікронагрівачі калібрувалися під однакову температуру шляхом підбору опору ніхромового дроту діаметром 0,3 мм. Температури мікронагрівачів вимірювали за допомогою термопар, які розміщені близько до підкладки. Система мікронагрівачів розташована на обертовій каруселі, а нагрівальні елементи з'єднані паралельно (рис. 2.2).

Отримання конденсатів напівпровідників із парової фази здійснюється наступним чином: випарник 7 завантажується досліджуваною речовиною (попередньо синтезована сполука CdTe), заздалегідь підготовлені підкладки 4 поміщають на поверхню мікронагрівача 1. Підкладку попередньо очищують хімічними методами. Після закриття затвору п'ять мікронагрівачів 1 із підкладками 4 та випарник із синтезованим матеріалом нагрівають до певної температури. (рис. 2.2) [42].

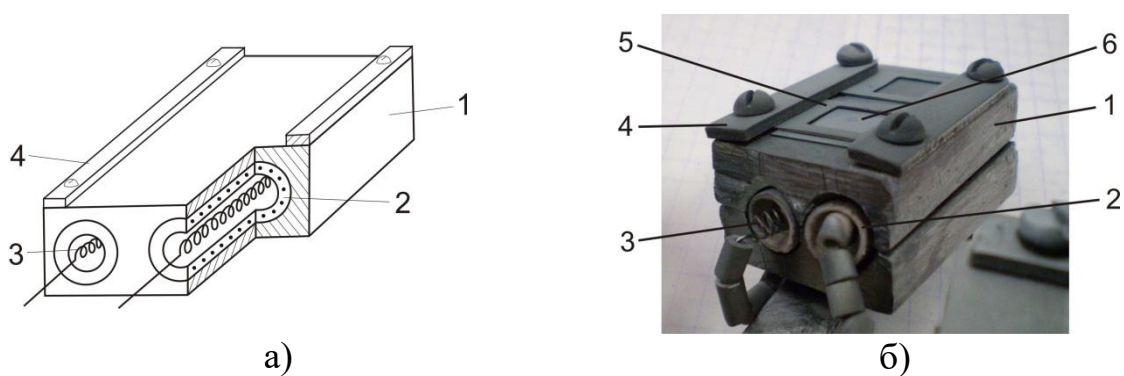


Рис.2.1 Конструктивна схема (а) і світлина вакуумного мікронагрівача(б): 1 – корпус, 2 – керамічна трубка, 3 – спіраль нагрівника, 4 – тримачі підкладок.

Один з мікронагрівачів підводять під отвір 6, відкривається затвор над випарником і проводиться процес осадження пари на підкладці протягом фіксованого часу. Пізніше потік пари з випарника блокується затвором, підводиться наступний мікронагрівач із підкладкою, відкривається затвор, і проводиться

осадження. Процес повторюється п'ять разів для кожного із мікронагрівачів з підкладкою відповідно

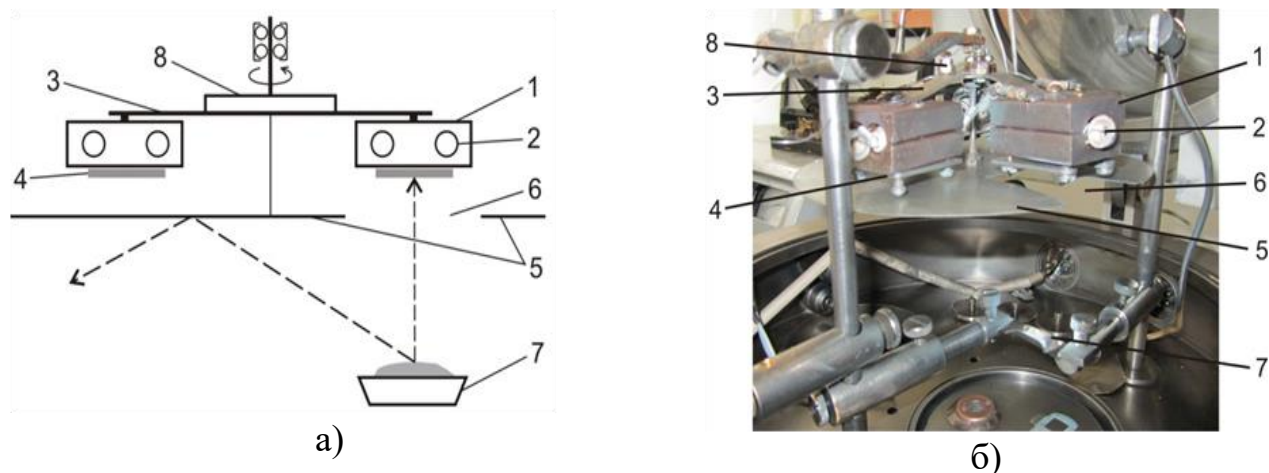


Рис. 2.2. Конструктивна схема (а) і світлина (б) пристрою для отримання плівок і гетероструктур: 1 – система мікронагрівачів, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікронагрівачів [42].

Тонкоплівкові наноструктури CdTe осаджені методом парофазної конденсації на підкладках із скла і кремнію за однакових технологічних факторів (різної товщини зразків) в одному циклі. Температура випаровування синтезованого телуриду кадмію становила $T_B = 570^\circ \text{C}$. Ця температура була вибраною з урахуванням всіх особливостей випаровування CdTe, зокрема, кадмію. Тонкі плівки CdS осаджувались на підкладки із скла і одночасно були гетерошаром CdTe. Температура випарника синтезованого CdS становила $T_B = 880^\circ \text{C}$.

2.2. Методика дослідження оптичних властивостей, для теоретичного аналізу оптичних констант.

Для дослідження оптичного спектру плівок CdTe, CdS та ZnO, та для визначення коефіцієнта поглинання та оптичної ширини забороненої зони використовували вимірювання оптичного проходження T у діапазоні від 180 – 3500 нм за допомогою спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR

Світло з інтенсивністю I_0 (рис.2.3), що падає на зразок товщиною d , частково відбивається від його поверхні, частково поглинається зразком, а інша частина інтенсивності I проходить через зразок. Коефіцієнт проходження визначається як співвідношення I/I_0 . Механізм пропускання та відбивання в товщині плівки на прозорій підкладці показано на рис. 2.3, де n – показник заломлення, α – коефіцієнт поглинання, d – товщина і T – оптичне пропускання плівки.

Прозора підкладка має товщину більшу, ніж показник заломлення $n_0 = 1$, коефіцієнт поглинання $\alpha_s = 0$ і коефіцієнт пропускання T_s для системи, яка складається з тонкої плівки на прозорій підкладці, в атмосфері повітря, і з врахуванням всіх множинних відбивань на поверхні. Якщо товщина d рівномірна, то інтерференційні ефекти породжують спектр. Інтерференційна картина використовується для обчислення показника заломлення, товщини плівки та коефіцієнта поглинання.

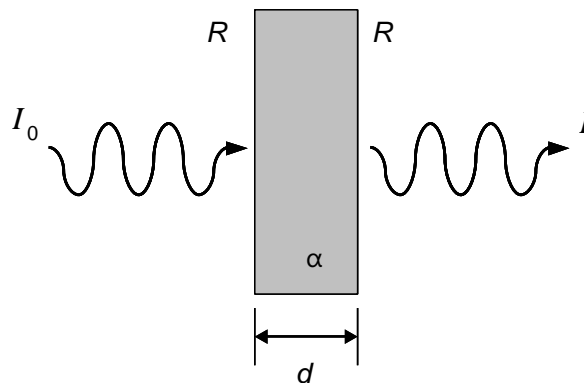


Рис. 2.3. Схема методики вимірювання оптичного пропускання.

Пропускання залежить від структури плівки, яка визначається методами підготовки, товщиною плівки та режимами осадження [63, 64]. Наявність інтерференційної картини в спектрах оптичного пропускання є доказом однорідності товщини осаджених плівок та гладкої поверхні [65-67]. Варто сказати, що кількість "максимумів" залежить від товщини плівки, оскільки при меншій товщині плівки максимуми інтерференції розташовуються далі один від одного, а інтерполяція між цими максимумами стає складнішою. Це можна пояснити ще й тим,

що є різниця між показниками заломлення підкладки та плівки, та через перешкоди і множинне відбивання світла [66].

2.3. Огляд середовища комп'ютерної симуляції SCAPS

Для розуміння фізичних властивостей та конструкції сонячних елементів на основі кристалічних, полікристалічних та аморфних матеріалів чисельне моделювання має велике значення [68–74]. Воно необхідне для інтерпретації розширених вимірювань на складних структурах, оптимізації та проектування передових сонячних структур.

Комп'ютерне моделювання все частіше використовується для розуміння фізичної роботи сонячних елементів. Щоб зрозуміти оптичні та електричні властивості сонячної батареї, виконується комплекс експериментальних вимірювань. Проте складно проаналізувати ці вимірювання без точної фізичної моделі. Тому чисельне моделювання потрібно для інтерпретації розширеного вимірювання на складних структурах, оптимізації та проектування вдосконалених гетероструктур. Існує велика кількість програм для виконання таких симуляцій. Найпоширенішою для напівпровідникових матеріалів є симуляційний пакет SCAPS. В основному він використовується для моделювання тонкоплівкових сонячних елементів на основі сполук CdTe, CIS та CIGS. SCAPS-1D є прикладною програмою для Windows і написана в кодї C.

В програмі можна додати до пристрою до семи шарів. Фізичні та електричні параметри можуть бути введені для кожного шару індивідуально із літературних даних, або експериментально визначені в процесі дослідження. Для температурної залежності густини станів і теплової швидкості використовують прості моделі. Пропускна здатність і рухливість, не залежать від температури. Можна визначити до трьох глибоких рівнів для кожного шару, і три стани інтерфейсу можуть бути розміщені між цими шарами. Глибокі рівні можуть енергетично розподілятися в забороненій зоні (однорівневий, рівномірний, гаусовий або експоненціальний хвіст). Рівні глибоких об'ємних речовин також можуть змінюватися просторово всередині шару (рівномірний, ступінчастий, лінійний або експоненційний). Всі

інші властивості є просторово рівномірними для кожного шару. Тому для введення градуйованих стиків у пристрій необхідно використовувати кілька шарів.

Параметри збудження відображаються в окремому вікні разом з параметрами, необхідними для визначення вимірювань. SCAPS може імітувати: $J(V)$, $C(V)$, $C(f)$ та спектральну характеристику. Кожне вимірювання може бути обчислене для світлих або темних умов і як функція від температури. Під час моделювання на екрані відображаються діаграми енергетичної зони, заряд і струми в пристрої для кожної проміжної напруги зсуву або довжини хвилі. Коли моделювання завершено, характеристики можна переглядати та порівнювати з характеристиками інших симуляцій, які також можна зберегти у файл. Ця функція робить SCAPS дуже інтерактивною програмою.

2.4. Електрична модель

SCAPS дає змогу розв'язувати одновимірні напівпровідникові рівняння, такі як:

а) *рівняння струму – густини* (які також називаються конститутивними рівняннями [75]): провідність струму містить дві складові, а саме дрейф-складову та дифузійну складову. Дрейф-компонента обумовлена електричним полем, а дифузійна – градієнтом носія-концентрації. Це наступні рівняння записані у вигляді:

$$J_n = q\mu_n n\varepsilon + qD_n \frac{dn}{dx} = q\mu_n \left(n\varepsilon + \frac{kT}{q} \frac{dn}{dx} \right) = \mu_n n \frac{dE_{Fn}}{dx} \quad (2.1)$$

$$J_p = q\mu_p p\varepsilon + qD_p \frac{dp}{dx} = q\mu_p \left(p\varepsilon + \frac{kT}{q} \frac{dp}{dx} \right) = \mu_p p \frac{dE_{Fp}}{dx} \quad (2.2)$$

де, ε – діелектрична проникність, μ_n, μ_p – рухливість електронів і дірок відповідно; J_n, J_p – густина струму електронів і дірок відповідно; D_n, D_p – коефіцієнт дифузії електронів і дірок, відповідно; E_{Fn}, E_{Fp} – квазірівень Фермі електронів і дірок, відповідно.

б) *рівняння неперервності*: у напівпровіднику існують різні механізми транспорту носіїв, тому рівняння неперервності враховує залежні від часу явища, такі

як генерація, рекомбінація та інжекція низького рівня. Ефект дрейфу, дифузії, прямої чи прямої теплової генерації чи рекомбінації призводить до зміни концентрації носіїв з часом. Чиста зміна концентрації носіїв – це різниця між генерацією та рекомбінацією, і доданий чистий струм, що протікає в зазначеній області та поза нею. Тобто, рівняння неперервності в основному є рівнянням збереження носіїв струму:

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.4)$$

де, G – швидкість генерації, U_n , U_p , – поточна швидкість рекомбінації / генерації носіїв.

в) *рівняння Пуассона*: дає вихідну точку для отримання якісного розв'язку для електростатичних змінних у напівпровіднику. Воно, в основному, стосується розподілу електричного поля всередині приладу. Таке моделювання можна розглядати, як незалежний від часу аналіз, тому основне рівняння можна записати:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q(p - n + N_D - N_A) \quad (2.5)$$

де ϵ – діелектрична проникність, q – елементарний заряд, $q(p - n + N_D - N_A) = \rho$ (густина заряду), вважаючи легуючі домішки повністю іонізованими; N_D , N_A – концентрація домішок донора та акцептора, відповідно. Разом із відповідними граничними умовами на інтерфейсах та контактах це призводить до створення системи сполучених диференціальних рівнянь (ψ, n, p) або (ψ, E_{Fn}, E_{Fp}) .

Для рекомбінації на інтерфейсі SCAPS-1D використовує модель Pauwells Vanhoutte [37], що розглядає чотири смуги для станів інтерфейсу, тобто смуги провідності та валентності обох напівпровідників на інтерфейсі.

Ця теорія розглядає рекомбінацію електронів одного напівпровідника з дірками іншого напівпровідника разом зі стандартною рекомбінацією електрон-дірка всередині одного і того ж напівпровідника (рис. 2.4). Тут найважливіший шлях

рекомбінації – це рекомбінація «віконних електронів» з «поглинальними» дірками. Сумарний заряд в станах інтерфейсу дорівнює розриву діелектричного переміщення на інтерфейсі.

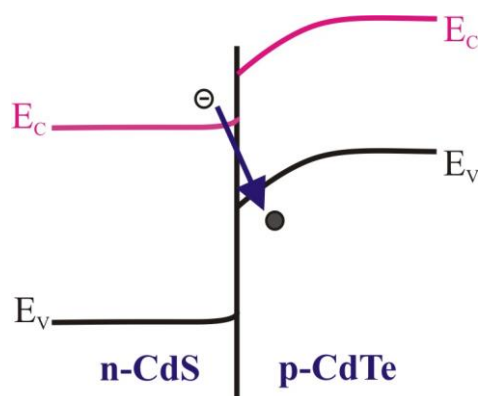


Рис. 2.4. Модель гетеропереходу CdS/CdTe [18].

В SCAPS-1D передбачено, що квазірівні Фермі електронів і дірок перериваються на інтерфейсі, коли струм протікає через інтерфейс. Це враховується, включивши один додатковий вузол на інтерфейсі в числовий алгоритм. Електростатичний потенціал передбачається неперервним на інтерфейсах.

2.5. Оптична модель

Оптична характеристика тонких плівок дає інформацію про фізичні властивості, наприклад, ширину забороненої зони та оптично активні дефекти, тощо. Для ідентифікації тонких плівок CdTe, CdS та ZnO здійснюється спектральний розподіл оптичної прозорості [12]. У спектрах пропускання спостерігалась область основного поглинання. Спектри пропускання тонких плівок, отриманих на скляних підкладках різної товщини, виміряні в діапазоні довжин хвиль (180 – 1500) нм та (180 – 3200) нм показано на рис. 2.5,а.

На рис. 2.5,б наведено графіки $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, отриманих за формулою Таука [12]. Ширина забороненої зони оцінюється шляхом екстраполяції від перетину лінійної частини при $\alpha = 0$. Оптична ширина забороненої зони тонких плівок CdTe становила $\sim 1,48$ еВ. Спектральна залежність поглинання для плівок CdS на графіку Таука показує наявність фундаментальної межі поглинання ($E_g = 2,38$ еВ).

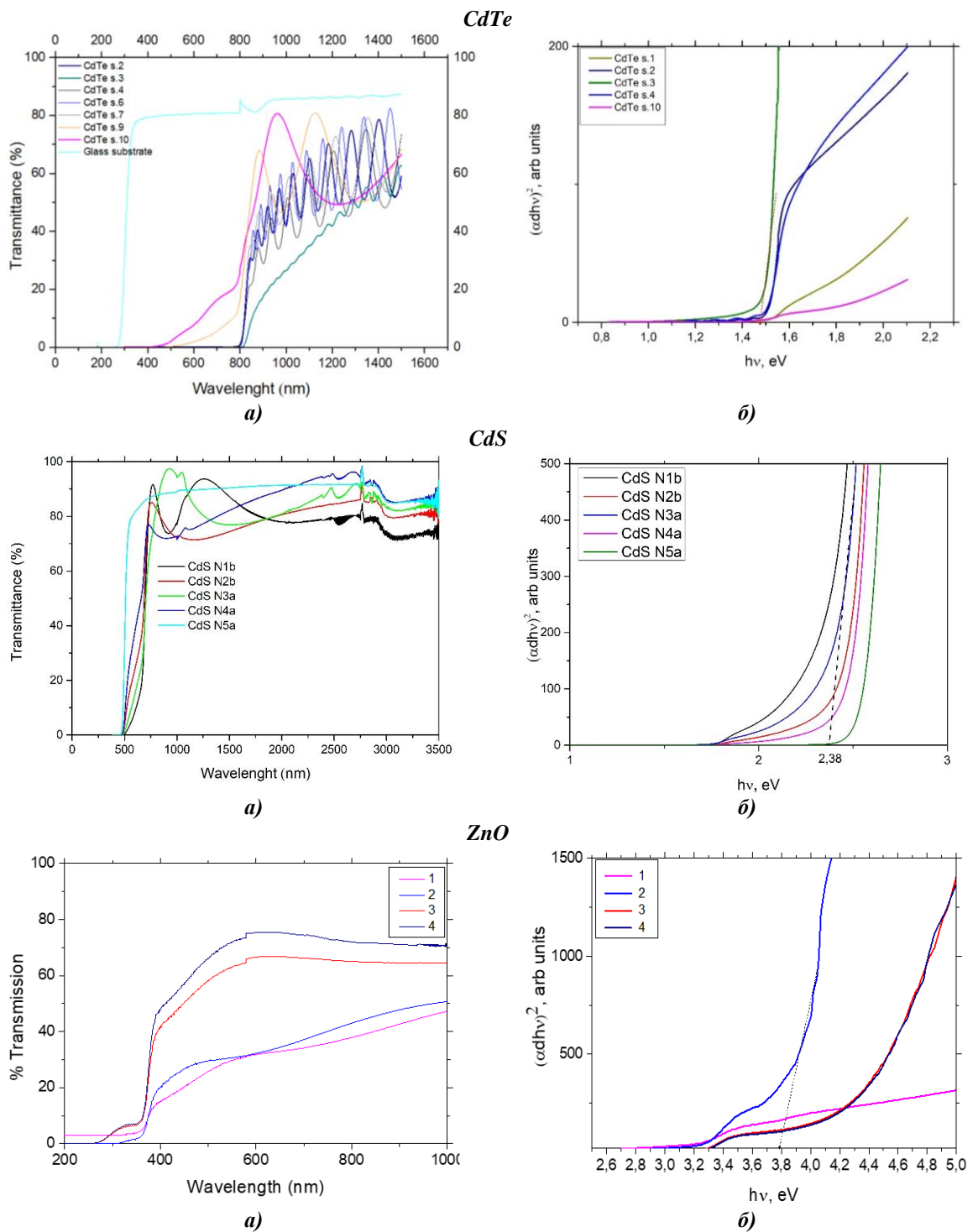


Рис. 2.5. Оптичне пропускання (а) і ширина забороненої зони (б) тонких плівок (CdTe, CdS, ZnO)/скло.

Що стосується тонких плівок ZnO, край поглинання має місце близько 350 нм для всіх зразків. Можна зауважити, що плівки демонструють прозорість у видимому діапазоні середнього пропускання, який лежить між 30% і 70%. Збільшення

ширини забороненої зони зі збільшенням температури підкладки пояснюється, як зсув електронної густини Бурштайна

Ширина забороненої зони плівок ZnO становить $\sim 3,8$ eV [76]. Використовуючи отримані експериментальні дані ширини забороненої зони кожного шару при конкретній товщині плівки, проведено моделювання фотоелектричної комірки в середовищі SCAPS при освітленості сонячним спектром з потужністю випромінювання $P = 1000$ Вт/м² при температурі 300 К.

2.6. Моделювання

У цій частині роботи здійснювалася перевірка, як саме введення кожного нового шару впливає на ефективність кінцевої комірки. При цьому користувалися наступним принципом: кожен наступний шар гетероструктури додавали, не змінюючи найкращого значення, яке отримано для товщини попереднього шару.

Структура пристрою сонячного елемента на основі CdTe, яка використовувалась в кінцевому моделюванні, складалася із шару ZnO (TCO), «віконного» шару CdS, шару поглинача CdTe та нижнього контакту CuO, зображена на рис. 2.6. Така модель – це спрощення структури фактичної комірки. Властивості матеріалу для кожного шару наведено у табл.2.1.

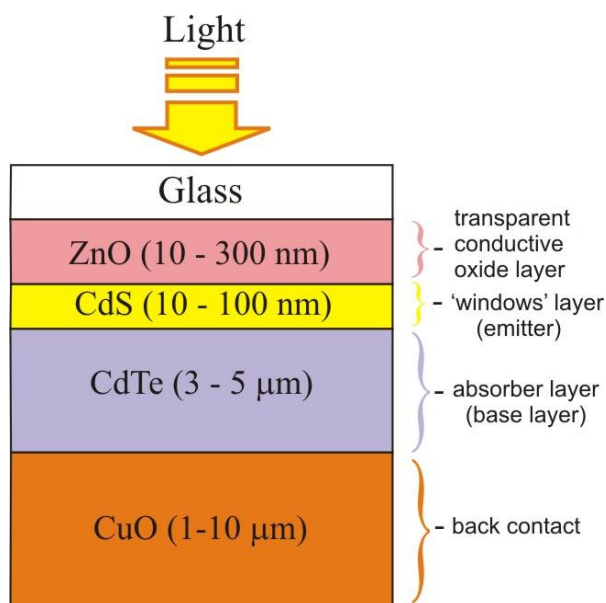


Рис. 2.6. Будова сонячного елемента на основі CdTe для кінцевого моделювання готових пристроїв.

Для проведення моделювання більшість вхідних параметрів брали на основі відомих літературних значень [14, 77, 78-84] або обчислені експериментально і показані в таблиці 2.1. Частину даних визначали з експерименту, зокрема, оптичну ширину забороненої зони, значення коефіцієнтів пропускання.

Таблиця 2.1.

Параметри матеріалів використані для моделювання у середовищі SCAPS [14, 77, 78-84].

Параметр	Значення			
	CuO	CdTe	CdS	ZnO
Товщина, мкм	1,0-10,0	3,0-5,0	0,01-0,1	0,01-0,3
Ширина забороненої зони, еВ (експ.)	1,51	1,45	2,4	3,3
Спорідненість до електрона, еВ	4,07	3,9	4,0	4,6
Діелектрична проникність (відн.)	18,1	9,4	10,0	9,0
Ефективна густина станів зони провідності, см ⁻³	2,2·10 ¹⁹	8,0·10 ¹⁷	2,2·10 ¹⁸	2,2·10 ¹⁸
Ефективна густина станів валентної зони, см ⁻³	5,5·10 ²⁰	1,8·10 ¹⁹	1,8·10 ¹⁹	1,8·10 ¹⁹
Рухливість електронів, см ² /(В·с)	1,0·10 ²	3,2·10 ²	1,0·10 ²	1,0·10 ²
Рухливість дірок, см ² /(В·с)	0,1	40	25	25
Теплова швидкість електронів (см/с)	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷
Теплова швидкість дірок (см/с)	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,0·10 ⁷
N _D , см ³		0	1,1·10 ¹⁸	1,1·10 ¹⁸
N _A , см ⁻³	1,0·10 ¹⁶	2,0·10 ¹⁴	0	0

Основний екран, який з'являється після запуску програми, показано на рис. 2.7. Інформаційна панель містить ряд операцій, і користувач може отримати результати моделювання у вигляді наступних характеристик: I-V, C-V, C-f, Q(λ), електричне поле, зонні діаграми, густина розподілу носіїв, струми часткової рекомбінації. У програмному середовищі SCAPS встановлюють параметри матеріалів та вихідну робочу точку: температуру, напругу, частоту та освітленість.

У даному контексті, для характеристики тонкоплівкових гетероструктур була використана залежність J-V. Це найпоширеніший інструмент для характеристики сонячних елементів. На додаток до змодельованих кривих J-V, SCAPS одночасно показує таблицю значень, серед яких можна знайти і значення ефективності, при

різних товщинах змінного шару, тоді як товщина інших шарів залишається фіксованою. Зокрема, ефективність η отримана згідно рівняння:

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.6)$$

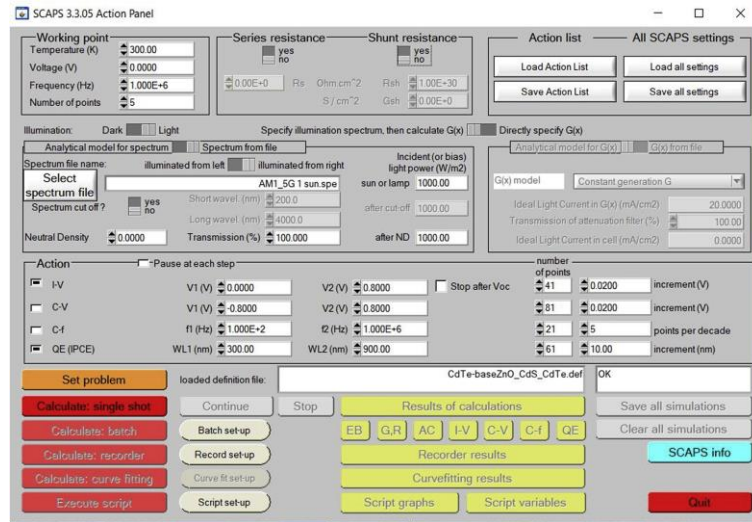


Рис.2.7. Інформаційна панель запуску SCAPS.

Рисунок 2.8 демонструє панель для визначення структури сонячних елементів, де задають конкретні параметри для кожного шару. В програмі можна додати у структуру пристрою до семи шарів.

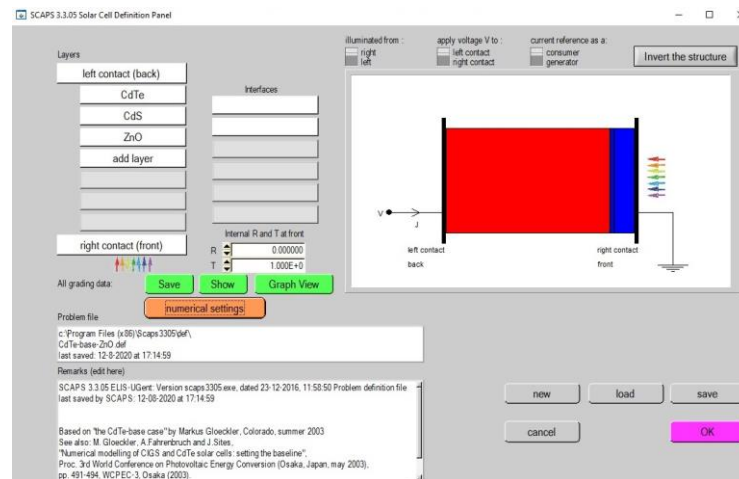


Рис. 2.8. Панель визначення структури сонячної комірки.

Ефективність перетворення сонячного випромінювання в фотоелектричну енергію визначається через ширину забороненої зони досліджуваної гетероструктури. Програма SCAPS дозволяє побудувати відповідні зонні діаграми.

РОЗДІЛ 3. Результати симуляції ZnO/CdS/CdTe/CuO

На рис. 3.1 наведено результати моделювання для гетероструктури CdS/CdTe. Оптимальна товщина шару CdTe складала 3 мкм і залишалась незмінною впродовж зміни параметрів моделювання, тоді як товщину шару CdS змінювали в діапазоні 10-100 нм. Отримано значення ефективності 15,87% (з врахуванням дефектів структури) і 18,08% (бездефектна структура), що добре узгоджується з [13].

У [13] досліджено вплив технологічних факторів осадження методом PVD на оптичні характеристики плівок. Крім того, для системи CdTe/CdS було визначено оптимальні товщини для досягнення максимальної ефективності такої гетеросистеми у якості фотоелектричної комірки. Відповідно, структура комірки типу CdTe/CdS була взята за базову. Далі поступово до обраної моделі додавали ZnO (TCO) шар та задній контактний шар.

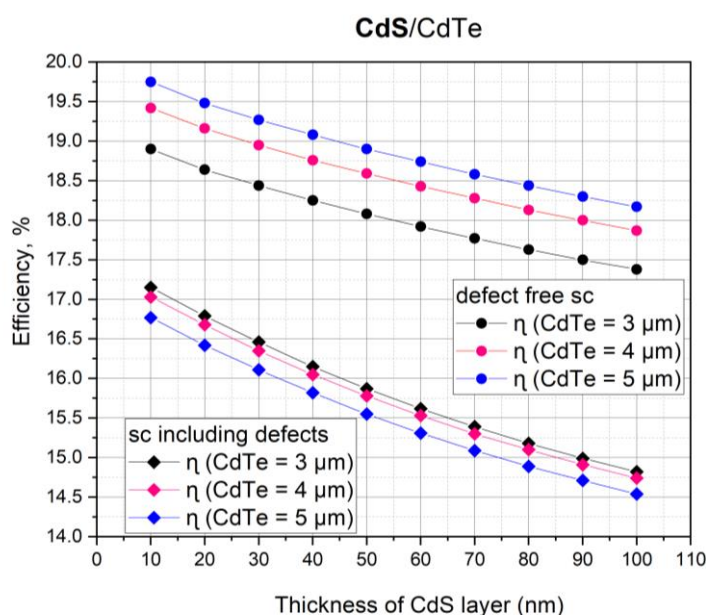


Рис. 3.1. Зміна величини ефективності η для гетеропереходу CdS/CdTe як функції товщини віконного шару CdS ($d_{\text{CdS}} = 10\text{-}100$ нм).

Наступним кроком було введення провідного шару ZnO та перевірка покращеної ефективності нової гетероструктури. Виконано моделювання для гетероструктури ZnO/CdS/CdTe, де товщини шарів CdTe та CdS були незмінними та

встановлені, відповідно, 3 мкм та 50 нм, тоді як товщина шару ZnO варіювалась в діапазоні 10-300 нм. Результати моделювання наведено на рис. 3.2, де визначено найкращі значення ефективності такої системи: 15,15% та 18,68% (з та без дефектів, відповідно).

Більшою мірою, ефективність кінцевої структури ZnO/CdS/CdTe залежить від добре підібраних між собою товщин шарів CdS та CdTe.

Використання високоопірного провідного шару (high-resistive transparent HRT) між TCO та віконним шаром CdS підвищує ефективність, обмеживши ефект нерівномірності [83]. Серед матеріалів, що також використовуються, як шар HRT, часто зустрічаються також нелегований оксид олова (i-SnO₂) або оксид цинку (i-ZnO). У 80-х роках були цікаві дослідження щодо шару заднього контакту (back surface field (BSF)) та його впливу на ефективність сонячних елементів [85].

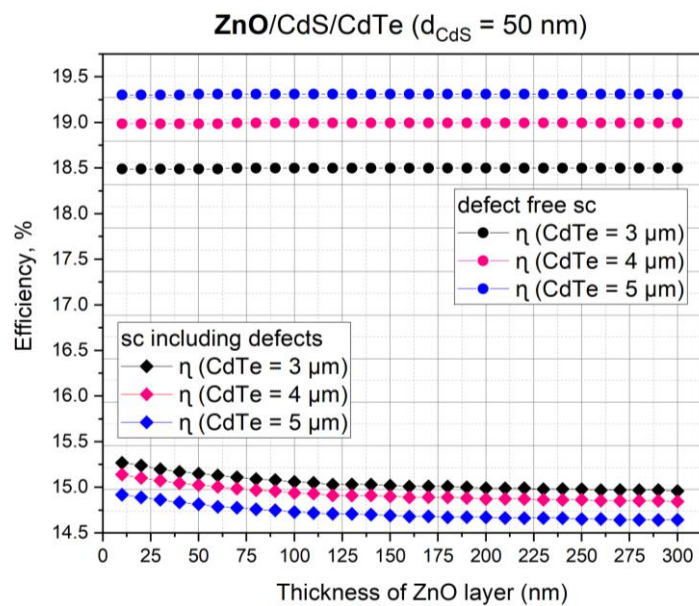


Рис. 3.2. Зміна величини ефективності η для гетеропереходу ZnO/CdS/CdTe як функції товщини шару прозорого провідного оксиду ZnO ($d_{ZnO}=10-300$ nm).

Велика ширина забороненої зони матеріалу використовується як бар'єр для відштовхування носіїв при гетеропереході CdTe/BSF для мінімізації втрат носіїв на зворотному контакті. Більше того, це понижує рекомбінацію носіїв на зворотному контакті і, тим самим, покращує ефективність комірки. У цьому ж контексті дослідження показали, що використання шару дірково-транспортно-електронного

блокування (НТ-EBL) відіграє ту ж роль, що і шар (BSF). Це також сприяє підвищенню ефективності сонячного елемента. Перспективним матеріалом, що використовується як шар НТ-EBL у сонячних елементах CdTe, є оксид купруму (Cu_2O і CuO), що має велику заборонену зону у діапазоні (2,1 – 2,61) еВ та $\sim 1,51$ еВ і провідність р-типу [86,87]. CuO і Cu_2O характеризуються як нетоксичні матеріали, які легкодоступні, недорогі і мають високий коефіцієнт поглинання у видимому діапазоні [88]. J. Türck та ін. провели експериментальні дослідження та отримали добрі результати для р-і-n CdTe сонячного елемента, використовуючи оксид міді як зворотний контакт з ефективністю перетворення 15,21% [89]. Ці результати свідчать про те, що матеріали CuO і Cu_2O може бути використані для підвищення ефективності сонячних елементів CdTe.

Наступним матеріалом використовувався оксид міді CuO із шириною забороненої зони $\sim 1,51$ еВ. Товщина заднього контакту варіювалась у межах 1-10 мкм.

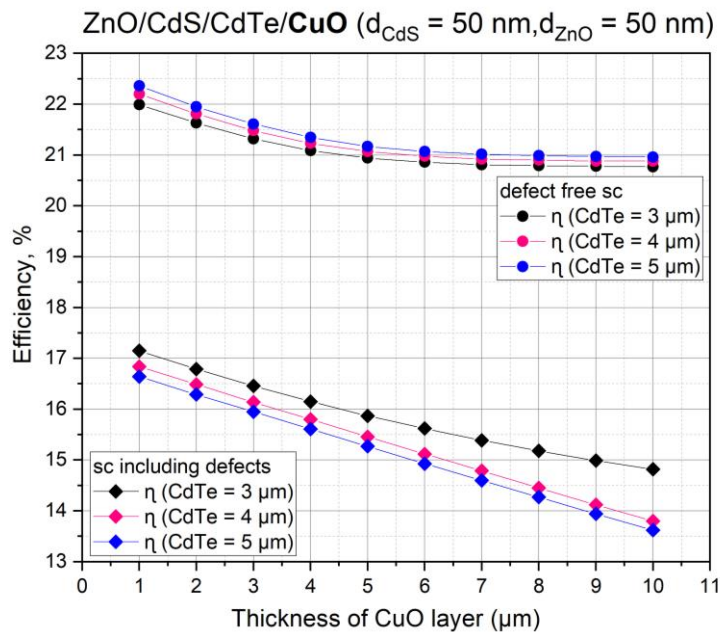


Рис. 3.3. Зміна величини ефективності η для гетеропереходу ZnO/CdS/CdTe/CuO як функції товщини контактного шару CuO ($d_{\text{CuO}}=1-10 \mu\text{m}$).

Встановлено, що матеріал заднього контакту впливає на ефективність кінцевої комірки, а дослідження матеріалу Cu_2O як матеріалу заднього контакту показало, що даний матеріал несуттєво підвищує ефективність кінцевої комірки через різ-

ницю енергій забороненої зони на переході між шарами CdTe/Cu₂O [90]. Відповідно, було прийнято рішення про нанесення шару CuO.

Результати моделювання гетероструктури ZnO/CdS/ CdTe/CuO наведено на рис. 3.3. Товщини шарів CdTe, CdS та ZnO встановлені 3 мкм, 50 нм та 50 нм відповідно, тоді як товщину контактного шару CuO змінювали в межах 1-10 мкм з кроком 1 мкм.

Найвищі значення ефективності були зафіксовані при застосуванні матеріалу CuO із товщиною заднього контакту 5 мкм та становили ~ 20,94 %.

ВИСНОВКИ

1. Методом відкритого випаровування у вакуумі осаджено тонкі плівки CdTe та CdS, а також гетероструктури CdTe/CdS. Товщину плівок визначали часом осадження.
2. Досліджено спектри пропускання тонких плівок CdTe та CdS, осаджених на скляних підкладках. Експериментально визначено значення оптичної ширини забороненої зони матеріалів. Зокрема, для CdTe вона становила $\sim 1,48$ еВ та для CdS $\sim 2,38$ еВ.
3. Проведено чисельне моделювання ефективності фотоелектричної комірки із варіюванням товщини окремих шарів, використовуючи програмне забезпечення SCAPS з метою аналізу властивостей напівпровідників, що впливають на ефективність сонячних елементів на основі CdTe.
4. Отримано значення фотоелектричної ефективності для гетероструктурних тонкоплівкових сонячних елементів ZnO/CdS/CdTe та ZnO/CdS/CdTe/CuO 19,22% та 20,94%, відповідно. Для такої гетероструктури оптимальні товщини шарів склали 3 мкм, 50 нм, 50 нм та 5 мкм, відповідно.
5. Серед властивостей тонких плівок результати моделювання дозволили зробити припущення, що товщина віконного шару та шару поглинача більш суттєво впливають на значення густини струму короткого замикання та ефективність сонячних елементів на основі CdTe.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] B.K. Ghosh, I. Saad, K.T.K. Teo, and S.K. Ghosh, mcSi and CdTe solar photovoltaic challenges: Pathways to progress, *Optik* 206, 164278 (2020) (<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164278>).
- [2] G. Wisz, L.I. Nykyruy, V.M. Yakubiv, I.I. Hryhoruk, R.S. Yavorskyi, Impact of advanced research on development of renewable energy policy: case of Ukraine, *International Journal of Renewable Energy Research* 8(4), 2367-2384 (2018).
- [3] R.Y. Petrus, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, et al., Optical Properties of CdS Thin Films, *Journal of Applied Spectroscopy* 87(1), 35-40 (2020) (<https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>).
- [4] J.M. Kephart, R.M. Geisthardt et al., Optimization of CdTe thin-film solar cell efficiency using a sputtered, oxygenated CdS window layer, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23, 1484-92 (2015) (<https://doi.org/10.1002/pip.2578>).
- [5] Web-source: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [6] S. Marjani, S. Khosroabadi, and M. Sabaghi, A High Efficiency Ultrathin CdTe Solar Cell for Nano-Area Applications, *Optics & Photonics Journal* 6(2), 15-23 (2016) (<http://dx.doi.org/10.4236/opj.2016.62003>).
- [7] S.G. Kumar, K.K. Rao, Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects, *Energy & Environmental Science* 7(1), 45-102 (2014) (<https://doi.org/10.1039/C3EE41981A>).
- [8] E. Colegrove, R. Banai, C. Blissett, C. Buurma, J. Ellsworth, High-Efficiency Polycrystalline CdS/CdTe Solar Cells on Buffered Commercial TCO-Coated Glass, *Journal of Electronic Materials* 41, 2833–2837 (2012) (<https://doi.org/10.1007/s11664-012-2100-z>).
- [9] A.B. Danylov, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, Effect of HRT ZnO Film on Optical Spectra of Transmission in CdS/CdTe Solar Elements, *Acta Physica Polonica A* 133(4), 981-983 (2018).
- [10] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in photovoltaics* 19(1), 84-92 (2011). (<https://doi.org/10.1002/pip.1088>).

- [11] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 56), Progress in Photovoltaics: Research and Applications 28(7), 629-638 (2020) (<https://doi.org/10.1002/pip.3303>).
- [12] R. Yavorskyi, et al., Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique, Applied Nanoscience 9(5), 715-724 (2019) (<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0872-z>).
- [13] R. Yavorskyi, Features of optical properties of high stable CdTe photovoltaic absorber layer, Physics and Chemistry of Solid State 21(2), 243-253 (2020) (<https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.243-253>).
- [14] L.I. Nykyruy, R.S. Yavorskyi, Z.R. Zapukhlyak, G. Wisz, and P. Potera, Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties, Optical Materials 92, 319-329 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029>).
- [15] Городов Р.В, Губин В.Е., Матвеев А.С . Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. – 294 с.
- [16] Research cell record efficiency chart. The National Center for Photovoltaics (NCPV) at the National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2015.
- [17] A. Luque and S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, edited by A. Luque and S. Hegedus (Wiley, Chichester, 2003), p. 1.
- [18] F. Ferrazza, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, edited by T. Markvart and L. Castaner (Elsevier, New York, 2003), p. 137
- [19] J. Szlufcik, S. Sivothythaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, and R.V. Overstraeten, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, edited by T. Markvart and L. Castaner (Elsevier, New York, 2003), p. 155.
- [20] Mauk, P. Sims, J. Rand, and A. Barnett, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, edited by T. Markvart and L. Castaner (Elsevier, New York, 2003), p. 185.
- [21] J.J. Loferski, J. Appl. Phys. 27, 777 (1956)
- [22] P. Rappoport, RCA Review 20, 373 (1959)

- [23] J. Minglya-Arroyo, Y. Marfaing, G. Cohen, and R Triboulet, *Sol. Energy Mater.* 1, 171 (1979).
- [24] G. Cohen-Solal, D. Lincot, and M. Barbe, *Proc. of the 4th International Photovoltaic Solar Energy Conference* (Reidel, Stresa, Italy, 1982), p. 621.
- [25] D.A. Cusano, *Solid-State Electronics* 6, 217 (1963).
- [26] F.G. Courreges, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, *Appl. Phys.* 51, 2175 (1980)
- [27] T. Nakazawa, K. Takamizawa, and K. Ito. *Appl. Phys. Lett.* 50, 279 (1987).
- [28] J.A. Aranovich, D. Golmayo and A.L. Fahrenbruch, *J. Appl. Phys.* 51, 4260 (1980).
- [29] D. Bonnet, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, edited by T. Markvart and L. Castaner, (Elsevier, New York, 2003), p. 333
- [30] www.firstsolar.com/recycling.
- [31] D. Bonnet, *Clean Electricity from Photovoltaics*, edited by M.D. Archer and R. Hill (Imperial College Press, New York, 2000), p. 245.
- [32] V.M. Fthenakis, H.C. Kim and E. Alsema, *Environ. Sci. Technol.* 42, 2168 (2008).
- [33] V. M. Fthenakis, M. Fuhrmann, J. Heiser, A. Lanzirrotti, J. Fitts, and W. Wang, *Progress in photovoltaics: research and applications* 13, 1 (2005)
- [34] A. Morales-Acevedo, N. Hernández-Como, G. Casados-Cruz, *Modeling solar cells: a method for improving their efficiency*, *Mater. Sci. Eng. B* 177(16), 1430–1435 (2012) (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.010>).
- [35] D. Wang, H. Cui, G. Su, *A modeling method to enhance the conversion efficiency by optimizing light trapping structure in thin-film solar cells*, *Sol. Energy* 120, 505–513 (2015) (<https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.07.051>).
- [36] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, P. Nollet, *Modeling thin-film PV devices*, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12(2-3), 143–153, (2004) (<https://doi.org/10.1002/pip.524>).
- [37] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, *Modelling polycrystalline semiconductor solar cells*, *Thin Solid Films* 361, 527–532 (2000) ([https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00825-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1)).

- [38] M. Burgelman, J. Marlein, Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS, Proc. Of the 23rd Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., Valencia, 2151–2155 (2008) (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.049>).
- [39] J. Verschraegen, M. Burgelman, Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS, Thin Solid Films 515(15), 6276–6279 (2007) (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.049>).
- [40] S. Degraeve, M. Burgelman, P. Nollet, Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3, Proc. Of 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Convers, vol 1, 487–490 (2003) (ISBN:4-9901816-0-3).
- [41] M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, J.R. Sites, Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline, Proc. Of 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Convers, vol 1, 491–494 (2003).
- [42] Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Yavorskyi Y. S., Nykyruy L. I. Vapor phase condensation for photovoltaic CdTe films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 4. P. 410–416.
- [43] Singh S., Kumar R., Sood K. N. Structural and electrical studies of thermally evaporated nanostructured CdTe thin films. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519, No. 3. P. 1078–1081.
- [44] Brus V. V., Solovan M. N., Mastruk E. V., Kozyarskii I. P., Maryanchuk P. D., Ulyanytsky K. S., Rappich J. Specific features of the optical and electrical properties of polycrystalline CdTe films grown by the thermal evaporation method. *Physics of the Solid State*. 2014. Vol. 56, No. 10. P. 1947–1951.
- [45] Lalitha S., Karazhanov S. Z., Ravindran P., Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Janabergenov J. Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2007. Vol. 387, No. 1-2. P. 227–238.
- [46] Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar energy*. 2004. Vol. 77, No. 6. P. 803–814.

- [47] Шпак А. П., Фреїк Д. М., Чав'як І. І., Куницький Ю. А. Парофазні методи одержання наноструктур. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т. 7, № 4. С. 1089-1111.
- [48] Colegrove E., Harvey S. P., Yang J. H., Burst J. M., Albin D. S., Wei S. H., Metzger W. K. Phosphorus diffusion mechanisms and deep incorporation in polycrystalline and single-crystalline CdTe. *Physical Review Applied*. 2016. Vol. 5, No. 5. P. 054014.
- [49] Li B., Liu J., Xu G., Lu R., Feng L., Wu J. Development of pulsed laser deposition for CdS/CdTe thin film solar cells. *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, No. 15. P. 153903.
- [50] Ding C., Ming Z., Li B., Feng L., Wu J. Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdTe thin films at higher FTO substrate temperature and in Ar+O₂ atmosphere. *Materials Science and Engineering: B*. 2013. Vol. 178, No. 11. P. 801-806.
- [51] Yang X., Bao Z., Luo R., Liu B., Tang P., Li B., Zhang J., Li W., Wu L., Feng L. Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. Vol. 48. P. 27–32.
- [52] Avila-Avendano J., Mejia I., Alshareef H. N., Guo Z., Young C., Quevedo-Lopez M. In-situ CdS/CdTe heterojunctions deposited by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 608. P. 1-7.
- [53] Krishnaswamy S. V., Rieger J. H., Doyle N. J., Francombe M. H. Ion beam sputter deposition and epitaxy of CdTe and HgCdTe films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1987. Vol. 5, No. 4. P. 2106–2110.
- [54] Tiwari A. N., Zogg H., Blunier S., Kessler K., Maissen C., Masek J. Growth of heteroepitaxial CdTe layers on reusable Si substrates and a lift-off technique for thin film solar cell fabrication. *International journal of solar energy*. 1992. Vol. 12, No. 1-4 P. 187-195.

- [55] Hosseinpanahi F., Raoufi D., Ranjbarghanei K., Karimi B., Babaei R., Hasani E. Fractal features of CdTe thin films grown by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 357. P. 1843-1848.
- [56] Kulkarni R., Rondiya S., Pawbake A., Waykar R., Jadhavar A., Jadkar V., Bhorde A., Date A., Pathan H., Jadkar S. Structural and optical properties of CdTe thin films deposited using RF magnetron sputtering. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 110. P. 188–195.
- [57] Wen X., Chen C., Lu S., Li K., Kondrotas R., Zhao Y., Chen W., Gao L., Wang C., Zhang J., Niu G. Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. *Nature communications*. 2018. Vol. 9, No. 1. P. 1-10.
- [58] Vyas C. U., Pataniya P., Zankat C. K., Pathak V. M., Patel K. D., Solanki G. K. Transient photo-response properties of CdTe thin films synthesized by screen printing technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 71. P. 226–231.
- [59] Barrioz V., Irvine S. J., Jones E. W., Rowlands R. L., Lamb D. A. In situ deposition of cadmium chloride films using MOCVD for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, No. 15. P. 5808–5813.
- [60] Irvine S. J., Barrioz V., Lamb D., Jones E. W., Rowlands-Jones R. L. MOCVD of thin film photovoltaic solar cells—Next-generation production technology? *Journal of Crystal Growth*. 2008. Vol. 310, No. 23. P. 5198–5203.
- [61] Mendoza-Pérez R., Santana-Rodríguez G., Sastre-Hernández J., Morales-Acevedo A., Arias-Carbajal A., Vigil-Galan O., Alonso J. C., Contreras-Puente G. Effects of thiourea concentration on CdS thin films grown by chemical bath deposition for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 480. P. 173–176.
- [62] Фреїк Д. М., Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 509–511.
- [63] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983. Vol. 16, No. 12. P. 1214.

- [64] Santiago Tepantlán C., Pérez González A. M., Valeriano Arreola I. Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis. *Revista mexicana de física*. 2008. Vol. 54, No. 2. P. 112–117.
- [65] Saliy Y. P., Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Adamiak S. The Surface Morphology of CdTe Thin Films Obtained by Open Evaporation in Vacuum. *Journal of nano-and electronic physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05016 - 05016-5.
- [66] Punitha K., Sivakumar R., Sanjeeviraja C., Sathe V., Ganesan V. Physical properties of electron beam evaporated CdTe and CdTe: Cu thin films. *Journal of applied physics*. 2014. Vol. 116, No. 21. P. 213502.
- [67] Yavorskyi R., Nykyruy L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny S. Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9, No. 5. P. 715–724.
- [68] Morales-Acevedo A., Hernández-Como N., Casados-Cruz G. Modeling solar cells: a method for improving their efficiency. *Mater. Sci. Eng. B*. 2012. Vol. 177, No. 16. P. 1430–1435.
- [69] Aissat A., Bestam R., Vilcot J. P. Modeling and simulation of $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}/\text{InP}$ quaternary structure for photovoltaic. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, No. 27. P. 15287–15291.
- [70] Wang D., Cui H., Su G. A modeling method to enhance the conversion efficiency by optimizing light trapping structure in thin-film solar cells. *Solar Energy*. Vol. 120. P. 505–513.
- [71] Arbouz H., Aissat A., Vilcot J. P. Modeling and optimization of $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ structure for solar cells applications. *Internat. J. Hydrog. Energy*. 2016. Vol. 41, No. 45. P. 20987–20992.
- [72] Saliy Ya. P., Yavorskyi R. S. The redistribution modeling of implanted impurity stimulated by vacancies. *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [73] Burgelman M., Verschraegen J., Degraeve S., Nollet P. Modeling thin-film PV devices. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2004. Vol. 12, No. 2. P. 143–153.
- [74] Scientific PV softwares. URL: <https://photovoltaic-software.com/solar-tools/scientific-solar>.

- [75] G. Heal, Reflections – the Economics of Renewable Energy in the United States, Review of Environmental Economics and Policy. Oxford University Press for Association of Environmental and Resource Economists 4(1), 139-154 (2010). (<https://www.nber.org/papers/w15081.pdf>).
- [76] Wisz, G., Virt, I., Sagan, P., Hatala, I., Kaczor, M., & Yavorskyi, R. (2016, August). Standard Si Photovoltaic Devices Improved by ZnO Film Obtained by Pulsed Laser Deposition. In *International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials* (pp. 335-345). Springer, Cham.
- [77] L. Nykyrui, Y. Saliy, R. Yavorskyi, Y. Yavorskyi, V. Schenderovsky, G. Wisz, & S. Górný, CdTe vapor phase condensates on (100) Si and glass for solar cells. In 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) 01PCSI26-1, IEEE (2017) (<https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190161>).
- [78] M. Gloeckler, A. L. Fahrenbruch, J. R. Sites, Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline. Proc. of 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Convers., 1, 491-494 (2003).
- [79] H. Zerfaoui, D. Dib, M. Rahmani, K. Benyelloul, C. Mebarkia, Study by simulation of the SnO₂ and ZnO anti-reflection layers in n-SiC/p-SiC solar cells. In AIP Conf. Proc., 1758(1), 030029 (2016) (<https://doi.org/10.1063/1.4959425>).
- [80] C. Dumitrache, N. Olariu, E. St. Lakatos, G. Mantescu, L. Olteanu, M. Badea, Some New Features of SCAPS 2902 Used for Optimisation of CdS-CdTe Thin-Film Photovoltaic Cell Structure, *Electrotehnica Electronica Automatica* 61(1), 25 (2013).
- [81] S. Khosroabadi, S. H. Keshmiri, Design of a high efficiency ultrathin CdS/CdTe solar cell using back surface field and backside distributed Bragg reflector, *Opt. Expr.* 22(103), A921-A929 (2014) (<https://doi.org/10.1364/OE.22.00A921>).
- [82] N. Amin, K. Sopian, M. Konagai, Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* 91(13), 1202–1208 (2007) (<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.006>).

- [83] P. Sawicka-Chudy, Z. Starowicz, G. Wisz, R. Yavorskyi, Z. Zapukhlyak, M. Bester, M. Sibiński, M. Cholewa, Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software, *Materials Research Express* 6(8), 085918 (2019) (<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab22aa>).
- [84] G.A. Il'chuk, V.V. Kusnezh, V.Y. Rud', et al., Photosensitivity of n-CdS/p-CdTe heterojunctions obtained by chemical surface deposition of CdS, *Semiconductors* 44(3), 318–320 (2010) (<https://doi.org/10.1134/S1063782610030085>).
- [85] J. Türck, H. J. Nonnenmacher, P. M. Connor, S. Siol, B. Siepchen, J. P. Heimfarth, A. Klein, W. Jaegermann, Copper (I) Oxide (Cu₂O) based back contact for p-i-n CdTe solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 24, 1229–1236 (2016) (<https://doi.org/10.1002/pip.2782>).
- [86] G. Wisz, P. Sawicka-Chudy, P. Potera, M. Sibiński, R. Yavorskyi, Ł. Głowa, B. Cieniek, M. Cholewa, Morphology, composition, structure and optical properties of thermal annealed Cu₂O thin films prepared by reactive DC sputtering method, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 672(1), 81-91 (2018) (<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542110>).
- [87] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, G. Wisz, R. Yavorskyi, Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells, *AIP Advances* 10(1), 010701 – 010701-15 (2020) (<https://doi.org/10.1063/1.5125433>).
- [88] P. D. DeMoulin, M. S. Lundstrom, Projections of GaAs solar-cell performance limits based on two-dimensional numerical simulation, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 36, 897–905 (1989) (<https://doi.org/10.1109/16.299671>).
- [89] W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 182(2-3), 192-198 (2004) (<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.050>).
- [90] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, G. Wisz, R. Yavorskyi, Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells, *AIP Advances* 10(1), 010701 – 010701-15 (2020) (<https://doi.org/10.1063/1.5125433>).