

Моделирование солнечного элемента на основе пленок Co_3O_4 и $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$

© И.А. Гуляева, В.В. Петров

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, 347922 Таганрог, Россия

E-mail: iten@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 10 мая 2023 г.

В окончательной редакции 26 июня 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведено численное моделирование солнечного элемента на основе гетероперехода нанокристаллических пленок оксида цинка, модифицированного оксидом кобальта $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, и оксида кобальта (Co_3O_4) , сформированных методом твердофазного пиролиза. Исследовано влияние на фотоэлектрические параметры сродства к электрону пленок $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, толщины слоя Co_3O_4 и концентрации в нем акцепторов.

Ключевые слова: солнечный элемент, гетеропереход, фотоэлектрические параметры.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56954.5009C

1. Введение

Одними из наиболее подходящих материалов для солнечных элементов на основе $p-n$ -перехода являются полупроводниковые оксиды металлов, среди которых широкое применение получили оксид цинка (ZnO) и оксид кобальта (Co_3O_4) [1], а также композитные наноматериалы на их основе [2]. Ранее методом низкотемпературного твердофазного пиролиза нами сформированы пленки чистого оксида цинка, оксида цинка, модифицированного оксидом кобальта $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ [3] и оксидом олова (SnO_2-ZnO) [4,5]. Эти пленки проявляют фотоэлектрические [3,6] и газочувствительные [4] свойства. Введение второго оксида в структуру ZnO изменяет работу выхода электрона, сродство к электрону, ширину запрещенной зоны [5,6].

2. Эксперимент

Тонкие нанокompозитные Co_3O_4 -пленки и $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ -пленки с соотношением $\text{Co}:\text{Zn}$ от 1:99 до 10:90 синтезированы методом твердофазного пиролиза на поликорковых подложках, а также измерены их структурные, оптические и электрофизические параметры [3,6]. Модификация оксида цинка оксидом кобальта позволяет варьировать их оптические, электрофизические и поверхностные свойства. У полученных пленок измерены ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда. Эти данные были использованы при численном моделировании (см. таблицу).

В данной работе моделирование солнечных элементов на основе гетероперехода пленок Co_3O_4 и $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ проводилось в программе численного моделирования SCAPS-1D. Особенностью этой программы является то, что в ней учитывается возможность туннелирования носителей заряда на гетеропереходах [7–10]. Процессы туннелирования могут про-

исходить в пленках $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, так как $p-n$ -переходы в их структуре способствуют существованию внутренних электрических полей [6,8].

Солнечный элемент состоял из фронтального контакта на основе оксида индия-олова (ITO), фотоактивного слоя n -типа $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, фотоактивного слоя p -типа Co_3O_4 , и тыльного контакта (Ni). Для полупроводниковых слоев эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, а тепловая скорость носителей заряда — 10^7 см/с . Ширина запрещенной зоны для Co_3O_4 составила 1.6 эВ, а для $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ — 3.13 эВ. Сродство к электрону (χ) для слоя $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ изменялось в пределах 4.48–4.9 эВ.

При моделировании принималось, что основными дефектами в слое Co_3O_4 являются вакансии кислорода, которые также являются акцепторами. Механизм рекомбинации описывался согласно теории Шокли–Рида–Холла. Работа выхода из фронтального контакта (ITO) составляла 4.4 эВ, а из тыльного контакта (Ni) — 5 эВ [11].

3. Результаты и обсуждение

Варьируемыми параметрами, влияющими на фотоэлектрические параметры солнечных элементов, явля-

Физические параметры материалов структуры солнечного элемента ITO/ n - $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ / p - Co_3O_4 /Ni

Параметры	p - Co_3O_4	n - $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$
Толщина, нм	200	100
$N_A, \text{ см}^{-3}$	$10^{12}-10^{17}$	—
$N_D, \text{ см}^{-3}$	—	10^{14}
$E_g, \text{ эВ}$	1.6	3.13
$\chi, \text{ эВ}$	4	4.48–4.9
$N_C/N_V, \text{ см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{17}/1.1 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{18}/1.8 \cdot 10^{19}$
$\mu_n/\mu_p, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	100/1.5	100/25

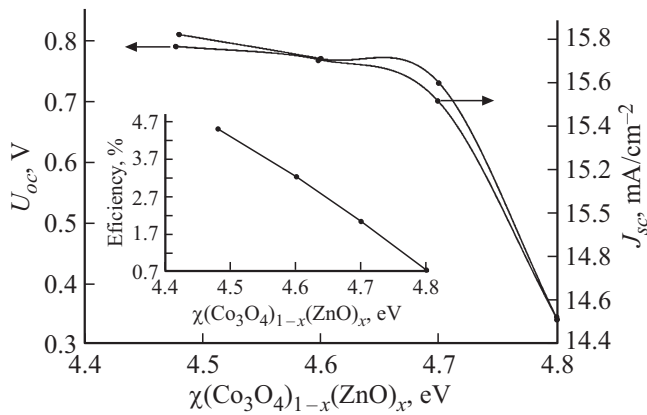


Рис. 1. Зависимость напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания и эффективности (см. вставку) от сродства к электрону пленки $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$.

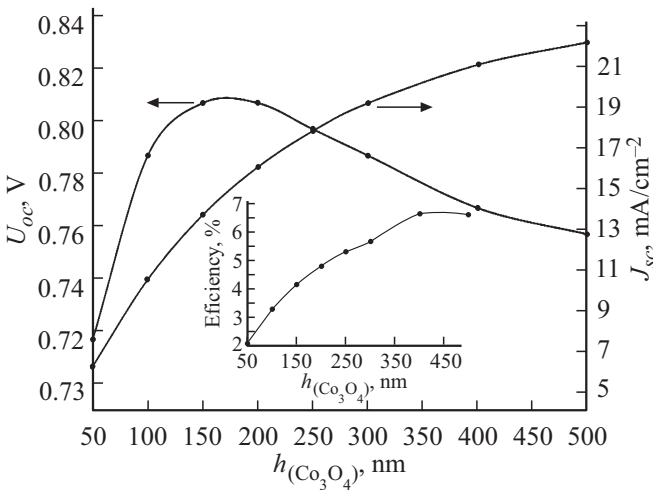


Рис. 2. Влияние толщины слоя Co_3O_4 на напряжение холостого хода, плотность тока короткого замыкания и эффективность (см. вставку).

ются сродство к электрону пленок $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, толщина слоя и концентрация акцепторов в слое Co_3O_4 . На рис. 1 представлена зависимость эффективности (Efficiency), напряжения холостого хода (U_{oc}) и плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) от этих параметров при изменении сродства к электрону (χ).

Из рисунка можно сделать вывод, что наибольшей эффективностью, напряжением холостого хода и плотностью тока короткого замыкания обладает пленка $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, в которой параметр χ равен 4.48 эВ. Величины U_{oc} и J_{sc} незначительно уменьшаются с увеличением параметра χ до 4.7 эВ, затем падение становится более резким. Эффективность же при этом линейно падает. Это объясняется тем, что при увеличении χ потенциальный барьер, возникающий на границе гетероперехода, становится выше, что препятствует переносу носителей заряда через него.

Для дальнейшего моделирования зависимости фотоэлектрических параметров солнечного элемента от концентрации акцепторов в слое Co_3O_4 значение χ принималось равным 4.48 эВ. Расчеты показали, что увеличение концентрации акцепторов в слое Co_3O_4 с 10^{12} до 10^{17} cm^{-3} приводит к уменьшению плотности тока короткого замыкания с 15.78 до 11.05 mA/cm^2 и к увеличению напряжения холостого хода с 0.72 до 2.74 В. Последнее связано с увеличением плотности тока насыщения (J_0) [10–12].

Значение V_{oc} ограничивается величиной J_0 , которая уменьшается при увеличении Na. Оптимальная концентрация акцепторов фотоактивного слоя Co_3O_4 составляет $\sim 10^{14}$ cm^{-3} . Результаты моделирования влияния толщины (h) слоя Co_3O_4 на фотоэлектрические параметры приведены на рис. 2. Здесь использовались параметры: $\chi(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x = 4.48$ эВ, толщина слоя $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ равна 100 нм, концентрации акцепторов в слое Co_3O_4 .

Из рисунка видно, что наилучшие фотоэлектрические характеристики (эффективность — 6.62%, $J_0 = 20.79$ mA/cm^2 , $V_{oc} = 0.77$ В, фактор заполнения — 38.7%) достигаются при толщине h слоя Co_3O_4 , равном 400 нм. Наличие максимума связано с тем, что при увеличении толщины пленки возрастает ток короткого замыкания, который стремится к насыщению, в то время как напряжение холостого хода уменьшается вследствие возрастания скорости рекомбинации [11,12]. Полученные нами результаты моделирования лучше параметров солнечного элемента на гетеропереходе $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, который исследовался в работе [13]. Здесь V_{oc} составило 14 мВ, J_{sc} — ~ 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, фактор заполнения (FF) равен 0.25, а эффективность преобразования энергии составила всего $7 \cdot 10^{-5}\%$. Маленькое значение показателя эффективности, полученное в работе [13], как показывает рис. 1, может быть связано с высоким значением сродства к электрону у пленки ZnO. К тому же в работе [13] толщина слоя Co_3O_4 равна 250 нм, а это, как видно из рис. 2, не является оптимальным.

4. Заключение

Проведенное моделирование показало, что формирование солнечных элементов на основе гетероперехода пленок Co_3O_4 и $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, сформированных твердофазным пиролизом, является перспективным, так как варьируя концентрацию Co_3O_4 в пленке $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$, можно подобрать такие ее электрофизические характеристики, которые позволяют получить более высокие показатели фотоэлектрических параметров. Оптимальные параметры структуры солнечного элемента получены при толщине слоя Co_3O_4 (400 нм), концентрации акцепторов (10^{14} cm^{-3}) в нем, значения сродства к электрону в слое $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ (4.48 эВ). Солнечный элемент продемонстрировал следующие фотоэлектрические параметры: эффективность — 6.62%, плотность тока короткого замыкания — 20.79 mA/cm^2 , напряжение холостого хода — 0.77 В, фактор заполнения — 38.7%.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00621, <https://rscf.ru/project/22-29-00621/>) в Южном федеральном университете.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Perez-Tomas. *Adv. Mater. Interf.*, **6** (15), 1900471 (2019). DOI: 10.1002/admi.201900471
- [2] H. Saadi, Z. Benzarti, P. Sanguino, J. Pina, N. Abdelmoula, J.S.S. de Melo. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **34**, 116 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09470-5>
- [3] I.A. Gulyaeva, I.O. Ignatieva, E.M. Bayan, V.V. Petrov. *St.Petersb. State Polytech. Univ. J. Phys. Math.*, **15** (3.3), 271 (2022). DOI: 10.18721/JPM.153.353
- [4] V.V. Petrov, A.P. Ivanishcheva, M.G. Volkova, V.Yu. Storozhenko, I.A. Gulyaeva, I.V. Pankov, V.A. Volochaev, S.A. Khubezhov, E.M. Bayan. *Nanomater.*, **12**, 2025 (2022). DOI: 10.3390/nano12122025
- [5] E.M. Bayan, V.V. Petrov, M.G. Volkova, V.Yu. Storozhenko, A.V. Chernyshev. *J. Adv. Dielect.*, **11** (05), 2160008 (2021). DOI: 10.1142/S2010135X21600080
- [6] V.V. Petrov, V.V. Sysoev, I.O. Ignatieva, I.A. Gulyaeva, M.G. Volkova, A.P. Ivanishcheva, S.A. Khubezhov, Y.N. Varzarev, E.M. Bayan. *Sensors*, **23** (12), 5617 (2023). <https://doi.org/10.3390/s23125617>
- [7] J. Verschraegen, M. Burgelman. *Thin Sol. Films*, **515** (15), 6276 (2007). DOI: 10.1016/j.tsf.2006.12.049
- [8] J. Zheng, Y. Zhang, C. Jing, H. Zhang, Q. Shao, R. Ge. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **5**, 2406 (2022). DOI: 10.1007/s42114-022-00448-9
- [9] L. Chen, X. Chen, Y. Liu, Y. Zho, X. Zhang. *J. Semicond.*, **38**, 054005 (2017). DOI: 10.1088/1674-4926/38/5/054005
- [10] A. Morales-Acevedo, N. Hernández-Como, G. Casados-Cruz. *Mater. Sci. Eng. B*, **177** (16), 1430 (2012). DOI: 10.1016/j.mseb.2012.01.010
- [11] А.В. Саенко, В.С. Климин, А.А. Рожко, С.П. Малюков. *Прикл. физика*, **4**, 5463 (2022). DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-54-63
- [12] H.-J. Du, W.-Ch. Wang, Y.-F. Gu. *Chi. Phys. B*, **26** (2), 1 (2017). DOI: 10.1088/1674-1056/26/2/028803
- [13] T. Li, M. Ichimura. *Semicond. Sci. Technol.*, **36**, 095030 (2021). DOI: 10.3390/ma15134513

Редактор Г.А. Оганесян

Modeling of a solar cell based on Co_3O_4 and $\text{Co}_3\text{O}_4-(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ films

I.A. Gulyaeva, V.V. Petrov

Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, Southern Federal University, 347922 Taganrog, Russia

Abstract Numerical simulation of a solar cell based on the heterojunction of nanocrystalline films of zinc oxide modified with cobalt oxide $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ and cobalt oxide (Co_3O_4) formed by solid-phase pyrolysis is carried out. The effect of the electron affinity of $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ films, the thickness of the Co_3O_4 layer and the concentration of acceptors in it on the photoelectric parameters is investigated.