

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Особливості функціонування тонкоплівкових фотоприймачів CuS-
CdSe в залежності від рівня освітленості**

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика наносистем

Кваліфікаційна робота магістра
Краська Дмитра Олександровича

Науковий керівник:
д. ф.-м. н., доцент
Оліх Олег Ярославович

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № від

2021р.

Завідувач кафедри

проф.Боровий М.О.

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу магістра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«_____» _____
2021 р.

АНОТАЦІЯ

Красько Д. О. Особливості функціонування тонкоплівкових фотоприймачів CuS-CdSe в залежності від рівня освітленості.

Кваліфікаційна робота магістра за напрямом підготовки Фізика, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ – 2021.

Науковий керівник: д. ф.-м. н., доц. Оліх О.Я., доц. каф. загальної фізики.

Досліджувалась тонкоплівкова структура CuS-CdSe в температурному діапазоні 295-340 К для різних інтенсивностей монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі 400нм. Було опрацьовано 14 методів метаввристочної оптимізації, це виявило, що EBLSHADE є найбільш доцільним методом для оптимізації задач такого типу. Показано немонотонну залежність фотоелектричного перетворення від температури. Виявлено, що при збільшенні рівня освітленості в структурах CuS-CdSe суттєво послаблюються тунельні процеси переносу заряду.

Ключові слова: CuS-CdSe, рівень освітлення, дво-діодна модель, УФ

SUMMARY

Krasko D. O. Features of thin film CuS-CdSe photodetectors operation depending on illumination level

Magistr qualification work in the direction Physics, educational program "Physics of nanosystems". – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of General Physics. – Kyiv – 2021.

Research supervisor: Dr. of Physics and Mathematics, as.prof. Olikh O. Y., as.prof. of Department of General Physics.

The thin-film structure of CuS-CdSe was studied in the temperature range 295-340 K with varying intensity of monochromatic 400nm radiation. We analysed 14 methods of metaheuristic optimisation and found that EBLSHADE is the most appropriate method for this type of problem. The nonmonotonic dependence of the photoelectric transformation on temperature is shown. It was found that as level of illumination in CuS-CdSe structures increases, the tunnelling processes of charge transfer are significantly weakened.

Key words: CuS-CdSe, illumination level, two-diode model, UV

Зміст

ВСТУП.....	2
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	4
1.1 S-ПОДІБНІ ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	4
1.2 МЕТАЕВРИСТИЧНІ МЕТОДИ ОПТИМІЗАЦІЇ	7
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ.....	14
2.1. ЗРАЗКИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА.....	14
2.2. ЕКВІВАЛЕНТНІ ЕЛЕКТРИЧНІ СХЕМИ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧА	17
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	19
3.1. ВИБІР РАЦІОНАЛЬНОГО МЕТОДУ МЕТАЕВРИСТИЧНОЇ ОПТИМІЗАЦІЇ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ДВОДІЮДНОЇ МОДЕЛІ.....	19
3.2. ВПЛИВ РІВНЯ ОСВІТЛЕННЯ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ.....	24
3.3. ЗАЛЕЖНОСТІ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ SUS-CDSE ВІД РІВНЯ ОСВІТЛЕННЯ ТА ТЕМПЕРАТУРИ.....	32
ВИСНОВКИ.....	40

ВСТУП

Перша кремнієва сонячна батарея була створена в 1952 році і з того часу кремній домінує в галузі. Його рекордна ефективність була досягнута ще в 90-х і приблизно рівна 25%, але вона далеко позаду як від теоретичної термодинамічної ефективності в 32%, так і від практичної ефективності 29.4% [1]. Тому зараз ведуться дослідження для пошуку кращих матеріалів і структур для цієї галузі. Дуже перспективним є клас тонкоплівкових елементів, на дослідження яких направлена ця робота. Рис 1. Зображує ефективність різних класів елементів.

Efficiency Comparison of Technologies: Best Lab Cells vs. Best Lab Modules

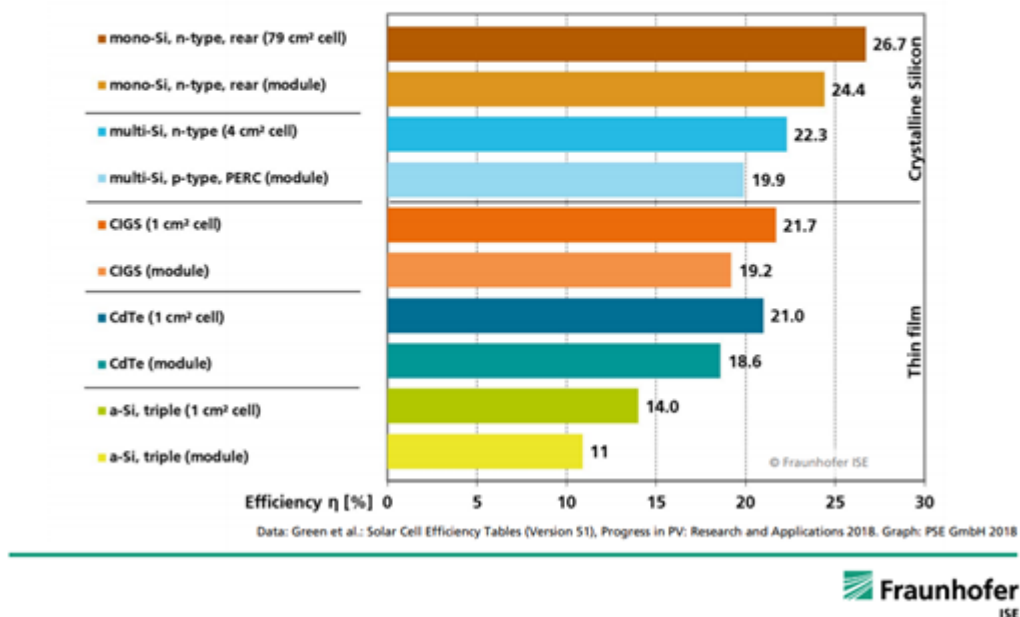


Рис. 1 — Ефективність тонкоплівкових структур в порівнянні з кремнієвими. Рисунок взято з [2]

Тонкоплівкові структури ще не перевершили кремнієві по ефективності окремого елементу, але у них є багато переваг. На наступному рисунку зображений спектр поглинання кремнію.

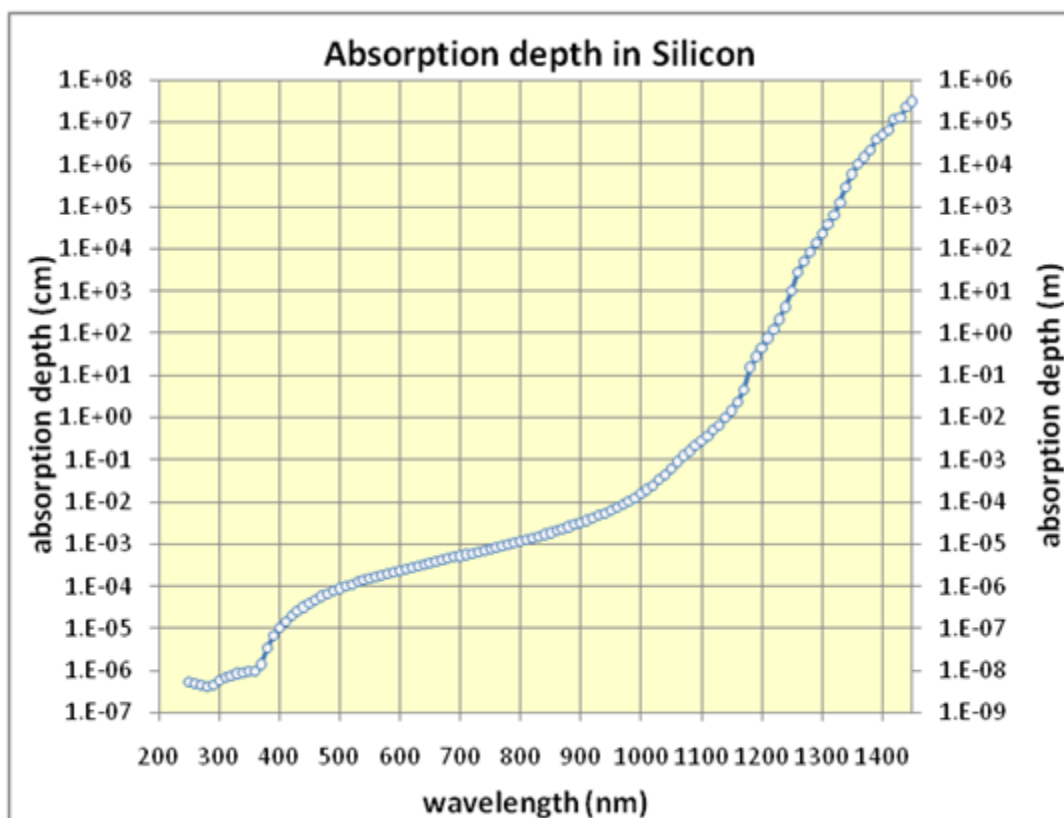


Рис. 2 —Глибина, при якій в кремнії поглинається 1/е фотонів.

Рисунок взято з [3]

Як видно з рисунку, для червоного кольору поглинання на кілька порядків слабкіше на кілька порядків, ніж для фіолетового. Внаслідок цього виникає необхідність використання більшої кількості матеріалу для поглинання світла. З іншої сторони тонкоплівкові структури комбінують кілька шарів різних речовин, спектри поглинання яких покривають бажаний діапазон. Використання інших матеріалів забезпечує меншу вартість виробництва і екологічність. Менша товщина елементу додає структурі гнучкість. Перечислені причини доводять перспективність подальшого дослідження тонкоплівкових структур.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 S-ПОДІБНІ ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Деякі перспективні типи сонячних батарей можуть проявляти небажану S-подібну деформацію вольт-амперних характеристик (ВАХ) при їх освітленні. S-подібну поведінку найбільш видно в четвертому квадранті, де вона понижує фактор форми (FF – Fill Factor). На наступному рисунку зображено точку максимальної потужності (MPP — Maximum Power Point). Зменшення фактору заповнення на пряму негативно впливає на ефективність.

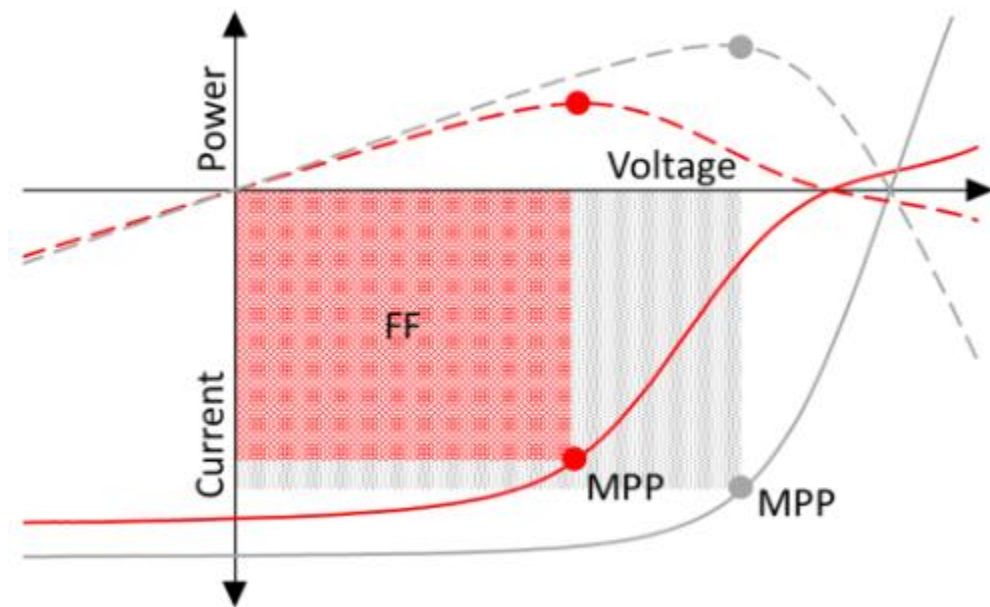


Рис. 1.1 — звичайна ВАХ (сіра лінія) і S-подібна ВАХ (червона лінія).

Рисунок взято з [4]

Розглянемо причини виникнення S-кривої і як з нею борються для різноманітних типів елементів.

Розглянемо SHJ структуру. Зазвичай вона складається з пластини p-монокристалічного кремнію, яка зазвичай знаходиться між p-(зі сторони падаючого світла) і n-легованим аморфним кремнієм — a-Si. Аморфний кремній забезпечує селективні контакти для дірок і електронів, що полегшує екстракцію заряду [5]. Такі структури привертають багато уваги через високу

ефективність і просте виготовлення[6,7]. Для збільшення ефективності застосовують пасивовані шари, які зменшують рекомбінацію, збільшуючи цим шанс фотогенерованим носіям дійти до селективних контактів.

Це трохи зменшує струм короткого замикання, тому виграш в напрузі холостого ходу, який вони надають зменшується. Є кореляція між S-кривою і наявністю енергетичного бар'єру між кристалічним і аморфним кремнієм. S-крива стає менш виразною при збільшенні температури[8].

Проблемою аморфного кремнію є наявність паразитного поглинання. Це можна виправити, якщо знайти менш поглинаючий і більш провідний матеріал, ніж аморфний кремній. В ролі пасивуючих контактів замість нього розглядають, наприклад оксид молібдену $\text{MoO}_x (x < 3)$ [9]. Це зменшує можливість фотогенерованих носіїв рекомбінувати, тому ефективність напряду зростає. Було виявлено, що збільшення температури відпалу приводить до виникнення S-кривої. Це пов'язано з перемішуванням різних шарів, що заважає транспорту заряду[10].

В кінці кінців, виникнення S-кривих у SHJ з альтернативним пасивованим контактом приписують бар'єрам в транспорті заряду. Ці бар'єри створюються через неспівпадіння зони з селективним контактом [9–11] або з пасивованим шаром[12–14]

CdTe має найбільший ринок серед тонкоплівкових елементів і ефективність, тому виникнення S-кривої для нього було детально вивчено як в експериментах[15], так і в комп'ютерних симуляціях[16]. Було виявлено, що висота потенціального бар'єра з контактом напряду впливає на виникнення S-кривої. Вже підтверджено, що зменшення висоти бар'єра корелює з менш виразною формою S-кривої і більшим фактором заповнення. В симуляціях з'ясувалось, що збільшення рівня легування зменшує ефект бар'єру для транспорту заряду і призводить до більшого фактору заповнення.

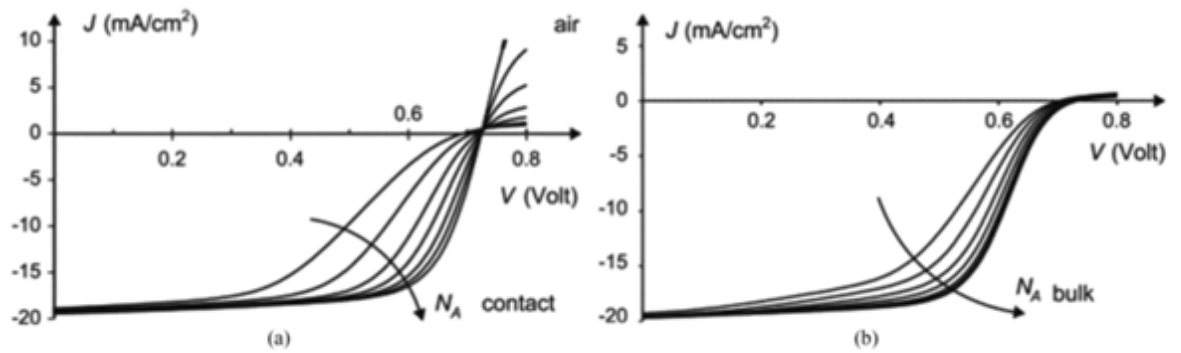


Рис. 1.2— ВАХ в залежності від легування. Рисунок взято з [16]

При збільшенні легування контакту S-крива зникає. Об'ємне легування збільшує FF, форма S-кривої трохи змінюється, але вона нікуди не зникає.

Елементи з CI(G)S (Copper Indium (Gallium) Selenide) мають високу ефективність, яка близька до найкращих кремнієвих батарей, S-крива в цих структурах часто з'являється в експериментах [17–21] і передбачується в теоретичних моделях [20,22]. Схоже до інших систем в цьому винен потенціальний бар'єр. Ще в цій системі присутня залежність S-кривої від довжини падаючого світла [19,23,24]. Її можна пояснити наявністю станів, в яких носій заряду застрягає до моменту рекомбінації (trap states) [19]. Використовуючи певну довжину світла ці стани можна заповнити і зробити їх неактивними. Ще однією причиною може бути невідповідність енергетичних зон.

Сонячні елементи з аморфного кремнію з'явилися в 1970-х роках [25]. Вони були популярними для невеликих калькуляторів, оскільки ті не потребували високої потужності, а самі елементи мали невелику вартість. На даний час аморфний кремній застосовується для пасивованих контактів, які зменшують рекомбінацію зарядів [26]. Для структур з аморфним кремнієм бар'єр між поглинаючим шаром і шаром транспорту заряду вважають приводить до виникнення S-кривої.

1.2 МЕТАЕВРИСТИЧНІ МЕТОДИ ОПТИМІЗАЦІЇ

Всі алгоритми оптимізації можна розбити на декілька великих груп: методи Диференціальної Еволюції(DE)[27], методи Вчитель – Учень(TLBO)[28] і методи, які пов’язані з природними процесами.

У цих методах на кожній ітерації буде генеруватись P векторів, де P є величиною популяції. Вектором далі буде називатись набір параметрів $X_i = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$, який визначається в процесі оптимізації, за компоненту вектору $j = 1..n$. Кожен параметр $X_{i,\min} < X_i < X_{i,\max}$ лежить в деяких межах, що задаються заздалегідь. В нашому випадку вектором буде $(I_{01}, n_1, R_{sh1}, I_{02}, n_2, R_{sh2}, R_s, I_{ph})$. Похибка визначається наступним чином:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (V_{\text{teor}} - V_{\text{real}})^2}{k \sum_{i=1}^k V_{\text{real}}}}, \quad (1.1)$$

V_{teor} – значення, отримане алгоритмом, V_{real} – значення виміряне в експерименті, k – кількість вимірних значень.

Диференціальна еволюція

Диференціальна еволюція[27] є легким методом для розуміння, який має мало контролюючих параметрів, що робить його популярним вибором для задач оптимізації.

Параметри Диференціальної еволюції наступні:

1. F – параметр мутації.
2. CR – темп схрещення.
3. NP – розмір популяції.

Алгоритм методу:

1. Ініціалізація NP векторів проходить таким чином. $I_{01} = I_{01\min} + \text{rand}(0, 1) * (I_{01\max} - I_{01\min})$. Ця формула застосовується для всіх параметрів і векторів популяції, $n * NP$ разів. Після цього ми отримуємо перше покоління векторів($N = 1$).

2. Випадковим чином вибирається 3 різних члена популяції. Створюється вектор мутації за формулою.

$$V_i = X_{r1} + F * (X_{r2} - X_{r3})$$

3. Пробний вектор спочатку дорівнює стартовому вектору $U_i = X_i$.

Генерується ціле випадкове число $num_1 = \text{randint}(1, n)$. Це число відповідає індексу параметру, який буде замінений параметром вектору мутації $U_{num1} = V_{num1}$. Це гарантує зміну хоча б однієї компоненти і подальше дослідження зони параметрів.

Далі йде ітерація по інших індексах. В кожному циклі ітерації генерується число з плаваючою точкою $num_2 = \text{rand}(0, 1)$. Залежно від результату

$$U_{i,j} = \begin{cases} V_{i,j}, & \text{якщо } num_2 < CR \\ X_{i,j} & \end{cases} \quad (1.2)$$

4. Вибір результуючого вектору проходить так:

$$X_i^{N+1} = \begin{cases} U_i^{N+1}, & \text{якщо } \varepsilon(U_i^{N+1}) < \varepsilon(X_i^N) \\ X_i^N & \end{cases} \quad (1.3)$$

Обраний вектор залежить лише від похибки.

5. Цикл закінчився. $N \Rightarrow N + 1$. Перевірка на умови зупинки. Прикладами умов є перевищення максимальної кількості ітерацій $N > N_{\max}$, або падіння похибки до якогось граничного значення $\varepsilon < \varepsilon_{\min}$. Якщо якась умова задовільняється, то алгоритм закінчує своє виконання. Якщо умова зупинки не виконується, повертаємося до кроку 2.

Недоліками стандартної ДЕ є застрягання в локальних мінімумах і неможливість знайти глобальний мінімум. Тому у цього метода є нащадки, які виправляють ці недоліки.

ADELI(Adaptive Differential Evolution with a Lagrange Interpolation)

ADELI[29] – диференціальна еволюція з апроксимацією Лагранжа. Цей метод має додаткові контролюючі параметри – немає якогось визначеного

коефіцієнту мутації, він адаптується і лежить в проміжку між F_{low} і F_{up} . Абсолютно новим параметром є параметр пошуку Лагранжа $LR_{min} < LR < LR_{max}$ та τ_1, τ_2 , які контролюють мутацію та схрещення, $LR, LR_{min}, LR_{max}, \tau_1, \tau_2, F_{low}, F_{up}, CR$ ініціалізуються на початку.

Основною відмінністю цього методу від попереднього є локальний пошук з інтерполяцією Лагранжа (LSLI). Для запуску пошуку потрібно знати найкращий метод популяції, який ми запам'ятовуємо. На початку кожної ітерації перевіряється умова $rand(0, 1) < LR$. Якщо умова виконується, то запускається LSLI.

Вибирається найкращий вектор X_{best} . Після цього запускається цикл по всім параметрам

$$i = \overline{1, n}$$

$$R_i = \frac{1}{NP} * (X_{i,max} - X_{i,min}) * rand(0, 1)$$

$$X^1 = X_{best} + R_i$$

$$X^2 = X_{best} - R_i$$

Далі ми апроксимуємо ці 3 точки поліномом другого порядку і маємо чотири варіанти розташування, які зображені на наступному рисунку.

$$P = ax^2 + bx + c$$

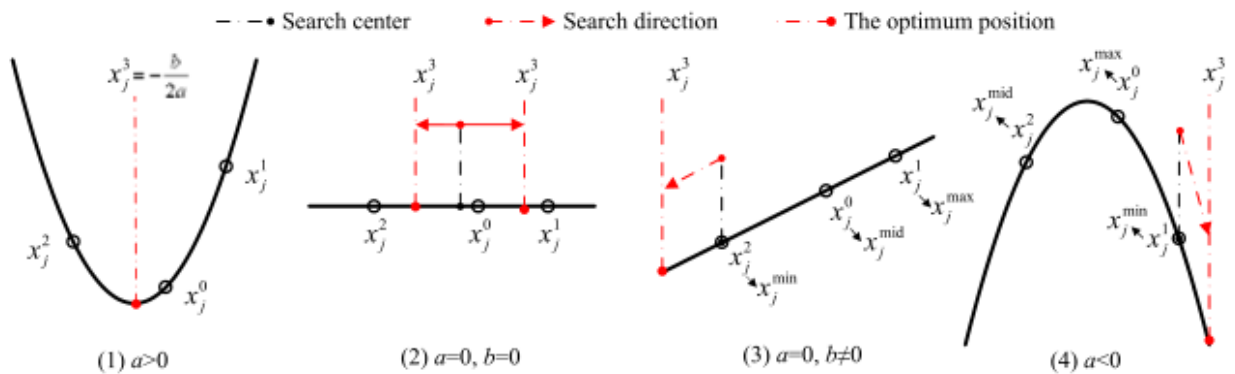


Рис 1.3 Можливі варіанти поведінки функції в невеликому інтервалі
Рисунок взято з [29]

$$X^3 = \begin{cases} -\frac{b}{2a}, & \text{якщо } a > 0 \\ \frac{1}{2}(X^1 + X^2) + (rand(0,1) - 0.5) * (X^1 - X^2), & \text{якщо } a = 0, b = 0 \\ X_{min} + rand(0,1) * (X_{min} - X_{mid}) + rand(0,1) * (X_{min} - X_{max}) \end{cases} \quad (1.4)$$

X_{min} , X_{mid} , X_{max} вибираються з X^1 , X^2 та X_{best} базуючись на похибці. Найменшому значенню похибки відповідає X_{max} . Якщо $\varepsilon(X^3) < \varepsilon(X_{max})$, то $X_{best} = X^3$ і $LR_{G+1} = \min(LR_G + 1, LR_{max})$, G – номер нинішньої ітерації. На цьому пошук Лагранжа завершений

Якщо заміни X_{best} не відбулось то $LR_{G+1} = \max(LR_G - 1, LR_{min})$. Після цього продовжується звичайна DE з маленькими поправками:

$$F_{i,G+1} = \begin{cases} F_{low} + rand(0,1) * F_{up}, & \text{якщо } rand(0,1) < \tau_1 \\ F_{i,G} \end{cases} \quad (1.5)$$

$$CR_{i,G+1} = \begin{cases} rand(0,1), & \text{якщо } rand(0,1) < \tau_2 \\ CR_{i,G} \end{cases} \quad (1.6)$$

EBLSHADE

Ця модифікація диференціальної еволюції[30] використовує нову стратегію мутації. Вона має список в якому записуються параметри для генерації коефіцієнту мутації та темпу схрещення. Коефіцієнти генеруються для кожного члена популяції на основі нормального розподілу та розподілу Коші таким чином:

$$F_{i,G} = randcauch(M_{F,ri}, 0.1) \quad (1.7)$$

$$CR_{i,G} = randnorm(M_{CR,ri}, 0.1) \quad (1.8)$$

Коефіцієнти M на початку виконання алгоритму встановлюються рівними 0.5. Після генерації параметрів DE продовжує своє звичайне виконання до кінця ітерації.

Якщо виконуються умови рівняння (3.3), то F^{G_i} CR^{G_i} вважаються успішними і записані в як S_F та S_{CR} відповідно. Після обчислення нинішнього покоління параметри обновляються наступним чином.

$$M_{F,k}^{G+1} = \begin{cases} mean_{WL}(S_F), & \text{якщо } S_F \neq \emptyset \\ M_{F,k}^G \end{cases} \quad (1.9)$$

$$mean_{WL}(S_F) = \frac{\sum_{k=1}^{S_F} w_k S_{F,k}^2}{\sum_{k=1}^{S_F} w_k S_{F,k}} \quad (1.10)$$

$$w_k = \Delta f_k / \sum_{k=1}^{S_F} \Delta f_k \quad (1.11)$$

$$\Delta f_k = |f(X_k^G) - f(U_k^G)| \quad (1.12)$$

$$M_{CR,k}^{G+1} = \begin{cases} mean_{WL}(S_{CR}), & \text{якщо } S_{CR} \neq \emptyset \\ M_{CR,k}^G \end{cases} \quad (1.13)$$

$$mean_{WA}(S_{CR}) = \sum_{k=1}^{S_{CR}} w_k S_{CR,k} \quad (1.14)$$

TLBO(Teaching Learning Based Optimization)

Цей алгоритм[28] має 2 типи векторів - найкращий вектор називається вчителем, інші вектори є учнями. Після генерації початкових векторів алгоритмом схожим на DE, знаходиться найкращий вектор. Після цього решта модифікується за наступною формулою

$$X_{new} = X_i + r * (X_{teacher} - T_F * X_{mean}) \quad (1.15)$$

X_{new} – нове отримане значення вектора, r – випадковий параметр, який визначає скільки знань отримує індивідуальний учень від вчителя, X_{mean} – середнє значення учнів в класі, T_F визначає як зміщається нове положення середнього значення відносно вчителя. Це називається фазою вчителя X_{new} заміняє X_i , якщо $\varepsilon(X_{new}) < \varepsilon(X_i)$.

Після фази вчителя наступає фаза учня. Кожен учень (X_i , $i = 1, 2, 3 \dots, N$) взаємодіє з іншим випадково вибраним учнем (X_j , $j = 1, 2, 3 \dots, N$, $j \neq i$). Гірший учень навчається від кращого $X_{new} = X_i + r(X_i - X_j)$, якщо $\varepsilon(X_j) < \varepsilon(X_i)$. Якщо умова закінчення алгоритму не задоволена, знову знаходиться найкращий вектор і починається фаза вчителя.

GOTLBO(Generalized Oppositional Teaching Learning Based Optimization)

Метод[31] пропонує використовувати вектор, координати якого симетричні відносно найкращого вектору. Якщо ми маємо один параметр, при цьому a – мінімальне значення параметру, b – максимальне значення і

$$x' = a + b - x, \quad (1.16)$$

то x' буде симетричний до x відносно середнього значення цього параметру. Симетричний вектор використовують оскільки у нього більше шансів бути ближче до глобального мінімуму, ніж у випадкового вектору. Основним параметром цього методу буде J_r , частота генерації опозиційного покоління. Процес ініціалізації алгоритму проходить наступним чином.

- 1) Випадкова ініціалізація першого покоління P .
- 2) Ініціалізація опозиційного покоління GOP
- 3) Визначення похибки у обох поколіннях.
- 4) Вибір NP найкращих з $P \cup GOP$ популяції.

Далі проходить звичайний алгоритм TLBO, але в кінці ітерації $\text{rand}(0, 1)$ порівнюється з J_r . Якщо $\text{rand}(0, 1)$ менше, то генерується ще одне опозиційне покоління.

STLBO(Simplified Teaching Learning Based Optimization)

У цьому алгоритмі[32] повністю змінена стадія учителя. В стадії вчителя вибирається найгірший учень і мутується наступним чином.

$$X_{new,i} = \begin{cases} X_{teacher,i} + 2 * Ch_n - 1, & \text{якщо } rand(0,1) < \mu \\ X_{teacher,i} & \end{cases} \quad (1.17)$$

Ch_n — Таблиця для хаотичних значень.

$Ch_0 = rand(0, 1)$ — початкове значення.

$$Ch_{n+1} = 4 * Ch_n * (1 - Ch_n)$$

$$\mu = 1 - FES / MAXFES,$$

$MAXFES$ — максимальна кількість обрахунків заданої функції, вибрана при запуску алгоритму, FES — кількість обрахунків виконана на даний момент.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ

2.1. ЗРАЗКИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

В роботі для досліджень використовувалися тонкоплівкові гетероструктури $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ - CdSe , призначень для реєстрації ультрафіолетового випромінювання. Шар полікристалічного CdSe товщиною 7 мкм з електронною провідністю та концентрацією носіїв 10^{15}см^{-3} був нанесений на сіталову підкладку. На нього у вакуумі осаджувався шар сульфідіду міді $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ товщиною 15 нм з дірковою провідністю та концентрацією носіїв $5 \cdot 10^{21}\text{см}^{-3}$. Омічні контакти створювалися завдяки напиленню плівки молібдена (товщина 100-200 нм, опір 1 Ом/см^2). Схема структури представлена на Рис.2.1, а. Структура знаходилася у металевому корпусі з віконцем для проходження випромінювання (Рис.2.1, б).

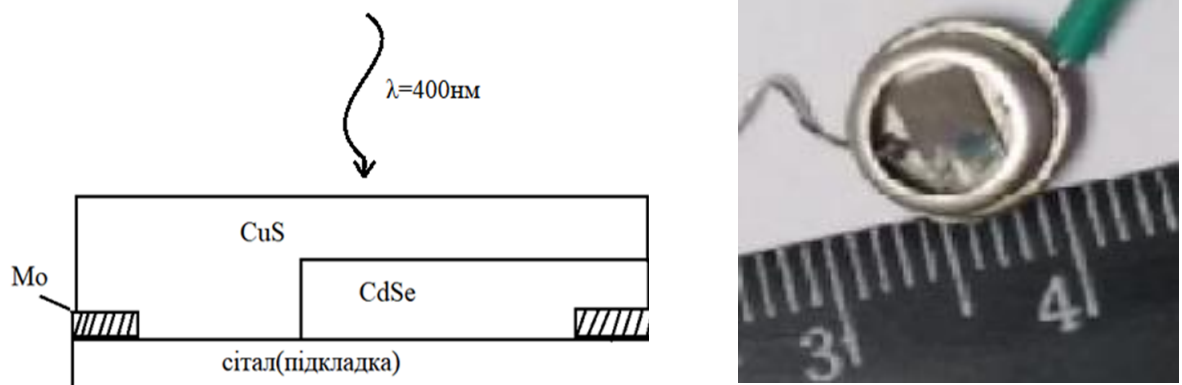


Рис.2.1 Схема структури $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ - CdSe (а) та її зовнішній вигляд (б)

В роботі проводилося вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) досліджуваних структур як при різних рівнях освітлення, так і в темряві в температурному діапазоні 295-340 К за допомогою експериментальної установки, блок-схема якої представлена на Рис.2.2.

Схема безпосереднього вимірювання ВАХ наведена на Рис.2.3. Джерелом напруги, яка подавалася на зразок слугував ЦАП AD5752. Вимірювання

струму проводилося за допомогою датчика INA226, напруга – за допомогою АЦП ADS1115.

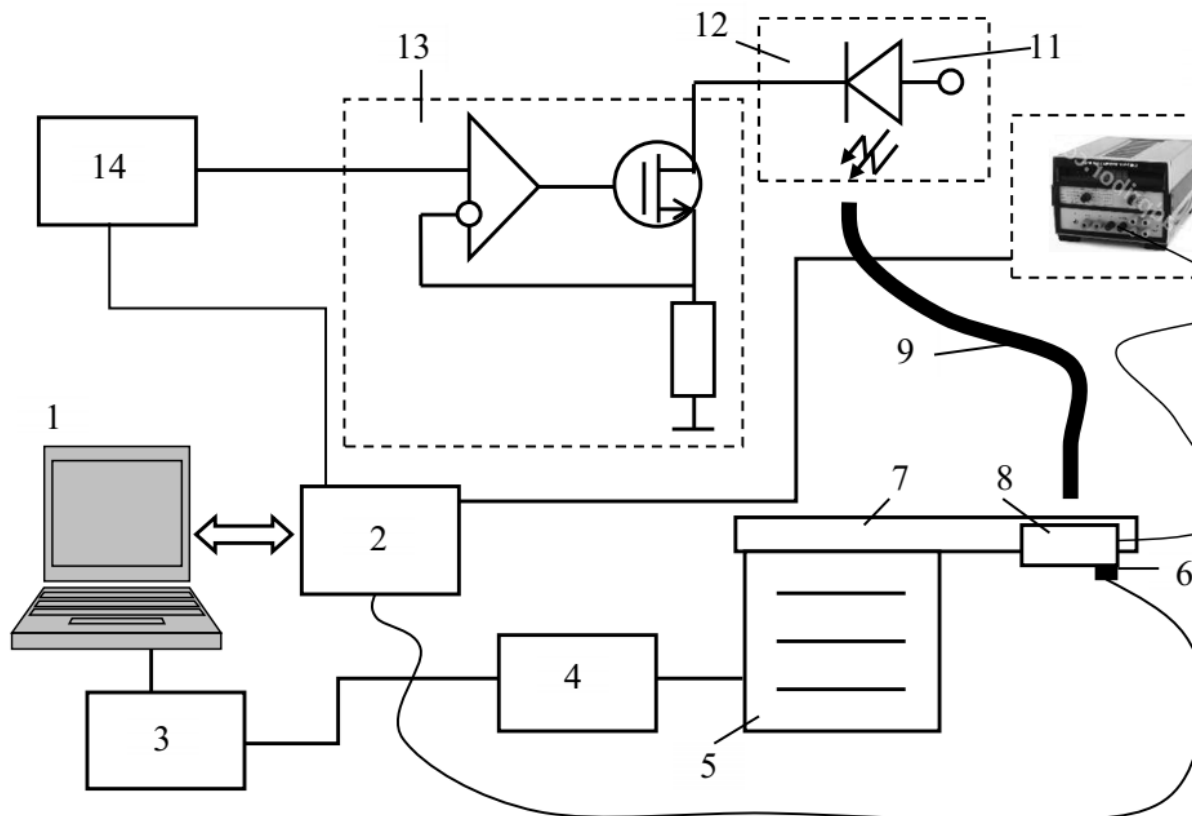


Рис.2.2. Схема дослідної установки. 1 – персональний комп'ютер; 2 – мікроконтроллер (АТmega2560); 3 – ПІД контролер; 4 -джерело струму D30-12; 5 – елемент Пельтьє; 6 - датчика температури (HTU21D; 7 – теплопровід; 8 – досліджуваний фотоелектроперетворювач; 9 – світловід; 10 – блок вимірювання ВАХ; 11 – LED (PM2B-1LLE); 12 – термостат (W1209); 13 – блок стабілізації струму живлення; 14 – АЦП.

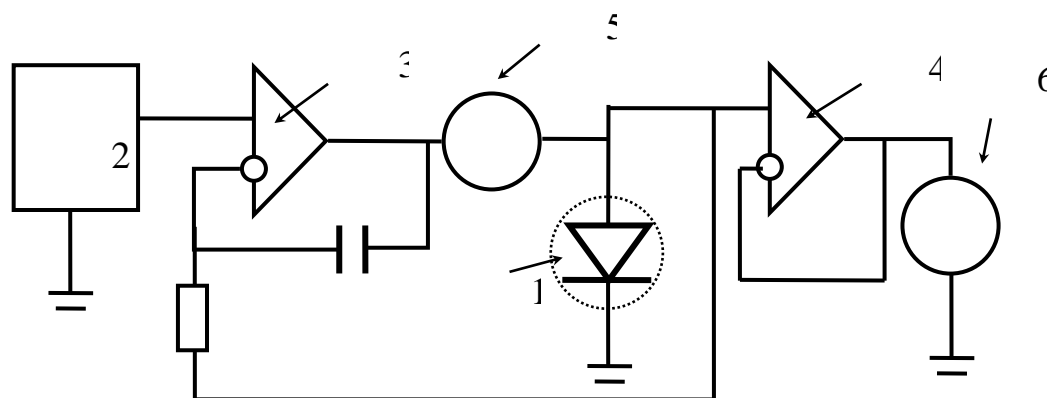


Рис. 2.3 – Схема блоку вимірювання ВАХ. 1 – досліджувана структура,

2 – джерело напруги, 3, 4 – операційні підсилювачі, 5 – вимірювач струму, 6 – вимірювач напруги

Освітлення зразка проводилося зі боку $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ за допомогою світлодіод PM2L-1LLE-SD-U, який випромінює електромагнітні хвилі з довжиною 400 ± 10 нм. Сталість температури LED забезпечувалась за допомогою термостату W1209. Точність виміру температури датчиком термостату складає $0,1^\circ\text{C}$ в діапазоні від $-9,9^\circ\text{C}$ до $99,9^\circ\text{C}$, що дозволило підтримувати температуру PM2L-1LLE-SD-U у необхідному діапазоні (30 градусів за шкалою Цельсія) з точністю $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Зразок та світловипромінюючий елемент були температурно розв'язані: світло з LED потрапляло у світлопровід (оптоволоконний, діаметром 1 см) і лише з нього – на зразок.

Інтенсивність випромінювання LED (а отже і рівень освітленості досліджуваної структури) змінювалась шляхом варіації струму через світлодіод. Відповідно до паспортних даних, світловий потік лінійно залежить від величини прямого струму I_{LED} через PM2L-1LLE-SD-U (при $I_{\text{LED}} > 30$ мА). Струмо-контролюючим елементом у колі живлення LED слугував польовий транзистор, опір якого контролювався величиною напруги на затворі, джерелом якої слугував ЦАП ET1255. Наявність операційного підсилювача та резистора забезпечувала негативний зворотній зв'язок та стійкість системи до випадкових змін зовнішніх параметрів. Схема дозволяє встановлювати необхідне значення струму через LED з точністю та стабільністю в межах $0,01\%$. В дослідженнях використовувалися значення струму 50, 100, 150, 200 та 250 мА.

Температура зразка контролювалася за допомогою цифрового датчика HTU21D. Зміна температури зразка забезпечувалась системою, яка складалася з елемента Пельт'є та керованого джерела струму D30-06. Термостабілізація досягалася шляхом використання програмно реалізованого пропорційно-інтегрально-диференційного (ПІД) контролера, вхідним сигналом якого були покази термодатчика, а вихідний сигнал служив

керуючим для джерела струму. Система дозволяла стабілізувати задану температуру зразка з точністю $\pm 0,04^\circ\text{C}$.

2.2. ЕКВІВАЛЕНТНІ ЕЛЕКТРИЧНІ СХЕМИ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧА

Під час попередніх досліджень (проведених під час виконання кваліфікаційної роботи бакалавра) було показано, що для опису ВАХ структур $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{CdSe}$ доцільно використовувати різні еквівалентні моделі при описі проходження струму за відсутності освітлення та при його наявності. А саме для темнових ВАХ потрібно використовувати однодіодну модель, а для світлових – дводіодну з увімкненими назустріч діодами. Відповідні схеми представлені на Рис.2.4.

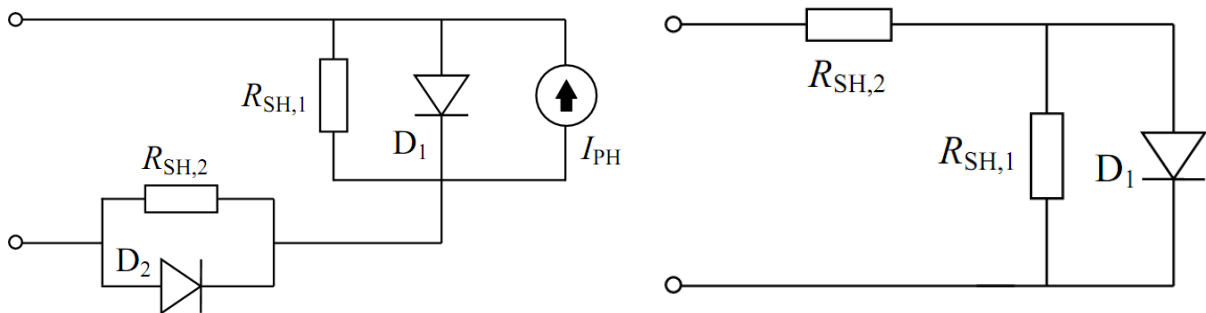


Рис. 2.4 – Еквівалентні схеми освітленого (ліворуч) та неосвітленого (праворуч) фотоперетворювача $\text{CuS}_{1.8}-\text{CdSe}$.

Для апроксимації темнових ВАХ використовувався вираз

$$I = I_{0,1} \left[\exp \left(\frac{q(V - R_{SH,2}I)}{n_1 kT} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_{SH,2}I}{R_{SH,1}}, \quad (2.1)$$

де I та V – струм через структуру та прикладена до неї напруга, відповідно, $I_{0,1}$ та n_1 – струм насичення та фактор неідеальності діоду, $R_{SH,1}$, $R_{SH,2}$ – послідовний та паралельний опори, відповідно.

Щодо ВАХ, отриманих при освітленні, то відповідно до [33–35], в цьому випадку доцільно застосовувати наступні вирази:

$$V = \frac{n_1 k T}{q} g(x_1) - \frac{n_2 k T}{q} g(x_2) - \frac{n_1 k T}{q} \log \left[\frac{q}{n_1 k T} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{n_2 k T}{q} \log \left[\frac{q}{n_2 k T} I_{0,2} R_{SH,2} \right], \quad (2.2)$$

де $I_{0,2}$ та n_2 – струм насичення та фактор неідеальності зустрічного діоду,

$$x_1 = \log \left[\frac{q}{n_1 k T} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{q}{n_1 k T} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}), \quad (2.3)$$

$$x_2 = \log \left[\frac{q}{n_2 k T} I_{0,2} R_{SH,2} \right] + \frac{q}{n_2 k T} R_{SH,2} (I - I_{0,2}), \quad (2.4)$$

I_{PH} – величина фотоструму,

а функція $g(x) = \log(W(\exp(x)))$ (W – функція Ламберта) може бути обчислена за допомогою методу послідовних наближень:

$$g_{n+1}(x) = g_n(x) - \frac{2(g_n + \exp(g_n) - x)(1 + \exp(g_n))}{2(1 + \exp(g_n))^2 - (g_n + \exp(g_n) - x)\exp(g_n)}, \quad (2.5)$$

причому

$$g_0(x) = \begin{cases} x, & \text{при } x \leq -e \\ -e + \frac{1+e}{2e}(x+e), & \text{при } -e < x < e. \\ \log(x), & \text{при } x \geq e \end{cases} \quad (2.6)$$

Саме вирази (2.7-2.6) були використані для апроксимації експериментально отриманих ВАХ структур $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$. При цьому величини $I_{0,1}$, $I_{0,2}$, n_1 , n_2 , $R_{SH,1}$, $R_{SH,2}$ та I_{PH} виступали у ролі шуканих параметри і використовувався метаевристичний метод апроксимації, вибір якого обґрунтовано у розділі 3.1.

Крім того, з освітлених ВАХ визначалися такі параметри фотоелектричного перетворення як струм короткого замикання (I_{SC}), напруга холостого ходу (V_{OC}), максимальна вихідна потужність (P_{MP}) та фактор заповнення ($FF = P_{MP} / I_{SC} V_{OC}$). При цьому продилося нелінійна апроксимація різних ділянок ВАХ за методом, запропонованим в роботі [36].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. ВИБІР РАЦІОНАЛЬНОГО МЕТОДУ МЕТАЕВРІСТИЧНОЇ ОПТИМІЗАЦІЇ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ДВОДІОДНОЇ МОДЕЛІ

Для оптимізації ВАХ використовують наступну формулу

$$\begin{aligned} V = & (I + I_{ph} + I_{01})R_{SH1} - \\ & - \frac{n_1 kT}{q} W \left\{ \frac{q}{n_1 kT} I_{01} R_{SH1} \exp \left[\frac{q}{n_1 kT} R_{SH1} (I + I_{01} - I_{PH}) \right] \right\} + \\ & + \frac{n_2 kT}{q} W \left\{ \frac{q}{n_2 kT} I_{02} R_{SH2} \exp \left[- \frac{q}{n_2 kT} R_{SH2} (I - I_{02}) \right] \right\} + \\ & + (I - I_{02})R_{SH2} - IR_S \quad (3.1) \end{aligned}$$

Ця формула має 8 параметрів. Для розв'язання такої задачі застосовують метаевристичні методи оптимізації. No free lunch theorem (NFL) доводить, що немає алгоритму оптимізації, який працює для всіх типів задач. Тому була використана група різних алгоритмів оптимізації на невеликій кількості даних для визначення оптимального алгоритму за результатами в наступних категоріях:

- 1) Мінімізація відносного середньоквадратичного відхилення.
- 2) Повторення результатів оптимізації при багатократному запуску.

Ми використовували наступні алгоритми: DE[27], EBLSHADE[30], ADEL[29], NDE[37], MABC[38], TLBO[28], GOTLBO[31], STLBO[32], PSO[39], JAYA[40], ISCA[41], NNA[42], CWOA[43], Waterwave[44].

Ці алгоритми були реалізовані моїм науковим керівником Оліхом О. Я. Для оцінки алгоритмів використовувались 40 файлів, в кожному з яких було по 20 точок $V(I)$. На Рис 3.1 зображено початкові межі в яких можуть лежати параметри. Якщо кілька алгоритмів натикались на границю якогось

параметру, ми розширяли можливі значення цього параметру. Фінальні межі оптимізації можна побачити на Рис 3.2.

I01 Limit values min 1E-15 max 5E-07 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	n1 Limit values min 1 max 5 Mode <input checked="" type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	Rsh1 Limit values min 100 max 2E05 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?
I02 Limit values min 2E-05 max 0.004 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	n2 Limit values min 3 max 12 Mode <input checked="" type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	Rsh2 Limit values min 100 max 1E04 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?
Rs Limit values min 0 max 1 Mode <input type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input checked="" type="radio"/> Constant ?	Iph Limit values min 0.0002 max 0.0003 Mode <input checked="" type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	

Рис. 3.1 — Початкові межі оптимізації

I01 Limit values min 1E-17 max 0.001 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	n1 Limit values min 0.9 max 7 Mode <input checked="" type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	Rsh1 Limit values min 90 max 1E05 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?
I02 Limit values min 1E-06 max 0.01 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	n2 Limit values min 2.3 max 16.5 Mode <input checked="" type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	Rsh2 Limit values min 100 max 1E05 Mode <input type="radio"/> Normal <input checked="" type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?
Rs Limit values min 0 max 1 Mode <input type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input checked="" type="radio"/> Constant ?	Iph Limit values min 5E-05 max 0.00055 Mode <input checked="" type="radio"/> Normal <input type="radio"/> Logarithmic <input type="radio"/> Constant ?	

Рис. 3.2 — Фінальні межі оптимізації

Як говорилось раніше, вибір алгоритму в основному залежав від двох параметрів:

- 1) Мінімізація відносного середньоквадратичного відхилення.
- 2) Повторення результатів оптимізації при багатократному запуску програми.

На наступних графіках зображені залежності двох параметрів Error та Scatter від температури для різних алгоритмів. Error позначає похибку, яка визначена в формулі(1.1). Scatter показує розкид параметрів за такою формулою

$$Scatter = \frac{X_{i,k,max} - X_{i,k,min}}{X_{i,max} - X_{i,min}} \quad (3.1)$$

$X_{i,k,min}$, $X_{i,k,max}$ – мінімальне та максимальне значення параметру i , визначене за k запусків алгоритму оптимізації

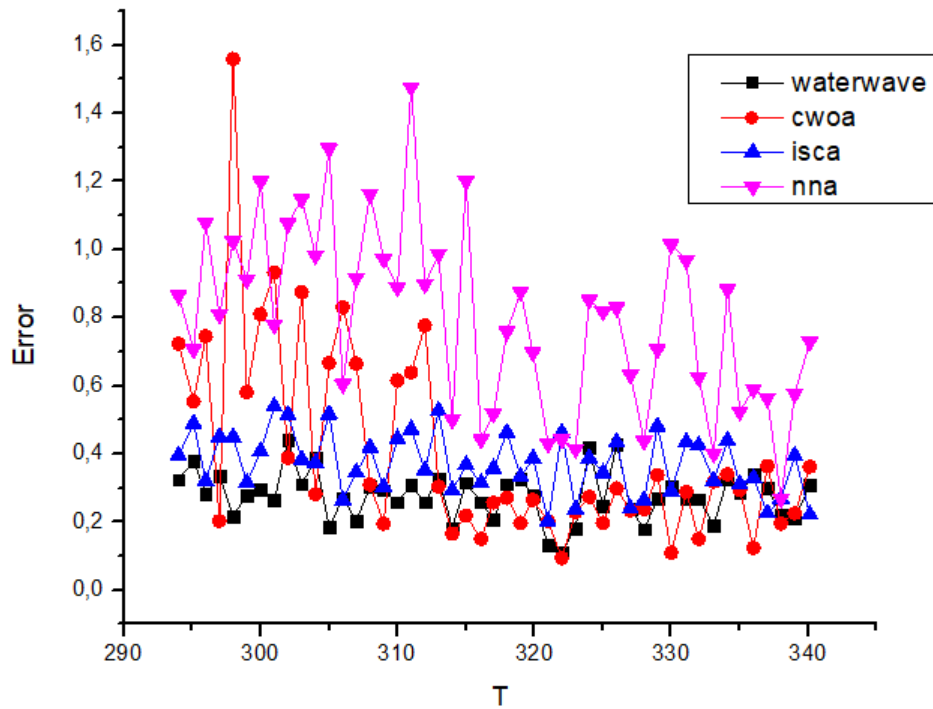


Рис 3.3 Похибка для найгіршої групи

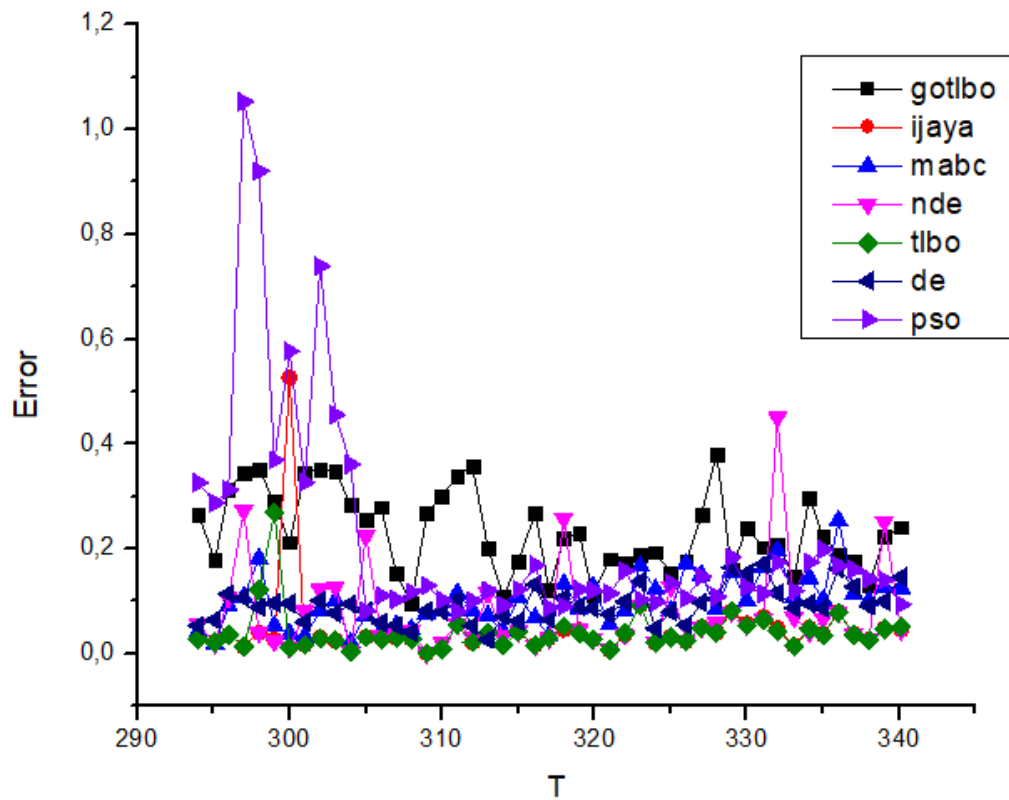


Рис 3.4 Похибка для середньої групи

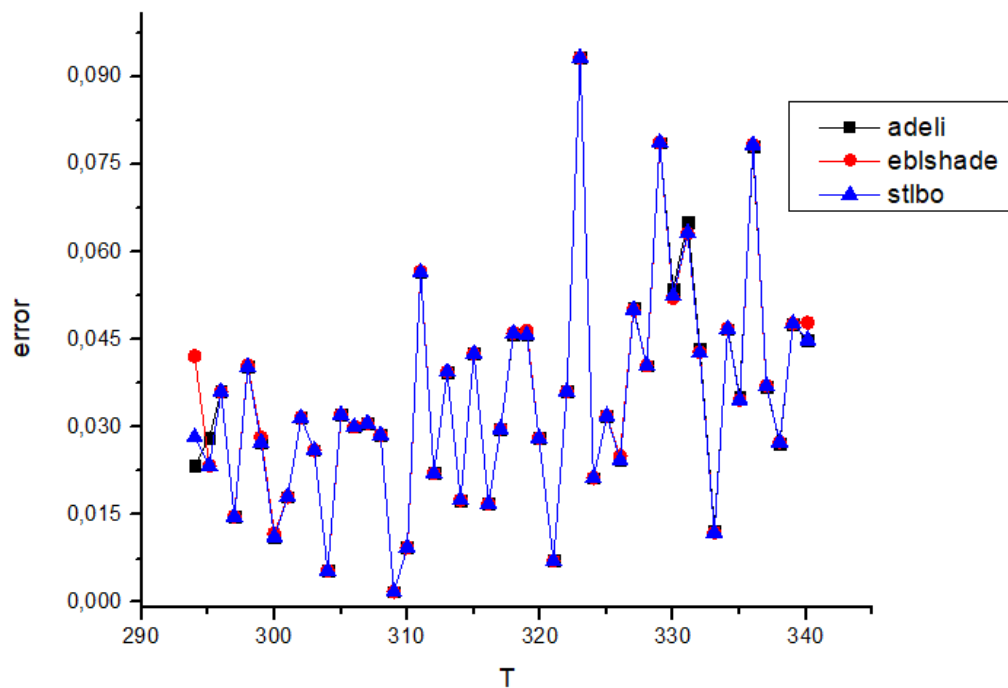


Рис 3.5 Похибка для найкращої групи

По значенням похибки ADELI, EBLSHADE і STLBO впевнено лідирують. Залишилось перевірити придатність цих методів по розкиду.

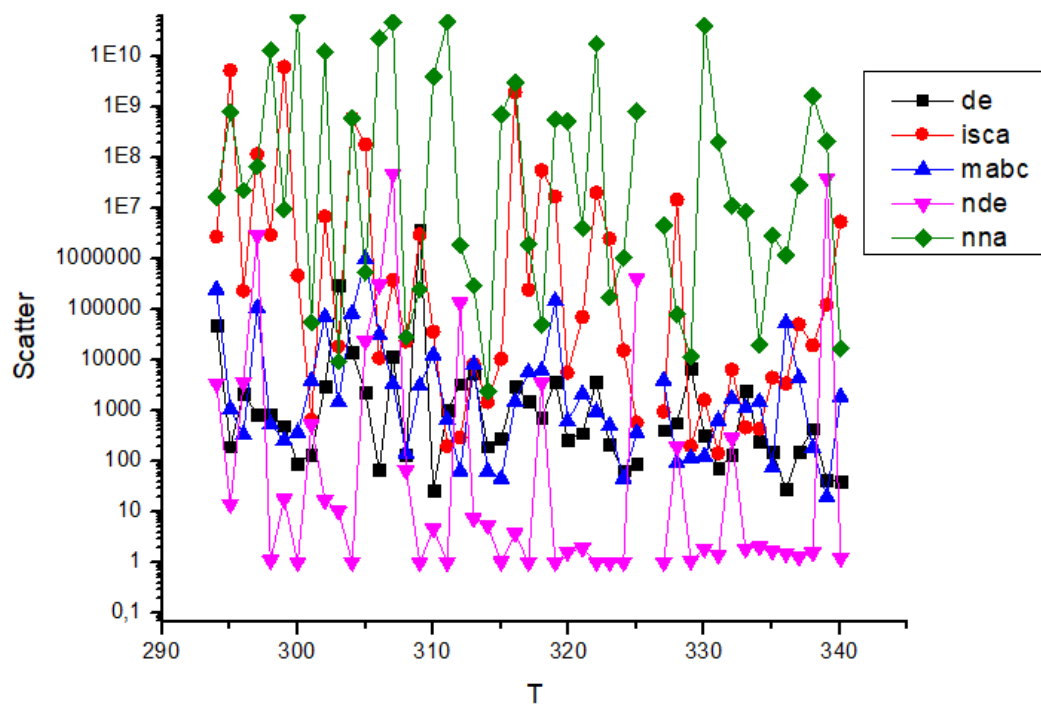


Рис 3.6 Розкид для найгіршої групи

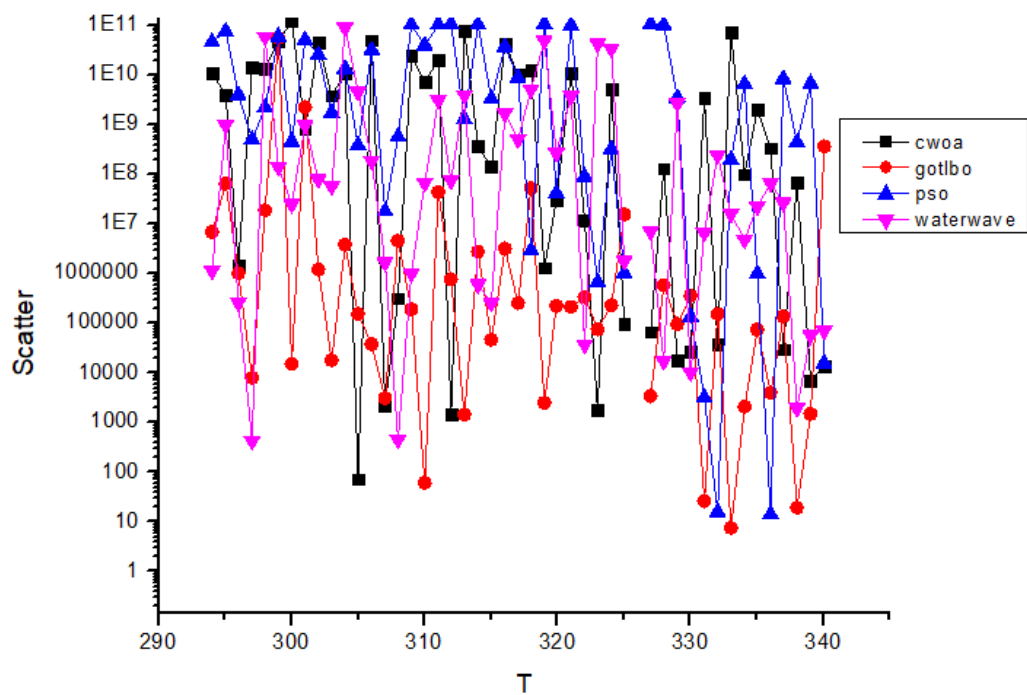


Рис 3.7 Розкид для середньої групи

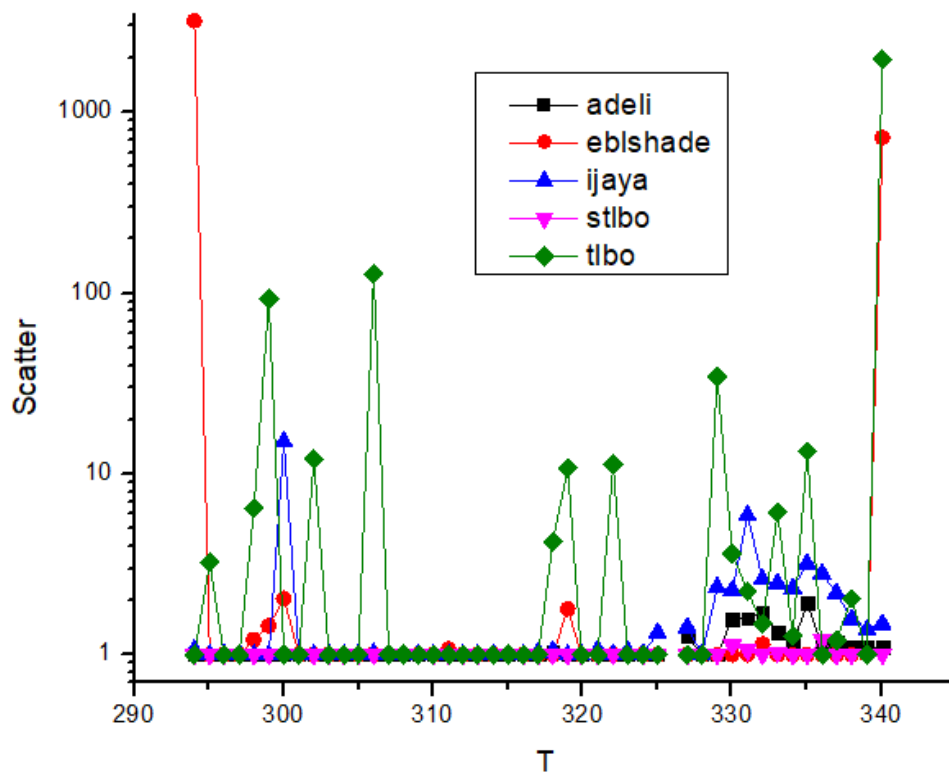


Рис. 3.8 Розкид для найкращої групи

По розкиду ADELI, EBLSHADE і STLBO показують себе добре. Таким чином, я розбив алгоритми на 3 групи:

- 1) Eblshade, Adeli, Stlbo – найкращі.
- 2) Gotlbo, Ijaya, Mabcs, Nde, Tlbo, Pso, De – середні.
- 3) Waterwave, Cwoa, Isca, Nna – найгірші.

Серед найкращих алгоритмів Eblshade і Stlbo майже на порядок обганяють Adeli за швидкістю, тому саме Eblshade і Stlbo були обрані для подальших обрахунків.

3.2. ВПЛИВ РІВНЯ ОСВІТЛЕННЯ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

Процеси фотоелектричного перетворення в напівпровідникових прийमाках суттєво залежать від температури та від рівня освітлення. На Рис.3.9 наведено типовий вигляд ВАХ, отриманих в різних умовах.

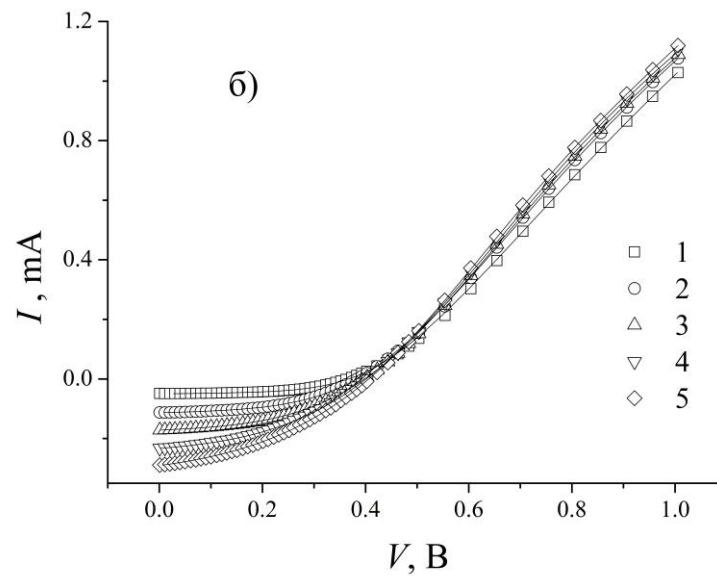
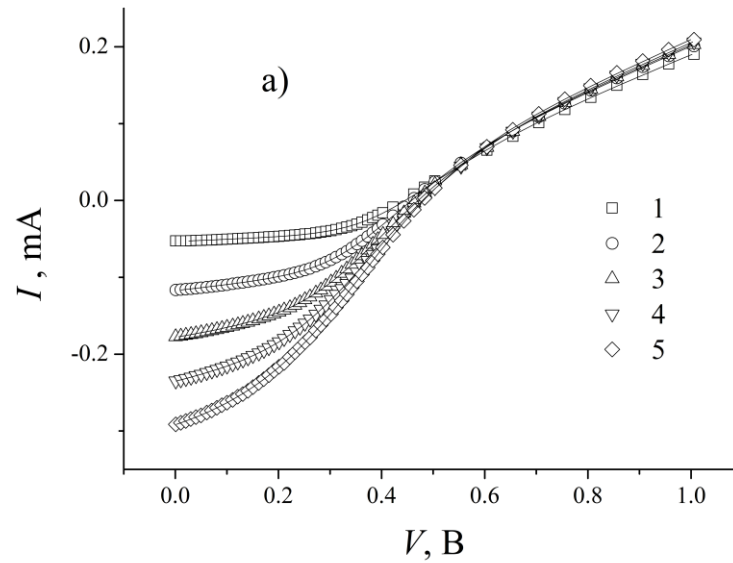


Рис. 3.9. ВАХ структури $\text{CuS}_{1.8}\text{-CdSe}$, отримані при різних температурах та рівнях освітлення. Температура, К: 295 (а), 300 (б). I_{LED} , мА: 50 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5). Точки – експеримент, лінії – апроксимація відповідно до формул (2.2)-(2.6)

З наведених залежностей видно, що при зростанні температури суттєво зменшується напруга холостого ходу, а підвищення рівня освітленості спричинює зростання струму короткого замикання.

На Рис. 3.10 приведено температурні залежності V_{OC} . З літератури[45] відомо, що для тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів з гетеропереходом температурна залежність напруги холостого ходу має описуватися виразом:

$$V_{OC} = \frac{E_a}{q} - \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{00}}{I_{SC}}, \quad (3.1)$$

де E_a – активаційна енергія рекомбінаційних процесів, I_{00} – температурно незалежний множник у струмі насичення через діод, розташований у прямому напрямі. З рисунка видно, що на експерименті дійсно спостерігається лінійна залежність:

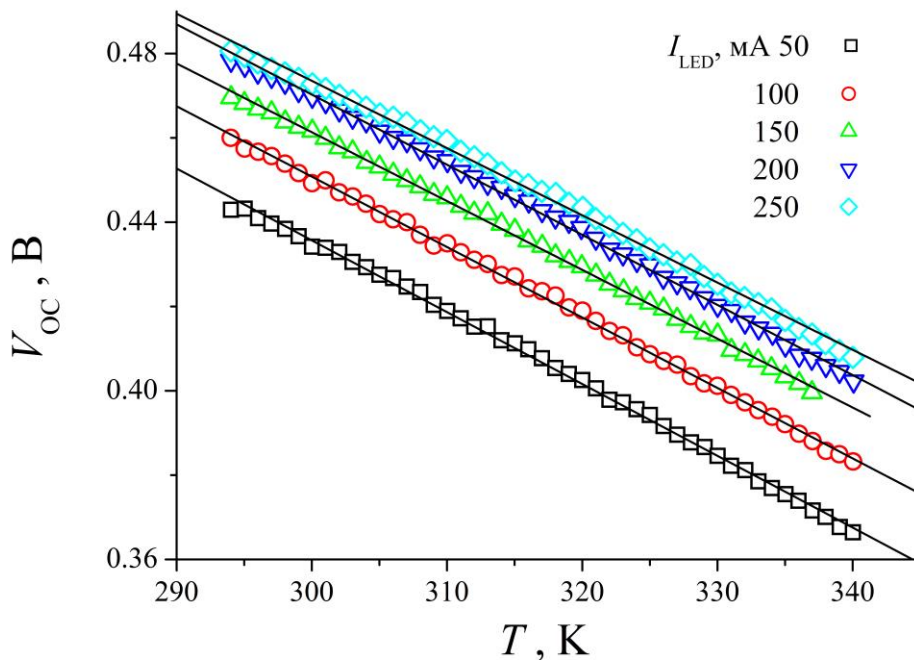


Рис. 3.10. Температурні залежності напруги холостого ходу структури $CuS_{1.8}-CdSe$ при різних рівнях освітлення. Точки – експеримент, лінії – лінійна апроксимація.

$$V_{OC} = V_{0,OC} - \beta_{V_{OC}} T. \quad (3.2)$$

Визначені з експериментальних залежностей значення $V_{0,OC}$ та $\beta_{V_{OC}}$ зведено у Табл.3.1. Порівняння виразів (3.1) та (3.2) показує, що $V_{0,OC} = E_a / q$, а $\beta_{V_{OC}}$ має залежати від струму короткого замикання. Дані Табл. 3.1 підтверджують очікувану незалежність активаційної енергія рекомбінаційних процесів ($E_a = 0,95$ eВ), в той же час як $\beta_{V_{OC}}$ зменшується з підвищенням рівня освітлення, що можна пов'язати зі зростанням струму короткого замикання.

Табл. 3.1. Параметри, визначені з експериментальних температурних залежностей параметрів фотоелектричного перетворення

I_{LED} , мА	$V_{0,OC}$, В	$\beta_{V_{OC}}$, 10 ⁻³ В/К	$I_{0,SC}$, 10 ⁻⁵ А	$\beta_{I_{SC}}$, 10 ⁻⁸ А/К	$I_{0,PH}$, 10 ⁻⁵ А	$\beta_{I_{PH}}$, 10 ⁻⁸ А/К	$T_{M,PMP}$, К	$T_{M,FF}$, К
50	0,95	1,70	7,7	8,0	8,1	8,5	295	331
100	0,95	1,67	14,1	7,8	14,5	6,7	301	330
150	0,95	1,63	18,9	3,6	28,4	31	309	331
200	0,96	1,61	24,1	1,7	39,1	44	311	330
250	0,95	1,59	29,3	2,4	45	42	313	329

На наступному рисунку (Рис.3.11) представлені температурні залежності фотоструму та струму короткого замикання. Величина I_{PH} переважає I_{SC} , що пов'язано з необхідністю врахування в еквівалентній схемі опорів $R_{SH,1}$ та $R_{SH,2}$ [46]:

$$I_{SC} \approx I_{PH} \frac{R_{SH1}}{R_{SH1} + R_{SH2}}. \quad (3.3)$$

Відмінності між ними зростають з підвищенням рівня освітленості та зменшенням температури, що свідчить про несталість величин опорів. Видно, що обидва струми достатньо слабо залежать від температури і ці залежності можна описати лінійними функціями:

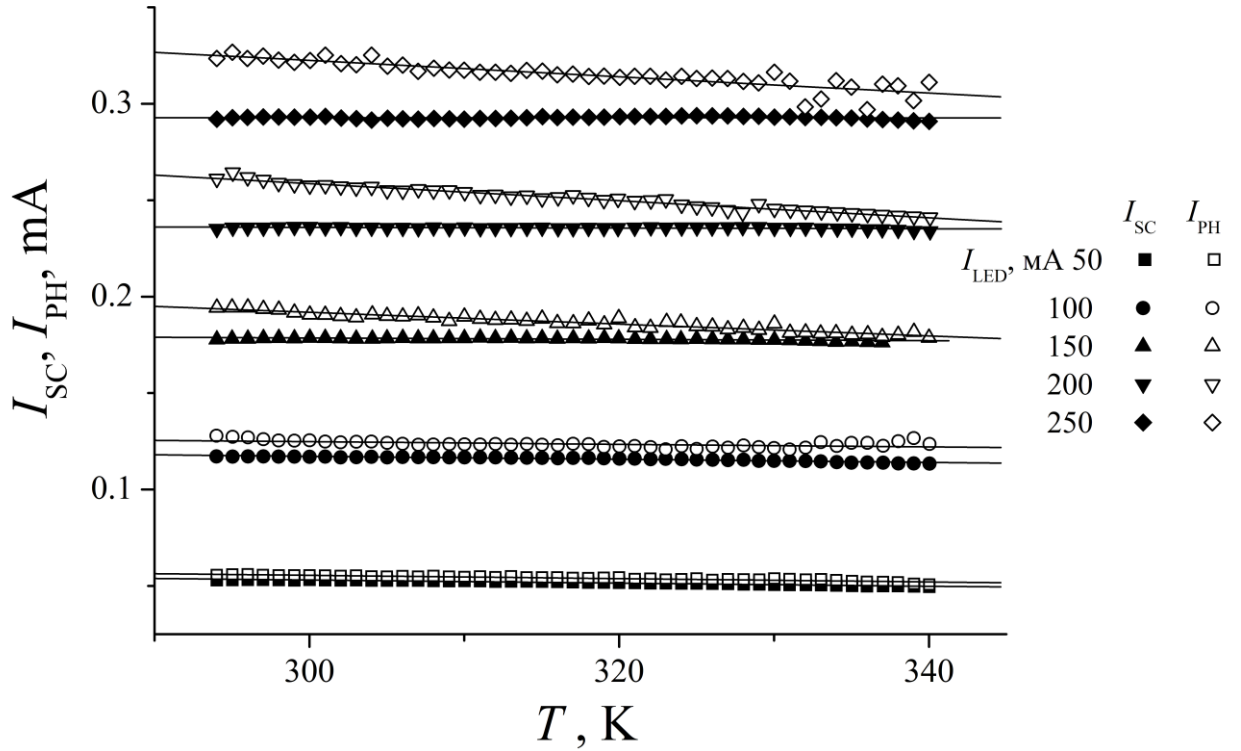


Рис. 3.11. Температурні залежності струму короткого замикання та фотоструму $\text{CuS}_{1.8}\text{-CdSe}$ при різних рівнях освітлення. Точки – експеримент, лінії – лінійна апроксимація.

$$I_{SC} = I_{0,SC} - \beta_{I_{SC}} T, \quad (3.4)$$

$$I_{PH} = I_{0,PH} - \beta_{I_{PH}} T. \quad (3.5)$$

Визначені величини параметрів відповідно до формул (3.4) та (3.5) наведені в Табл.3.1. Видно, що температурні коефіцієнти струму короткого замикання достатньо малі, в той же час як для фотоструму при збільшенні рівня освітлення залежність від температури підсилюється.

В свою чергу, величина фотоструму може бути визначена наступним чином[47]

$$I_{PH} = I_{PH,lim} \frac{\mu V_{FB}}{d^2} \left[1 + \exp\left(\frac{d^2}{\mu \tau V_{FB}}\right) \right], \quad (3.6)$$

де $I_{PH,lim}$ – так званий граничний фотострум (optically limited light generated current), величина якого, зокрема, пропорційна потоку падаючих фотонів, μ та τ – рухливість та час життя носіїв заряду, V_{FB} – напруга у наближенні плоских зон, d – товщина поглинаючого світло шару напівпровідника. В нашому випадку граничний фотострум пов’язаний з $I_{0,PH}$ ($I_{0,SC}$) і очікується, що ці величини мають біти прямопропорційні ступеню освітленості. Дійсно, така залежність і спостерігається на експерименті – див. Рис.3.12, а. Лінійність наведених на цьому рисунку залежностей також підтверджує, що інтенсивність випромінювання використаного світлодіода дійсно пропорційна струму через нього. В свою чергу, суттєве підсилення температурної залежності фотоструму при високих рівнях освітлення свідчить, що в цьому випадку відбуваються зміни рухливості та/або часу життя носіїв заряду.

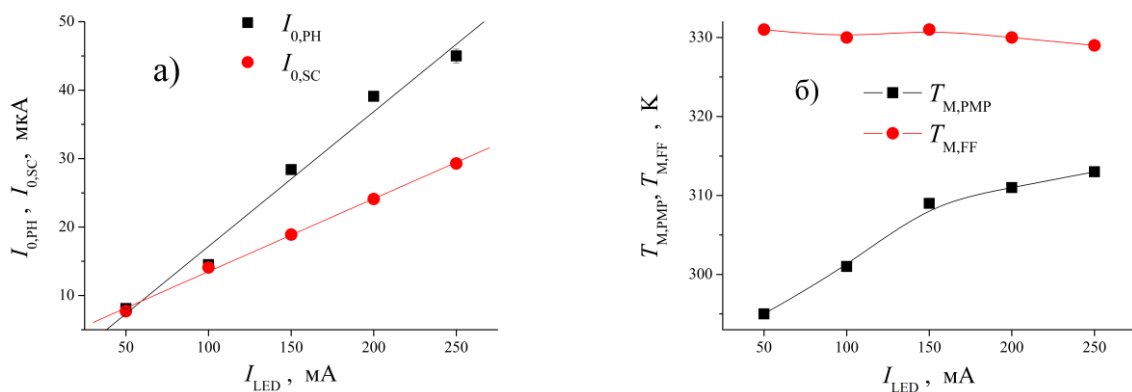


Рис. 3.12. Залежності температурнезалежних компонент струму короткого замикання та фотоструму (а) та температур, що відповідають максимальним значенням вихідної потужності та коефіцієнта форми (б) від рівня освітлення. Точки – експеримент, лінії – лінійна апроксимація (а).

Температурна залежність максимальної вихідної потужності досліджуваних структур є немонотонною функцією температури – див. Рис.3.13. Причому температура, при якій спостерігається максимальна

ефективність фотоелектричного перетворення ($T_{M,PMR}$) зсувається в бік більших значень при зростанні потоку падаючих фотонів (див. дані Табл.3.1 та Рис.3.13,б).

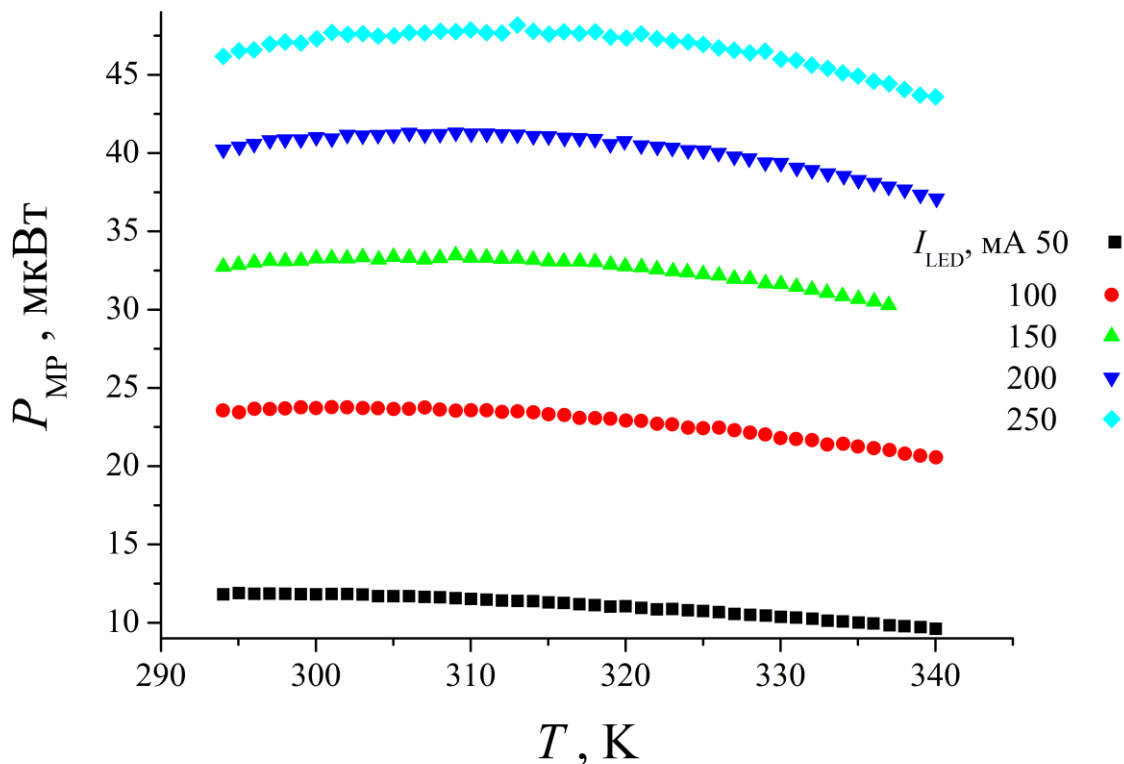


Рис. 3.13. Температурні залежності максимальної вихідної потужності структури $\text{CuS}_{1.8}\text{-CdSe}$ при різних рівнях освітлення.

Також була розглянута величина відносної вихідної потужності, нормована до інтенсивності освітлення. Відповідна залежність представлена на Рис. 3.14. При розрахунках використовувалось значення P_{MP} , яке відповідає максимуму температурної залежності. Представлені дані свідчать, що зростання концентрації фотогенерованих носіїв заряду викликає зниження ефективності фотоелектричного перетворення, причому ефект достатньо суттєвий і може досягати 25 %.

Рис. 3.15 наводить ілюструє температурні залежності фактора форми ВАХ. Подібно до випадку вихідної потужності, FF також немотонно залежить від температури. Проте, на відміну від згаданого випадку температура, при якій спостерігається найбільше значення фактору форми

($T_{M,FF}$) практично не залежить від рівня освітленості (див. дані Табл.3.1 та Рис.3.12,б)

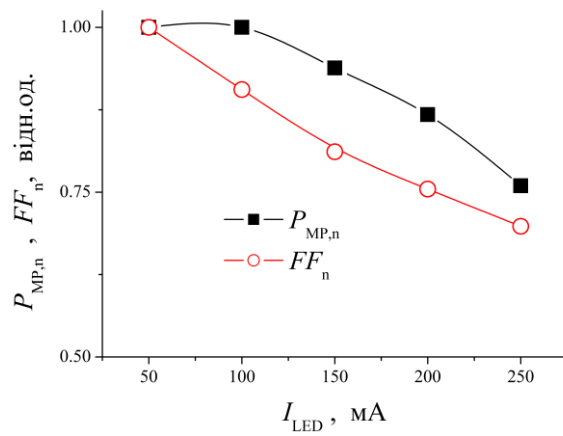


Рис.3.14. Залежність нормованих вихідної потужності та коефіцієнта форми від інтенсивності освітлення

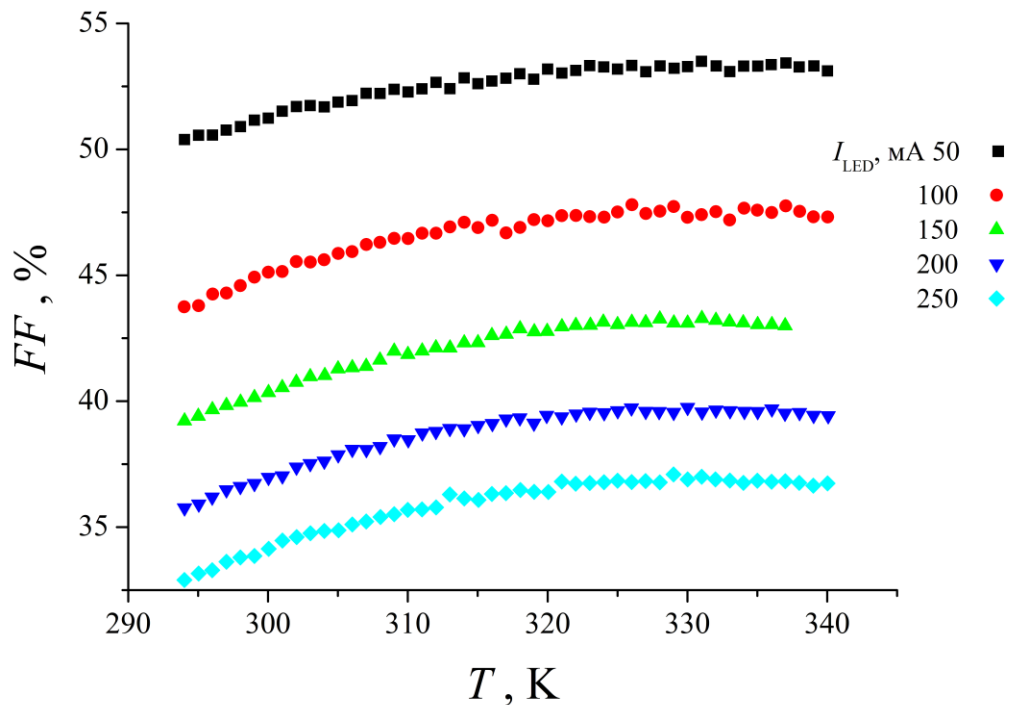


Рис. 3.15. Температурні залежності коефіцієнта форми ВАХ структури $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$ при різних рівнях освітлення.

Зауважимо, величина FF характеризує відхилення реальної форми ВАХ у четвертому квадранті від ідеалізованої прямокутної, а її зменшення свідчить про зростання втрат фотоприймача. Дані Рис.3.15 свідчать, що внутрішні втрати структури CuS--CdSe зростають при підвищенні рівня

освітлення. Зрозуміло, що FF прямопропорційно залежить від максимальної вихідної потужності, проте, як свідчать дані Рис. 3.14, зменшення FF неможливо пояснити лише деградацією величини P_{MP} .

3.3. ЗАЛЕЖНОСТІ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ CuS-CdSe ВІД РІВНЯ ОСВІТЛЕННЯ ТА ТЕМПЕРАТУРИ

Як вже зазначалося, при освітленні починає спостерігатися S-подібна форма ВАХ, що свідчить про часткову зміну механізму перенесення заряду, що і призводить до необхідності врахування наявності зустрічно увімкненого діода у еквівалентній схемі. Враховуючи це, спочатку зупинимося на механізмі проходження струму у структурі CuS-CdSe без освітлення. На Рис.3.16 представлені типові ВАХ для цього випадку при різних температурах, а на Рис.3.17 – температурні залежності струму насичення та фактору неідеальності. Наявний злам на обох залежностях, представлених на Рис. 3.17 свідчить, що навіть за відсутності освітлення в різних температурних діапазонах механізм перенесення заряду відмінний.

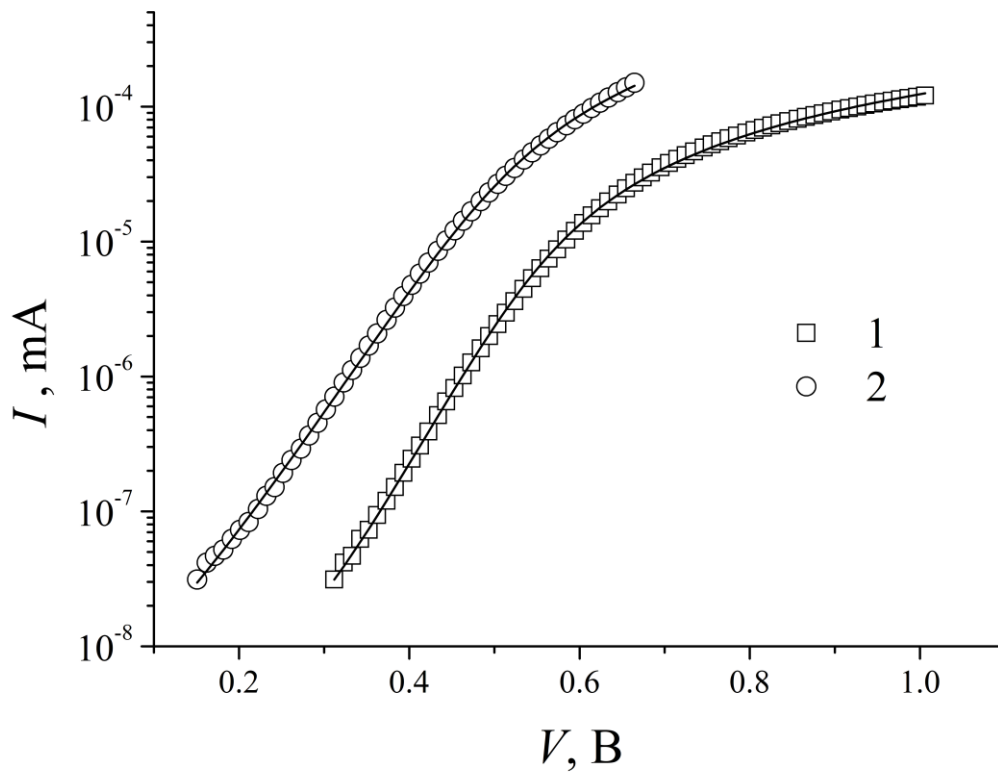


Рис. 3.16. Темнові ВАХ структури $\text{CuS}_{1.8}\text{-CdSe}$ при температурі 295 К (1) та 340 К (2). Точки – експеримент, лінії – апроксимація відповідно до (2.1).

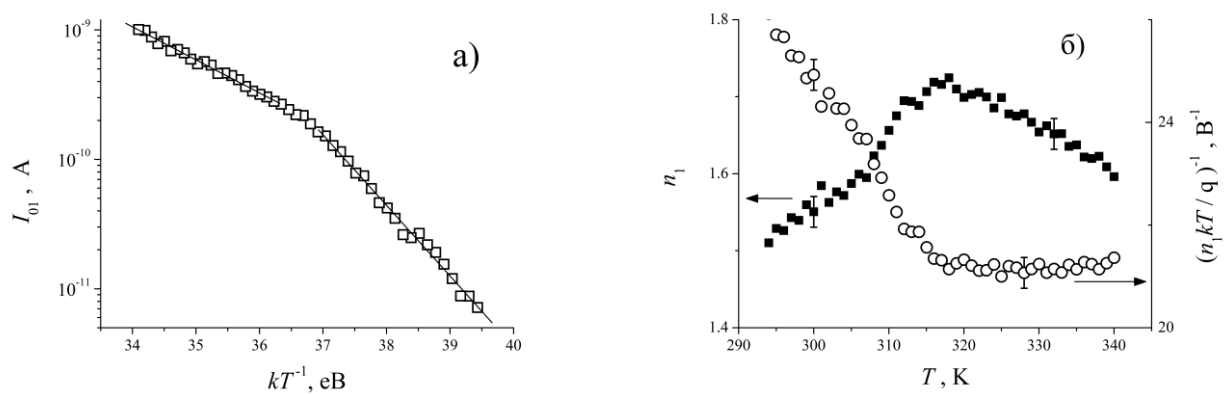


Рис. 3.17. Температурні залежності струму насичення (а) та фактору неідеальності та тунельного коефіцієнта (б) темнових ВАХ. Точки – експеримент, лінії – апроксимація відповідно до формули (3.8).

Дійсно, струм через бар'єрну структуру може проходити або внаслідок термоактиваційних процесів і описуватися виразом (2.1), або бути

пов'язаним з тунелюванням носіїв. В останньому випадку ВАХ має описуватися виразом

$$I = I_{0,1} \left[\exp(A(V - R_{SH,2}I)) - 1 \right] + \frac{V - R_{SH,2}I}{R_{SH,1}}, \quad (3.7)$$

де A – тунельний коефіцієнт, який не має залежати від температури і визначається, зокрема, висотою бар'єру; як видно з формул (2.1) та (3.7) $A = (n_1 kT / q)^{-1}$. На рис. 3.17, б також представлена температурна залежність цього коефіцієнта. Видно, що при $T > 315$ К ця величина не залежить від температури. Таким чином, можна зробити висновок, що за відсутності освітлення механізм перенесення заряду при температурах нижче 315 К термоактиваційний, а при більш високих – тунельний. Як видно, з Рис. 3.17, а, в обох випадках величина струму насичення добре описується експоненційною залежністю:

$$I_{0,1} = I_{001} \exp \left[- \frac{E_{a,I1}}{kT} \right], \quad (3.8)$$

де $E_{a,I1}$ – активаційна енергія. Її значення відрізняється для різних механізмів, про що свідчить зміна нахилу кривої на Рис. 3.17, а. Як показали розрахунки, для термоактиваційного механізму подолання бар'єру (при $T < 315$ К) $E_{a,I1} = (1,26 \pm 0,03)$ еВ, а для тунельного (при $T > 315$ К) $E_{a,I1} = (0,59 \pm 0,02)$ еВ.

На рис. 3.18 та 3.19 представлені температурні залежності I_{01} та n_1 при різних рівнях освітлення структури, та, для зручності порівняння, повторені темнові. Видно, що при освітленні а) пригнічується тунельна складова струму (залежності I_{01} та n_1 від температури при освітленні за своїм характером схожі на темнові при $T < 315$ К); б) суттєво зростають величини як фактору неідеальності, так і струму насичення, причому ефекти нелінійні щодо інтенсивності падаючого світла. З іншого боку, характерна енергія активації струму не залежить (в межах похибок) від інтенсивності освітлення – відповідні дані приведені у Табл.3.2. Зауважимо, що для низьких рівнів

освітлення (I_{LED} 50 та 100 мА) виникли певні труднощі точної оцінки I_{01} , так як ця величина набагато менша I_{02} – див. далі.

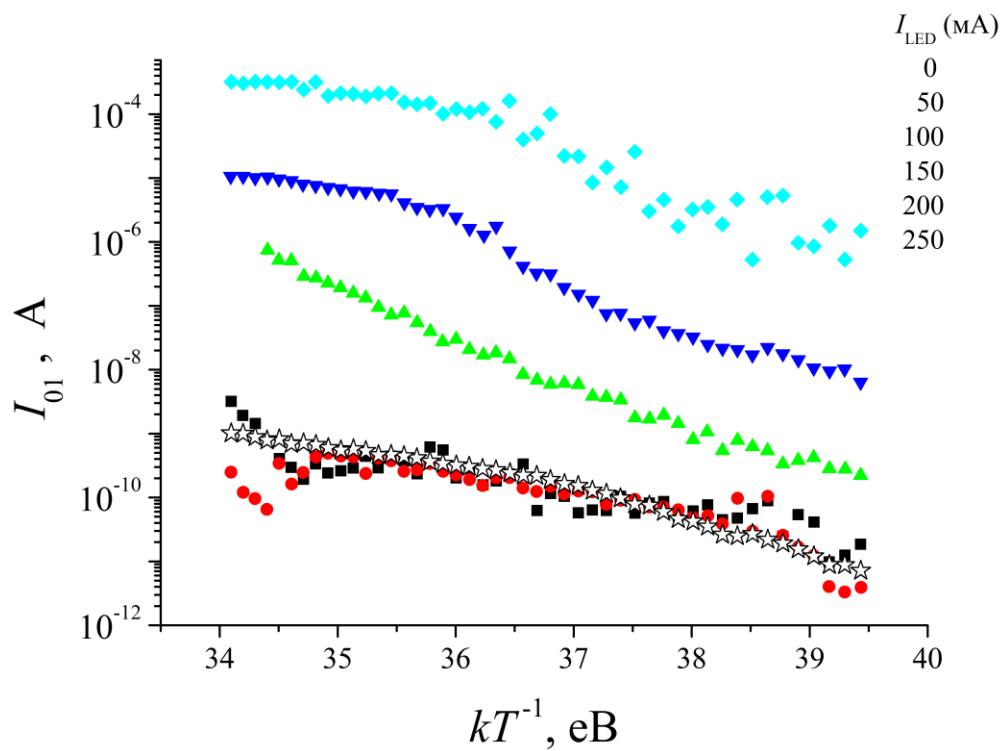


Рис. 3.18. Температурні залежності струму насичення прямого діоду при різних рівнях освітлення.

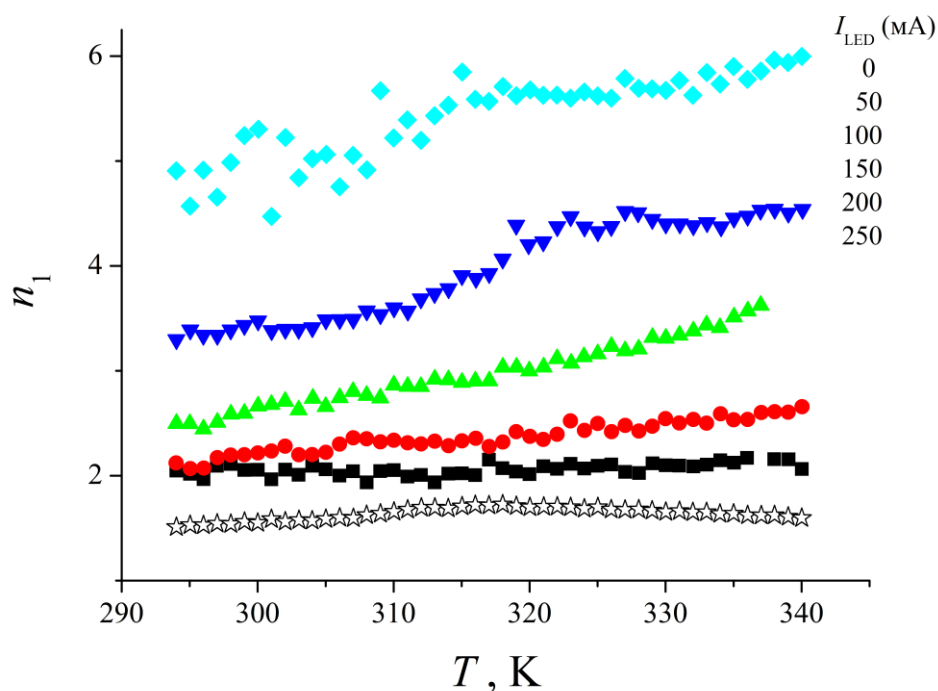


Рис. 3.19. Температурні залежності фактору неідеальності прямого діоду при різних рівнях освітлення.

Табл.3.2. Активаційні енергії струмів насичення структури $\text{CuS}_{1.8}\text{-CdSe}$

$I_{\text{LED}}, \text{ mA}$	$E_{a1}, \text{ meV}$	$E_{a2}, \text{ meV}$
0	1260 ± 30	-
50		643 ± 7
100		618 ± 5
150	1260 ± 70	488 ± 4
200	1100 ± 200	472 ± 6
250	1500 ± 300	442 ± 5

На нашу думку, поява значної кількості фотогенерованих носіїв заряду стає причиною заповнення пасток, розташованих на границі розділу структури. В свою чергу, це викликає зміну висоти бар'єру та перерозподіл відносних інтенсивностей термоемісійних та тунельних процесів. До речі, наявність S-подібної форми у літературі нерідко пов'язується з процесами накопичення заряду на внутрішніх інтерфейсах.

На Рис.3.20 та 3.21 наведено результати, отримані для величин шунтуючих опорів. Видно, освітлення стає причиною суттєвого зменшення R_{SH1} , яке залежить і від кількості падаючих фотонів. В однодіодній моделі цей опір пов'язується з наявністю альтернативних каналів (поряд з подоланням бар'єру) проходження носіїв заряду. Як видно, освітлення суттєво полегшує цей процес.

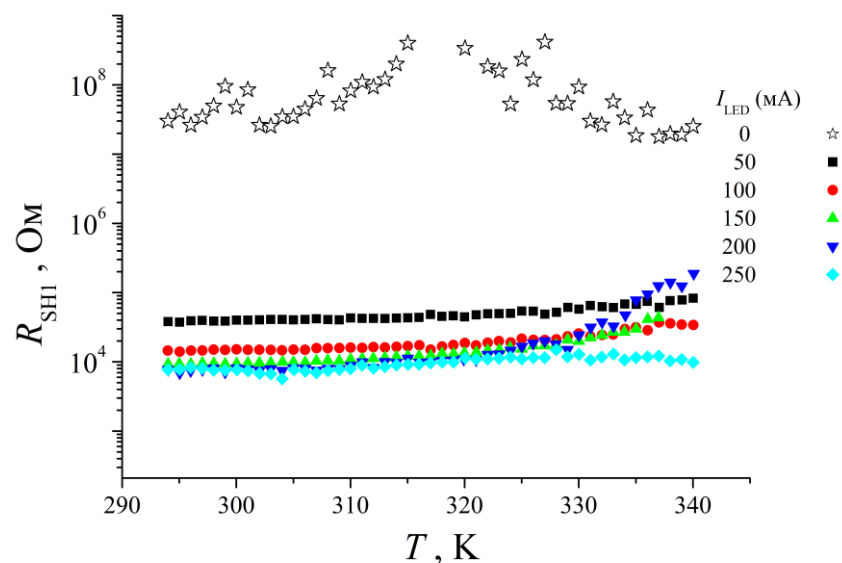


Рис. 3.20. Температурні залежності шунтуючого опору прямого діоду при різних рівнях освітлення.

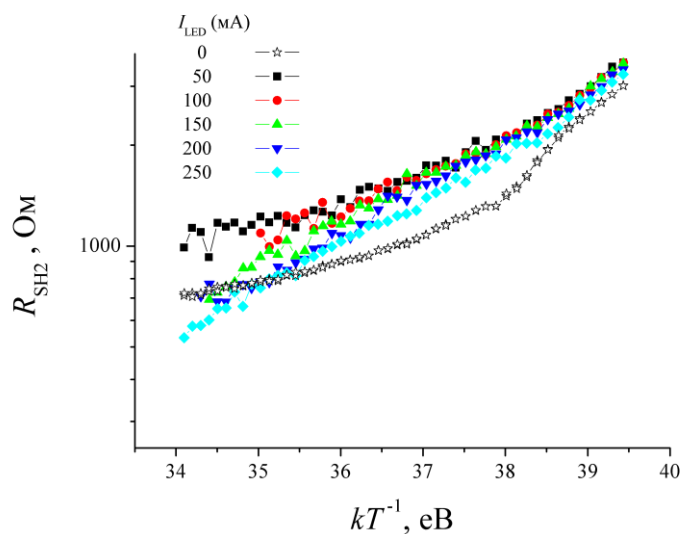


Рис. 3.21. Температурні залежності шунтуючого опору прямого діоду при різних рівнях освітлення.

Щодо R_{SH2} , до його величина за умов освітлення переважає значення, отримане у темряві, що достатньо несподівано. З іншого боку, у однодіодному наближенні ця величина має бути пов'язана з послідовним до переходу опором, зокрема об'єму напівпровідника. При освітленні відбувається часткова перебудова зонної структури і R_{SH2} перестає визначатися послідовним опором, що у зумовлює її ефективне зростання, визначене з апроксимації ВАХ. Водночас вона залежить від концентрації вільних носіїв (рівноважних та нерівноважних): з рис.3.12 видно, що має місце експоненційне зменшення цього опору при зростанні температури, а також спад при підвищенні інтенсивності освітлення.

Отримані температурні залежності R_{SH1} і R_{SH2} дозволяють пояснити співвідношення між I_{PH} та I_{SC} (рис.3.2). Дійсно, при малих рівнях освітлення $R_{SH1} \gg R_{SH2}$ і тому відмінності між I_{PH} та I_{SC} незначні (див. формулу (3.3)). Збільшення рівня освітлення викликає зменшення і R_{SH1} , і R_{SH2} , проте $R_{SH1}(I_{LED} = 50 \text{ мА}) / R_{SH1}(I_{LED} = 250 \text{ мА}) \approx 5$, тоді як $R_{SH2}(I_{LED} = 50 \text{ мА}) / R_{SH2}(I_{LED} = 250 \text{ мА}) \approx 1,2$ при $T = 300 \text{ К}$ і тому різниця струмів зростає. В свою чергу, R_{SH1} практично не залежить від температури, тоді як R_{SH2} зменшується при нагріві структури, що спричинює виявлене зменшення різниці I_{PH} та I_{SC} .

З Рис. 3.22 видно, що струм насичення I_{02} також, як і I_{01} , є термоактивованим, тобто описується виразом

$$I_{0,2} = I_{002} \exp \left[- \frac{E_{a,12}}{kT} \right]. \quad (3.9)$$

Визначені з експериментальних даних енергії активації $E_{a,12}$ приведені в Табл.3.2. Як видно з даних табл. та Рис.3,22, збільшення рівня освітлення викликає зменшення енергії активації предекспоненційного множника. Крім того, в цих умовах зменшується як температурна залежність фактору неідеальності n_2 , так і його абсолютна величина. На нашу думку, це пов'язано з тим, що за наявності значної кількості фотогенерованих носіїв

заряду спостерігається зменшення висоти бар'єру зустрічно увімкненого діоду.

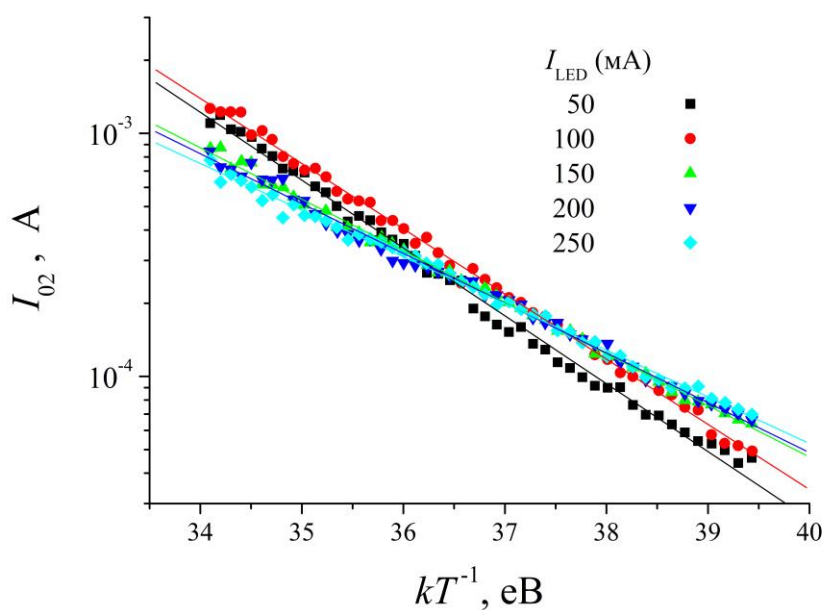


Рис. 3.22. Температурні залежності струму насичення зворотного діоду при різних рівнях освітлення. Точки – експеримент, лінії – апроксимація відповідно до формули (3.9).

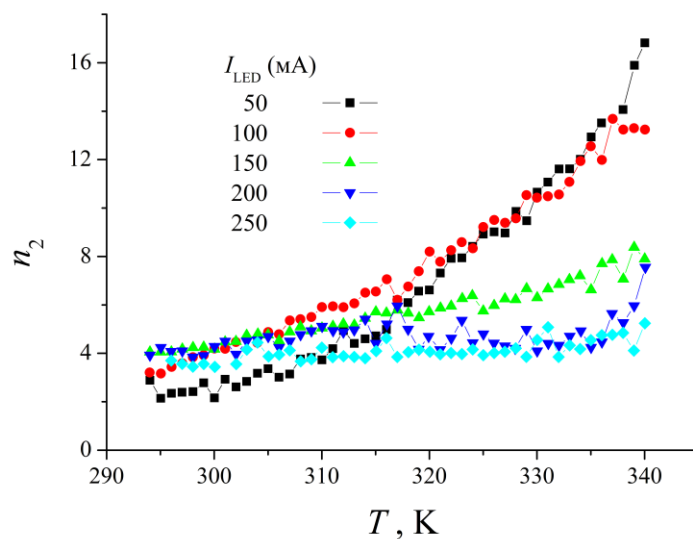


Рис. 3.23. Температурні залежності фактору неідеальності зворотного діоду при різних рівнях освітлення.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом застосування 14 метаевристичних методів апроксимації вольт-амперних характеристик відповідно до дводіодної моделі (із зустрічним ввімкненими діодами встановлено), що найбільш придатним для вирішення подібної задачі є EBLSHADE.

2. Встановлено, що ефективність фотоелектричного перетворення тонкоплівкових фотоприймачів ультрафіолетового випромінювання CuS-CdSe немонотонно залежить від температури. З підвищенням рівня освітлення ефективність зменшується, а максимум температурної залежності зміщується в бік більших температур.

3. З'ясовано, що при збільшенні рівня освітленості в структурах CuS-CdSe суттєво послаблюються тунельні процеси перенесення заряду, зменшується активаційна енергія процесів, пов'язаних з накопиченням заряду на внутрішній границях розділу і залишається незмінною активаційна енергія термостимульованих процесів.

Список використаної літератури

1. Richter, A., Hermle, M. & Glunz, S. W. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells. *IEEE J. Photovoltaics* **3**, 1184–1191 (2013).
2. Progress in Photovoltaics - Overview.
3. Optical Properties of Silicon. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-of-silicon>.
4. Saive, R. S-Shaped Current-Voltage Characteristics in Solar Cells: A Review. *IEEE J. Photovoltaics* **9**, 1477–1484 (2019).
5. Haschke, J., Dupré, O., Boccard, M., Solar, C. B.-S. E. M. and & 2018, undefined. Silicon heterojunction solar cells: Recent technological development and practical aspects-from lab to industry. *Elsevier*.
6. Tanaka, M. *et al.* Development of new a-si/c-si heterojunction solar cells: Acj-hit (artificially constructed junction- heterojunction with intrinsic thin-layer). *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3518–3522 (1992).
7. Wolf, S. De, Descoeudres, A., Holman, Z. C. & Ballif, C. High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green* **0**, (2012).
8. Chavali, R. V. K. *et al.* A generalized theory explains the anomalous suns-VOC response of si heterojunction solar cells. *IEEE J. Photovoltaics* **7**, 169–176 (2017).
9. Battaglia, C. *et al.* Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
10. Geissbühler, J. *et al.* 22.5% Efficient Silicon Heterojunction Solar Cell With Molybdenum Oxide Hole Collector. *Appl. Phys. Lett.* **107**, (2015).
11. Saive, R. *et al.* Study of the interface in a GaP/Si heterojunction solar cell. *IEEE J. Photovoltaics* **8**, 1568–1576 (2018).
12. Lu, M., Das, U., Bowden, S., Hegedus, S. & Birkmire, R. Optimization of interdigitated back contact silicon heterojunction solar cells: Tailoring hetero-interface band structures while maintaining surface passivation. *Prog.*

- Photovoltaics Res. Appl.* **19**, 326–338 (2011).
13. Peter Seif, J. *et al.* Amorphous silicon oxide window layers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
 14. Shu, Z., Das, U., Allen, J., Birkmire, R. & Hegedus, S. Experimental and simulated analysis of front versus allback-contact silicon heterojunction solar cells: Effect of interface and doped a-Si:H layer defects. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **23**, 78–93 (2015).
 15. Li, X. *et al.* Roll-over behavior in current-voltage curve introduced by an energy barrier at the front contact in thin film CdTe solar cell. *Sol. Energy* **165**, 27–34 (2018).
 16. Burgelman, M., Verschraegen, J., Degraeve, S. & Nollet, P. Analysis of CdTe solar cells in relation to materials issues. *Thin Solid Films* **480–481**, 392–398 (2005).
 17. Schöppe, P. *et al.* Rubidium segregation at random grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ absorbers. *Nano Energy* **42**, 307–313 (2017).
 18. Fecher, F. W., Adams, J., Vetter, A., Buerhop-Lutz, C. & Brabec, C. J. Loss analysis on CIGS-modules by using contactless, imaging illuminated lock-in thermography and 2D electrical simulations. *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014* 3331–3334 (2014) doi:10.1109/PVSC.2014.6925648.
 19. Lee, W. J. *et al.* Behavior of Photocarriers in the Light-Induced Metastable State in the p-n Heterojunction of a Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell with CBD-ZnS Buffer Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 22151–22158 (2016).
 20. Richter, M. *et al.* Comprehensive simulation model for Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132**, 162–171 (2015).
 21. Naghavi, N. *et al.* Chemical deposition methods for Cd-free buffer layers in CI(G)S solar cells: Role of window layers. *Thin Solid Films* **519**, 7600–7605 (2011).
 22. Sun, X. *et al.* A physics-based compact model for CIGS and CdTe solar cells: From voltage-dependent carrier collection to light-enhanced reverse

- breakdown. *2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2015* (2015) doi:10.1109/PVSC.2015.7355778.
23. Köntges, M. *et al.* Light induced changes in the electrical behavior of CdTe and Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films* **403–404**, 280–286 (2002).
 24. Eisgruber, I. L., Granata, J. E., Sites, J. R., Hou, J. & Kessler, J. Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53**, 367–377 (1998).
 25. Carlson, D. E. & Wronski, C. R. Amorphous silicon solar cell. *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671–673 (1976).
 26. Allen, T. G., Bullock, J., Yang, X., Javey, A. & De Wolf, S. Passivating contacts for crystalline silicon solar cells. *Nat. Energy* **4**, 914–928 (2019).
 27. Storn, R. & Price, K. Differential Evolution - A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. *J. Glob. Optim.* **11**, 341–359 (1997).
 28. Patel, S. J., Panchal, A. K. & Kheraj, V. Extraction of solar cell parameters from a single current-voltage characteristic using teaching learning based optimization algorithm. *Appl. Energy* **119**, 384–393 (2014).
 29. Huang, Q., Zhang, K., Song, J., Zhang, Y. & Shi, J. Adaptive differential evolution with a Lagrange interpolation argument algorithm. *Inf. Sci. (Ny)*. **472**, 180–202 (2019).
 30. Mohamed, A. W., Hadi, A. A. & Jambi, K. M. Novel mutation strategy for enhancing SHADE and LSHADE algorithms for global numerical optimization. *Swarm Evol. Comput.* **50**, (2019).
 31. Chen, X., Yu, K., Du, W., Zhao, W. & Liu, G. Parameters identification of solar cell models using generalized oppositional teaching learning based optimization. *Energy* **99**, 170–180 (2016).
 32. Niu, Q., Zhang, H. & Li, K. An improved TLBO with elite strategy for parameters identification of PEM fuel cell and solar cell models. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 3837–3854 (2014).
 33. De Castro, F. A., Heier, J., Nesch, F. & Hany, R. Origin of the kink in

- current-density versus voltage curves and efficiency enhancement of polymer-C 60 heterojunction solar cells. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16**, 1690–1699 (2010).
34. Romero, B., del Pozo, G. & Arredondo, B. Exact analytical solution of a two diode circuit model for organic solar cells showing S-shape using Lambert W-functions. *Sol. Energy* **86**, 3026–3029 (2012).
 35. Roberts, K. & Valluri, S. R. On Calculating the Current-Voltage Characteristic of Multi-Diode Models for Organic Solar Cells. (2015).
 36. Bertrand Paviet-Salomon *et al.* New guidelines for a more accurate extraction of solar cells and modules key data from their current–voltage curves. *Prog. Photovolt Res. Appl.* **25**, 623–635 (2017).
 37. Tian, M. & Gao, X. Differential evolution with neighborhood-based adaptive evolution mechanism for numerical optimization. *Inf. Sci. (Ny)*. **478**, 422–448 (2019).
 38. Karaboga, N., Kockanat, S. & Dogan, H. The parameter extraction of the thermally annealed Schottky barrier diode using the modified artificial bee colony. *Appl. Intell.* **38**, 279–288 (2013).
 39. Ye, M., Wang, X. & Xu, Y. Parameter extraction of solar cells using particle swarm optimization. *J. Appl. Phys.* **105**, (2009).
 40. Yu, K., Liang, J. J., Qu, B. Y., Chen, X. & Wang, H. Parameters identification of photovoltaic models using an improved JAYA optimization algorithm. *Energy Convers. Manag.* **150**, 742–753 (2017).
 41. Long, W., Wu, T., Liang, X. & Xu, S. Solving high-dimensional global optimization problems using an improved sine cosine algorithm. *Expert Syst. Appl.* **123**, 108–126 (2019).
 42. Sadollah, A., Sayyaadi, H. & Yadav, A. A dynamic metaheuristic optimization model inspired by biological nervous systems: Neural network algorithm. *Appl. Soft Comput. J.* **71**, 747–782 (2018).
 43. Oliva, D., Abd El Aziz, M. & Ella Hassanien, A. Parameter estimation of photovoltaic cells using an improved chaotic whale optimization algorithm.

- Appl. Energy* **200**, 141–154 (2017).
44. Zheng, Y. J. Water wave optimization: A new nature-inspired metaheuristic. *Comput. Oper. Res.* **55**, 1–11 (2015).
 45. Tanaka, K., Minemoto, T. & Takakura, H. Analysis of heterointerface recombination by $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ for window layer of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Sol. Energy* **83**, 477–479 (2009).
 46. Bühler, A. J. & Krenzinger, A. Method for photovoltaic parameter extraction according to a modified double-diode model. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **21**, 884–893 (2013).
 47. Shafarman, W. N. & Hegedus, S. S. Thin Film Solar Cells: Device measurements and analysis. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12**, 155–176 (2004).