

УДК 621.383.51

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-66-77

EDN: TSOEUG

PACS: 84.60.Jt



## Моделирование оксидного солнечного элемента на основе гетероперехода ZnO/Cu<sub>2</sub>O

А. В. Саенко, Г. Е. Билык, С. П. Малюков

*Проведено численное моделирование оксидного солнечного элемента на основе гетероперехода ZnO/Cu<sub>2</sub>O для оптимизации его структуры и повышения эффективности преобразования энергии. Исследовано влияние шунтирующего и последовательного сопротивлений, толщины и концентрации дефектов в слоях Cu<sub>2</sub>O и ZnO, а также поверхностной концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O на фотоэлектрические параметры солнечного элемента. Показано, что величина шунтирующего и последовательного сопротивлений должна составлять 2500 Ом·см<sup>2</sup> и 3,3 Ом·см<sup>2</sup>, а толщина слоев Cu<sub>2</sub>O и ZnO должна быть 5 мкм и 20 нм соответственно. Получено, что оптимальная концентрация дефектов (вакансий ионов меди) в слое Cu<sub>2</sub>O составляет 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>, концентрация дефектов (кислородных вакансий) в слое ZnO составляет 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, а также поверхностная концентрация дефектов на межфазной границе должна быть как можно меньше и составлять 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>. Оптимизация структуры оксидного солнечного элемента позволила получить эффективность преобразования энергии до 10,25 %. Результаты могут быть использованы при разработке и формировании гетероструктур оксидных солнечных элементов.*

*Ключевые слова:* солнечный элемент, оксидные полупроводники, численное моделирование, толщина слоев, концентрация дефектов, эффективность.

### Введение

В настоящее время существенно возрос интерес к разработке полностью оксидных солнечных элементов, поскольку оксидные полупроводники обладают потенциалом снижения стоимости изготовления солнечного элемента, а также являются химически стабильными и безопасными для окружающей

среды материалами. В качестве фотоактивного оксидного полупроводника *p*-типа широко исследуется Cu<sub>2</sub>O с шириной запрещенной зоны 1,9–2,2 эВ, который имеет высокий коэффициент поглощения (~10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup>), высокую подвижность носителей заряда (до 110 см<sup>2</sup>/В·с), большую диффузионную длину носителей заряда (до 12 мкм) и низкое электронное сродство (3,2 эВ) [1–3]. Это делает Cu<sub>2</sub>O перспективным материалом для применения в структурах солнечных элементов в качестве поглотителя солнечного излучения. Кроме того, солнечные элементы на основе гомоперехода Cu<sub>2</sub>O имеют теоретический предел эффективности преобразования энергии порядка 20 % по Шокли-Квиссеру [3]. При этом получить Cu<sub>2</sub>O *n*-типа проводимости довольно сложно, поэтому в структурах солнечных элементов слой Cu<sub>2</sub>O комбинируют с оксидными полупроводниками *n*-типа, такими как TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Многообещающим оксидным полупроводником *n*-типа проводи-

Саенко Александр Викторович, к.т.н., доцент.

E-mail: avsaenko@sfnedu.ru

Билык Герман Евгеньевич, аспирант.

E-mail: bilyk@sfnedu.ru

Малюков Сергей Павлович, д.т.н., профессор,  
чл.-кор. РАН.

E-mail: spmalyukov@sfnedu.ru

Институт нанотехнологий, электроники  
и приборостроения Южного федерального университета.  
Россия, 347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Статья поступила в редакцию 7.04.2023

Принята к публикации 24.04.2023

© Саенко А. В., Билык Г. Е., Малюков С. П., 2023

мости для структур солнечных элементов является ZnO, который обычно используется в качестве оконного (буферного) слоя из-за большой ширины запрещенной зоны (3,3–3,4 эВ) и высокой подвижности основных носителей заряда (до 120 см<sup>2</sup>/В·с), существенно превышающей подвижность носителей заряда в TiO<sub>2</sub> (до 20 см<sup>2</sup>/В·с) [2, 3]. Однако максимальная эффективность оксидных солнечных элементов пока составляет всего 1–2 %, что связано с качеством осаждаемых оксидных слоев и металлических контактов, коэффициентом поглощения слоев, а также качеством межфазных границ [1, 4]. Таким образом, необходимо проведение теоретических исследований оксидных солнечных элементов на основе гетероструктуры Cu<sub>2</sub>O/ZnO для понимания их работы, оптимизации наиболее важных параметров структуры, таких как толщина слоев, паразитные сопротивления и концентрация дефектов, для достижения максимальной эффективности.

Моделирование структур солнечных элементов является одним из важных методов теоретического исследования возможных путей улучшения их фотоэлектрических характеристик и параметров. Существует несколько работ [5–10] связанных с моделированием структур оксидных солнечных элементов, большинство из которых посвящено преимущественно гетероструктуре Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, где показано, что основными факторами, влияющими на работу оксидного солнечного элемента, являются толщина слоев, выравнивание энергетических зон на гетерограницах, объемные или поверхностные дефекты, связанные с методами и условиями осаждения. При этом авторами не исследовалось влияние величин последовательного и шунтирующего сопротивлений в солнечном элементе на его фотоэлектрические характеристики. Кроме того, отсутствуют модели максимально приближенные к существующим экспериментальным образцам оксидных солнечных элементов.

В данной работе создана модель оксидного солнечного элемента на основе гетероперехода Cu<sub>2</sub>O/ZnO в программе численного моделирования SCAPS, адекватность которой подтверждена сравнением с литературными экспериментальными данными. Проведено исследование влияния величин последова-

тельного и шунтирующего сопротивлений, толщины и концентраций дефектов в слоях Cu<sub>2</sub>O и ZnO, а также поверхностной концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O на фотоэлектрические параметры солнечного элемента.

### Структура и параметры моделирования

Для моделирования вольтамперных характеристик и расчета эффективности структур солнечных элементов широко используются различные программы, такие как SCAPS, PC1D, MatLab/Simulink, AMPS и другие.

SCAPS (Solar Cell Analysis Program Simulator) является программой одномерного численного моделирования структур солнечных элементов и широко используется для прогнозирования плотности тока короткого замыкания ( $J_{sc}$ ), напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ), фактор заполнения (FF) и эффективности ( $\eta$ ) при стандартном освещении (AM1.5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>, 300 К) [11]. В основу SCAPS положена нестационарная диффузионно-дрейфовая система уравнений полупроводника, в которую входят уравнения непрерывности и уравнение Пуассона [7, 8, 12–14]:

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

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

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

где  $n, p$  – концентрация свободных электронов и дырок;  $\mu_n, \mu_p$  – подвижности электронов и дырок;  $\phi$  – электрический потенциал;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $q$  – элементарный заряд;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $G$  – скорость оптической генерации электронно-дырочных пар;  $R$  – скорость рекомбинации электронно-дырочных пар;  $N_D, N_A$  – концентрация донорной и акцепторной легирующей примеси;  $n_t, p_t$  – плот-

ность ловушек (дефектов) для электронов и дырок.

При моделировании рассматривался солнечный элемент (рис. 1), состоящий из оксидного гетероперехода и двух контактов: фронтальный контакт (AZO/ITO), прозрачный

оконный слой  $n$ -типа (ZnO), фотоактивный слой  $p$ -типа ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и тыльный контакт (Ni/Au/C/Cu). Основные физические параметры материалов, используемые при моделировании структуры солнечного элемента, приведены в табл. 1 [7–10, 12–16].

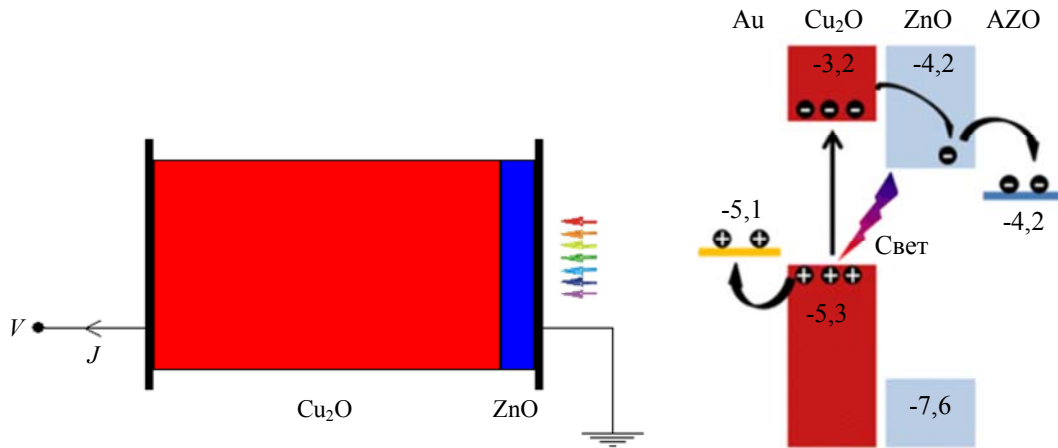


Рис. 1. Схематическое изображение структуры оксидного солнечного элемента в SCAPS и его зонная энергетическая диаграмма

Таблица 1

Физические параметры материалов структуры оксидного солнечного элемента

Параметры	$\text{Cu}_2\text{O}$	ZnO
Толщина (нм)	100–6000	1–250
$\alpha$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$5 \times 10^4$ ( $10^4$ – $10^5$ )	$10^5$
$E_g$ (эВ)	2,1	3,4
$\chi$ (эВ)	3,2	4,2 (4,0–4,4)
$\epsilon$	7,6	9
$N_A$ ( $\text{см}^{-3}$ )	$10^{16}$ ( $10^{13}$ – $10^{18}$ )	–
$N_D$ ( $\text{см}^{-3}$ )	–	$10^{19}$ ( $10^{15}$ – $10^{19}$ )
$N_C/N_V$ ( $\text{см}^{-3}$ )	$2,43 \times 10^{19}/1,1 \times 10^{19}$	$2,2 \times 10^{18}/1,8 \times 10^{19}$
$\mu_n/\mu_p$ ( $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ )	100/50	60/30

Для полупроводниковых слоев эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным  $10^{-14} \text{ см}^2$ , а тепловая скорость носителей заряда  $10^7 \text{ см/с}$ . Природа дефектов в оксидных полупроводниках существенно отличается от обычных полупроводников (Si, 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 [17]. При моделировании принималось, что основными

дефектами в слое ZnO являются вакансии кислорода, которые также являются донорами, а основными дефектами в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  являются вакансии меди, которые являются акцепторами. Концентрация дефектов на границе раздела  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  задавалась равной  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ , а эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным  $10^{-13} \text{ см}^2$ . Коэффициент пропускания фронтального электрода составлял 95 % при стандартном спектре плотности потока фотонов AM1.5G. Тип дефектов кристаллической решетки (центров рекомбинации) задавался нейтральным, а их локальный энергетический

уровень устанавливался в центре запрещенной зоны, поэтому механизм рекомбинации описывался согласно теории Шокли-Рида-Холла [8, 18]. Работа выхода из фронтального контакта AZO составляла 4,2 эВ, а тыльного (Au) – 5,1 эВ. Согласно эквивалентной схеме реального солнечного элемента при моделировании необходимо учитывать значения шунтирующего ( $R_{sh}$ ) и последовательного ( $R_s$ ) сопротивлений, где  $R_{sh}$  приводит к току утечки и определяется наличием макроскопических дефектов или загрязнений в полупроводнике, которые создают альтернативные пути для генерируемого тока, например, трещины в полупроводниковых слоях или краевые пути в солнечном элементе, а  $R_s$  приводит к падению напряжения (омические потери) и определяется преимущественно сопротивлением прозрачного проводящего оксидного слоя фронтального контакта, а также сопротивлением на границах оксидных полупроводников и металлических контактов [18, 19]. Известно [20], что низкое значение  $R_s$  и высокое значение  $R_{sh}$  являются предпочтительными для получения солнечных элементов с высокой эффективностью. На основе работ [20–22], величина последовательного сопротивления варьировалась

от 1 до 50 Ом·см<sup>2</sup>, а шунтирующего – от 10 до 3000 Ом·см<sup>2</sup>.

### Результаты моделирования

Для подтверждения используемых при моделировании параметров материалов была построена модель оксидного солнечного элемента со структурой AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O/Au и проведено сравнение полученных теоретических результатов его фотоэлектрических параметров с экспериментальными данными, представленными в работе [22]. Результаты моделирования фотоэлектрических параметров показывают близкое соответствие с экспериментальными данными при значениях  $R_{sh} = 500$  Ом·см<sup>2</sup> и  $R_s = 50$  Ом·см<sup>2</sup> (табл. 2). Кроме того, для сравнения с другими экспериментальными данными [23] был промоделирован солнечный элемент с такой же структурой и параметрами материалов, но толщиной пленки Cu<sub>2</sub>O равной 2,5 мкм. Результаты также показали хорошее соответствие, при этом разница в значениях напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) и фактора заполнения (FF) была связана с величинами электронного сродства ZnO (4,0–4,4 эВ) и паразитных сопротивлений  $R_{sh}$  и  $R_s$ .

Таблица 2

Теоретические и экспериментальные параметры солнечных элементов

	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$V_{oc}$ , В	FF, %	$\eta$ , %
AZO/ZnO (50 нм)/Cu <sub>2</sub> O (500 нм)/Au (эксп. [22])	5,7	0,64	45	1,65
AZO/ZnO (50 нм)/Cu <sub>2</sub> O (500 нм)/Au (теор.)	5,792	0,638	42,57	1,66
AZO/ZnO (50 нм)/Cu <sub>2</sub> O (2,5 мкм)/Au (эксп. [23])	7,26	0,462	61,8	2,07
AZO/ZnO (50 нм)/Cu <sub>2</sub> O (2,5 мкм)/Au (теор.)	8,815	0,654	33,36	2,03

Поскольку на фотоэлектрические параметры солнечных элементов существенное влияние оказывают паразитные сопротивления  $R_{sh}$  и  $R_s$ , которые определяют форму и наклон вольтамперных характеристик, проведено исследование влияния данных сопротивлений на эффективность оксидного солнечного элемента. На рис. 2 показано влияние значений  $R_{sh}$  (при  $R_s = 50$  Ом·см<sup>2</sup>) и  $R_s$  (при  $R_{sh} = 2500$  Ом·см<sup>2</sup>) в солнечном элементе на эффективность преобразования энергии. Видно, что увеличение  $R_{sh}$  с 10 Ом·см<sup>2</sup> до 3000 Ом·см<sup>2</sup> приводит к возрастанию эффективности с 0,02 % до 1,81 %, а фактор заполнения сначала возрастает от 25 % до 43,14 % (1000 Ом·см<sup>2</sup>) и затем незначительно

снижается до 42,86 % (3000 Ом·см<sup>2</sup>) за счет уменьшения шунтирующего тока утечки через дефекты, возникающие при изготовлении структуры солнечного элемента (например, контакт Cu<sub>2</sub>O со слоем AZO через трещины в тонком слое ZnO). Таким образом, оптимальная величина  $R_{sh}$  составляет 2500 Ом·см<sup>2</sup>, при которой  $\eta = 1,81$  %, а FF = 42,9 %.

В свою очередь, увеличение  $R_s$  с 1 Ом·см<sup>2</sup> до 50 Ом·см<sup>2</sup> приводит к снижению эффективности с 3,25 % до 1,81 % и фактора заполнения с 72,77 % до 42,9 % преимущественно за счет падения напряжения на прозрачном проводящем слое AZO, который обычно имеет удельное сопротивление от

$10^{-4}$  Ом·см до  $10^{-3}$  Ом·см [3, 24]. Уменьшение сопротивления прозрачного проводящего слоя возможно за счет увеличения его толщины,

однако, это приводит к снижению прозрачности слоя и, как следствие, снижению эффективности солнечного элемента.

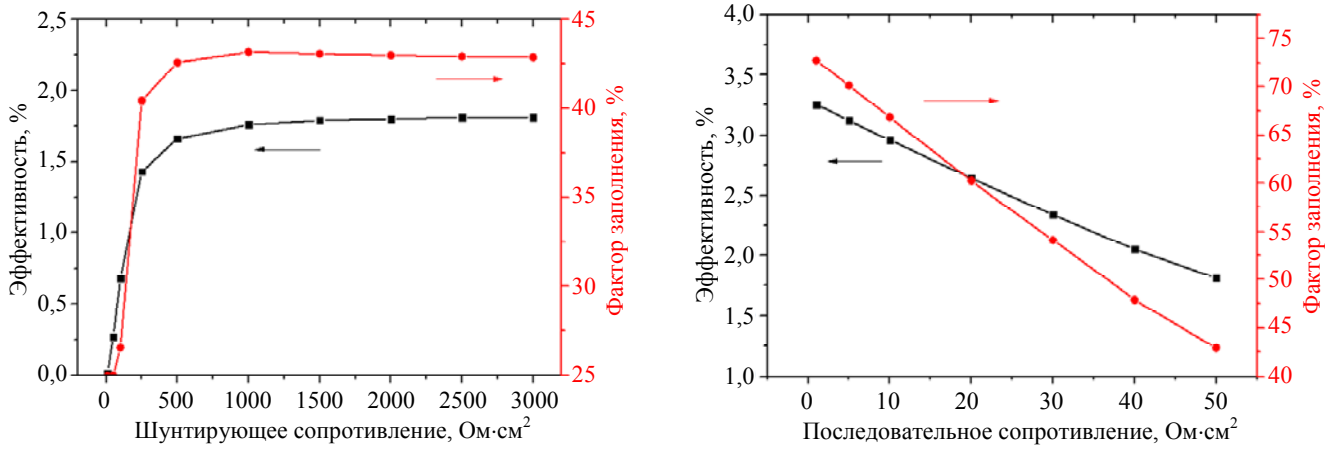


Рис. 2. Зависимости эффективности и фактора заполнения солнечного элемента от величины шунтирующего и последовательного сопротивлений

На рис. 3 показана схематичная структура оксидного солнечного элемента, где генерируемый ток протекает перпендикулярно фотоактивному слою  $\text{Cu}_2\text{O}$  вдоль прозрачного проводящего слоя AZO. Следовательно,  $R_s$  слоя AZO можно рассчитать, принимая следующие допущения. Во-первых, токи равномерно протекают через фотоактивную область солнечного элемента. Во-вторых, ток в слое AZO может быть получен интегрированием генерируемой плотности тока ( $J_{ph}$ ) в фотоактивной области на расстоянии  $x$  от края солнечного элемента [25]:

$$I(x) = \int_x^a J_{ph} w dx = J_{ph} w (a - x), \quad (4)$$

где  $a$  и  $w$  – длина и ширина фотоактивной области солнечного элемента. Падение напряжения ( $V$ ), вызванное протеканием тока через слой AZO, можно рассчитать из закона Ома ( $dV = IdR$ ):

$$V = \int_0^b I(x) dR = \int_0^b I(x) \frac{\rho}{hw} dx = \int_0^b J_{ph} (a - x) \frac{\rho}{h} dx = J_{ph} b \frac{\rho}{h} \left( a - \frac{b}{2} \right), \quad (5)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление слоя AZO;  $h$  – толщина слоя AZO. При этом  $a$  должна быть

больше, чем  $b/2$ . Тогда  $R_s$  можно выразить следующим образом:

$$R_s = \frac{V}{J_{ph}} = b \frac{\rho}{h} \left( a - \frac{b}{2} \right). \quad (6)$$

Принимая, что средние значения удельного сопротивления и толщины слоя AZO, получаемого магнетронным распылением, составляют  $4 \times 10^{-4}$  Ом·см и 300 нм [3, 26], получим значение  $R_s = 3,3$  Ом·см<sup>2</sup> (при расчетах  $a = 1$  см,  $b = 1,5$  см). Таким образом, используя значения  $R_{sh} = 2500$  Ом·см<sup>2</sup> и  $R_s = 3,3$  Ом·см<sup>2</sup> удалось получить увеличение эффективности с 1,66 % до 3,18 % для гетероперехода ZnO (50 нм) /  $\text{Cu}_2\text{O}$  (500 нм).

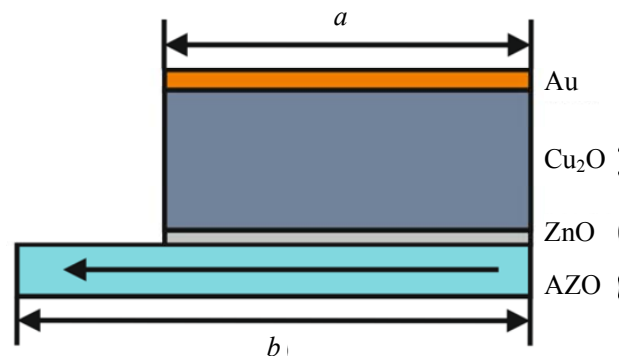
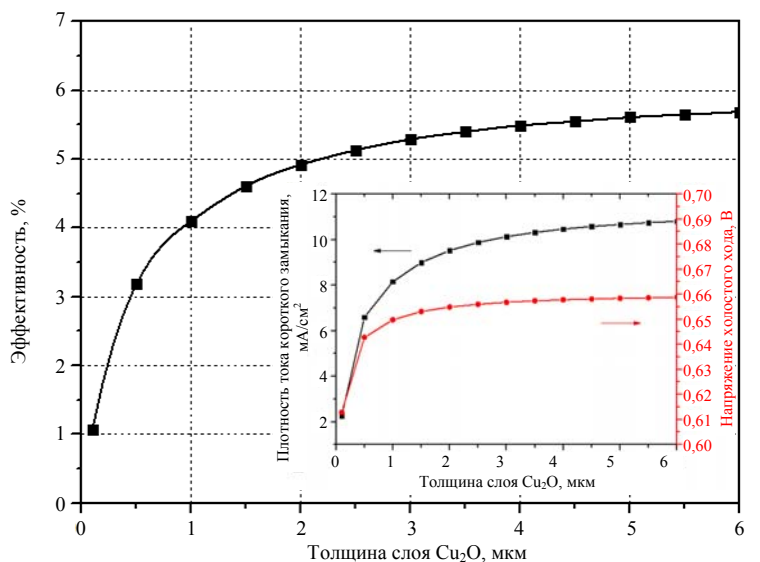


Рис. 3. Схематичное изображение структуры солнечного элемента для расчета последовательного сопротивления

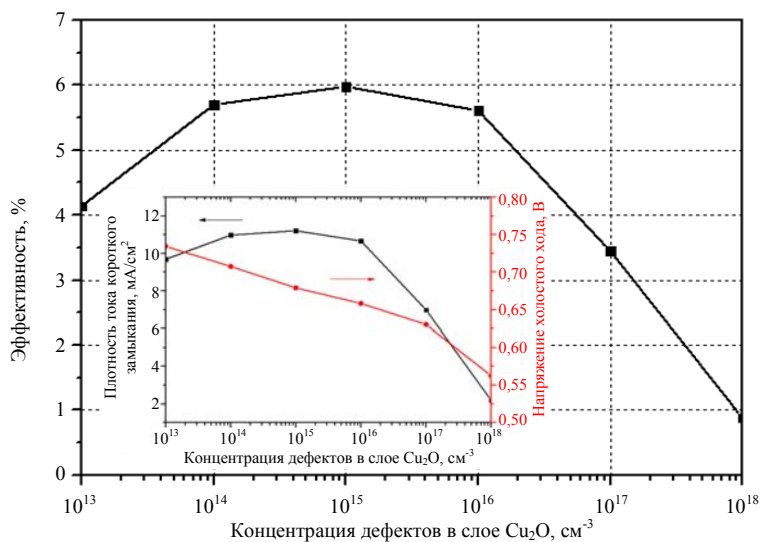
Главным фактором, влияющим на фотоэлектрические параметры солнечного элемента, является толщина фотоактивного слоя, в данном случае  $\text{Cu}_2\text{O}$ , поскольку она осуществляет поглощение солнечного излучения и генерацию электронно-дырочных пар. Для исследования влияния толщины слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  на фотоэлектрические параметры солнечного элемента проведено моделирование при его толщине в диапазоне от 100 нм до 6 мкм, толщине слоя  $\text{ZnO}$  50 нм и остальных параметрах, приведенных в табл. 1.

Из рис. 4а видно, что эффективность солнечного элемента резко возрастает (с 1,07 % до 5,29 %) при увеличении толщины слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  до 3 мкм, а затем возрастание становится менее выраженным (эффективность 5,69 % при толщине слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  6 мкм), после того как плотность тока короткого замыкания

становится больше  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Это связано с тем, что при увеличении толщины слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  поглощается большее количество фотонов с длиной волны до границы поглощения вблизи 600 нм, что приводит к генерации большего количества избыточных носителей заряда и, соответственно, возрастанию плотности тока короткого замыкания с  $2,26 \text{ mA/cm}^2$  (при 100 нм) до  $10,13 \text{ mA/cm}^2$  (при 3 мкм) и дальше до  $10,8 \text{ mA/cm}^2$  (при 6 мкм). Увеличение толщины слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  также приводит к возрастанию напряжения холостого хода в небольшом диапазоне от 0,613 В до 0,658 В. Таким образом, в качестве оптимальной толщины фотоактивного слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  было выбрано значение 5 мкм (эффективность 5,61 %), поскольку дальнейшее её увеличение на каждые 1 мкм приводит к возрастанию эффективности менее чем на 0,1 %.



а)



б)

Рис. 4. Зависимости эффективности, плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода солнечного элемента от толщины (а) и концентрации дефектов (б) в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$

Рекомбинация носителей заряда в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  также оказывает существенное влияние на фотоэлектрические параметры солнечного элемента, в котором ключевую роль играет диффузионная длина неосновных носителей заряда (электронов). Так малая диффузионная длина по сравнению с толщиной слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  может приводить к значительному увеличению скорости рекомбинации носителей заряда и снижению эффективности солнечного элемента. Основным механизмом рекомбинации в солнечных элементах является рекомбинация Шокли-Рида-Холла через локальные уровни, создаваемые дефектами кристаллической решетки. Скорость рекомбинации ( $R$ ) Шокли-Рида-Холла определяется с помощью следующих уравнений [8, 18, 27]:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_n \left( n + N_c e^{-\frac{E_c + E_t}{kT}} \right) + \tau_p \left( p + N_v e^{-\frac{E_t + E_v}{kT}} \right)}, \quad (7)$$

$$\tau_{n,p} = \frac{1}{\sigma_{n,p} v_{n,p} N_t}, \quad (8)$$

где  $\tau_n$ ,  $\tau_p$  – время жизни носителей заряда (электронов и дырок);  $\sigma_{n,p}$  – эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом;

$E_c$ ,  $E_v$  – энергетические уровни дна зоны проводимости и потолка валентной зоны;  $E_t$  – локальный энергетический уровень, создаваемый дефектами;  $v_{n,p}$  – тепловая скорость носителей заряда;  $N_t$  – концентрация дефектов.

Диффузионная длина ( $L_{n,p}$ ) носителей заряда в полупроводнике определяется с помощью уравнения [8, 27]:

$$L_{n,p} = \sqrt{\frac{kT}{q} \mu_{n,p} \tau_{n,p}}. \quad (9)$$

Согласно уравнениям (8) и (9), основное влияние на величину диффузионной длины неосновных носителей заряда в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  оказывает их время жизни или концентрация дефектов. Предполагая, что концентрация акцепторов (вакансий меди) или доноров (кислородных вакансий) в слоях оксидных полупроводников  $p$ - ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и  $n$ -типа ( $\text{ZnO}$ ) проводимости соответствует концентрации точечных дефектов (дефекты по Шоттки), то получим величину диффузионной длины неосновных носителей заряда в диапазоне от 0,05 мкм до 16 мкм в зависимости от концентрации дефектов ( $N_t$ ) в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  (табл. 3).

Таблица 3

**Величина диффузионной длины неосновных носителей заряда (электронов) от концентрации дефектов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$**

$N_t$ , $\text{см}^{-3}$	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{16}$	$10^{17}$	$10^{18}$
$L_n$ , мкм	16	5	1,6	0,5	0,16	0,05

Для исследования влияния концентрации дефектов (вакансий меди) в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  на фотоэлектрические параметры солнечного элемента проведено моделирование при концентрации дефектов от  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , толщинах слоев  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}$  5 мкм и 50 нм и остальных параметрах, приведенных в таблице 1.

Из рис. 4б видно, что увеличение концентрации дефектов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  от  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  приводит к возрастанию эффективности солнечного элемента с 4,14 % до 5,98 %, а дальнейшее увеличение концентрации дефектов до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  приводит к снижению эффективности до 0,88 %. Это связано с

тем, что по мере увеличения концентрации дефектов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  увеличивается и концентрация акцепторов (концентрация носителей заряда), но при этом уменьшается диффузионная длина носителей заряда, что сначала приводит к росту плотности тока короткого замыкания от 9,69  $\text{мА/см}^2$  до 11,21  $\text{мА/см}^2$ , а затем существенному возрастанию скорости рекомбинации носителей заряда и снижению плотности тока короткого замыкания до 2,18  $\text{мА/см}^2$ . Напряжение холостого хода при этом снижается с 0,734 В до 0,562 В, что связано с увеличением плотности темного тока насыщения ( $J_0$ ) за счет возрастания скорости рекомбинации носителей заряда. Это можно

объяснить зависимость напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) от плотности темнового тока насыщения и генерируемой плотности тока короткого замыкания ( $J_{sc}$ ) [8, 12]:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right), \quad (10)$$

где  $A$  – коэффициент идеальности диода эквивалентной схемы солнечного элемента;  $kT/q$  – температурный потенциал. Таким образом, оптимальная концентрация дефектов, а также акцепторов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что позволяет получить максимальную эффективность 5,98 %.

Помимо толщины и концентрации дефектов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$ , немаловажным фактором является толщина оконного слоя  $\text{ZnO}$ , которая способствует разделению генерируемых электронно-дырочных пар в солнечном элементе. Для исследования влияния толщины слоя  $\text{ZnO}$  на фотоэлектрические параметры солнечного элемента проведено моделирование при его толщине в диапазоне от 1 нм до 250 нм, толщине слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  5 мкм, концентрации дефектов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$   $10^{15} \text{ см}^{-3}$  и остальных параметрах, приведенных в таблице 1.

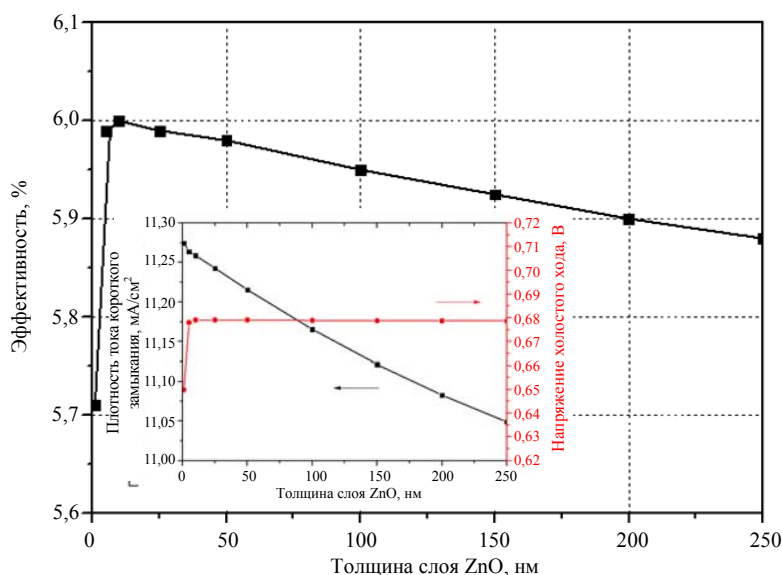
Из рис. 5а видно, что увеличение толщины слоя  $\text{ZnO}$  приводит сначала к возрастанию эффективности солнечного элемента до порядка 6 % при толщине 5–35 нм за счет наилучшего разделения генерированных электронно-дырочных пар, а затем к снижению до 5,88 % (при 250 нм). Небольшое снижение эффективности с увеличением толщины связано с уменьшением плотности тока короткого замыкания от  $11,27 \text{ мА/см}^2$  до  $11,05 \text{ мА/см}^2$  за счет возрастания скорости рекомбинации, вызванной малой диффузионной длиной основных носителей заряда (дырок) равной порядка 10 нм по сравнению с толщиной слоя  $\text{ZnO}$ . Напряжение холостого хода при этом практически не изменяется и составляет порядка 0,679 В. Таким образом, толщина слоя  $\text{ZnO}$  должна быть минимальной из-за малой диффузионной длины и низкого коэффициента поглощения в видимой области спектра. Следовательно, в качестве оптимальной толщины слоя  $\text{ZnO}$  было выбрано значение 20 нм, при котором эффективность солнечного элемента достигает порядка 6 %.

Также проведено исследования влияния концентрации дефектов (кислородных вакансий) в диапазоне от  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  в слое  $\text{ZnO}$  на фотоэлектрические параметры солнечного элемента при толщинах слоев  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}$  5 мкм и 20 нм, концентрации дефектов в слое  $\text{Cu}_2\text{O}$   $10^{15} \text{ см}^{-3}$  и остальных параметрах, приведенных в таблице 1.

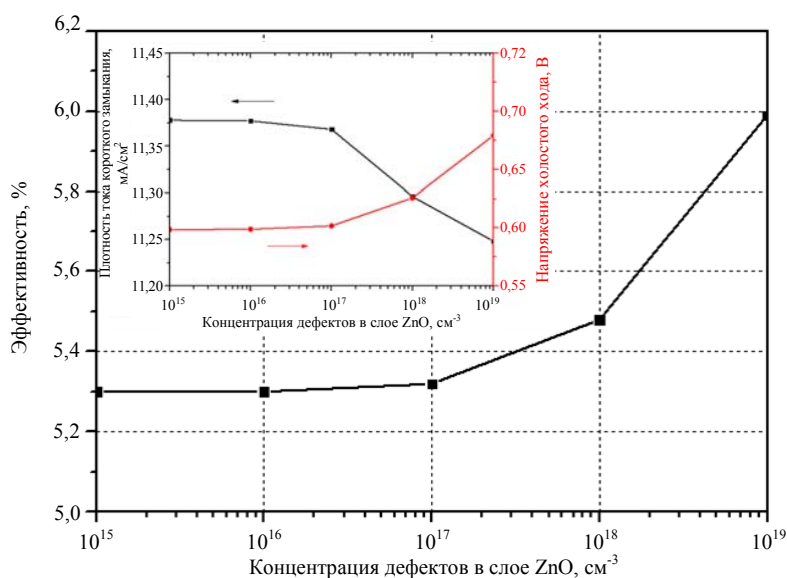
Из рис. 5б видно, что увеличение концентрации дефектов в слое  $\text{ZnO}$  от  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  приводит к возрастанию эффективности солнечного элемента от 5,3 % до 6 % и связано с возрастанием напряжения холостого хода с 0,598 В до 0,679 В и небольшими рекомбинационными потерями в слое  $\text{ZnO}$  из-за его малой толщины (20 нм). Так плотность тока короткого замыкания с увеличением концентрации дефектов снижается незначительно с 11,38 до  $11,25 \text{ мА/см}^2$ . Таким образом, оптимальная концентрация дефектов, а также доноров в слое  $\text{ZnO}$  составляет  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Еще одним существенным фактором, определяющим фотоэлектрические параметры солнечного элемента, является концентрация дефектов на межфазной гетерогранице  $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$ . Тонкий приповерхностный слой полупроводников обычно содержит структурные нарушения кристаллической решетки и адсорбированные атомы. Эти дефекты создают поверхностные уровни (состояния) с поверхностной концентрацией от  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , которые являются эффективными центрами рекомбинации генерированных носителей заряда. Для исследования влияния концентрации дефектов на межфазной границе (межфазной рекомбинации) на фотоэлектрические параметры солнечного элемента проведено моделирование при толщинах слоев  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}$  5 мкм и 20 нм, концентрации дефектов в слоях  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}$   $10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а также остальных параметрах, приведенных в таблице 1. Скорость рекомбинации на поверхностных состояниях межфазной границы определялась также теорией Шокли-Рида-Холла, допускающей рекомбинацию носителей заряда зоны проводимости одного полупроводника, и соседней валентной зоны другого полупроводника через поверхностные состояния на межфазной границе [11].





а)



б)

Рис. 5. Зависимости эффективности, плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода солнечного элемента от толщины (а) и концентрации дефектов (б) в слое ZnO

Из рис. 6 видно, что увеличение концентрации дефектов на межфазной границе от  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к снижению эффективности солнечного элемента от 7,18 % до 5,78 % и дальнейшей стабилизации на уровне 5,74 %. Это связано с уменьшением напряжения холостого хода с 0,772 В (при  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) до 0,669 В (при  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) и плотности тока короткого замыкания с 11,41  $\text{mA/cm}^2$  (при  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) до 11,07  $\text{mA/cm}^2$  (при  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) из-за возрастания скорости рекомбинации на межфазной границе ZnO/Cu<sub>2</sub>O. Данные результаты показывают необходимость межфазной пассивации для снижения концентрации дефектов на межфазной границе для повышения эффективности солнечного элемента. Таким образом, оптимальной поверхностной

концентрацией дефектов на межфазной границе является значение  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Исследование работы выхода из материала фронтального контакта (AZO/ITO) показали, что оптимальная работа выхода для получения омического контакта со слоем ZnO должна находиться в диапазоне от 4 эВ до 4,6 эВ, при котором эффективность солнечного элемента составляет 7,18 %.

Исследование работы выхода из материала тыльного контакта является существенной задачей для снижения стоимости солнечного элемента и замены дорогостоящего контакта из золота (Au). Для получения омического контакта со слоем Cu<sub>2</sub>O необходимо использовать материал с определенной работой выхода. В нашей предыдущей работе [8], было

показано, что для достижения высокой эффективности оксидного солнечного элемента необходима работа выхода из материала тыльного контакта не менее 4,9 эВ. Наиболее подходящими материалами для этого являются Ni, C и Cu. Следовательно, получена максимальная эффективность солнечного элемента со структурой AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O/Ni равная 7,42 % (плотность тока короткого замыкания 12,26 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода 0,774 В, фактор заполнения 78,19 %).

выполнение данных условий, приводит к эффективности солнечного элемента 10,25 % (плотность тока короткого замыкания 16,57 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода 0,759 В, фактор заполнения 77,41 %).

### Заключение

Проведено численное моделирование оксидного солнечного элемента на основе гетероперехода Cu<sub>2</sub>O/ZnO в программе SCAPS для понимания его принципов работы, оптимизации наиболее важных параметров, влияющих на эффективность преобразования энергии, и поиска возможных путей оптимизации структуры. Исследовано влияние шунтирующего и последовательного сопротивлений, толщины и концентрации дефектов в слоях Cu<sub>2</sub>O и ZnO, а также поверхностной концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O на фотоэлектрические параметры солнечного элемента. Для подтверждения адекватности разработанной модели солнечного элемента проведено сравнение полученных результатов с литературными экспериментальными данными.

В результате моделирования показано, что толщина слоя Cu<sub>2</sub>O и концентрация дефектов (вакансий меди) в нем имеют решающее значение на эффективность солнечного элемента. Так величина толщина слоев Cu<sub>2</sub>O и ZnO должна быть 5 мкм и 20 нм, а величина шунтирующего и последовательного сопротивлений должна быть 2500 Ом·см<sup>2</sup> и 3,3 Ом·см<sup>2</sup> соответственно. Получено, что оптимальная концентрация дефектов (вакансий меди) в слое Cu<sub>2</sub>O составляет 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>, концентрация дефектов (кислородных вакансий) в слое ZnO составляет 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, а также поверхностная концентрацией дефектов на межфазной границе должна быть как можно меньше и составлять 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>, поскольку они вызывают рекомбинацию и препятствуют накоплению носителей заряда. Оптимизация структуры оксидного солнечного элемента AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O/Ni позволила получить эффективности 10,25 %. Результаты могут быть использованы при разработке и формировании гетероструктур оксидных солнечных элементов.

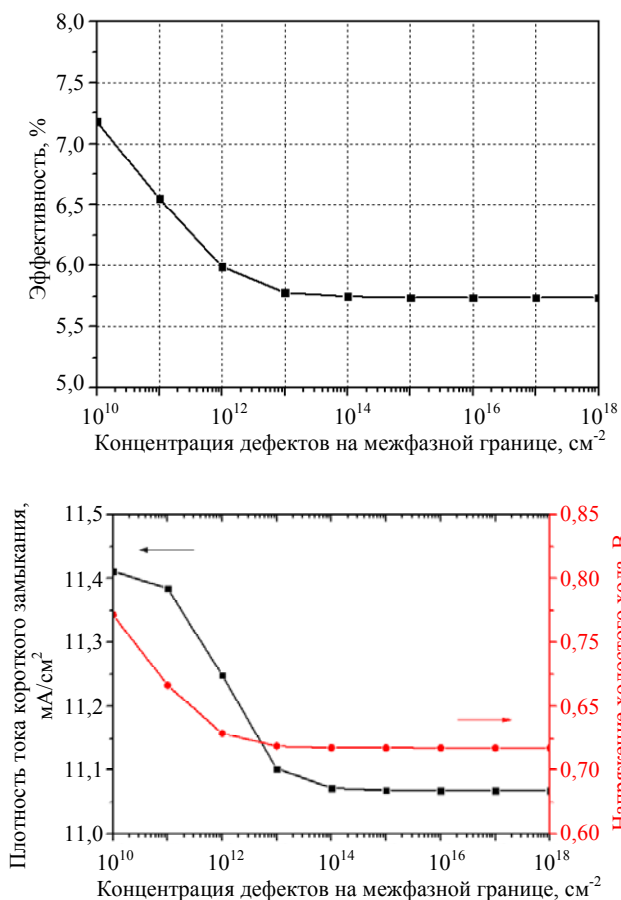


Рис. 6. Зависимости эффективности, плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода от концентрации дефектов на межфазной границе ZnO/Cu<sub>2</sub>O

Кроме этого, возрастание эффективности солнечного элемента возможно за счет увеличения коэффициента поглощения до 10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup> и снижения ширины запрещенной зоны до 1,9 эВ для Cu<sub>2</sub>O, а также снижения электронного сродства до 4 эВ для ZnO, уменьшая тем самым смещение зон проводимости до 0,8 эВ и скорость рекомбинации на границе раздела, что согласуется с литературными данными [7, 12–16, 27]. Таким образом,

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Amador Perez-Tomas / *Advanced Materials Interfaces*. 2019. Vol. 6. P. 1900471.
2. Subhash Chander, Surya Kant Tripathi / *Materials Advances*. 2022. Vol. 3. P. 7198.
3. Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu / *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. 2018. Vol. 8. P. 267.
4. Ho Soonmin / *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2022. Vol. 11. P. 37.
5. Mathur A. S., Prem Pratap Singh, Sachin Upadhyay, Neetika Yadav, Singh K. S., Digpratap Singh, Singh B. P. / *Solar Energy*. 2022. Vol. 233. P. 287.
6. Youssef Ait-Wahmane, Haytam Mouhib, Brahim Ydir, Abderrahim Ait Hssi, Lahoucine Atourki, Ahmed Ihlal, Khalid Bouabid, *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 52. P. 166.
7. Fentahun Daniel A., Tyagi Alekha, Kar Kamal K. / *Optik*. 2021. Vol. 228. P. 166228.
8. Saenko A. V., Klimin V. S., Rozhko A. A., Malyukov S. P. / *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2022. Vol. 67. P. S108.
9. Nguyen Dinh Lam / *Engineering Research Express*. 2020. Vol. 2. P. 025033.
10. Sawicka-Chudy P., Sibinski M., Pawelek R., Wisz G., Cieniek B., Potera P., Szczepan P., Adamiak S., Cholewa M., Glowa L. / *AIP Advances*. 2019. Vol. 9. P. 055206.
11. Burgelman M., Nollet P., Degrave S. / *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361–362. P. 527.
12. Саенко А. В., Малюков С. П., Рожко А. А. / *Прикладная физика*. 2022. № 1. С. 19.
13. Hyojung Son, Byoung-Seong Jeong. / *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12. P. 8987.
14. Ahmad Umar, Pooja Tiwari, Sadanand, Vaibhava Srivastava, Pooja Lohia, Dilip Kumar Dwivedi, Hussam Qasem, Sheikh Akbar, Hassan Algadi, Sotirios Baskoutas. / *Micromachines*. 2022. Vol. 13. P. 2073.
15. Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Yuki Nishi / *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 147. P. 85.
16. Chala S., Boumaraf R., Bouhdjar A. F., Bdirina M., Labed M., Taouririt T. E., Elbar M., Sengouga N., Yakuphanoglu F., Rahmane S., Naoui Y., Benbouzid Y. / *Journal of Nano- And Electronic Physics*. 2021. Vol. 13.
17. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Boriskov P. P., Kuroptev V. A., Stefanovich T. G. / *Semiconductors*. 2016. Vol. 50. P. 639.
18. Gang Wang, Ke Zhao, Jiangtao Shi, Wei Chen, Haiyang Zhang, Xincheng Yang, Yong Zhao / *Applied Energy*. 2017. Vol. 202. P. 189.
19. Mouchou R. T., Jen T. C., Laseinde O. T., Ukoba K. O. / *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 38. P. 835.
20. Karthicka S., Velumani S., Boucle J. / *Solar Energy*. 2020. Vol. 205. P. 349.
21. Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeng Gil Gang, Jaeyeong Heo / *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 661. P. 132.
22. Sung Hun Wee, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee, Amit Goyal / *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 16272.
23. Yun Seog Lee, Jaeyeong Heo, Sin Cheng Siah, Jonathan P. Mailoa, Riley E. Brandt, Sang Bok Kim, Roy G. Gordonb, Tonio Buonassisi / *Energy and Environmental Science*. 2013. Vol. 6. P. 2112.
24. Gordon Peter G., Ba Goran, Lopinski Gregory P., Barry Seán T. / *Journal of Materials Research*. 2020. Vol. 35. P. 756.
25. Jae-Ho Kim, Hae-Jun Seok, Hyeong-Jin Seo, Tae-Yeon Seong, Jin Hyuck Heo, Sang-Hyuk Lim, Kyung-Jun Ahnd, Han-Ki Kim / *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. P. 20587.
26. Саенко А. В., Малюков С. П., Палий А. В., Гончаров Е. В. / *Прикладная физика*. 2021. № 2. С. 45.
27. Abdelaziz S., Zekry A., Shaker A., Abouelatta M. / *Optical Materials*. 2020. Vol. 101. P. 109738.

PACS: 84.60.Jt

## Modeling of an oxide solar cell based on a ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction

A. V. Saenko, G. E. Bilyk and S. P. Malyukov

Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering,  
Southern Federal University  
2 Shevchenko st., Taganrog, 347922, Russia  
E-mail: avsaenko@sfned.ru

Received 7.04.2023; accepted 24.04.2023

**Numerical modeling of an oxide solar cell based on a ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction has been carried out to optimize its structure and increase the efficiency of energy conversion.**

*The influence of the shunt and series resistances, the thickness and concentration of defects in the Cu<sub>2</sub>O and ZnO layers, as well as the surface concentration of defects at the ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction on the photovoltaic parameters of the solar cell is studied. It is shown that the shunt and series resistances should be 2500 Ω·cm<sup>2</sup> and 3,3 Ω·cm<sup>2</sup>, and the thickness of the Cu<sub>2</sub>O and ZnO layers should be 5 μm and 20 nm, respectively. It was found that the optimal concentration of defects (copper vacancies) in the Cu<sub>2</sub>O layer is 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>, the concentration of defects (oxygen vacancies) in the ZnO layer is 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, and the surface concentration of defects at the interface should be as low as possible and be 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>. Optimization of the structure of the oxide solar cell made it possible to obtain an energy conversion efficiency of 10.25 %. The results can be used in the development and formation of oxide solar cell heterostructures.*

**Keywords:** solar cell, oxide semiconductors, numerical modeling, layer thickness, defect concentration, efficiency.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-66-77

## REFERENCES

1. Amador Perez-Tomas, *Advanced Materials Interfaces* **6**, 1900471 (2019).
2. Subhash Chander and Surya Kant Tripathi, *Materials Advances* **3**, 7198 (2022).
3. Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu, *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells* **8**, 267 (2018).
4. Ho Soonmin, *International Journal of Thin Film Science and Technology* **11**, 37 (2022).
5. Mathur A. S., Prem Pratap Singh, Sachin Upadhyay, Neetika Yadav, Singh K. S., Digpratap Singh and Singh B. P., *Solar Energy* **233**, 287 (2022).
6. Youssef Ait-Wahmane, Haytam Mouhib, Brahim Ydir, Abderrahim Ait Hssi, Lahoucine Atourki, Ahmed Ihlal and Khalid Bouabid, *Materials Today: Proceedings* **52**, 166 (2022).
7. Fentahun Daniel A., Tyagi Alekha and Kar Kamal K., *Optik* **228**, 166228 (2021).
8. Saenko A. V., Klimin V. S., Rozhko A. A. and Malyukov S. P., *Journal of Communications Technology and Electronics* **67**, S108 (2022).
9. Nguyen Dinh Lam, *Engineering Research Express* **2**, 025033 (2020).
10. Sawicka-Chudy P., Sibinski M., Pawelek R., Wisz G., Cieniek B., Potera P., Szczepan P., Adamiak S., Cholewa M. and Glowa L., *AIP Advances* **9**, 055206 (2019).
11. Burgelman M., Nollet P. and Degraeve S., *Thin Solid Films* **361–362**, 527 (2000).
12. Saenko A. V., Malyukov S. P. and Rozhko A. A., *Applied Physics*, № 1, 19 (2022) [in Russian].
13. Hyojung Son and Byoung-Seong Jeong, *Applied Sciences* **12**, 8987 (2022).
14. Ahmad Umar, Pooja Tiwari, Sadanand, Vaibhava Srivastava, Pooja Lohia, Dilip Kumar Dwivedi, Hussam Qasem, Sheikh Akbar, Hassan Algadi and Sotirios Baskoutas, *Micromachines* **13**, 2073 (2022).
15. Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata and Yuki Nishi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **147**, 85 (2016).
16. Chala S., Boumaraf R., Bouhdjar A. F., Bdirina M., Labed M., Taouririt T. E., Elbar M., Sengouga N., Yakuphanoglu F., Rahmane S., Naoui Y. and Benbouzid Y., *Journal of Nano- And Electronic Physics* **13** (2021).
17. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Boriskov P. P., Kuroptev V. A. and Stefanovich T. G., *Semiconductors* **50**, 639 (2016).
18. Gang Wang, Ke Zhao, Jiangtao Shi, Wei Chen, Haiyang Zhang, Xinsheng Yang and Yong Zhao, *Applied Energy* **202**, 189 (2017).
19. Mouchou R. T., Jen T. C., Laseinde O. T. and Ukoba K. O., *Materials Today: Proceedings* **38**, 835 (2021).
20. Karthicka S., Velumani S. and Boucle J., *Solar Energy* **205**, 349 (2020).
21. Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeng Gil Gang and Jaeyeong Heo, *Thin Solid Films* **661**, 132 (2018).
22. Sung Hun Wee, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee and Amit Goyal, *Scientific Reports* **5**, 16272 (2015).
23. Lee Yun Seog, Heo Jaeyeong, Siah Sin Cheng, Mailoa Jonathan P., Brandt Riley E., Kim Sang Bok, Gordonb Roy G. and Buonassisi Tonio, *Energy and Environmental Science* **6**, 2112 (2013).
24. Gordon Peter G., Ba Goran, Lopinski Gregory P. and Barry Seán T., *Journal of Materials Research* **35**, 756 (2020).
25. Jae-Ho Kim, Hae-Jun Seok, Hyeong-Jin Seo, Tae-Yeon Seong, Jin Hyuck Heo, Sang-Hyuk Lim, Kyung-Jun Ahnd and Han-Ki Kim, *Nanoscale* **10**, 20587 (2018).
26. Sayenko A. V., Malyukov S. P., Palii A. V. and Goncharov E. V., *Applied Physics*, № 2, 45 (2021) [in Russian].
27. Abdelaziz S., Zekry A., Shaker A. and Abouelatta M., *Optical Materials* **101**, 109738 (2020).