

doi: 10.3788/gzxb20124106.0700

# CuO 薄膜的制备及其光伏特性

张君善<sup>1,2</sup>, 郭林肖<sup>3</sup>, 高斐<sup>1</sup>, 刘晓静<sup>1</sup>, 宋美周<sup>1</sup>, 李宁<sup>1</sup>

(1 陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2 武警工程大学 基础部, 西安 710086)

(3 航天第十六研究所, 西安 710100)

**摘要:**通过反应磁控溅射在 n 型硅和玻璃衬底上制备了 p 型 CuO 薄膜. 使用 X 射线衍射仪和紫外-可见光-近红外光度计研究了 p 型 CuO 薄膜的结构和光学特性, 得出其平均晶粒尺寸和光学带隙分别为 8 nm 和 1.36 eV. 通过研究其电压-电流关系确定了在 p 型 CuO 薄膜和 n 型硅衬底之间形成了 p-n 结. 在 AM 1.5 光照条件下 p-CuO/n-Si 电池的开路电压为 0.33 V, 短路电流密度为 6.27 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因数和能量转化效率分别为 0.2 和 0.41%.

**关键词:** CuO 薄膜; 磁控溅射; p-n 结; 光伏特性

**中图分类号:** O484

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2012)06-0700-4

## 0 引言

铜有两种主要的氧化相, 分别是氧化铜 CuO 和氧化亚铜 Cu<sub>2</sub>O, 它们是天然的 p 型半导体材料, 带隙分别为 1.2-1.9 eV 和 1.8-2.5 eV<sup>[1-2]</sup>. 由于铜的氧化物具有光学和电学特性良好、地球上含量丰富、无毒及成本较低等优点, 它们是具有很大应用潜力的光伏材料<sup>[3-5]</sup>. 在 AM 1 光照条件下, 基于载流子辐射复合机制的 Cu<sub>2</sub>O 太阳电池转化效率的理论极限值估计为 20%左右<sup>[6]</sup>. 已有报道 Cu<sub>2</sub>O/ZnO 异质结太阳能转化效率已超过 2%<sup>[5]</sup>.

跟 Cu<sub>2</sub>O 相比, CuO 更加稳定而且制备更容易, 其带隙与太阳光谱结构更相匹配, 因此它能够吸收更多的太阳光, 有望获得更高的光电转换效率, 因而 CuO 更适合用作太阳能电池材料. 2009 年, C. Wadia 等人对现有的光伏材料从地球储量、提取成本、光电性能等方面进行了综合比较, 发现二硫化亚铁(黄铁矿, FeS<sub>2</sub>)、硫化亚铜(Cu<sub>2</sub>S)和氧化铜(CuO)是最有前景的三种低成本光伏材料<sup>[7]</sup>. 然而目前关于 CuO 薄膜在太阳能电池上的应用研究国内外还很少<sup>[3]</sup>. 本文利用反应溅射在 n 型的 Si 和玻璃衬底上制备了 p 型 CuO 薄膜, 并得到 p 型 CuO 和 n 型 Si 形成的 p-n 结. 研究了 CuO 薄膜的结构和光学特性以及 p-CuO/n-Si 电池的光电转换特性.

## 1 实验

通过反应射频磁控溅射, 在玻璃和单晶硅 n-Si

(100)衬底(2Ωcm)上沉积 CuO 薄膜. 玻璃和单晶硅衬底均用标准 RCA 程序进行清洗, 然后将硅衬底浸入 10% 的 HF 溶液 20 秒以去除表面的氧化物. 两种衬底再用去离子水冲洗并用 N<sub>2</sub> 气流吹干. 靶材选用纯度为 99.999% 的铜, 溅射气体为 99.999% 的高纯氩气, 同样纯度的高纯氧气作为反应气体. 溅射前反应室的真空度为 2.0×10<sup>-4</sup> Pa. 溅射中保持 Ar 气流速为 20 sccm, O<sub>2</sub> 气流速为 10 sccm, 沉积室的气压为 0.5 Pa, 射频功率为 35 W, 基底温度为 200 °C. 沉积 1 小时, 得到厚约 100 nm 的 CuO 薄膜. 硅衬底的背部电极通过真空热蒸发 Al 膜并在 N<sub>2</sub> 氛围中 500 °C 退火 20 min 制备, 电池正面电极为通过掩膜蒸发铜得到的铜栅格. 通过 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD) (λ=0.154 nm)研究沉积的 CuO 膜的结构特性; 利用紫外-可见光-近红外分光光度计在 200~2500 nm 的波长范围研究 CuO 膜的光学特性; 测量 p-CuO/n-Si 异质结的暗电流-电压特性研究其结的电学特性; 在 AM 1.5 的光照条件下, 测量其电流-电压关系研究其光伏特性.

## 2 结果与讨论

图 1 是玻璃衬底上沉积得到 CuO 膜的 X 射线衍射图. 由图可见, 在 2θ=35.32° 处有一个很强的衍射峰, 此外在 32.25° 和 38.48° 处也有两个峰, 它们分别对应 CuO 的(002), (110)和(111)晶面的衍射.

**基金项目:** 香港何崇本新能源基金、国家自然科学基金(No. 61040057)和中央高校基础研究基金(No. GK000902052)资助

**第一作者:** 张君善(1982-), 男, 讲师, 硕士研究生, 主要研究方向为光学薄膜制备. Email: jshzhang163@163.com

**通讯作者:** 高斐(1965-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光伏材料, 太阳能电池. Email: feigao@snnu.edu.cn

**收稿日期:** 2011-10-09; **修回日期:** 2012-02-14

XRD 结果表明,溅射出的铜原子和等离子状态的氧充分反应,结果沉积生成 CuO 薄膜,这与文献[8-9]报道相符合. 根据 Scherrer 公式估算<sup>[10]</sup>,已沉积 CuO 膜的平均晶粒尺寸约为 8 nm. CuO 膜(002)面的衍射峰相比于块体在  $35.42^\circ$  峰位处向低角度有  $0.1^\circ$  的偏移,这表明 CuO 膜处于压应力状态. 这可能是由于两者的热膨胀系数不同(玻璃的比 CuO 的小)造成的. 在高温液相生长制备 CuO 膜中也发现了类似的现象<sup>[11]</sup>.

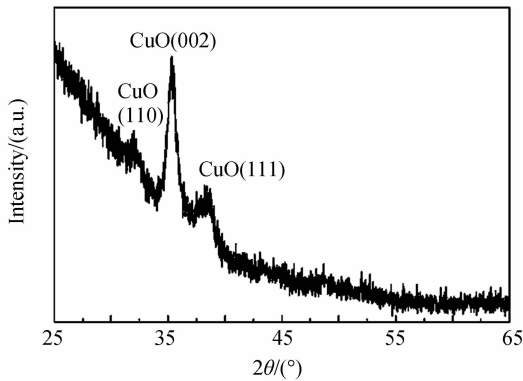


图1 玻璃衬底上沉积 CuO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of the CuO film on glass substrate

图 2 是玻璃衬底上沉积 CuO 膜的透射谱. 在近红外区 ( $800 \sim 2500$  nm), CuO 膜的透射率约为 55%, 吸收边约在 700 nm 处. 由于杂质和膜的缺陷对近红外辐射的吸收导致了近红外区透射率比较低. 根据透射谱的数据, 插图中画出了  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  相对于光子能量  $h\nu$  的关系曲线,  $\alpha$  为吸收系数<sup>[12]</sup>. 通过外延曲线的线性部分与  $h\nu$  轴相交, 估计出 CuO 膜的光学带隙约为 1.36 eV, 这与 Jana 等报道的一致<sup>[13-14]</sup>.

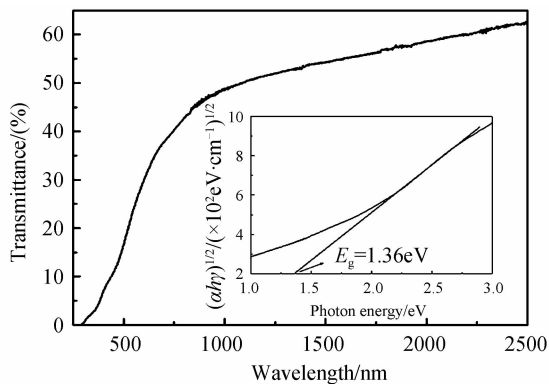


图2 玻璃衬底上沉积 CuO 薄膜的透射谱. 插图是  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  相对于光子能量  $h\nu$  的函数曲线

Fig. 2 Transmission spectrum of CuO film deposited on glass substrate. The inset shows a plot of  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  versus photon energy ( $h\nu$ ) for the CuO film

图 3 是 CuO/Si 结无光照时的双对数  $I-V$  特性曲线, 处于正向偏压状态, 温度为 293 K, 插图是其双极性的半对数图. 从  $I-V$  曲线上可看出, 在 2 V 的

正向和反向电压时, 正向电流和反向电流的比值约为 220 ( $I_F/I_R = 220$ ), 表明 CuO/Si 结有很强的整流特性. 这证明 CuO 薄膜和 n-Si 衬底之间形成了 p-n 结. 当给 CuO/Si 结的衬底施加负偏压时, 异质结表现为正向偏压导通, 说明 CuO 薄膜为 p 型半导体材料. 通过霍尔效应测量进一步证实 CuO 薄膜为 p 型导电, 其空穴浓度为  $2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 电阻率为  $0.23 \Omega \text{ cm}$ , 迁移率为  $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

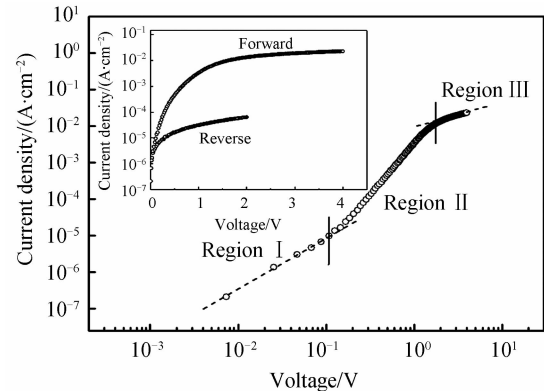


图3 CuO/n-Si 异质结处于 293 K 正向电流导通时的暗电流-电压特性曲线. 插图是双极轴半对数图

Fig. 3 Dark  $I-V$  characteristics of the prepared CuO/n-Si heterojunction at 293 K under a forward current.

The inset is a semilogarithmic plot in both polarities

在 CuO 中, 阳离子缺陷(铜离子空位和氧离子填隙)占主导地位, 大量铜离子空位的存在导致其 p 型导电<sup>[15]</sup>. Wu 等证明, 当不掺杂时, 不论是富铜还是富氧的情况, 铜离子空位都是最稳定的缺陷态, 这决定了 CuO 是一种天然的 p 型半导体材料<sup>[16]</sup>. Kawazoe 等认为铜离子的 3d 能级与氧的 2p 能级接近, 易于相互作用, 削弱了氧离子的负电性对引入的空穴的局域化作用, 使空穴可以自由移动, 有利于 p 型导电的形成<sup>[17]</sup>.

图中  $I-V$  曲线可划分为三个不同的区域(以 I, II, III 标注), I 区为低电压区, 二极管呈现高阻抗, 暗电流呈线性增长. II 区为中电压区 ( $V \approx 0.1 - 1.8 \text{ V}$ ), 电流大致遵循指数规律  $I \approx \exp(\alpha V)$  ( $\alpha = 1.40 \text{ V}^{-1}$ ), 这与隧穿复合机制相一致<sup>[18]</sup>. III 区是高电压区 ( $V > 1.8 \text{ V}$ ), 电流电压关系遵循指数定律,  $I \approx V^{1.05}$ , 这里的电流主要是空间电荷限制电流<sup>[19]</sup>.

图 4 是 p-CuO/n-Si 电池在无光和有光照时的  $I-V$  特性曲线. 结上所加电压相同时, 有光照时电流远大于无光照时的电流, 这是由于 CuO 和 Si 吸收光而产生电子-空穴对, 进而形成光电流. 测得 p-CuO/n-Si 异质结电池的开路电压约为 0.33 V, 短路电流密度约为  $6.27 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . 计算得出电池的填充因子和转化效率分别为 0.20 和 0.41%. 从图中还看出, 有光照时, 反向电流随着反向电压增大而增

大,这是由于在 CuO 薄膜中存在深能级态,这增大了势垒区的光生电流<sup>[20]</sup>,在 a-C/n-Si 结<sup>[20]</sup>和  $\beta$ -FeSi/n-Si 结<sup>[21]</sup>中也观察到了类似的现象。

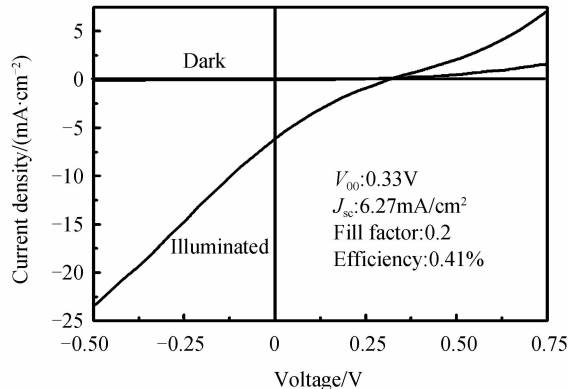


图4 p-CuO/n-Si 异质结分别在无光和有光照时的  $I$ - $V$  特性曲线

Fig. 4  $I$ - $V$  characteristics of the prepared p-CuO/n-Si heterojunction cell in the dark and under illumination

p-CuO/n-Si 异质结的填充因子比较小,这降低了其光电转化效率. 填充因子过小也导致了串联电阻比较高( $R_s = 167 \Omega$ )<sup>[20]</sup>. 一般来说,掺入杂质浓度越高则串联电阻越低. 在目前的研究中,未对 CuO 薄膜进行有意掺杂,这是其具有较高电阻率的重要原因. 这个问题可通过适当的掺杂加以解决,比如,已有报道通过掺杂 Cl 元素可降低 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的电阻率<sup>[5]</sup>.

### 3 结论

本文通过反应磁控溅射制备了 CuO 薄膜及 p-CuO/n-Si 异质结电池. 所制备的 p-CuO 薄膜的平均晶粒尺寸约为 8 nm,光学带隙约为 1.36 eV. 在 293K 下,该异质结在正负 2 V 电压下的整流率约为 223. 测得 p-CuO/n-Si 异质结电池的效率约为 0.41%. 可以采用以下两种途径进一步提高电池的效率,一是优化溅射沉积条件而制备出高质量的 CuO 薄膜,二是通过适当的掺杂减少其电阻率.

**致谢:**感谢香港何崇本新能源基金、国家自然科学基金(No. 61040057)和中央高校基础研究基金(No. GK000902052)支持.

#### 参考文献

[1] OGWU A A, BOUQUEREL E, ADEMOSU O, *et al.* The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, **38**(2): 266-271.

[2] SERIN N, SERIN T, HORZUM S, *et al.* Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20**(5): 398-401.

[3] WIJESUNDERA R P. Fabrication of the CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction using an electrodeposition technique for solar

cell applications[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2010, **25**(4): 045015-045019.

- [4] OLSEN L C, BOHARA R C, URIE M W. Explanation for low-efficiency Cu<sub>2</sub>O Schottky-barrier solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 1979, **34**(1): 47-49.
- [5] MITTIGA A, SALZA E, SARTO F, *et al.* Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu<sub>2</sub>O substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(16): 163502 (1-2).
- [6] IWANOWSKI R J, TRIVICH D. Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency in Cu/Cu<sub>2</sub>O Schottky barrier solar cells by H<sup>+</sup> ion irradiation[J]. *Physica Status Solidi A*, 1986, **95**(2): 735-741.
- [7] WADIA C, ALIVISATOS A P, KAMMEN D M. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(6): 2072-7.
- [8] RAY S C. Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, **68**(3-4): 307-312.
- [9] HOA N D, AN S Y, DUNG N Q, *et al.* Synthesis of p-type semiconducting cupric oxide thin films and their application to hydrogen detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, **146**(1): 239-244.
- [10] LANGGORD J I, WILSON A J C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1978, **11**(2): 102-113.
- [11] MARKWORTH P R, CHANG P R H, SUN Y, *et al.* Epitaxial stabilization of orthorhombic cuprous oxide films on MgO (110)[J]. *Journal of Materials Research*, 2000, **16**(4): 914-921.
- [12] MOHEMMED SHANID N A, ABDUL M. Khadar. Evolution of nanostructure, phase transition and band gap tailoring in oxidized Cu thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(18): 6245-6252.
- [13] JANA S, DAS S, DAS N S, *et al.* CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(6): 693-698.
- [14] DING Wen-ge, YUAN Jing, LI Wen-bo, *et al.* Thickness and optical constants calculation of hydrogenated amorphous silicon film based on transmission and reflectance spectra[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(7): 1096-1100.
- 丁文革,苑静,李文博等. 基于反射和透射光谱的氢化非晶硅薄膜厚度及光学常量计算[J]. *光子学报*, 2011, **40**(7): 1096-1100.
- [15] RAEBIGER Hannes, LANY Stephan, ZUNGER Alex. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu<sub>2</sub>O and related materials[J]. *Physical Review B*, 2007, **76**(4): 045209(1-5).
- [16] WU Dang-xin, ZHANG Qi-ming, TAO Meng. LSDA + U study of cupric oxide: electronic structure and native point defects[J]. *Physical Review B*, 2006, **73**(23): 235206(1-6).
- [17] KAWAZOE H, YASUKAWA M, HYODO H, *et al.* P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO[J]. *Nature*, 1997, **389**(6654): 939-942.
- [18] GHOSH R, BASAK D. Electrical and ultraviolet photoresponse properties of quasisaligned ZnO nanowires/p-Si heterojunction[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(24): 243106(1-3).

- [19] LAU H W, TAN O K, TRIGG D A, Charge injection and tunneling mechanism of solid state reaction silicon nanocrystal film[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(11): 113119(1-3).
- [20] SOGA T, KOKUBU T, HAYASHI Y, *et al.* Effect of rf power on the photovoltaic properties of boron-doped amorphous carbon/n-type silicon junction fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **482**(1-2): 86-89.
- [21] TATAR B, KUTLU K, ÜRGEN M. Synthesis of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si heterojunctions for photovoltaic applications by unbalanced magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **516**(1): 13-16.

## Fabrication of CuO Films and the Study of Its Photovoltaic Properties

ZHANG Jun-shan<sup>1,2</sup>, GUO Lin-xiao<sup>3</sup>, GAO Fei<sup>1</sup>, LIU Xiao-jing<sup>1</sup>, SONG Mei-zhou<sup>1</sup>, LI Ning<sup>1</sup>

(1 College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(2 Foundation Department, Engineering University of CAPF, Xi'an 710086, China)

(3 The 16th Institute of CASC, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** p-CuO films were deposited on n-Si and glass substrates through reactive magnetron sputtering. The structural and optical properties of the p-CuO films were investigated using X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis-NIR spectrophotometer. The average crystal size and optical band gap of the deposited p-CuO films were determined to be  $\sim 8$  nm and  $\sim 1.36$  eV, respectively. The formation of a p-n junction between the p-CuO film and n-Si substrate was confirmed by examining the current-voltage behavior of the junction. The p-CuO/n-Si junction cell had an open-circuit voltage of 0.33 V and short-circuit current density of 6.27 mA/cm<sup>2</sup> under AM 1.5 illumination. The fill factor and energy conversion efficiency were 0.2 and 0.41%, respectively.

**Key words:** CuO films; Reactive magnetron sputtering; p-n junctions; Photovoltaic properties