

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ Cu_2O И CuO

© 2024 г. А. В. Саенко*, Г. Е. Билык, В. А. Смирнов

Южный федеральный университет, Таганрог, Россия

*E-mail: avsaenko@sfnu.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Проведено теоретическое исследование фотоэлектрических параметров неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и ZnO/CuO для повышения эффективности преобразования энергии. Исследовано влияние толщины, концентрации носителей заряда и ширины запрещенной зоны пленок Cu_2O и CuO , а также ZnO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов. Результаты моделирования показали, что на эффективность солнечных элементов существенно влияют контактная разность потенциалов, диффузионная длина неосновных носителей заряда, величина генерируемого фототока и скорость рекомбинации. Получена максимальная эффективность солнечного элемента на основе $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$, равная 10.63%, которая достигается при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда в Cu_2O , равных 1.9 эВ, 5 мкм и 10^{15} см^{-3} и ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда в ZnO , равных 3,4 эВ, 20 нм и 10^{19} см^{-3} , а также величине смещения краев зон проводимости 0.8 эВ. Для солнечного элемента на основе ZnO/CuO получена максимальная эффективность, равная 18.27%, при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда в CuO , равных 1.4 эВ, 3 мкм и 10^{17} см^{-3} , а также величине смещения краев зон проводимости 0.03 эВ. Полученные результаты моделирования солнечных элементов могут быть использованы при разработке и изготовлении недорогих и эффективных фотоэлектрических структур.

Ключевые слова: солнечный элемент, численное моделирование, оксидные полупроводники, толщина пленок, концентрация носителей заряда, ширина запрещенной зоны, эффективность

DOI: 10.31857/S0544126924040011

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно ведутся поиски недорогих полупроводниковых материалов для формирования простых и эффективных фотоэлектрических структур. При этом большое внимание привлекают неорганические полупроводники на основе оксидов металлов, что объясняется их большим разнообразием, а также потенциально перспективными электрофизическими и оптическими свойствами. Оксидные полупроводники широко распространены и безопасны для окружающей среды, а также не требуют сложных технологических процессов, что делает их многообещающими материалами для снижения стоимости изготовления солнечных элементов. В частности, ширина запрещенной зоны оксидов меди (Cu_2O , CuO) близка к оптимальной (1.0–2.0 эВ) для использования их в фотоэлектрических структурах в качестве поглотителей солнечного излучения, тогда как

ZnO , TiO_2 и Ga_2O_3 могут использоваться в качестве широкозонного окна (> 3 эВ) для формирования р-п-гетеропереходов, что открывает большие возможности в создании различных структур недорогих неорганических солнечных элементов [1–6].

В настоящее время широко исследуются пленки Cu_2O и CuO для использования как в неорганических оксидных, так и в органических перовскитных солнечных элементах на основе р-п- и р-и-п-гетероструктур для поглощения солнечного излучения и переноса носителей заряда. Cu_2O является полупроводником р-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 1.9–2.5 эВ, который имеет высокий коэффициент поглощения (10^4 – 10^5 см^{-1}), высокую подвижность носителей заряда (порядка $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и низкое электронное сродство (3.2 эВ), что является перспективным для применения в структурах солнечных элементов [2–7]. CuO также является полупроводником р-типа

проводимости, который привлекает большое внимание благодаря более оптимальной ширине запрещенной зоны (1.2–1.7 эВ) и высокому коэффициенту поглощения (10^4 – 10^5 см⁻¹) в видимой области спектра. Однако максимальная эффективность неорганических солнечных элементов на основе Cu_2O пока составляет до 5%, а на основе CuO — менее 1%, что связано с качеством осаждаемых оксидных пленок и металлических контактов, а также наличием дефектов на межфазных границах [1–4]. Низкая эффективность солнечных элементов на основе CuO также связана с небольшой концентрацией основных носителей заряда и их подвижностью (0.1 см²/В·с), а также высокой скоростью рекомбинации на поверхностных и объемных дефектах [5–7]. Таким образом, основными проблемами при формировании р-п-гетеропереходов являются несоответствие энергетических зон оксидных полупроводников, что снижает фотонапряжение, а также наличие дефектов на межфазной границе, что увеличивает скорость рекомбинации и снижает эффективности преобразования энергии. В некоторой степени данные проблемы решаются за счет осаждения широкозонного окна (буферного слоя) ZnO , который является полупроводником п-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3.2–3.4 эВ и необходимым положением энергетических зон (электронное сродство ZnO 4.0–4.4 эВ) для формирования р-п-гетероперехода [6, 8].

Численное моделирование, основанное на физических принципах работы солнечных элементов, является одним из важнейших методов теоретического исследования возможных направлений оптимизации структуры и фотоэлектрических параметров. В настоящее время существенно возросло количество работ [9–15], связанных с численным моделированием неорганических солнечных элементов, где рассматриваются основные факторы, влияющие на их эффективность, такие как толщина пленок, выравнивание энергетических зон на межфазных границах, объемные или поверхностные дефекты, влияющие на скорости генерации и рекомбинации. При этом отсутствуют комплексные теоретические исследования, связанные с моделированием взаимосвязанного влияния толщины пленок и концентрации носителей заряда (акцепторов и доноров), а также ширины запрещенной зоны и смещения краев зон проводимости оксидных полупроводников р-п-гетероперехода на фотоэлектрические параметры солнечных элементов.

В данной работе представлены теоретические исследования неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и ZnO/CuO в программе численного моделирования SCAPS. Проведены исследования влияния толщины, концентрации носителей заряда, ширины запрещенной зоны, а также величины

смещения краев зон проводимости в материалах гетероструктур солнечных элементов на их фотоэлектрические параметры. Целью работы являлось определение оптимальных параметров оксидов металлов для повышения эффективности солнечных элементов, а также сравнение фотоэлектрических параметров данных структур.

2. МАТЕРИАЛЫ И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для численного моделирования фотоэлектрических характеристик и параметров гетероструктур солнечных элементов существует широкий выбор программных пакетов, таких как SCAPS, PC1D, AFORS-HET, AMPS и другие [15–20]. Программа SCAPS (Solar Cell Analysis Program Simulator) является наиболее мощной и удобной системой одномерного численного моделирования для описания физических процессов, протекающих в структурах солнечных элементов. Данная программа широко используется для построения вольтамперных характеристик и определения фотоэлектрических параметров, таких как плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения и эффективность солнечного элемента. Кроме того, SCAPS позволяет учитывать рекомбинацию носителей заряда через локальные уровни (дефекты) в запрещенной зоне полупроводника и на межфазной границе гетеропереходов, а также задавать тип проводимости и уровень легирования за счет наличия определенной концентрации примеси или структурных дефектов (донорных или акцепторных) [11, 16].

Численное моделирование в SCAPS основано на нестационарной диффузионно-дрейфовой системе уравнений полупроводника, в которую входят уравнения непрерывности для электронов и дырок и уравнение Пуассона [10, 15]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\mu_n \left(-n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{kT}{q} \frac{\partial n}{\partial x} \right) \right] + G - R = \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\mu_p \left(p \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{kT}{q} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \right] + G - R = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (p - n - N_A + N_D), \quad (3)$$

где n , p — концентрация свободных электронов и дырок; μ_n , μ_p — подвижности электронов и дырок; φ — электрический потенциал; k — постоянная Больцмана; T — температура; q — элементарный заряд; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; G — скорость оптической генерации электронно-дырочных пар; R — скорость рекомбинации электронно-дырочных пар; N_D , N_A — концентрация донорной и акцепторной примеси или структурных дефектов (ловушек).

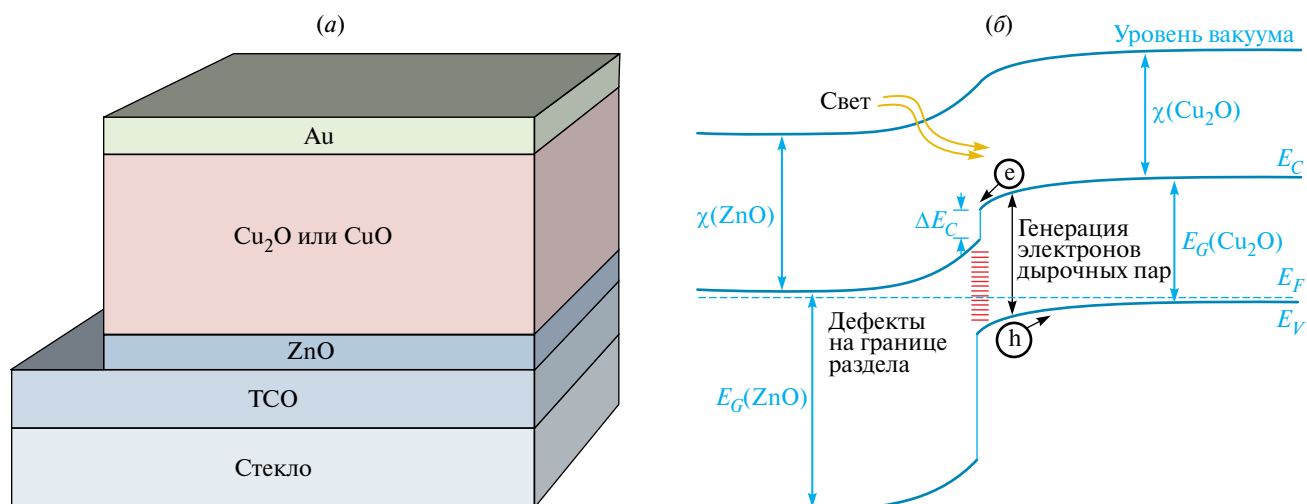


Рис. 1. Схематичное изображение структуры (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) неорганического солнечного элемента на основе оксидов меди.

На рис. 1 представлено схематичное изображение структуры и зонная энергетическая диаграмма неорганического солнечного элемента на основе гетеропереходов ZnO/Cu₂O и ZnO/CuO, которая использовалась при моделировании. В качестве широкозонного окна n-типа применялась пленка ZnO, а в качестве поглощающего (фотоактивного) слоя p-типа — пленка Cu₂O и CuO, а также в качестве фронтального и тыльного контактов солнечного элемента использовались прозрачный проводящий оксидный слой (TCO) и золото (Au). Основные физические параметры материалов, используемые при моделировании солнечных элементов, представлены в таблице [11–15, 20].

Природа дефектов в оксидных полупроводниках существенно отличается от обычных полупроводников, таких как Si и Ge. Даже без внешнего введения примесей оксидные полупроводники проявляют заметную проводимость n- или p-типа, что определяется низкими энергиями образования внутренних дефектов нестехиометрии — анионными (кислородными) или катионными (металлов) вакансиями [20, 21]. При моделировании

принималось, что основными дефектами в пленке ZnO являются вакансии кислорода, которые также являются донорами, а основными дефектами в пленках Cu₂O и CuO выступают вакансии меди, которые являются акцепторами.

Для пленок оксидных полупроводников эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным 10^{-14} см², а тепловая скорость носителей заряда 10^7 см/с. Концентрация дефектов на гетерогранице ZnO/Cu₂O задавалась равной 10^{12} см⁻², а на ZnO/CuO равной 10^{13} см⁻². Эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным 10^{-13} см² [17–20]. Коэффициент пропускания фронтального электрода составлял 95% при стандартном спектре плотности потока фотонов AM1.5G. Тип дефектов кристаллической решетки (центров рекомбинации) задавался нейтральным, поэтому механизм рекомбинации описывался согласно теории Шокли-Рида-Холла [10, 15]. Работа выхода из фронтального контакта (TCO) составляла 4.2 эВ, а тыльного (Au) — 5.1 эВ. Согласно эквивалентной схеме реального солнечного элемента при моделировании

Таблица. Физические параметры материалов солнечного элемента

Параметры	Cu ₂ O	CuO	ZnO
Толщина (нм)	100–8000	100–3000	10–250
α (см ⁻¹)	$5 \cdot 10^4$ (10^4 – 10^5)	$5 \cdot 10^4$ (10^4 – 10^5)	10^5
E_g (эВ)	2.1 (1.9–2.5)	1.5 (1.2–1.7)	3.4 (3.2–3.4)
χ (эВ)	3.2	4.07	4.2 (4.0–4.4)
ϵ	7.6	18.1	9
N_A (см ⁻³)	10^{16} (10^{13} – 10^{18})	10^{15} (10^{13} – 10^{18})	—
N_D (см ⁻³)	—	—	10^{19} (10^{15} – 10^{19})
N_C/N_V (см ⁻³)	$2.43 \cdot 10^{19}/1.1 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{19}/5.5 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{18}/1.8 \cdot 10^{19}$
μ_n/μ_p (см ² /В·с)	100/50	100/0.1	60/30

необходимо учитывать значения шунтирующего и последовательного сопротивлений [22]. На основе нашей предыдущей работы [20] при значениях шунтирующего и последовательного сопротивлений 500 и 50 Ом·см² соответственно результаты моделирования фотоэлектрических параметров хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в работах [3, 23–25]. Таким образом, в данном моделировании использовались оптимизированные значения 2500 Ом·см² для шунтирующего и 3.3 Ом·см² для последовательного сопротивлений [20].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено моделирование влияния толщины и концентрации носителей заряда (акцепторов, вакансии меди) в пленке Cu₂O на фотоэлектрические параметры солнечных элементов при толщине пленки ZnO 50 нм и концентрации носителей заряда (доноров, вакансии кислорода) 10¹⁹ см⁻³ и остальных параметрах, представленных в таблице. На рис. 2 представлены полученные контурные графики зависимостей фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении толщины и концентрации носителей заряда в пленке Cu₂O от 0.1 до 8 мкм и от 10¹³ до 10¹⁸ см⁻³ соответственно.

На рисунке 2 (а) видно, что при увеличении толщины Cu₂O происходит возрастание плотности тока короткого замыкания, который в идеальном случае равен плотности фототока (J_{ph}), причем наиболее резкое возрастание наблюдается до толщины порядка 2 мкм, при которой плотности тока короткого замыкания становится порядка 10 мА/см² (при концентрации носителей заряда от 10¹³ до 10¹⁶ см⁻³), а затем возрастание становится менее выраженным и может снижаться, поскольку зависит от коэффициента поглощения солнечного излучения пленки Cu₂O и диффузионной длиной избыточных носителей заряда. При увеличении толщины пленки Cu₂O поглощается большее количество фотонов с длиной волны (λ) в диапазоне поглощения Cu₂O ($\lambda < \lambda_G$, $\lambda_G = hc/E_G$), что приводит к возрастанию скорости генерации (G) согласно закону Бугера-Ламберта [11, 17, 18]:

$$G(\lambda) = T \cdot \alpha(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x}, \quad (4)$$

$$J_{ph} = q \int_{\lambda_0}^{\lambda_G} G(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

где T — коэффициент пропускания через фронтальную поверхность, I₀ — плотность потока фотонов для солнечного спектра AM1.5G, α — коэффициент поглощения пленки Cu₂O, x — толщина пленки Cu₂O, E_G — ширина запрещенной зоны Cu₂O. Это приводит к возрастанию концентрации избыточных носителей заряда в пленке Cu₂O, при этом большее количество неосновные носители

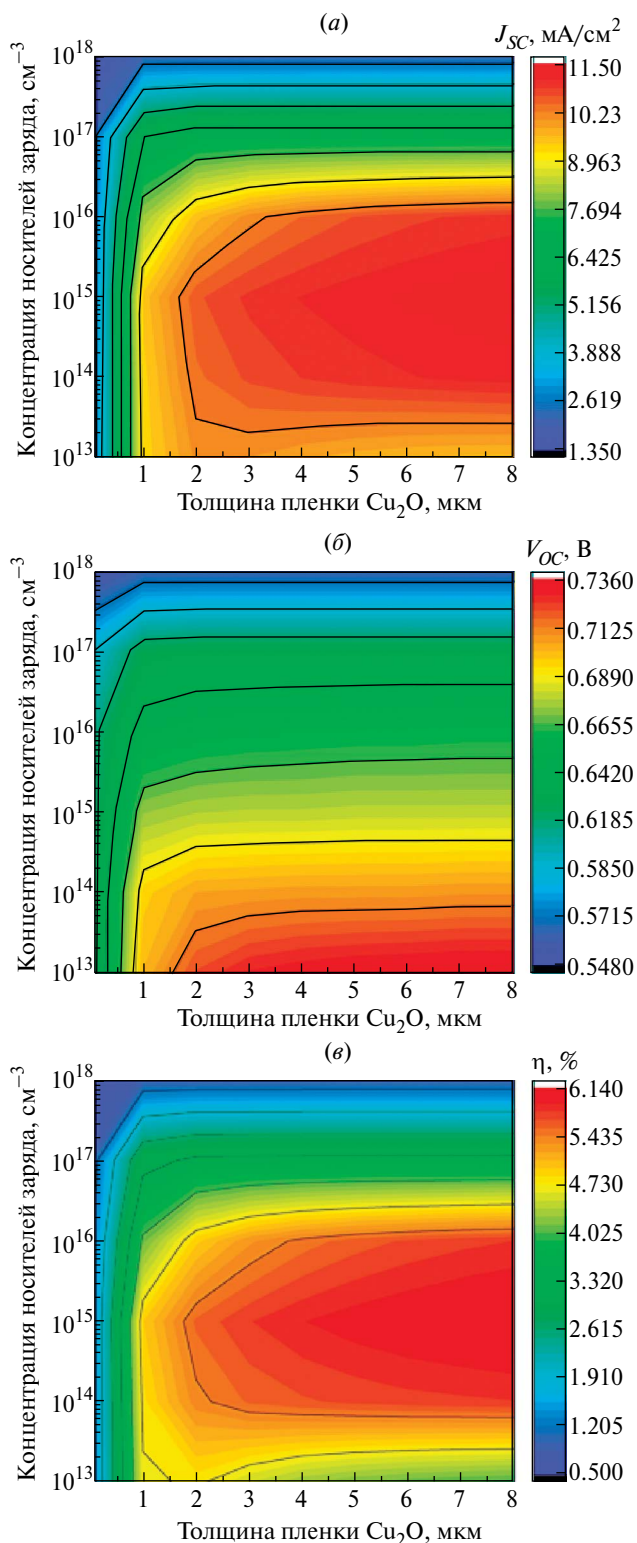


Рис. 2. Зависимость плотности тока короткого замыкания (а), напряжения холостого хода (б) и эффективности (в) солнечного элемента от толщины и концентрации носителей заряда в Cu₂O.

заряда (электронов) диффундируют к обедненной области на гетерогранице $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$, увеличивая плотность тока короткого замыкания.

При концентрации носителей заряда более 10^{16} см^{-3} плотность тока короткого замыкания солнечного элемента снижается и достигает меньших значений ($2\text{--}7 \text{ мА/см}^2$), поскольку возрастает скорость рекомбинации, которая определяется диффузионной длиной неосновных носителей заряда в пленке Cu_2O . Основным механизмом рекомбинации в солнечных элементах является рекомбинация Шокли-Рида-Холла через локальные уровни, создаваемые дефектами кристаллической решетки, которыми в оксидных полупроводниках являются анионные и катионные вакансии. Согласно данному механизму, скорость рекомбинации (R) определяется с помощью следующих выражений [10, 18]:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_n \left(n + N_c e^{\frac{-E_c + E_t}{kT}} \right) + \tau_p \left(p + N_v e^{\frac{-E_t + E_v}{kT}} \right)}, \quad (6)$$

$$L_{n,p} = \sqrt{\frac{kT}{q} \mu_{n,p} \frac{1}{\sigma_{n,p} v_{n,p} N_t}}, \quad (7)$$

где E_c , E_v — энергетические уровни дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, E_t — локальный энергетический уровень, создаваемый дефектами, $\sigma_{n,p}$ — эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом, $v_{n,p}$ — тепловая скорость носителей заряда, N_t — концентрация дефектов, $L_{n,p}$ — диффузионная длина носителей заряда.

Возрастание концентрации носителей заряда в пленке Cu_2O от 10^{13} до 10^{18} см^{-3} практически вне зависимости от толщины сначала приводит к возрастанию плотности тока короткого замыкания до максимальных значений при 10^{15} см^{-3} , а затем к снижению. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации носителей заряда в пленке Cu_2O происходит возрастание контактной разницы потенциалов (потенциального барьера для основных носителей заряда) и ширины обедненной области на гетерогранице $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ [13, 14]. Больше количество неосновных носителей заряда (электронов) диффундирует к обедненной области и захватывается электрическим полем, тем самым увеличивая величину плотности тока короткого замыкания. Основным ограничивающим фактором является диффузионная длина неосновных носителей заряда, которая может приводить к их рекомбинации до достижения ими электрического поля [26]. Поэтому увеличение концентрации носителей заряда, которая связана с концентрацией дефектов (вакансий меди) в пленке Cu_2O , приводит к уменьшению их диффузионной длины (7), возрастанию скорости рекомбинации (6) и уменьшения плотности тока короткого замыкания.

Из рисунка 2 (б) видно, что при увеличении толщины пленки Cu_2O происходит небольшое возрастание напряжения холостого хода, которое обусловлено преимущественно возрастанием скорости генерации (4) и, соответственно, увеличением плотности фототока (J_{ph}), который в идеальных условиях равен току короткого замыкания [14, 15, 20]:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right), \quad (8)$$

где J_0 — обратная плотность тока насыщения, A — коэффициент идеальности диода эквивалентной схемы солнечного элемента.

В условиях разомкнутой цепи с каждой стороны p-n-гетероперехода накапливается максимально возможная концентрация носителей заряда, вызывая снижение контактной разности потенциалов (потенциального барьера для основных носителей заряда) на величину напряжения холостого хода, что приводит к возрастанию обратной плотности тока утечки [26]. Увеличение концентрации носителей заряда в пленке Cu_2O , которая связана с концентрацией дефектов (вакансий меди), приводит к изменению плотности фототока (плотность тока короткого замыкания сначала возрастает, а затем снижается), а также к возрастанию скорости рекомбинации (6), что практически вне зависимости от толщины пленки Cu_2O приводит к снижению напряжения холостого хода от 0.73 до 0.56 В.

Из рис. 2, в видно, что эффективность солнечного элемента практически повторяет форму зависимости плотности тока короткого замыкания, где эффективность возрастает примерно до 6% при концентрации носителей заряда 10^{15} см^{-3} и увеличении толщины пленки Cu_2O более 4 мкм. Таким образом, оптимальная концентрация носителей заряда (акцепторов) в пленке Cu_2O составила 10^{15} см^{-3} , а в качестве оптимальной толщины выбрано значение 5 мкм (дальнейшее увеличение толщины на каждые 1 мкм приводит к возрастанию эффективности менее, чем на 0.1%), при которых получена эффективность солнечного элемента 5.98%.

Проведено моделирование влияния толщины и концентрации носителей заряда (доноров) в пленке ZnO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов при толщине пленки Cu_2O 5 мкм и концентрации носителей заряда (акцепторов) 10^{15} см^{-3} соответственно и остальных параметров, представленных в таблице. На рис. 3 приведены полученные контурные графики зависимостей фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении толщины и концентрации носителей заряда в пленке ZnO от 10 до 250 нм и от 10^{15} до 10^{19} см^{-3} соответственно.

Из рис. 3, а видно, что плотность тока короткого замыкания солнечного элемента изменяется незначительно от 11 до 11.3 мА/см² при всех толщинах и концентрациях носителей заряда в пленке

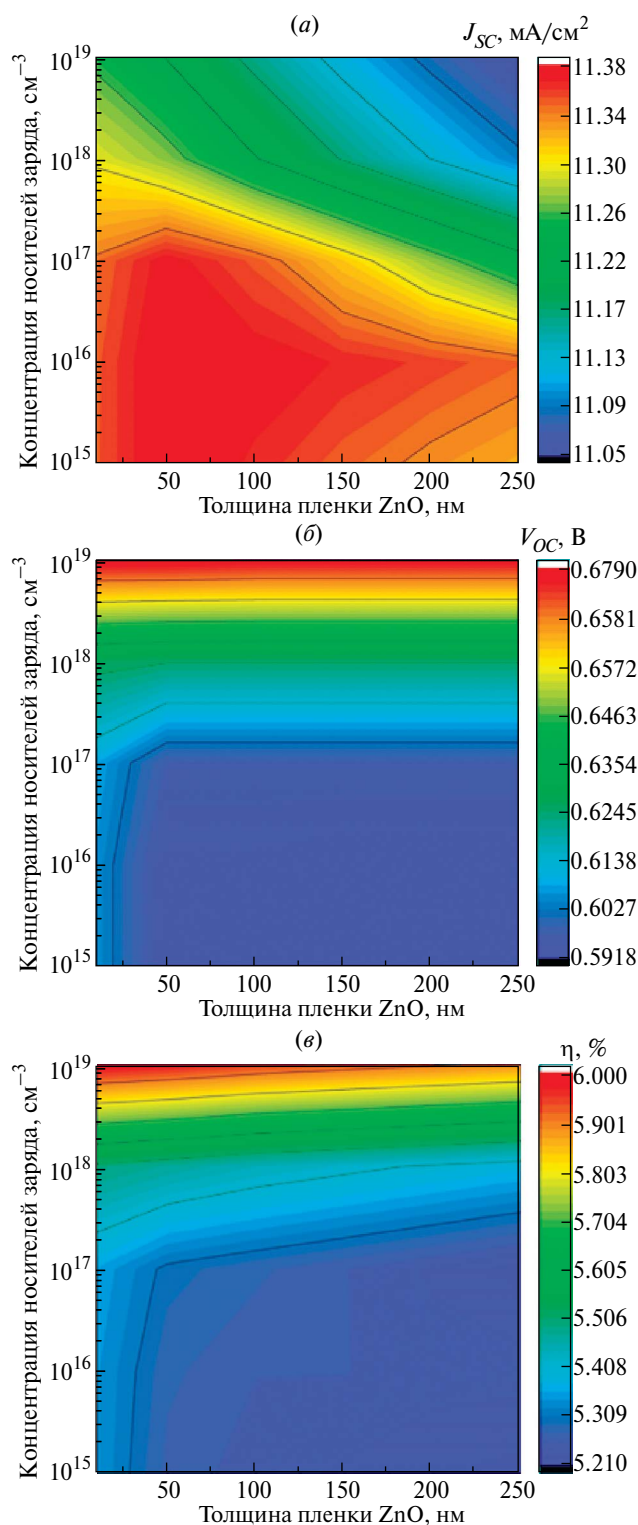


Рис. 3. Зависимость плотности тока короткого замыкания (а), напряжения холостого хода (б) и эффективности (в) солнечного элемента от толщины и концентрации носителей заряда в ZnO.

ZnO, что связано с отсутствием существенного поглощения солнечного излучения пленкой широкозонного окна, поскольку она выступает транспортным слоем для неосновных носителей заряда (электронов) из пленки Cu_2O . При каждой концентрации носителей заряда в пленке ZnO с увеличением ее толщины наблюдается небольшое снижение плотности тока короткого замыкания, вызванное рекомбинацией избыточных носителей заряда (электронов из Cu_2O и дырок в ZnO).

Из рис. 3, б видно, что напряжение холостого хода солнечного элемента практически не зависит от толщины пленки ZnO и возрастает от 0.59 до 0.68 В при увеличении концентрации носителей заряда от 10^{15} до 10^{19} см^{-3} . Это может быть связано с тем, что при увеличении концентрации носителей заряда в пленке ZnO происходит возрастание контактной разницы потенциалов и ширины обедненной области на гетерогранице $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, приводящей к уменьшению обратной плотности тока насыщения при практически постоянной величине фототока (8) [13, 14].

Из рис. 3, в видно, что эффективность солнечного элемента практически повторяет форму зависимости напряжения холостого хода, где эффективность максимальна при концентрации носителей заряда 10^{19} см^{-3} . При этом толщина пленки ZnO должна быть минимальной и составлять до порядка 50 нм. Таким образом, в качестве оптимальной толщины пленки ZnO выбрано значение 20 нм, при котором эффективность преобразования энергии достигает 6%.

Для определения оптимальной ширины запрещенной зоны пленок Cu_2O и ZnO проведено моделирование фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении ширины запрещенной зоны от 1.9 до 2.5 эВ и от 3.2 до 3.4 эВ соответственно.

Из рис. 4, а видно, что с увеличением ширины запрещенной зоны Cu_2O происходит уменьшение плотности тока короткого замыкания от 16.04 до 5.4 мА/см^2 и увеличение напряжения холостого хода от 0.49 до 0.99 В. Уменьшение плотности тока короткого замыкания объясняется смещением границы поглощения пленки Cu_2O в область с меньшими длинами волн ($\lambda_G = hc/E_G$), что снижает плотность фототока (5) и, соответственно, плотность тока короткого замыкания [14, 26]. Увеличение напряжения холостого хода происходит вследствие смещения края (потолка) валентной зоны Cu_2O вниз, что приводит к увеличению контактной разности потенциалов и уменьшению обратной плотности тока насыщения (8). Изменение ширины запрещенной зоны ZnO существенно не влияет на фотоэлектрические характеристики, поскольку пленка ZnO является широкозонным окном для поглощения фотонов пленкой Cu_2O . Таким образом, оптимальными величинами

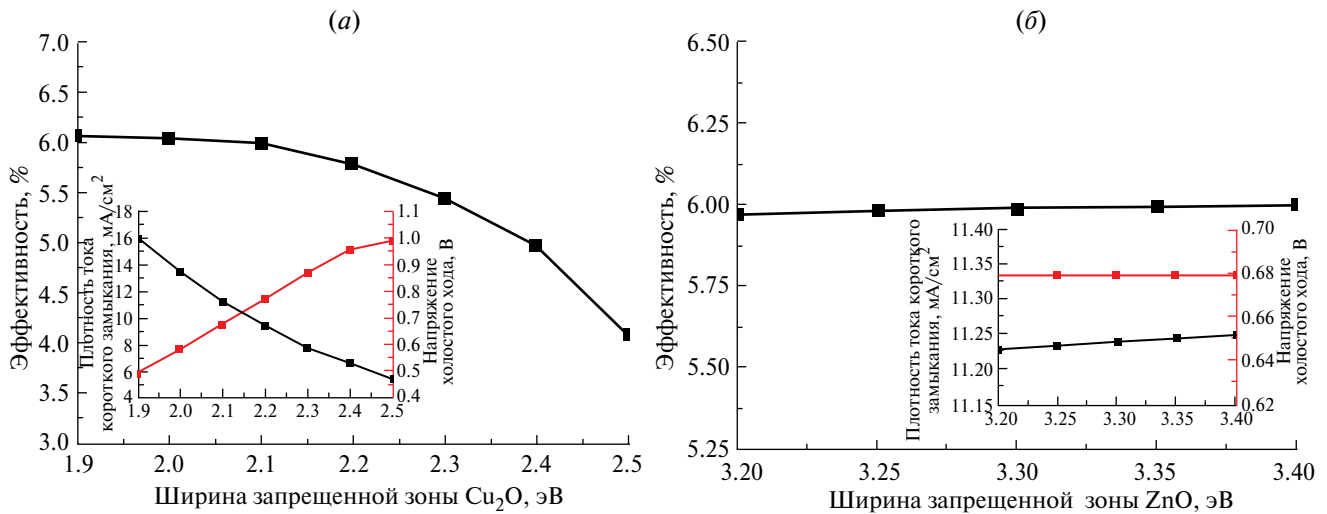


Рис. 4. Зависимость эффективности солнечного элемента от ширины запрещенной зоны Cu₂O (а) и ZnO (б).

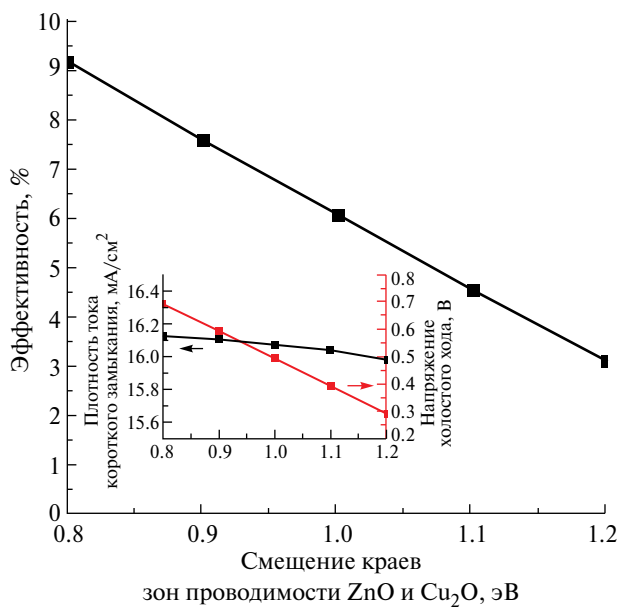


Рис. 5. Зависимость эффективности солнечного элемента от смещения краев зон проводимости Cu₂O и ZnO.

ширины запрещенной зоны Cu₂O и ZnO являются 1.9 и 3.4 эВ соответственно.

Для повышения эффективности солнечного элемента немаловажным фактором является величина электронного сродства ZnO (χ_{ZnO}), которая может изменяться в диапазоне от 4.0 до 4.4 эВ, существенно влияя на смещение краев (дна) зон проводимости (ΔE_C) между ZnO и Cu₂O, а также на контактную разность потенциалов и фотоэлектрические параметры солнечного элемента [13, 19, 20]:

$$\Delta E_C = \chi_{\text{ZnO}} - \chi_{\text{Cu}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где $\chi_{\text{Cu}_2\text{O}}$ — электронное сродство Cu₂O равное 3.2 эВ.

Из рис. 5 видно, что при возрастании величины смещения краев зон проводимости между ZnO и Cu₂O от 0.8 до 1.2 эВ (изменение электронного сродства ZnO от 4.0 до 4.4 эВ), плотность тока короткого замыкания незначительно снижается с 16.12 до 15.97 мА/см², а напряжение холостого хода уменьшается с 0.69 до 0.29 В, что соответствует величине снижения контактной разности потенциалов (потенциального барьера для основных носителей заряда) на гетерогранице ZnO/Cu₂O за счет смещения вниз дна зоны проводимости ZnO. Снижение контактной разности потенциалов приводит к возрастанию обратной плотности тока утечки за счет возрастания обратной плотности тока насыщения (8) и увеличения скорости рекомбинации [14, 26]. Таким образом, максимальная эффективность 9.11% достигается при величине электронного сродства ZnO 4.0 эВ.

Кроме того, улучшение фотоэлектрических параметров солнечного элемента на основе ZnO/Cu₂O возможно за счет увеличения коэффициента поглощения пленки Cu₂O с $5 \cdot 10^4$ до 10^5 см^{-1} [11] и снижения концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/Cu₂O с 10^{12} до 10^{10} см^{-2} [18, 20], что позволяет получить максимальную эффективность солнечного элемента 10.63%, плотность тока короткого замыкания 16.58 мА/см², напряжение холостого хода 0.78 В и фактор заполнения 77.86%. При этом замена дорогостоящего золотого тыльного контакта на никель (работа выхода 5.0 эВ) позволяет получить эффективность солнечного элемента 10.61%, плотность тока короткого замыкания 16.56 мА/см², напряжение холостого хода 0.78 В и фактор заполнения 77.8%.

Проведено моделирование влияния толщины и концентрации носителей заряда (акцепторов)

в пленке CuO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов при толщине пленки ZnO 20 нм и концентрации носителей заряда (доноров) 10^{19} см^{-3} и остальных параметрах, представленных в таблице. На рис. 6 приведены полученные контурные графики зависимостей фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении толщины и концентрации носителей заряда в пленке CuO от 0.1 до 4 мкм и от 10^{13} до 10^{19} см^{-3} соответственно.

Из рис. 6 видно, что контурные графики плотности тока короткого замыкания и эффективности солнечного элемента для пленки CuO во многом похожи на аналогичные графики для Cu_2O , поскольку обе пленки выступают в качестве фотоактивного слоя, где происходит генерация электронно-дырочных пар. Контурный график напряжения холостого хода существенно отличается, что может быть связано с возрастанием контактной разности потенциалов и уменьшением обратной плотности тока насыщения (8) при увеличении концентрации носителей заряда (акцепторов) [13, 14]. Эффективность солнечного элемента возрастает примерно до 14.5% при концентрации носителей заряда от 10^{16} до 10^{17} см^{-3} и увеличении толщины пленки CuO более 2,5 мкм. Таким образом, оптимальная концентрация носителей заряда (акцепторов) в пленки CuO составила 10^{17} см^{-3} , а в качестве оптимальной толщины выбрано значение 3 мкм, при которых получена эффективность солнечного элемента 14.67%.

На рис. 7 показаны зависимости эффективности солнечного элемента от ширины запрещенной зоны CuO и от смещения краев зон проводимости между ZnO и CuO. Из рисунка 7 (а) видно, что с увеличением ширины запрещенной зоны CuO происходит уменьшение плотности тока короткого замыкания с 31.07 до 16.76 мА/см^2 и увеличение напряжения холостого хода с 0.64 до 0.88 В. Уменьшение плотности тока короткого замыкания объясняется смещением границы поглощения пленки CuO в область с меньшими длинами волн, а увеличение напряжения холостого хода происходит вследствие смещения края (потолка) валентной зоны CuO вниз, что приводит к увеличению контактной разности потенциалов и уменьшению обратной плотности тока насыщения (8) [26]. В результате эффективность солнечного элемента сначала возрастает до 16.15%, а затем снижается до 11.4%. Таким образом, максимальная эффективность достигается при ширине запрещенной зоны CuO равной 1.4 эВ.

Из рисунка 7 (б) видно, что при возрастании величины смещения краев зон проводимости между ZnO и CuO (электронное сродство CuO 4.07 эВ) от -0.07 до 0.33 эВ плотность тока короткого замыкания незначительно снижается с 25.33 до 25.06 мА/см^2 , а напряжение холостого хода существенно уменьшается с 0.84 до 0.71 В, что

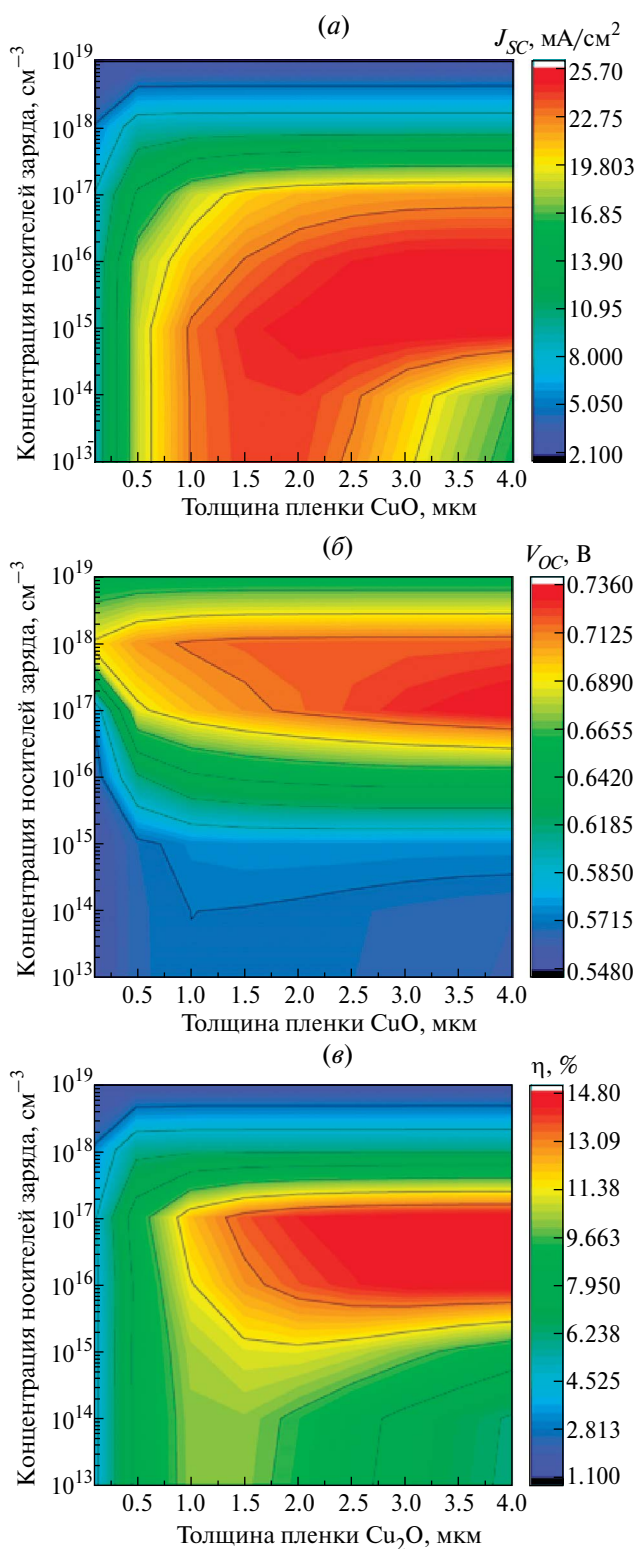


Рис. 6. Зависимость плотности тока короткого замыкания (а), напряжения холостого хода (б) и эффективности (в) солнечного элемента от толщины и концентрации носителей заряда в CuO.

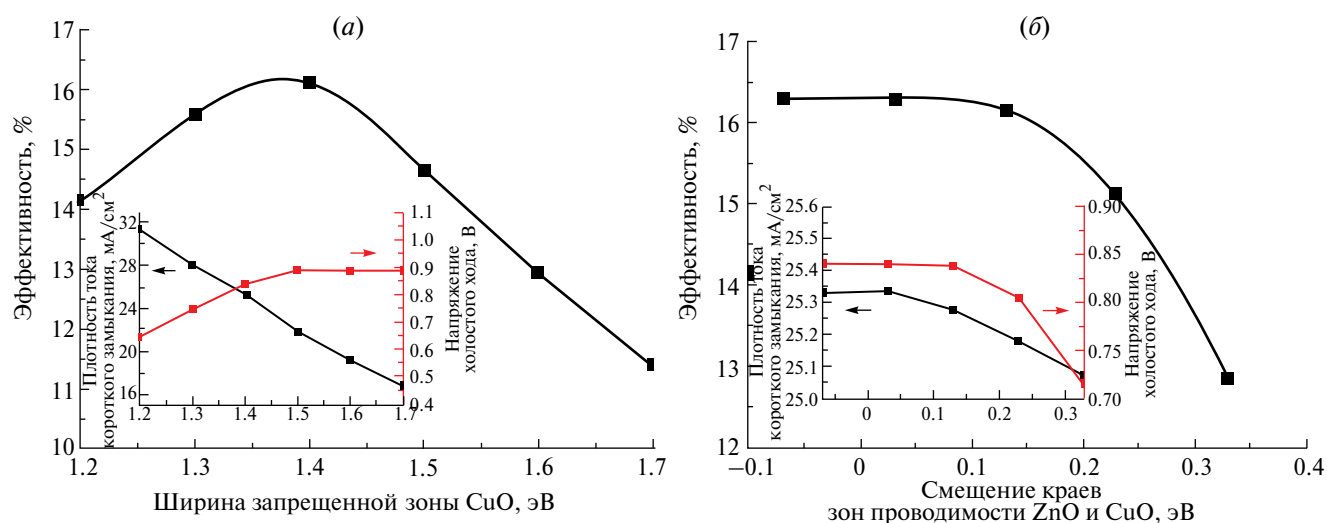


Рис. 7. Зависимость эффективности солнечного элемента от ширины запрещенной зоны пленки CuO (а) и от смещения краев зон проводимости CuO и ZnO (б).

соответствует возрастанию обратной плотности тока насыщения (8) и увеличению скорости рекомбинации. При приближении величины смещения зон проводимости к -0.07 эВ (электронное сродство ZnO 4.0 эВ) на гетерогранице ZnO/CuO начинает формироваться потенциальный барьер для неосновных носителей заряда в пленке CuO, что препятствует дальнейшему возрастанию эффективности солнечного элемента. Таким образом, максимальная эффективность 16.29% достигается при использовании пленки ZnO с электронным сродством 4.1 эВ.

Улучшение фотоэлектрических параметров солнечного элемента на основе ZnO/CuO также возможно за счет увеличения коэффициента поглощения пленки CuO с $5 \cdot 10^4$ до 10^5 см $^{-1}$ [11], а также снижения концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/CuO с 10^{13} до 10^{10} см $^{-2}$, что позволяет получить максимальную эффективность солнечного элемента 18.27%, плотность тока короткого замыкания 28.55 мА/см 2 , напряжение холостого хода 0.84 В и фактор заполнения 72.01%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено теоретическое исследование фотоэлектрических параметров неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов ZnO/Cu $_2$ O и ZnO/CuO для повышения эффективности преобразования энергии. Исследовано влияние толщины, концентрации носителей заряда и ширины запрещенной зоны пленок Cu $_2$ O и CuO, а также ZnO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов. Результаты моделирования показали, что на эффективность солнечных элементов существенно влияют контактная разность потенциалов, диффузионная длина неосновных

носителей заряда, величина генерируемого фототока и скорость рекомбинации.

Получена максимальная эффективность солнечного элемента на основе ZnO/Cu $_2$ O равная 10,63%, которая достигается при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда (акцепторов) в пленке Cu $_2$ O равной 1.9 эВ, 5 мкм и 10^{15} см $^{-3}$ соответственно и ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда (доноров) в пленке ZnO равной 3.4 эВ, 20 нм и 10^{19} см $^{-3}$ соответственно, а также величине смещения краев зон проводимости 0.8 эВ. Для солнечного элемента на основе ZnO/CuO получена максимальная эффективность равная 18.27% при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда (акцепторов) в пленке CuO равной 1.4 эВ, 3 мкм и 10^{17} см $^{-3}$ соответственно, а также величине смещения краев зон проводимости 0.03 эВ на гетерогранице ZnO/CuO. Показано, что потенциально эффективность солнечных элементов на основе CuO выше, чем Cu $_2$ O, преимущественно за счет более оптимальной ширины запрещенной зоны и, соответственно, поглощения большего количества солнечного излучения. Полученные результаты моделирования неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов ZnO/Cu $_2$ O и ZnO/CuO могут быть использованы при разработке и изготовлении недорогих и эффективных фотоэлектрических структур.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00827, <https://rscf.ru/project/23-29-00827/> в Южном федеральном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lakshmanan A., Zachariah C. Alex, Meher S.R.* Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics // *Materials Today Sustainability*, 20, 2022. 100244.
2. *Sinuo Chen, Lichun Wang, Chunlan Zhou, Jinli Yang.* A review of Cu₂O solar cell // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 15, 2023, 062701.
3. *Chander Subhash, Kant Surya Tripathi.* Recent advancement in efficient metal oxidebased flexible perovskite solar cells: a short review // *Materials Advances*, 3, 2022, 7198–7211.
4. *Laurentiu Fara, Irinela Chilibon, Dan Craciunescu, Alexandru Diaconu, Silvian Fara.* Review: Heterojunction Tandem Solar Cells on Si-Based Metal Oxides // *Energies*, 16, 2023, 3033.
5. *Sven Ruhle, Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, Arie Zaban.* All-Oxide Photovoltaics // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2012, 3755–3764.
6. *Amador Perez-Tomas.* Functional Oxides for Photo-neuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // *Advanced Materials Interfaces*, 6, 2019, 1900471.
7. *Avishek Roy, Abhijit Majumdar.* Numerical Optimization of Cu₂O as HTM in Lead-Free Perovskite Solar Cells: A Study to Improve Device Efficiency // *Journal of Electronic Materials*, 52, 2022, 2020–2033.
8. *Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu.* Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells // *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, 8, 2018, 267–356.
9. *Deli Li, Lin Song, Yonghua Chen, Wei Huang.* Modeling Thin Film Solar Cells: From Organic to Perovskite // *Advanced Science*, 7, 2020, 1901397.
10. *A.S. Mathur, Prem Pratap Singh, Sachin Upadhyay, Neetika Yadav, K.S. Singh, Digpratap Singh, B.P. Singh.* Role of absorber and buffer layer thickness on Cu₂O/TiO₂ heterojunction solar cells // *Solar Energy*, 233, 2022, 287–291.
11. *Nguyen Dinh Lam.* Modelling and numerical analysis of ZnO/CuO/Cu₂O heterojunction solar cell using SCAPS // *Engineering Research Express*, 2, 2020, 025033.
12. *M.M. Ivashchenko, O.V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, I.P. Buryk, D.V. Kuzmin, A. Cerskus, O. Shapovalov, S.V. Plotnikov, I.A. Gryshko.* A numerical simulation of solar cells based on the CuO and Cu₂O absorber layers with ZnMgO window layer // *Materials Science and Engineering B*, 300, 2024, 117133.
13. *Shamim Ahmed, Asma Aktar, Samia Tabassum, Md. Hafijur Rahman, Md. Ferdous Rahman, Abu Bakar Md. Ismail.* CuO based solar cell with V₂O₅ BSF layer: Theoretical validation of experimental data // *Superlattices and Microstructures*, 151, 2021, 106830.
14. *Mahmoud Abdelfatah, Adel M. El Sayed, Walid Ismail, Stephan Ulrich, Volker Sittering, Abdelhamid El-Shaer.* SCAPS simulation of novel inorganic ZrS₂/CuO heterojunction solar cells // *Scientific Reports*, 13, 2023, 4553.
15. *A.V. Saenko, V.S. Klimin, A.A. Rozhko, S.P. Malyukov.* Modeling the Structure of an Oxide Solar Cell // *Journal of Communications Technology and Electronics*, 67, 2022, S108–S114.
16. *Youssef Ait-Wahmane, Haytam Mouhib, Brahim Ydir, Abderrahim Ait Hssi, Lahoucine Atourki, Ahmed Ihlal, Khalid Bouabid.* Comparison study between ZnO and TiO₂ in CuO based solar cell using SCAPS-1D // *Materials Today: Proceedings*, 52, 2022, 166–171.
17. *Naama Sliti, Saâd Touihri, Ngoc Duy Nguyen.* Numerical modeling and analysis of AZO/Cu₂O transparent solar cell with a TiO₂ buffer layer // *Engineering Research Express*, 5, 2023, 025013.
18. *P. Sawicka-Chudy, Z. Starowicz, G. Wisz, R. Yavorskyi, Z. Zapukhlyak, M. Bester, L. Glowa, M. Sibinski, M. Cholewa.* Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software // *Materials Research Express*, 6, 2019, 085918.
19. *Bin Sun, Hao Chen, Kang Yan, Xiao-Dong Feng.* Numerical investigation of the Cu₂O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer // *Optical Materials*, 131, 2022, 112642.
20. *A.V. Saenko, G.E. Bilyk, S.P. Malyukov.* Modeling of an oxide solar cell based on a ZnO/Cu₂O heterojunction // *Applied Physics*, 4, 2023, 66–77.
21. *G.B. Stefanovich, A.L. Pergament, P.P. Boriskov, V.A. Kuroptev, T.G. Stefanovich.* Charge transfer in rectifying oxide heterostructures and oxide access elements in ReRAM // *Semiconductors*, 50, 2016, 650–656.
22. *G.C. Enebe, V.T. Lukong, R.T. Mouchou, K.O. Ukoba, Jen T-C.* Optimizing nanostructured TiO₂/Cu₂O pn heterojunction solar cells using SCAPS for fourth industrial revolution // *Materials Today: Proceedings*, 62, 2022, S145–S150.
23. *Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeng Gil Gang, Jaeyeong Heo.* Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O // *Thin Solid Films*, 661, 2018, 132–136.
24. *Sung Hun Wee, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee, Amit Goyal.* Heteroepitaxial Cu₂O thin film solar cell on metallic substrates // *Scientific Reports*, 5, 2015, 16272.
25. *Yun Seog Lee, Jaeyeong Heo, Sin Cheng Siah, Jonathan P. Mailoa, Riley E. Brandt, Sang Bok Kim, Roy G. Gordonb, Tonio Buonassisi.* Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells // *Energy and Environmental Science*, 6, 2013, 2112–2118.
26. *Victor Malgras, Andrew Nattestad, Jung Ho Kim, Shi Xue Dou, Yusuke Yamauchi.* Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots // *Science and Technology of Advanced Materials*, 18, 2017, 334–350.

Study of the Photovoltaic Parameters of Inorganic Solar Cells Based on Cu_2O and CuO

© 2024 A. V. Saenko*, G. E. Bilyk, V. A. Smirnov

Southern Federal University, Taganrog, Russia

**E-mail: avsaenko@srfedu.ru*

A theoretical study of the photovoltaic parameters of inorganic solar cells based on $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ and ZnO/CuO heterojunctions was carried out to improve the energy conversion efficiency. The influence of the thickness, charge carrier concentration and band gap of Cu_2O and CuO films, as well as ZnO , on the photovoltaic parameters of solar cells has been studied. The simulation results showed that the efficiency of solar cells is significantly affected by the contact potential difference, the diffusion length of minority charge carriers, the amount of generated photocurrent and the recombination rate. The maximum efficiency of a solar cell based on $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ was obtained equal to 10.63%, which is achieved with a band gap, thickness and charge carrier concentration in Cu_2O equal to 1.9 eV, 5 μm and 10^{15} cm^{-3} and band gap, thickness and the concentration of charge carriers in ZnO is equal to 3.4 eV, 20 nm and 10^{19} cm^{-3} , as well as the displacement of the edges of the conduction bands is 0.8 eV. For a solar cell based on ZnO/CuO , a maximum efficiency of 18.27% was obtained with a band gap, thickness and charge carrier concentration in CuO equal to 1.4 eV, 3 μm and 10^{17} cm^{-3} , as well as a displacement of the conduction band edges of 0.03 eV. The obtained results of modeling solar cells can be used in the design and manufacture of inexpensive and efficient photovoltaic structures.

Keywords: solar cell, numerical modeling, oxide semiconductors, film thickness, charge carrier concentration, band gap, efficiency

REFERENCES

1. A. Lakshmanan, Zachariah C. Alex, S.R. Meher. Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics // *Materials Today Sustainability*, 20, 2022, 100244.
2. Sinuo Chen, Lichun Wang, Chunlan Zhou, Jinli Yang. A review of Cu_2O solar cell // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 15, 2023, 062701.
3. Subhash Chander, Surya Kant Tripathi. Recent advancement in efficient metal oxidebased flexible perovskite solar cells: a short review // *Materials Advances*, 3, 2022, 7198–7211.
4. Laurentiu Fara, Irinela Chilibon, Dan Craciunescu, Alexandru Diaconu, Silvan Fara. Review: Heterojunction Tandem Solar Cells on Si-Based Metal Oxides // *Energies*, 16, 2023, 3033.
5. Sven Ruhle, Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, Arie Zaban. All-Oxide Photovoltaics // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2012, 3755–3764.
6. Amador Perez-Tomas. Functional Oxides for Photoneuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // *Advanced Materials Interfaces*, 6, 2019, 1900471.
7. Avishek Roy, Abhijit Majumdar. Numerical Optimization of Cu_2O as HTM in Lead-Free Perovskite Solar Cells: A Study to Improve Device Efficiency // *Journal of Electronic Materials*, 52, 2022, 2020–2033.
8. Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu. Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells // *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, 8, 2018, 267–356.
9. Deli Li, Lin Song, Yonghua Chen, Wei Huang. Modeling Thin Film Solar Cells: From Organic to Perovskite // *Advanced Science*, 7, 2020, 1901397.
10. A.S. Mathur, Prem Pratap Singh, Sachin Upadhyay, Neetika Yadav, K.S. Singh, Digpratap Singh, B.P. Singh. Role of absorber and buffer layer thickness on $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells // *Solar Energy*, 233, 2022, 287–291.
11. Nguyen Dinh Lam. Modelling and numerical analysis of $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction solar cell using SCAPS // *Engineering Research Express*, 2, 2020, 025033.
12. M.M. Ivashchenko, O.V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, I.P. Buryk, D.V. Kuzmin, A. Cerskus, O. Shapovalov, S.V. Plotnikov, I.A. Gryshko. A numerical simulation of solar cells based on the CuO and Cu_2O absorber layers with ZnMgO window layer // *Materials Science and Engineering B*, 300, 2024, 117133.
13. Shamim Ahmed, Asma Aktar, Samia Tabassum, Md. Hafijur Rahman, Md. Ferdous Rahman, Abu Bakar Md. Ismail. CuO based solar cell with V_2O_5 BSF layer: Theoretical validation of experimental data // *Superlattices and Microstructures*, 151, 2021, 106830.

14. *Mahmoud Abdelfatah, Adel M. El Sayed, Walid Ismail, Stephan Ulrich, Volker Sitter, Abdelhamid El-Shaer.* SCAPS simulation of novel inorganic ZrS_2/CuO heterojunction solar cells // *Scientific Reports*, 13, 2023, 4553.
15. *A.V. Saenko, V.S. Klimin, A.A. Rozhko, S.P. Malyukov.* Modeling the Structure of an Oxide Solar Cell // *Journal of Communications Technology and Electronics*, 67, 2022, S108-S114.
16. *Youssef Ait-Wahmane, Haytam Mouhib, Brahim Ydir, Abderrahim Ait Hssi, Lahoucine Atourki, Ahmed Ihlal, Khalid Bouabid.* Comparison study between ZnO and TiO_2 in CuO based solar cell using SCAPS-1D // *Materials Today: Proceedings*, 52, 2022, 166–171.
17. *Naama Sliti, Saâd Touihri, Ngoc Duy Nguyen.* Numerical modeling and analysis of $\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$ transparent solar cell with a TiO_2 buffer layer // *Engineering Research Express*, 5, 2023, 025013.
18. *P. Sawicka-Chudy, Z. Starowicz, G. Wisz, R. Yavorskyi, Z. Zapukhlyak, M. Bester, L. Glowa, M. Sibinski, M. Cholewa.* Simulation of TiO_2/CuO solar cells with SCAPS-1D software // *Materials Research Express*, 6, 2019, 085918.
19. *Bin Sun, Hao Chen, Kang Yan, Xiao-Dong Feng.* Numerical investigation of the Cu_2O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer // *Optical Materials*, 131, 2022, 112642.
20. *A.V. Saenko, G.E. Bilyk, S.P. Malyukov.* Modeling of an oxide solar cell based on a $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction // *Applied Physics*, 4, 2023, 66–77.
21. *G.B. Stefanovich, A.L. Pergament, P.P. Boriskov, V.A. Kuroptev, T.G. Stefanovich.* Charge transfer in rectifying oxide heterostructures and oxide access elements in ReRAM // *Semiconductors*, 50, 2016, 650–656.
22. *G.C. Enebe, V.T. Lukong, R.T. Mouchou, K.O. Ukoba, Jen T-C.* Optimizing nanostructured $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ pn heterojunction solar cells using SCAPS for fourth industrial revolution // *Materials Today: Proceedings*, 62, 2022, S145-S150.
23. *Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeong Gil Gang, Jaeyeong Heo.* $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu_2O // *Thin Solid Films*, 661, 2018, 132–136.
24. *Sung Hun Wee, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee, Amit Goyal.* Heteroepitaxial Cu_2O thin film solar cell on metallic substrates // *Scientific Reports*, 5, 2015, 16272.
25. *Yun Seog Lee, Jaeyeong Heo, Sin Cheng Siah, Jonathan P. Mailoa, Riley E. Brandt, Sang Bok Kim, Roy G. Gordonb, Tonio Buonassisi.* Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells // *Energy and Environmental Science*, 6, 2013, 2112–2118.
26. *Victor Malgras, Andrew Nattestad, Jung Ho Kim, Shi Xue Dou, Yusuke Yamauchi.* Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots // *Science and Technology of Advanced Materials*, 18, 2017, 334–350.