

文章编号: 1674-2869(2017)02-0158-06

ZnO/Cu₂O 光伏器件性能的模拟研究

邓泉荣^{1,2}, 李义奇¹, 陈恋¹, 王升高¹

1. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉大学), 湖北 武汉 430205;

2. 河南省低碳及环境材料国际联合实验室(郑州大学), 河南 郑州 450001

摘要:为进一步理解 n-ZnO/p-Cu₂O 异质结光伏器件内部运行机制和影响器件光电效率的主要因素, 利用 AMPS-1D 光伏器件模拟软件对 ZnO/Cu₂O 异质结器件的光伏性能进行模拟计算研究. 通过调节 ZnO 厚度与施主浓度、Cu₂O 厚度与受主浓度、背电极金属功函数对器件的输出性能进行计算和分析. 结果表明, 在 ZnO 施主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 厚度为 200 nm, Cu₂O 受主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 厚度为 9 500 nm, 背电极的功函数高于 4.8 eV 时, 器件光电转化效率高达 16.9%. 通过在 Cu₂O 中增加体缺陷及在 ZnO/Cu₂O 界面处增加界面缺陷, 计算和分析缺陷对器件性能的影响. 当 Cu₂O 层体缺陷浓度高于 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 或界面缺陷浓度高于 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时, 器件的光电转化效率严重衰减, 说明降低 Cu₂O 体缺陷及界面缺陷是提高器件效率的关键.

关键词: AMPS-1D; n-ZnO/p-Cu₂O 异质结; 体缺陷; 界面缺陷; 光伏器件

中图分类号: O475 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.02.010

Simulation Study on Performance of ZnO/Cu₂O Photovoltaic Devices

DENG Quanrong^{1,2}, LI Yiqi¹, CHEN Lian¹, WANG Shenggao¹

1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China;

2. International Centre for Designer Low-Carbon and Environmental Materials(Zhengzhou University), Zhengzhou 450001, China

Abstract: To explore the working mechanism and the main factors on the power conversion efficiency of n-ZnO/p-Cu₂O heterojunction photovoltaic devices, we simulated the photovoltaic performance of ZnO/Cu₂O heterojunction devices by using Analysis of Microelectronic and Photonic Structures-one Dimensional software. The devices performances were systematically analyzed through adjusting the thickness and donor number density of ZnO, the thickness and acceptor number density of Cu₂O, as well as the back electrode work function. The results reveal that the power conversion efficiency of the optimized devices can reach 16.9% when the thickness and donor number density of ZnO are 200 nm and $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, the thickness and acceptor number density of Cu₂O are 9 500 nm and $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ respectively, and the back electrode work function is higher than 4.8 eV. The influences of defects on devices performance were also analyzed by adding body defects in Cu₂O and interface defects at ZnO/Cu₂O interface. The conversion efficiency will deteriorate rapidly when the body defect density of Cu₂O is more than $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ or the interface defect density is more than $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Thus it is extremely important to decrease body defects of Cu₂O and treat interface defects to achieve high conversion efficiency.

Keywords: analysis of microelectronic and photonic structures-one dimensional; n-ZnO/p-Cu₂O heterojunction; body defects; interface defects; photovoltaic devices

收稿日期: 2016-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51442003, 11504277, 51072140, 51272178); 湖北省科技厅青年基金(2015CFB229); 湖北省教育厅中青年人才项目(Q20151502)

作者简介: 邓泉荣, 博士, 讲师. E-mail: quanrongdeng@gmail.com

引文格式: 邓泉荣, 李义奇, 陈恋, 等. ZnO/Cu₂O 光伏器件性能的模拟研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 158-163.

DENG Q R, LI Y Q, CHEN L, et al. Simulation study on performance of ZnO/Cu₂O photovoltaic devices [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 158-163.

随着光伏产业的发展,新型氧化物光伏器件由于其原材料无毒、稳定、资源丰富等特点逐渐受到研究者广泛关注.带隙宽度为 2.10 eV 的 Cu₂O 是一种直接带隙半导体,具有比晶体 Si 更高的光吸收系数,被认为是最具有潜力的光伏材料之一^[1-5].实验制备的 Cu₂O 一般呈 p 型,需要与其他 n 型半导体材料组成异质结光伏器件,如 ZnO、TiO₂、CdS 等^[6-9],其中 ZnO 具有载流子迁移率高于 TiO₂、与 Cu₂O 能带结构匹配程度优于 CdS 等优点,被广泛用于制备 ZnO/Cu₂O 异质结薄膜光伏器件.利用 n 型 ZnO 为窗口层,p 型 Cu₂O 为吸收层构建的异质结,具有优异的光生载流子产生和输运效率,其理论转换效率高达 18%^[10].然而,Kazuya 等采用电化学沉积的方法制备 ZnO/Cu₂O 光伏器件仅获得 1.43% 的光电转换效率^[11],Yuki Nishi 等采用高温热氧化法在 ZnO 上制备 Cu₂O 形成光伏器件效率达到 4.12%,但仍远低于理论光电转换效率^[12].为进一步提升 ZnO/Cu₂O 光伏电池的性能,揭示各层薄膜性能及界面缺陷对器件光伏性能的影响,本文从理论模拟计算出发,系统研究各层薄膜性能及界面缺陷对 n-ZnO/p-Cu₂O 异质结薄膜光伏器件

性能的影响及作用机理,为器件的实验研究提供理论指导.

1 实验部分

AMPS-1D (analysis of microelectronic and photonic structures-one dimensional) 光伏器件模拟软件是由宾夕法尼亚州立大学的 Fonash 教授领衔开发,根据材料性质及器件边界条件,基于对泊松方程、电子和空穴的连续性方程、复合/产生方程的求解来对要设计器件的结构和性能进行模拟计算.在对器件进行模拟时,需要输入每层材料的介电常数、电子和空穴迁移率、禁带宽度、电子亲和势、价带有效态密度、光吸收系数、掺杂浓度、层厚等参数,然后根据半导体器件基本方程组和器件边界条件求出器件特定位置的静电势、电子和空穴的准费米能级,再由此计算出载流子浓度、电场分布等,从而得到器件的输运性质.本文主要研究在 AM1.5 光照下,n-ZnO/p-Cu₂O 异质结光伏器件各层掺杂浓度、厚度及缺陷等对薄膜电池性能的影响及作用机理,其中 ZnO 和 Cu₂O 层具体参数^[13-15]见表 1.

表 1 计算所用 ZnO 和 Cu₂O 参数
Tab. 1 Parameters of ZnO and Cu₂O in simulation

参数 parameter	ZnO	Cu ₂ O ^[15]
介电常数	8.75 ^[13]	9.00
禁带宽度 / eV	3.37	2.10
电子亲和势 / eV	4.20 ^[14]	3.20
电子迁移率 / (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	200	40
空穴迁移率 / (cm ² ·V·s ⁻¹)	180	20
导带有效态密度 / cm ⁻³	3.3×10 ¹⁸	2.02×10 ¹⁸
价带有效态密度 / cm ⁻³	6.00×10 ¹⁸	1.11×10 ¹⁹
受主掺杂浓度 / cm ⁻³	0	1.0×10 ¹⁴ ~1.0×10 ¹⁹
施主掺杂浓度 / cm ⁻³	1.0×10 ¹⁴ ~1.0×10 ¹⁹	0
类受主和类施主尾带特征能 / eV	0.01, 0.01	0.01, 0.01
带尾态密度 / (cm ⁻³ ·eV ⁻¹)	0, 0	1.0×10 ¹⁴ , 1.0×10 ¹⁴
施主态时电子和空穴捕获面积 / cm ²	1×10 ⁻¹⁵ , 1×10 ⁻¹⁷	1×10 ⁻¹⁵ , 1×10 ⁻¹⁷
受主态时电子和空穴捕获面积 / cm ²	1×10 ⁻¹⁷ , 1×10 ⁻¹⁵	1×10 ⁻¹⁷ , 1×10 ⁻¹⁵
转变能级 / eV	1.69	1.05

在实际制备 Cu₂O 薄膜过程中,不论采取何种制备方法都会产生缺陷,这些缺陷有时会对器件性能起到决定性作用. AMPS 模拟软件提供 2 种不同的缺陷模型:缺陷能级不连续的分层能级模型,缺陷能级呈能带状分布的连续定域缺陷态模型,

根据 Cu₂O 薄膜的缺陷形式,本研究采用连续定域缺陷模型对 Cu₂O 薄膜中体缺陷进行模拟,具体参数见表 2. 此外,ZnO 与 Cu₂O 晶格失配必然会在异质结界面处形成界面缺陷态,成为影响器件性能的另一个关键因素.由于 AMPS-1D 不能直接对

界面缺陷态进行模拟,通常的做法是在界面处插入一层均匀地含有大量缺陷的薄层,因此可以选择连续的定域 U 型缺陷对其模拟. 为了研究界面

缺陷影响机制,本研究在 ZnO 和 Cu₂O 之间插入 4 nm 界面层,界面层缺陷参数如表 2 所示,其他参数设置与 Cu₂O 相同.

表 2 缺陷态参数设置

Tab. 2 Parameters for defects

参数 parameter	界面缺陷 interface defect	体缺陷 body defect
高斯缺陷施主和受主态密度 / cm^{-3}	$1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{21}$, $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{21}$	
高斯缺陷施主和受主峰能级 / eV	0.7, 0.7	
能带标准差 / eV	0.1, 0.1	
高斯类施主能级电子和空穴交叉捕获面积 / cm^2	1×10^{-19} , 1×10^{-18} [16]	
高斯类受主能级电子和空穴交叉捕获面积 / cm^2	1×10^{-18} , 1×10^{-19}	
厚度 / nm	4	
转变能级 / eV		1.05
禁带中部类受主和类施主状态密度 / $(\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1})$		$1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{21}$
禁带中部类受主能级电子和空穴捕获面积 / cm^2		1×10^{-17} , 1×10^{-15} [16]
禁带中部类施主能级电子和空穴捕获面积 / cm^2		1×10^{-15} , 1×10^{-17}

2 结果与讨论

2.1 ZnO 施主浓度及 Cu₂O 受主浓度对光伏器件性能影响

为了研究 n 型窗口层 ZnO 施主浓度 N_D 对 n-ZnO/p-Cu₂O 光伏器件性能的影响,设定 ZnO 厚度为 200 nm, p 层光吸收层 Cu₂O 厚度为 1 000 nm,以保证足够的光吸收强度, Cu₂O 受主浓度 N_A 为 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 当 ZnO 施主浓度从 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 逐渐变化到 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, ZnO/Cu₂O 异质结光伏器件的各项性能变化如图 1 所示. 由图 1 可知,随着 ZnO 施主浓度的逐渐增加,器件开路电压 (V_{oc}) 几乎不变,当施主浓度高于 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时,短路电流 (J_{sc}) 略微减小,填充因子 (FF) 明显增加,导致光电转化效率 (Eff) 从 6.6% 增加到 7.2%. 由此可见 ZnO 施主浓度越高,该光伏器件的光电转化效率越高.

选择 ZnO 施主掺杂浓度 N_D 为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 调节 p 层受主掺杂浓度从 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 逐渐增加至 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 计算出光伏器件的各项性能改变如图 2 所示. 随着 Cu₂O 受主浓度增加, 导带和价带位置相对费米能级向上移动, p-n 结内建电势增加, 引起 V_{oc} 逐渐增加. 通过比较不同受主浓度下界面处的能带结构图 (图 3) 可以看出, Cu₂O 受主浓度较低时, 界面处能带发生弯曲, 有利于载流子的传输, 随着受主浓度增加, 能带弯曲减弱, 载流子的有效传输受到抑制, 短路电流逐渐减少. 因此, 器件光电效率随着 Cu₂O 受主浓度增加先减小后增加.

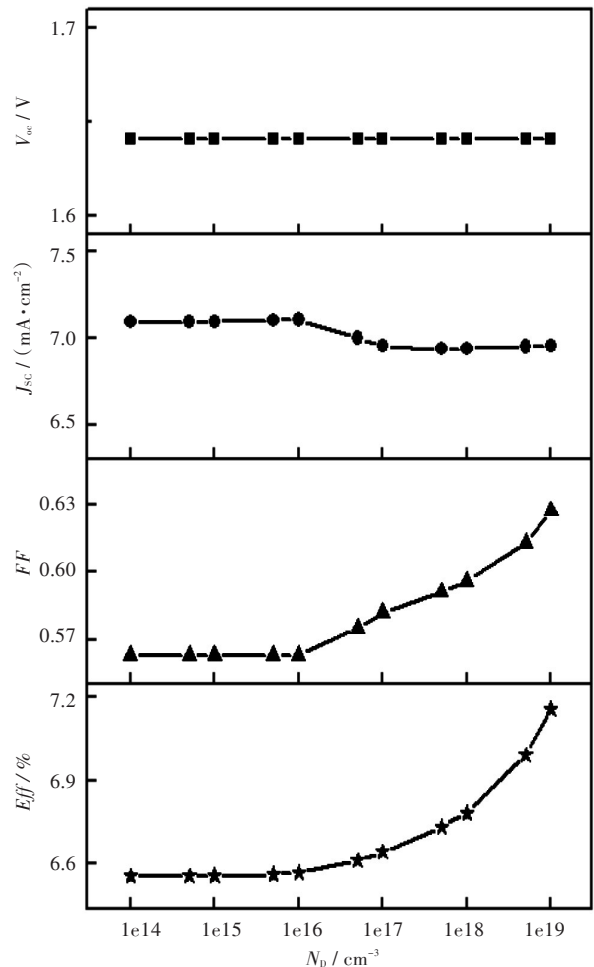
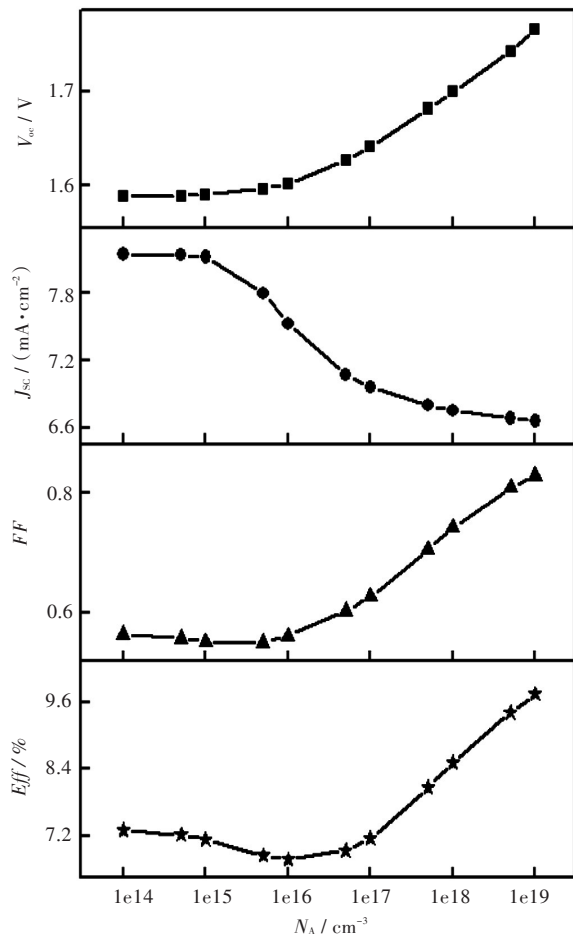
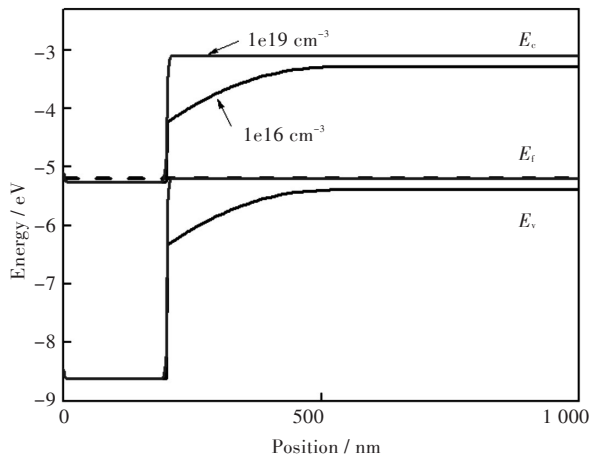


图 1 ZnO 施主浓度对器件性能的影响

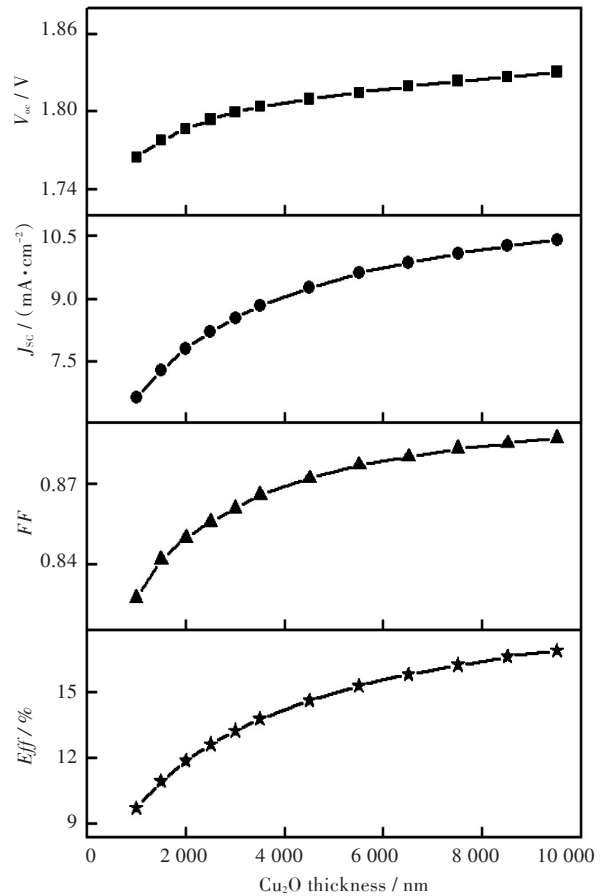
Fig. 1 Effect of donor number density of ZnO on devices performance

图2 Cu₂O受主浓度对器件性能的影响Fig. 2 Effect of acceptor number density of Cu₂O on devices performance图3 不同Cu₂O受主浓度下器件能带结构图Fig. 3 Energy band diagrams of devices at different acceptor number densities of Cu₂O

2.2 Cu₂O厚度对太阳能电池性能影响

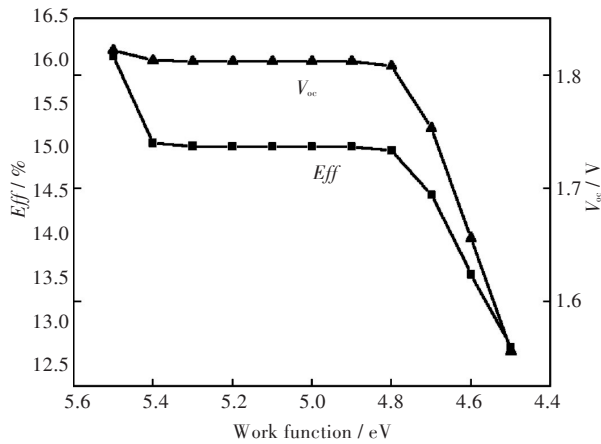
设定ZnO厚度为200 nm,施主浓度 N_D 为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,Cu₂O受主浓度 N_A 为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,当Cu₂O厚度从1 000 nm逐渐变化到9 500 nm时,

ZnO/Cu₂O异质结光伏器件的各项性能如图4所示.由图4可以看出,随着Cu₂O厚度增加,器件 Eff 、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 逐渐增大,这主要是因为Cu₂O为光吸收层,随着其厚度增加,对光的吸收率更高,所以光生载流子的数量大幅度增加,电流密度迅速升高.随着厚度进一步增加,Cu₂O对太阳光的吸收趋于极限,电流密度增加减缓.理想情况下,光伏器件开路电压取决于异质结内建电势和短路电流密度,随着Cu₂O厚度增加,内建电势几乎不变,因此,开路电压随着短路电流的变化先增加后趋于稳定.在光照强度保持不变的情况下,厚度增加至9 500 nm,光电转化效率逐渐升高到16.9%.

图4 Cu₂O厚度对器件性能的影响Fig. 4 Effect of Cu₂O thickness on performance of devices

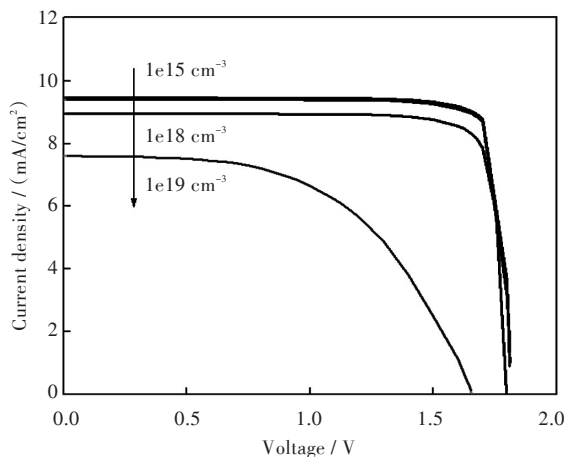
2.3 背电极功函数对光伏器件性能影响

当背电极功函数较小时,电极与Cu₂O之间形成肖特基接触,不利于空穴从Cu₂O向背电极的有效传输,从而导致 V_{oc} 和 Eff 的下降.图5为 V_{oc} 、 Eff 随电极功函数减小的变化曲线,当功函数小于4.8 eV时, V_{oc} 和 Eff 会大幅下降,因此实际制备器件时需要选择功函数较大的金属做背电极,如Au、Pt、Ag等.

图5 背电极功函数对器件 V_{oc} 和 Eff 的影响Fig. 5 Effect of back electrode work on V_{oc} and Eff of devices

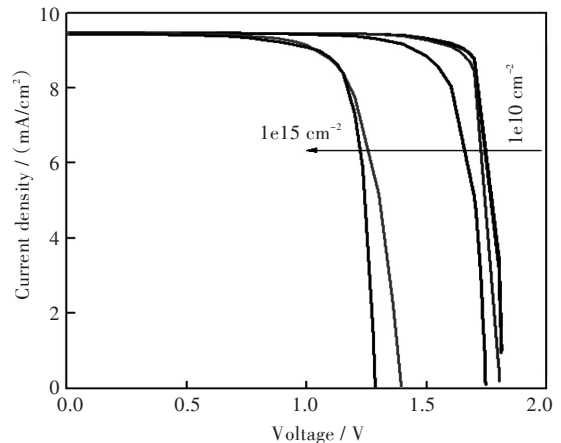
2.4 Cu_2O 层缺陷浓度对太阳能电池性能的影响

作为器件的光吸收层, Cu_2O 层的厚度远高于 ZnO 窗口层,且考虑到 Cu_2O 在实际制备过程中易形成缺陷等特点,本文主要研究 Cu_2O 层中体缺陷对器件性能的影响. 设定 ZnO 厚度为 200 nm, Cu_2O 厚度为 5 000 nm, ZnO 施主掺杂浓度 N_D 为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, Cu_2O 受主掺杂浓度 N_A 为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,当 Cu_2O 层中体缺陷浓度从 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 变化到 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,模拟计算出该异质结双层光伏器件的 $J-V$ 曲线如图6所示. 从图6中可以看出,当 Cu_2O 体缺陷浓度低于 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,由于缺陷浓度远低于受主浓度,器件性能受体缺陷浓度的影响较小. 随着体缺陷浓度进一步增加到略低于施主浓度时,由缺陷引起的载流子复合明显增加,显著减小了光生载流子有效传输和收集. 当体缺陷浓度高于 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 后,器件的性能衰减非常明显,器件缺陷达到 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,器件开路电压及短路电流密度均显著减小,器件光电转化效率也会随之大幅减小.

图6 不同 Cu_2O 体缺陷浓度下器件 $J-V$ 曲线Fig. 6 $J-V$ curves of devicesat different body defect densities of Cu_2O

2.5 界面缺陷对光伏器件性能影响

当 ZnO 厚度为 200 nm、施主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Cu_2O 厚度为 5 000 nm、受主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 界面缺陷态密度从 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 到 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 变化时, $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结光伏器件的 $J-V$ 曲线如图7所示. 当界面缺陷高于 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以后, 器件光电效率显著降低. 因此,适当的界面处理以降低界面缺陷是提高器件性能的有效途径之一.

图7 不同界面缺陷浓度下器件 $J-V$ 曲线Fig. 7 $J-V$ curves of devices

at different interface defect densities

3 结 语

理想情况下, ZnO 厚度为 200 nm、施主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Cu_2O 厚度为 5 000 nm、受主浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 背电极功函数高于 4.8 eV时, 器件光电转换效率可达 15.0%. 当 Cu_2O 厚度增加至 9 500 nm, 光电转化效率可达 16.9%. 当 Cu_2O 中体缺陷浓度超过 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 器件光电转化效率会显著减小. 当 $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 界面处缺陷密度高于 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时, 转化效率随着缺陷浓度增加会急剧下降, 因而降低 Cu_2O 体缺陷及 $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 界面处缺陷是提高器件效率的关键.

参考文献:

- [1] RAFEA M A, ROUSDHY N. Determination of the optical band gap for amorphous and nanocrystalline copper thin films prepared by SILAR technique [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42 (1): 15413-15418.
- [2] BALAMURUGAN B, ARUNA I, METHA B R, et al. Size-dependent conductivity-type inversion in Cu_2O nanoparticles [J]. Physical Review B: Condensed Matter, 2004, 69(16):1124-1133.
- [3] BAUMEISTER P W. Optical absorption of cuprous oxide

- [J]. Physical Review, 1961, 121(2): 359–362.
- [4] GHIJSEN J, TJENG L H, ELP J V, et al. Electronic structure of Cu₂O and CuO [J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1988, 38(16): 11322–11330.
- [5] GHIJSEN J, TJENG L H, ESKES H, et al. Resonant photoemission study of the electronic structure of CuO and Cu₂O [J]. Physical Review B, 1990, 42(4): 2268–2274.
- [6] YAN H H, SONG P, ZHANG S, et al. Facile synthesis, characterization and gas sensing performance of ZnO nanoparticle-coated MoS₂ nanosheets [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 662: 118–125.
- [7] HE Z M, XIA Y M, TANG B, et al. Study on nanocrystalline ZnO film electrode with ZnPc dye and PbS quantum dots composite sensitization [J]. Journal of Optoelectronics, 2014, 25(8): 1506–1510.
- [8] YUAN Z L. Properties of a hybrid photodiode based on well-aligned ZnO nanowire array and regioregular P3HT [J]. Journal of Optoelectronics, 2014, 25(1): 36–41.
- [9] XIA Y M, ZHANG W, ZHANG Y F, et al. Solution growth of ZnO nanostructure arrays on FTO substrates at near room temperature [J]. Materials Letters, 2014, 131: 178–181.
- [10] LOFERSKI J J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion [J]. Journal of Applied Physics, 1956, 27(7): 777–784.
- [11] KAZUYA F, TAKEO O, TSUYOSHI A. Fabrication and characterization of ZnO/Cu₂O solar cells prepared by electrodeposition [J]. Applied Physics Express, 2013, 6(8): 133–142.
- [12] NISHI Y, MIYATA T, MINAMI T. The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O solar cells [J]. Thin Solid Films, 2013, 528(3): 72–76.
- [13] ZHU L, LUO J K, SHAO G S, et al. On optical reflection at heterojunction interface of thin film solar cells [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 111: 141–145.
- [14] CHEN W Z, HUANG X, CHEN C J, et al. Simulation analysis of heterojunction ZnO/CdS/Cu (In, Ca) Se₂ thin-film solar cells using wxAMPS [J]. Optik-international Journal for Light and Electron Optics, 2016, 127(1): 182–187.
- [15] ZHU L, SHAO G S, LUO J K. Numerical study of metal oxide hetero-junction solar cells with defects and interface states [J]. Semiconductor Science and Technology, 2013, 28(5): 055004–1–055004–9.
- [16] LIU F, ZHU J, WEI J F, et al. Numerical simulation: toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells [J]. Journal of Applied Physics Letters, 2014, 104(25): 253508–1–253508–4.

本文编辑:苗 变