Uniwersytet Rzeszowski (1), Politechnika Łódzka (2)

doi:10.15199/48.2018.08.05

# Symulacja numeryczna ogniw heterozłączowych TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O(CuO), przy pomocy programu SCAPS

**Streszczenie**. W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej modeli cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych w programie SCAPS. Obliczono podstawowe parametry elektryczne (Jsc, η, V<sub>MPP</sub>, J<sub>MPP</sub>) dla standardowych warunków testowych STC (AM1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 300K) oraz zbadano wpływ warstwy absorbera (Cu<sub>2</sub>O, CuO) i warstwy buforowej (TiO<sub>2</sub>) na działanie ogniw słonecznych. Następnie porównano charakterystyki pojemnościowo-napięciowe, Mott Schottky'iego oraz wpływ defektów dla ogniw TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O oraz TiO<sub>2</sub>/CuO.

**Abstract**. In the presented work, the  $Cu_2O/TiO_2$  and  $CuO/TiO_2$  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 analized. Finally, authors examined the effects of defect density on the efficiency. (Numerical analysis of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O(CuO) heterojunction solar cells using SCAPS)

Słowa kluczowe:, fotowoltaika, cienkowarstwowe ogniwa słoneczne TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO, tlenek tytanu, tlenek miedzi, symulacja numeryczna, SCAPS

Keywords: photovoltaic, thin-film solar cells TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO, titanium oxide, copper oxide, numerical simulation, SCAPS

### Wprowadzenie

Heterozłączowe ogniwa Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub> stanowią obiecujące rozwiązanie technologiczne dla tanich i (PV). konkurencyjnych przyrządów fotowoltaicznych 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 metoda hydrotermiczną. W ostatnich latach eksperymentów, przeprowadzono wiele w których otrzymano struktury fotowoltaiczne Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>/CuO W tabeli 1 podano dotychczasowe osiągnięte sprawności i inne prarmetry elektryczne tych ogniw wraz z metodą ich wytworzenia.

Autorzy przedstawili numeryczne symulacje modeli cienkowarstwowych ogniw słonecznych TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O oraz TiO<sub>2</sub>/CuO, przeprowadzone za pomocą programu SCAPS (Solar Cell Capacitance Program). Celem pracy było obliczenie parametrów fotowoltaicznych (J<sub>sc</sub>, η, V<sub>MPP</sub>, J<sub>MPP</sub>) dla standardowych warunków testowych STC (AM1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 300K). Ponadto zbadany został wpływ parametrów warstwy absorbera (Cu2O, CuO) i warstwy buforowej (TiO2) na działanie ogniw słonecznych, pojemnościowoporównano charakterystyki także napięciowe, Mott Schottky'iego dla ogniwa TiO2/Cu2O oraz TiO<sub>2</sub>/CuO. Ostatecznie została przeprowadzona analiza otrzymanych wyników.

| Tabela 1 | Osianane | sprawności | oaniw | TiO <sub>2</sub> /Cu <sub>2</sub> O | oraz . | TiO <sub>2</sub> /CuO | [1-5]  |
|----------|----------|------------|-------|-------------------------------------|--------|-----------------------|--------|
|          | Osiggane | 30100000   | oginw | 1102/0020                           | oraz   | 102/000               | [1-0]. |

| Metoda otrzymywania  | Parametry PV   | Autor/rok publikacji          |
|--|--|-------------------------------|
| Oksydacja elektrolityczna TiO <sub>2,</sub> Cu <sub>2</sub> O  | η = ~0,01%, Voc = 0,1 V, Jsc = 0,33 mA/cm²,<br>FF = 0,27                               | Li i in. (2011)               |
| Meoda chemiczna  | $η = 5 \cdot 10^{-4}$ %,Voc = 0.47 V,<br>Jsc = 0.0031 mA/cm <sup>2</sup>               | A.R. Zainun i in. (2012)      |
| TiO <sub>2</sub> rf (ang. radio frequency) rozpylanie magnetronowe, elektrodepozycja Cu <sub>2</sub> O | η = 0.15% Voc = 0.34 V, Jsc = 1.27 · 10 <sup>-3</sup> A/cm <sup>2</sup> ,<br>FF = 0.36 | S. Hussain i in. (2012)       |
| Nakładanie natryskowe  | η = 0,14%, Voc = 0,62 V,<br>Jsc = 0,08 mA/cm <sup>2</sup> , FF = 0,33                  | Mamat Rokhmat i in.<br>(2017) |
| Metoda hydrotermiczna TiO <sub>2</sub> , elektrodepozycia Cu <sub>2</sub> O                            | n = 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 rutyl (TiO<sub>2</sub>), ilmenit (FeTiO<sub>2</sub>) oraz tytanit (CaTiSiO<sub>5</sub>). Są trwałe, odporne na działanie wody i czynników atmosferycznych. Ditlenek tytanu posiada trzy formy krystaliczne występujące w naturze: brukit, anataz i rutyl. 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 (Rutyl) [7]. Miedź występuje w postaci dwóch tlenków: tlenek miedzi (I) i tlenek miedzi (II). Mają on 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 Cu<sub>2</sub>O [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 umożliwiających analizę numeryczną komercyjnych 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 analizv 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 Specjalists Conference [12,13]. Po struktury i zdefiniowaniu określeniu początkowych warunków zewnętrznych (oświetlenie, polaryzacja, obwody zewnętrzne – podłączenia kontaktów) można dokonać następujących symulacji pracy przyrządu: charakterystyki prądowo-napięciowej (I-V), charakterystyki pojemnościowonapięciowej, (C-V), charakterystyki pojemnościowoczęstotliwościowej, (C-f) oraz odpowiedzi spektralnej. Symulacje wykonano dla dwóch modeli cienkowarstwowych idealnych ogniw TiO2/Cu2O i TiO2/CuO. Na podstawie wcześniejszych badań [14] do analizy przyjęto, jako optymalne grubości warstwy absorbera (Cu<sub>2</sub>O, CuO) 4,0  $\mu m$  i warstwy buforowej TiO\_2 - 0,3  $\mu m.$  W celu przeprowadzenia symulacji wprowadzano parametrów poszczególnych warstw składających się na ogniwa słoneczne, dane zostały zasięgnięte z literatury (tabela 2).

| Tabela. 2. Wartosci parametrow materialowych struktur 1102, Cu20 i CuO wprowadzone do programu SCAPS [14, 15-17]. |
|---|
|---|

| Parametry warstw  | TiO <sub>2</sub>     | Cu <sub>2</sub> O | CuO       | ITO      |
|---|----------------------|-------------------|-----------|----------|
| Grubość warstwy µm  | 0,3                  | 4,0               | 4,0       | -        |
| Szerokość przerwy energetycznej [eV]                                    | 3,2-3,26<br>(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 <sup>3</sup> ] | 2.0E+17              | 2.0E+17           | 2.2E+19   | 5.2 E+18 |
| Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym VB [1/cm³]                | 6.0E+17              | 1.1E+19           | 5.5E+20   | 1.0 E+18 |
| Ruchliwość elektronów [cm²/Vs]  | 1.0E+2               | 2.0E+2            | 1.0E+2    | 1.0 E+1  |
| Ruchliwość dziur [cm <sup>2</sup> /Vs]                                  | 25.0                 | 8.0E+1            | 1.0E-1    | 1.0 E+1  |
| Gęstość płytkich stanów donorowych [1/cm <sup>3</sup> ]                 | 1.0E+17              | 0                 | 0         | 1.0 E+20 |
| Gęstość płytkich stanów akceptorowych [1/cm <sup>3</sup> ]              | 0                    | 1.0E+18           | 1.0E+16   | 0        |

Na rys. 1 przedstawiony jest model ogniwa TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/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 symualcji

Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych dla ogniw TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O i TiO<sub>2</sub>/CuO potwierdza duży potencjał tych struktur i koresponduje z założeniami teoretycznymi. Sprawność wynosi odpowiednio ~8% i ~20%. W celu określenia jakości struktury, jako następną przetestowano charakterystykę pojemności złączowej. Na rys. 3

przedstawiono porównanie pojemności złączowej ogniw TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O i TiO<sub>2</sub>/CuO i jej zmiany w zależności od napięcia polaryzacji. Wzrost napięcia polaryzacji powoduje "wskrzykiwanie" nośników większościowych do obszaru przyzłączowego, a to powoduje zmniejszenie się efektywnej szerokości warstwy zubożonej i wzrost pojemności złączowej [18].



Rys. 2. Charakterystyka prądowo-napięciowa dla ogniw TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO w programie SCAPS.

| Tabela 3. Parametry o | gniw wyliczone | przez progra | m SCAPS. |
|-----------------------|----------------|--------------|----------|
|-----------------------|----------------|--------------|----------|

| Parametr                              | CuO   | Cu <sub>2</sub> O |  |
|---------------------------------------|-------|-------------------|--|
| J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ] | 25,09 | 9,42              |  |
| η [%]                                 | 22,74 | 7,70              |  |
| V <sub>MPP</sub>                      | 0,8   | 0,8               |  |
| $J_{MPP}$                             | 25,07 | 9, 63             |  |



Rys. 3. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa dla ogniw TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O – różnica jest obserwowana prawie dla całego zakresu. Pojemność złączowa dla Cu<sub>2</sub>O zanika dużo szybciej – charakterystyka jest bardziej zbliżona do typowej diodowej.

Na podstawie danych dotyczących pojemności wykreślona została charakterystyka Mott Schottky'iego, rys. 4. Charakterystyka Mott Schottky jest odwrotnością kwadratu pojemności i przedstawia gestość domieszkowania w zależności od napiecia flat-band [18]. Dla TiO<sub>2</sub>/CuO krzywa maleje wykładniczo, natomiast dla TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>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 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O.



Rys. 4. Charakterystyka Mott Schottky dla ogniw TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO w programie SCAPS.



Rys. 5. Sprawność w funkcji gęstości defektów dla ogniw  $TiO_2/Cu_2O$ ,  $TiO_2/CuO$ .

Na rys. 5 porównano wpływ gęstości defektów na sprawność ogniw. Dla TiO2/Cu2O wpływ defektów w warstwach TiO2 i Cu2O jest porównywalny, ale większy dla warstwy absorbera (przy 1E+28 1/cm3 dla Cu2O sprawność ogniwa spada do 4%). W ogniwie TiO2/CuO widać wyraźny spadek sprawności już koncentracji defektów powyżej 1E+14 1/cm3 dla CuO. Z drugiej strony jednak domieszkowanie warstwy TiO2 ma niewielki wpływ na pracę tego przyrządu.

#### Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki symulacji numerycznej struktury fotowoltaicznej TiO2/CuO oraz TiO2/Cu2O w programie SCAPS. Obliczono parametry fotowoltaiczne (Jsc, n, V<sub>MPP</sub>, J<sub>MPP</sub>) dla standardowych warunków testowych STC oraz zbadano wpływ warstwy absorbera (Cu<sub>2</sub>O, CuO) i warstwy buforowej (TiO<sub>2</sub>) na działanie ogniw słonecznych. Symulacja pracy ogniw potwierdza ich ogromny potencjał, gdyż ich teoretyczna sprawność może osiągnąć poziom 8% dla TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O i 20% dla TiO<sub>2</sub>/CuO. Wartości te, otrzymane w oparciu o wyliczenia z programu są również zgodne z postulatami innych autorów (dla TiO<sub>2</sub>/CuO ~16%) [19]. Porównane charakterystyki pojemnościowo-napięciowe potwierdzają większą pojemność (około 1,5 raza) dla ogniwa TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O. Analiza wpływu defektów na sprawność ogniwa ukazuje dużą wrażliwość warstwy CuO, na wzrost koncentracji defektów przy 5E+16 cm<sup>3</sup>. W charakterystyce Mott Schottky'iego zaobserwowano oczekiwany przebieg wykresu Z tego względu można uznać, że warstwa Cu<sub>2</sub>O 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

- D. Li, C-J. Chiena, S. Deora, P-Ch. Chang, E. Moulinc J. G. Lu, Prototype of a scalable core–shell Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 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 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 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 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> 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, Warszawa1997.
- [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<sub>2</sub> 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.
- $[10]\mbox{Abdu}, \mbox{Y.} and \mbox{Musa}, \mbox{A.O}, \mbox{Bayero}, \mbox{COPPER} (I) \mbox{OXIDE} (\mbox{Cu}_2\mbox{O}) \\ \mbox{BASED} \mbox{SOLAR} \mbox{CELLS} \mbox{A} \mbox{REVIEW}, \mbox{Journal of Pure and} \\ \mbox{Applied Sciences}, \mbox{2(2)}, \mbox{s. 8} \mbox{12}. \\ \label{eq:absence}$
- [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 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub>, nanostructures PV using SCAPS, artykuł zaakceptowany do Journal of Physics: Conference Series.
- [15]Gou, L., Murphy, C.J.,Solution-phase synthesis of Cu<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> 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 róznych typów, Politechnika Łódzka, praca magisterska, 2015.
- [19]L. Zhu, Development of Metal Oxide Solar Cells through Numerical Modelling, rozprawa doktorska, 2012.