

Symulacja numeryczna ogniw heterozłączowych TiO₂/Cu₂O(CuO), przy pomocy programu SCAPS

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej modeli cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych w programie SCAPS. Obliczono podstawowe parametry elektryczne (J_{sc} , η , V_{MPP} , J_{MPP}) dla standardowych warunków testowych STC (AM1.5G, 100 mW/cm², 300K) oraz zbadano wpływ warstwy absorbera (Cu₂O, CuO) i warstwy buforowej (TiO₂) na działanie ogniw słonecznych. Następnie porównano charakterystyki pojemnościowo-napięciowe, Mott Schottky'iego oraz wpływ defektów dla ogniw TiO₂/Cu₂O oraz TiO₂/CuO.

Abstract. In the presented work, the Cu₂O/TiO₂ and CuO/TiO₂ heterojunction solar cells have been analyzed by the help of Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS). The effect of absorber and buffer layers on the cell photoconversion efficiency, short circuit current density and open circuit voltage were simulated without defects. Next, capacitance-voltage, Mott-Schottky characteristic were calculated and analyzed. Finally, authors examined the effects of defect density on the efficiency. **(Numerical analysis of TiO₂/Cu₂O(CuO) heterojunction solar cells using SCAPS)**

Słowa kluczowe: fotowoltaika, cienkowarstwowe ogniwa słoneczne TiO₂/Cu₂O, TiO₂/CuO, tlenek tytanu, tlenek miedzi, symulacja numeryczna, SCAPS

Keywords: photovoltaic, thin-film solar cells TiO₂/Cu₂O, TiO₂/CuO, titanium oxide, copper oxide, numerical simulation, SCAPS

Wprowadzenie

Heterozłączowe ogniwa Cu₂O/TiO₂, CuO/TiO₂ stanowią obiecujące rozwiązanie technologiczne dla tanich i konkurencyjnych przyrządów fotowoltaicznych (PV). Warstwy półprzewodnikowe tlenku tytanu i tlenku miedzi mogą być wykonywane różnymi sposobami np. poprzez rozpylanie magnetronowe, metodę PLD (ang. Pulsed Laser Deposition) oraz chemicznymi: elektrodepozycją czy metodą hydrotermiczną. W ostatnich latach przeprowadzono wiele eksperymentów, w których otrzymano struktury fotowoltaiczne Cu₂O/TiO₂ i TiO₂/CuO. W tabeli 1 podano dotychczasowe osiągnięte sprawności i inne parametry elektryczne tych ogniw wraz z metodą ich wytworzenia.

Autorzy przedstawili numeryczne symulacje modeli cienkowarstwowych ogniw słonecznych TiO₂/Cu₂O oraz TiO₂/CuO, przeprowadzone za pomocą programu SCAPS (Solar Cell Capacitance Program). Celem pracy było obliczenie parametrów fotowoltaicznych (J_{sc} , η , V_{MPP} , J_{MPP}) dla standardowych warunków testowych STC (AM1.5G, 100 mW/cm², 300K). Ponadto zbadany został wpływ parametrów warstwy absorbera (Cu₂O, CuO) i warstwy buforowej (TiO₂) na działanie ogniw słonecznych, porównano także charakterystyki pojemnościowo-napięciowe, Mott Schottky'iego dla ogniwa TiO₂/Cu₂O oraz TiO₂/CuO. Ostatecznie została przeprowadzona analiza otrzymanych wyników.

Tabela 1. Osiągane sprawności ogniw TiO₂/Cu₂O oraz TiO₂/CuO [1-5].

Metoda otrzymywania	Parametry PV	Autor/rok publikacji
Oksydacja elektrolityczna TiO ₂ , Cu ₂ O	$\eta = \sim 0,01\%$, $V_{oc} = 0,1$ V, $J_{sc} = 0,33$ mA/cm ² , FF = 0,27	Li i in. (2011)
Metoda chemiczna	$\eta = 5 \cdot 10^{-4}\%$, $V_{oc} = 0,47$ V, $J_{sc} = 0,0031$ mA/cm ²	A.R. Zainun i in. (2012)
TiO ₂ rf (ang. radio frequency) rozpylanie magnetronowe, elektrodepozycja Cu ₂ O	$\eta = 0,15\%$ $V_{oc} = 0,34$ V, $J_{sc} = 1,27 \cdot 10^{-3}$ A/cm ² , FF = 0,36	S. Hussain i in. (2012)
Nakładanie natryskowe	$\eta = 0,14\%$, $V_{oc} = 0,62$ V, $J_{sc} = 0,08$ mA/cm ² , FF = 0,33	Mamat Rokhmat i in. (2017)
Metoda hydrotermiczna TiO ₂ , elektrodepozycja Cu ₂ O	$\eta = 1,25\%$,	Y. Luo i in. (2011)

Struktura i właściwości ditlenku tytanu, tlenku miedzi (I), tlenku miedzi (II)

Tytan jest dziesiątym pierwiastkiem pod względem rozpowszechnienia w zbadanych obszarach kuli ziemskiej. Został on odkryty w 1791 roku przez W. Gregora oraz niezależnie w 1795 roku przez N.H Klaprotha [6]. Najważniejsze minerały tytanu to rutil (TiO₂), ilmenit (FeTiO₂) oraz tytanit (CaTiSiO₅). Są trwałe, odporne na działanie wody i czynników atmosferycznych. Ditlenek tytanu posiada trzy formy krystaliczne występujące w naturze: brukit, anataz i rutil. Pierwsza z nich jest dość rzadko spotykana [7]. Czysty tlenek tytanu (IV) jest półprzewodnikiem typu n. Różnica energii pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa wynosi około 3 eV. Położenie pasma walencyjnego na diagramie energetycznym jest jednakowe dla wszystkich odmian ditlenku tytanu. Występują natomiast różnice w położeniu

dolnego skraju pasma przewodnictwa [8]. Dlatego wartość przerwy wzbronionej dla poszczególnych odmian polimorficznych jest różna i wynosi 3,2-3,26 eV (Anataz), 2,1-3,54 eV (Brukit), 3,02-3,25 eV (Rutil) [7]. Miedź występuje w postaci dwóch tlenków: tlenek miedzi (I) i tlenek miedzi (II). Mają one różne fizyczne i elektryczne właściwości, różne kolory i struktury kryształów. Są to typowe półprzewodniki typu p z przerwą energetyczną w zakresie 1.2-1.51 eV dla CuO i 2.10-2.60 eV dla Cu₂O [9]. Tlenek miedzi jako materiał na ogniwa słoneczne został odkryty w 1920 roku [10].

Tlenek tytanu charakteryzuje się wysoką transmitancją optyczną dla fal o długościach z zakresu 400-900 nm – dzięki tak szerokiemu zakresowi i niskim stratom optycznym znalazł zastosowanie jako warstwa buforowa w połączeniu z absorberem np. tlenkiem miedzi. Ze względu na układ szerokości przerw energetycznych tlenek tytanu i tlenek miedzi mogą być nawzajem warstwą okienną i absorberem

(heterozłącze). Ponadto obie warstwy mogą zostać nakładane zbliżonymi technikami i mają akceptowalnie małą różnicę parametrów termicznych i mechanicznych.

Program SCAPS

Symulacje komputerowe są często wykorzystywanym sposobem analizy i weryfikacji zjawisk fizycznych zachodzących w ogniwach PV. Istnieje kilka programów komercyjnych umożliwiających analizę numeryczną przyrządów półprzewodnikowych. Należą do nich między innymi: AMPS-1D, APSYS, SCAPS, SimWindows i PC-1D [11]. Autorzy pracy zdecydowali się na wykorzystanie programu SCAPS, ponieważ jest on przeznaczony szczególnie do jednowymiarowej analizy cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych [11-13].

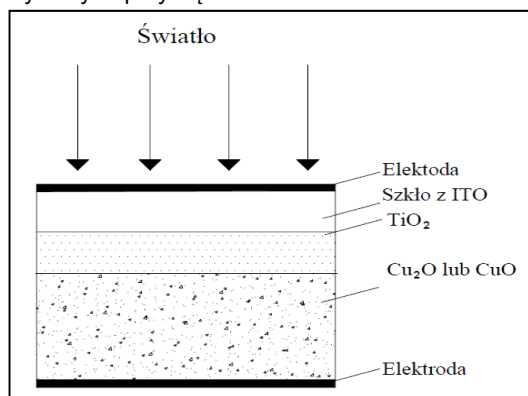
Program SCAPS (ang. Solar Cell Capacitance Program) jest specjalistycznym programem naukowym zaprezentowanym po raz pierwszy w roku 1996 podczas

Photovoltaic Specialists Conference [12,13]. Po zdefiniowaniu struktury i określeniu początkowych warunków zewnętrznych (oświetlenie, polaryzacja, obwody zewnętrzne – podłączenia kontaktów) można dokonać następujących symulacji pracy przyrządu: charakterystyki prądowo-napięciowej ($I-V$), charakterystyki pojemnościowo-napięciowej, ($C-V$), charakterystyki pojemnościowo-częstotliwościowej, ($C-f$) oraz odpowiedzi spektralnej. Symulacje wykonano dla dwóch modeli cienkowarstwowych idealnych ogniw TiO_2/Cu_2O i TiO_2/CuO . Na podstawie wcześniejszych badań [14] do analizy przyjęto, jako optymalne grubości warstwy absorbera (Cu_2O , CuO) $4,0 \mu m$ i warstwy buforowej TiO_2 - $0,3 \mu m$. W celu przeprowadzenia symulacji wprowadzono parametry poszczególnych warstw składających się na ogniwa słoneczne, dane zostały zasięgnięte z literatury (tabela 2).

Tabela. 2. Wartości parametrów materiałowych struktur TiO_2 , Cu_2O i CuO wprowadzone do programu SCAPS [14, 15-17].

Parametry warstw	TiO_2	Cu_2O	CuO	ITO
Grubość warstwy μm	0,3	4,0	4,0	-
Szerokość przerwy energetycznej [eV]	3,2-3,26 (Anataz)	2.10- 2.60	1.21-1.51	3.50
Powinowactwo elektronowe [eV]	4.20	3.20	4.07	4.80
Względna przenikalność dielektryczna	55 (Anataz)	7.11	18.10	8.90
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa CB [$1/cm^3$]	$2.0E+17$	$2.0E+17$	$2.2E+19$	$5.2 E+18$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym VB [$1/cm^3$]	$6.0E+17$	$1.1E+19$	$5.5E+20$	$1.0 E+18$
Ruchliwość elektronów [cm^2/Vs]	$1.0E+2$	$2.0E+2$	$1.0E+2$	$1.0 E+1$
Ruchliwość dziur [cm^2/Vs]	25.0	$8.0E+1$	$1.0E-1$	$1.0 E+1$
Gęstość płytkich stanów donorowych [$1/cm^3$]	$1.0E+17$	0	0	$1.0 E+20$
Gęstość płytkich stanów akceptorowych [$1/cm^3$]	0	$1.0E+18$	$1.0E+16$	0

Na rys. 1 przedstawiony jest model ogniwa TiO_2/Cu_2O , TiO_2/CuO symulowanego w programie SCAPS, skonstruowany na podstawie rzeczywistej struktury wykonywanych przyrządów.



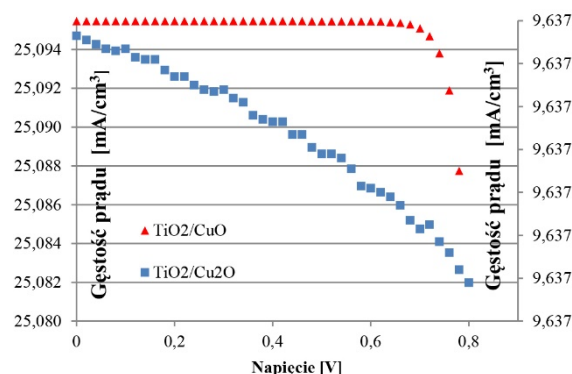
Rys. 1. Model ogniwa TiO_2/Cu_2O , TiO_2/CuO symulowanego w programie SCAPS, opracowanie własne.

Wyniki symulacji

Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych dla ogniw TiO_2/Cu_2O , TiO_2/CuO zostało przedstawione na rys. 2. Obliczenia były przeprowadzone dla struktur bez defektów. W tabeli 3 podane zostały wyliczone parametry ogniw.

Wstępna symulacja otrzymanych modeli ogniw TiO_2/Cu_2O i TiO_2/CuO potwierdza duży potencjał tych struktur i koresponduje z założeniami teoretycznymi. Sprawność wynosi odpowiednio $\sim 8\%$ i $\sim 20\%$. W celu określenia jakości struktury, jako następną przetestowano charakterystykę pojemności złączeniowej. Na rys. 3

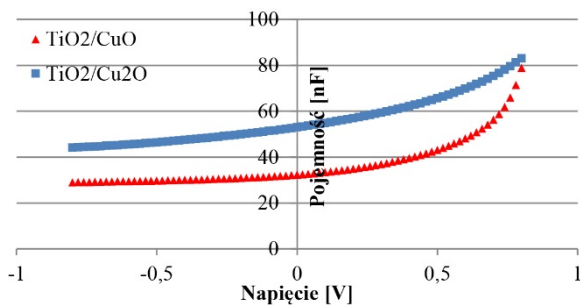
przedstawiono porównanie pojemności złączeniowej ogniw TiO_2/Cu_2O i TiO_2/CuO i jej zmiany w zależności od napięcia polaryzacji. Wzrost napięcia polaryzacji powoduje „wskrzykiwanie” nośników większościowych do obszaru przyłączeniowego, a to powoduje zmniejszenie się efektywnej szerokości warstwy zubożonej i wzrost pojemności złączeniowej [18].



Rys. 2. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla ogniw TiO_2/Cu_2O , TiO_2/CuO w programie SCAPS.

Tabela 3. Parametry ogniw wyliczone przez program SCAPS.

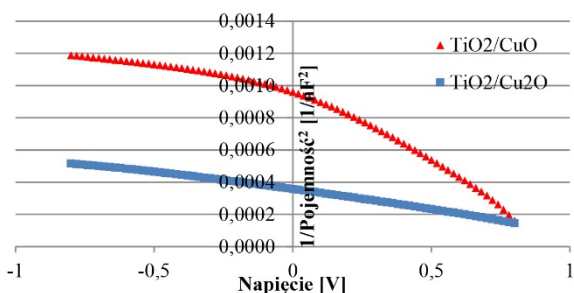
Parametr	CuO	Cu_2O
J_{sc} [mA/cm^2]	25,09	9,42
η [%]	22,74	7,70
V_{MPP}	0,8	0,8
J_{MPP}	25,07	9,63



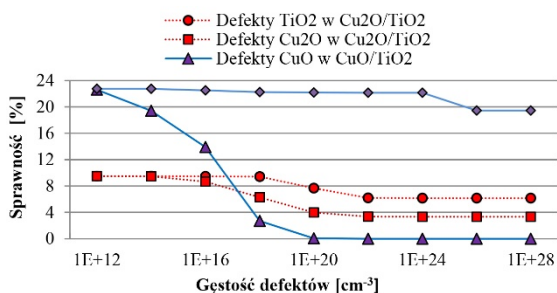
Rys. 3. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa dla ogniw $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, TiO_2/CuO w programie SCAPS.

Na rys. 3 obserwujemy, że kształt charakterystyk ogniw jest do siebie zbliżony, ale co do wartości większą pojemność (około 1,5 raza) pomimo jednakowej grubości warstw aktywnych, posiada ogniwo $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ – różnica jest obserwowana prawie dla całego zakresu. Pojemność złączowa dla Cu_2O zanika dużo szybciej – charakterystyka jest bardziej zbliżona do typowej diodowej.

Na podstawie danych dotyczących pojemności wykreślona została charakterystyka Mott Schottky'ego, rys. 4. Charakterystyka Mott Schottky jest odwrotnością kwadratu pojemności i przedstawia gęstość domieszkowania w zależności od napięcia flat-band [18]. Dla TiO_2/CuO krzywa maleje wykładniczo, natomiast dla $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ ma charakter niemal liniowy. Wraz ze wzrostem napięcia polaryzacji grubość warstwy zubożonej maleje, a co za tym idzie maleją grubości warstw, które się na nią składają. Idealna charakterystyka ukazuje liniowy charakter szerokości do czego bardziej zbliżona jest struktura $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$.



Rys. 4. Charakterystyka Mott Schottky dla ogniw $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, TiO_2/CuO w programie SCAPS.



Rys. 5. Sprawność w funkcji gęstości defektów dla ogniw $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, TiO_2/CuO .

Na rys. 5 porównano wpływ gęstości defektów na sprawność ogniw. Dla $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ wpływ defektów w warstwach TiO_2 i Cu_2O jest porównywalny, ale większy dla warstwy absorbera (przy $1\text{E}+28$ $1/\text{cm}^3$ dla Cu_2O sprawność ogniwa spada do 4%). W ogniwie TiO_2/CuO widać wyraźny spadek sprawności już koncentracji defektów powyżej $1\text{E}+14$ $1/\text{cm}^3$ dla CuO . Z drugiej strony jednak domieszkowanie warstwy TiO_2 ma niewielki wpływ na pracę tego przyrządu.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej struktury fotowoltaicznej TiO_2/CuO oraz $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ w programie SCAPS. Obliczono parametry fotowoltaiczne (J_{sc} , η , V_{MPP} , J_{MPP}) dla standardowych warunków testowych STC oraz zbadano wpływ warstwy absorbera (Cu_2O , CuO) i warstwy buforowej (TiO_2) na działanie ogniw słonecznych. Symulacja pracy ogniw potwierdza ich ogromny potencjał, gdyż ich teoretyczna sprawność może osiągnąć poziom 8% dla $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ i 20% dla TiO_2/CuO . Wartości te, otrzymane w oparciu o wyliczenia z programu są również zgodne z postulatami innych autorów (dla TiO_2/CuO ~16%) [19]. Porównane charakterystyki pojemnościowo-napięciowe potwierdzają większą pojemność (około 1,5 raza) dla ogniwa $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. Analiza wpływu defektów na sprawność ogniwa ukazuje dużą wrażliwość warstwy CuO , na wzrost koncentracji defektów przy $5\text{E}+16$ cm^3 . W charakterystyce Mott Schottky'ego zaobserwowano oczekiwany przebieg wykresu Z tego względu można uznać, że warstwa Cu_2O jako absorber, choć o mniejszej sprawności posiada lepszą strukturę (mniej podatną na defekty strukturalne) i również zasługuje na dalsze badania.

Autorzy: mgr inż. Paulina Sawicka-Chudy Uniwersytet Rzeszowski 35-959 Rzeszów 90-924 Łódź, dr hab. inż. Maciej Sibiński Politechnika Łódzka, ul. Aleja Tadeusza Rejtana 16C ul. Wólczańska 211/215, dr hab. Marian Cholewa, prof. UR Uniwersytet Rzeszowski 35-959 Rzeszów 90-924 Łódź mgr inż. Aleksandra Sosna-Głębska Politechnika Łódzka, ul. Aleja Tadeusza Rejtana 16C ul. Wólczańska 211/215, dr Grzegorz Wisz, Uniwersytet Rzeszowski 35-959 Rzeszów 90-924 Łódź

LITERATURA

- [1] D. Li, C.-J. Chien, S. Deora, P.-Ch. Chang, E. Moulin, J. G. Lu, Prototype of a scalable core-shell $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ solar cell, Chem Phys Lett 501, s. 446–50, 2011.
- [2] A.R. Zainun, S. Tomoya, U. M. Noorb, M. Rusop, I. Masaya, New approach for generating $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ composite films for solar cell applications Materials Letters 66(1), s. 254–256, 2012.
- [3] S. Hussain, Ch. Cao, Z. Usman, Z. Chena, G. Nabi, W. S. Khan, Z. Ali, F. K. Butt, T. Mahmood, Fabrication and photovoltaic characteristics of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ thin film heterojunction solar cell, Thin Solid Films 522(1), s. 430–434, 2012.
- [4] M. Rokhmat, E. Wibowo, Sutisna, Khairurrijal, M. Abdullah, Performance Improvement of TiO_2/CuO Solar Cell by Growing Copper Particle using Fix Current Electroplating Method, Procedia Engineering 170, s. 72 – 77, 2017.
- [5] Y. Luo, L. Wang, Y. Zou, X. Sheng, L. Chang, D. Yang, Electrochemically Deposited Cu_2O on TiO_2 Nanorod Arrays for Photovoltaic Application, Electrochemical and Solid-State Letters 15(2) s. H34-H36, 2012.
- [6] J. Emsley, Przewodnik po pierwiastkach, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [7] K. Siuzdak, Synteza i właściwości domieszkowanego niemetalami dwutlenku tytanu jako materiału elektrodowego aktywnego w świetle widzialnym, rozprawa doktorska, 2012.
- [8] T. Kasza, Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO_2 na podłożu ceramicznym, rozprawa doktorska, 2007.
- [9] G. Amin, ZnO and CuO Nanostructures. Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications, rozprawa doktorska, 2012.
- [10] Abdu, Y. and Musa, A.O, Bayero, COPPER (I) OXIDE (Cu_2O) BASED SOLAR CELLS - A REVIEW, Journal of Pure and Applied Sciences, 2(2), s. 8 – 12.
- [11] B. Werner, Model fizyczny cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych II-(III)-VI pracujących w warunkach naturalnych, rozprawa doktorska, 2010.
- [12] A. Niemegeers, S. Gillis, M. Burgelman, A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS-1D, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Wien, Österreich, July 1998), JRC European Commission, s. 672-675, 1998.

- [13] M. Sibiński, K. Znajdek, P. Stanisławski, Charakteryzacja cienkowarstwowych ogniw słonecznych na podstawie pomiarów i symulacji ich charakterystyk pojemnościowych, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, ISSN 0033-2097, R. 91 NR 9/2015.
- [14] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, Numerical analysis and optimization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, CuO/TiO_2 , nanostructures PV using SCAPS, artykuł zaakceptowany do Journal of Physics: Conference Series.
- [15] Gou, L., Murphy, C.J., Solution-phase synthesis of Cu_2O nanocubes. Nano Lett 3, s. 231–234, 2003.
- [16] Wang, W.Z., Wang, G.H., Wang, X.S., Zhan, Y.J., Liu, Y.K., Zheng, C.L., 2002. Synthesis and characterization of Cu_2O nanowires by a novel reduction route. Adv. Mater. 14, s. 67–69.
- [17] Jun-Yong Parka, Chan-Soo Kimb, Kikuo Okuyamac, Hye-Moon Leed, Hee-Dong Jange, Sung-Eun Leef, Tae-Oh Kima, Copper and nitrogen doping on TiO_2 photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells, Journal of Power Sources 306, s. 764–771, 2016.
- [18] P. Stanisławski, Stanowisko do pomiarów C-V ogniw słonecznych różnych typów, Politechnika Łódzka, praca magisterska, 2015.
- [19] L. Zhu, Development of Metal Oxide Solar Cells through Numerical Modelling, rozprawa doktorska, 2012.