

引用格式: LI Jin-zhu, TIAN Ai-ling, LIU Bing-cai, *et al.* Preparation and Optoelectronic Properties of Semi-transparent Cu₂O/ZnO Heterojunction[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(8):0831003

李金珠,田爱玲,刘丙才,等. 半透明 Cu₂O/ZnO 异质结的制备及其光电性能研究[J]. 光子学报, 2020, 49(8):0831003

半透明 Cu₂O/ZnO 异质结的制备及其光电性能研究

李金珠, 田爱玲, 刘丙才, 王红军, 朱学亮

(西安工业大学 光电工程学院 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 西安 710021)

摘 要: 为研究具有更好材料稳定性的半透明薄膜太阳能电池, 本文采用直流磁控溅射技术沉积氧化亚铜(Cu₂O)薄膜和氧化锌(ZnO)薄膜, 制备了 Cu₂O/ZnO 异质结. 使用扫描电镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、薄膜测定系统和太阳能模拟器, 研究在不同氩/氧气体流量比的条件下制备的 Cu₂O 层对异质结的材料特性、光学特性及光电特性的影响. 研究结果表明: 在一定氩/氧气体流量比范围内制备的 Cu₂O/ZnO 异质结, 在 AM1.5 的标准模拟太阳光的照射下具有一定的光电转换能力, 可作为半透明太阳能电池的换能单元.

关键词: 半透明太阳能电池; 异质结; 磁控溅射; 氧化锌薄膜; 氧化铜薄膜

中图分类号: O475

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204908.0831003

Preparation and Optoelectronic Properties of Semi-transparent Cu₂O/ZnO Heterojunction

LI Jin-zhu, TIAN Ai-ling, LIU Bing-cai, WANG Hong-jun, ZHU Xue-liang

(*Shaanxi Province Key Laboratory of Optical Information Science and Technology, School of Photoelectric Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China*)

Abstract: In order to study the semi-transparent thin film solar cell with better material stability, use direct current magnetron sputtering technique to deposit cuprous oxide(Cu₂O) thin film and zinc oxide(ZnO) thin film, forming the Cu₂O/ZnO heterojunction. By using scanning electron microscope, X-ray diffractometer, raman spectrometer, thin film measurement instrument and solar simulator, the influence caused by Cu₂O layer prepared under different Ar/O₂ gas flow ratio on material properties, optical properties and photoelectric properties of heterojunction is studied. Results show that the Cu₂O/ZnO heterojunctions produced under the certain Ar/O₂ gas flow ratios have certain photoelectric conversion ability under the standard simulated sunlight of AM1.5, which can be used as the energy conversion unit of the semi-transparent solar cell.

Key words: Semi-transparent solar cell; Heterojunction; Magnetron sputtering; Zinc oxide thin film; Cuprous oxide thin film

OCIS Codes: 310.1860; 160.6000; 160.4760; 310.6845

0 引言

薄膜太阳能电池所使用的材料厚度远小于晶硅太阳能电池,且薄膜组件的生产工艺简单,成品拥有晶

基金项目: 陕西省教育厅项目(No.17JS048), 陕西省科技厅项目(No.2019KW-016)

第一作者: 李金珠(1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为薄膜器件. Email: nooralijz@foxmail.com

导师: 田爱玲(1964—), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为光学检测及光电测量技术. Email: ailintian@xatu.edu.cn

收稿日期: 2020-03-27; 录用日期: 2020-05-11

<http://www.photon.ac.cn>

硅材料无法达到的轻便性及柔性.随着人们对能源尤其是清洁能源需求的提升,太阳能电池应用场合的增多,近年来出现了一种“半透明太阳能电池”的研究方向,它为未来的光伏建筑一体化和可穿戴电子装备的供电提供基础^[1].目前对于半透明太阳能电池的研究方向多集中在有机^[2]、钙钛矿^[3]和敏化^[4]材料上,然而这些材料的稳定性不佳,因此器件对工作环境的要求很高,并且目前的研究成果显示它们的透光性较差.为了提高器件的透光性和稳定性,本文使用材料稳定性和透过率均良好的无机半导体材料氧化锌(ZnO)和氧化亚铜(Cu_2O)制备了半透明太阳能电池.

氧化亚铜(Cu_2O)和氧化锌(ZnO)是两种常在光电器件中使用的无机半导体材料.根据铜元素价态的不同,其氧化物可分为氧化铜($\text{CuO}, \text{Cu}^{2+}$)、三氧化四铜($\text{Cu}_4\text{O}_3, \text{Cu}^{1+} \& \text{Cu}^{2+}$)和氧化亚铜($\text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}^{1+}$),它们由于元素的化学计量偏差,具有不同的物理特性^[5].其中, Cu_2O ^[6-7]具有低成本且无毒等特性,是一种具有直接能带间隙(2.1~2.6 eV)的p型半导体材料,通过铜空位导电,并且它对可见光有一定的透射性.氧化锌(ZnO)^[8]是一种n型透明半导体材料,通过氧空位和锌间隙导电,在室温下具有3.37 eV的直接能带间隙,具有高电子迁移率和激子结合能(60 meV),是制备薄膜太阳能电池理想的窗口材料.电化学沉积是制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结最常用的技术.KATAYAMA S等^[9]和FUJIMOTO K等^[10]使用电化学沉积方法分别在NESA玻璃和FTO基底上制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结,其能量转换分别达到0.117%和0.25%.刘英麟等^[11]通过电化学沉积法制备了数微米厚的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结,并且测得正向导通电压和负向截止电压可达0.5 V,与LAHMAR H等^[12]的研究一致.为了提高转换效率,ELLAH M等^[13]同样使用电化学沉积方法制备ZnO纳米微结构,异质结总厚度为3.5 μm 左右,达到了0.4%的能量转换效率.磁控溅射技术成膜均匀性和致密性好于电化学沉积技术,但由于成本略高,使用磁控溅射技术制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结的研究不多.NODA等^[14]直接使用 Cu_2O 靶制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结,最终该异质结的能量转换效率为0.24%.杨美佳等^[15]使用磁控溅射法制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结,并研究了它的电学特性.

以往对于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结的研究只侧重于能量转换效率的提高,很少有研究提及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结的透光性.厚度是影响 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结透光性的因素之一,目前的研究中 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结厚度多为数微米厚.为了得到透光性较好的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结,本文选用直流磁控溅射技术制备了亚微米级的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结作为半透明薄膜太阳能电池的能量转换单元.通过改变 Cu_2O 层溅射过程中的氩/氧气体流量比,研究该异质结的材料、光学及光电特性,为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结作为半透明薄膜太阳能电池的换能单元提供一定的研究基础.

1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结的设计与制备

本文设计的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构的半透明薄膜太阳能电池如图1所示.选用附有ITO膜层的玻璃作为基底,使用配备有铜靶(>99.99%)和锌靶(>99.99%)的反应直流磁控溅射设备,在基底上镀制 Cu_2O 薄膜和ZnO薄膜,构成亚微米级 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结,并使用金(Au)作为电极.

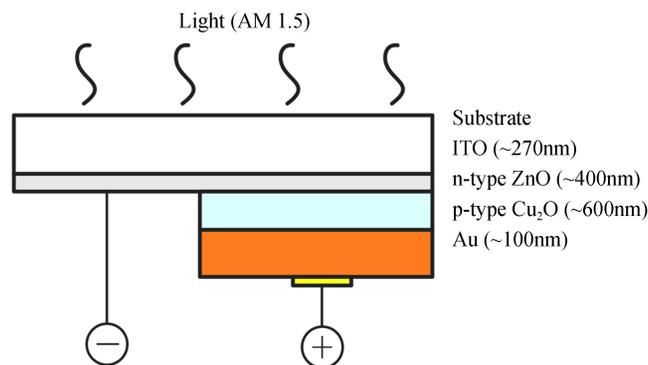
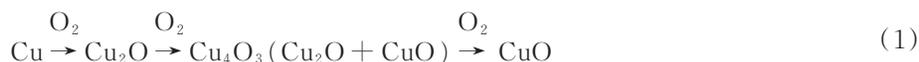


图1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结薄膜太阳能电池器件结构

Fig. 1 Structure of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction thin film solar cell

依次使用无磷酸盐表面活性清洁剂(Decon 90)、异丙胺(IPA)和去离子水对基底进行15 min的超声波清洗,并用氩气吹干.反应溅射腔内的六边形匀速旋转底座确保了溅射过程中膜层的均匀性;铜靶和锌靶分布在腔室的两侧,分别距离底座10 cm,位于它们之间的活动挡板用于阻挡预清洁靶材时的杂质.镀膜前的本底真空度为 4.0×10^{-5} Pa,当反应腔室达到本底真空度后,通入氩气并启动直流电源对靶材上的杂质进行预清洁.靶材的预清洁结束后,通入氩/氧气体流量比为1:4的混合工作气体,在630 W的功率下进行ZnO薄膜反应沉积.铜的氧化反应如式(1)所示,由于生成纯净Cu₂O的条件较为苛刻,因此分别通入氩/氧气体流量比变化较小的混合工作气体,分别为32:22、32:23、32:24和32:25,在930 W的功率下进行Cu₂O薄膜的反应沉积.使用直流溅射设备制备金电极,镀膜前的本底真空度为0.3 Pa,通入氩气作为溅射气体,在80 mA的电流下进行镀制4 min.

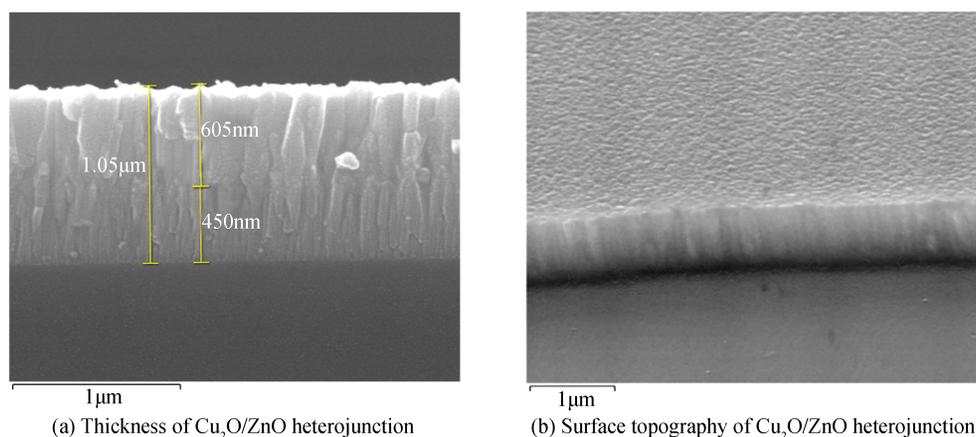


2 结果分析与讨论

为了检验异质结的结构、材料、光学及光电特性,分别对其截面与表面形貌、晶体结构、透过率与吸收率和光电特性进行了分析.

2.1 形貌与厚度分析

为了验证Cu₂O/ZnO异质结的实际尺寸与设计尺寸的一致性,使用扫描电镜对其截面厚度进行测量,并观察了异质结的表面形貌,结果如图2所示.图2(a)显示了异质结的横截面厚度,从图中可看出ZnO膜层和Cu₂O膜的厚度分别为450 nm和605 nm,与设计尺寸基本吻合.图2(b)为异质结Cu₂O面的表面形貌,从图中可看出该表面较为平整致密.



(a) Thickness of Cu₂O/ZnO heterojunction

(b) Surface topography of Cu₂O/ZnO heterojunction

图2 Cu₂O/ZnO异质结的厚度与表面形貌

Fig. 2 Thickness and surface topography of Cu₂O/ZnO heterojunction

2.2 物相分析

使用Siemens D5000型X射线衍射仪对Cu₂O/ZnO异质结进行了晶体结构分析,图3为异质结的X射线衍射图谱,衍射角(2θ)范围为25°~55°.表1列出了图谱中出现的所有衍射峰所对应的结果.

峰值的位置与材料组成和晶体取向有关,峰值的高度与结晶度有关.从图3中可看出所有异质结均具有立方晶系结构的Cu₂O衍射峰和六方纤锌矿结构的ZnO衍射峰,其中Cu₂O主要沿(111)晶面择优生长,ZnO

表1 ICDD衍射数据库标准卡片
Table 1 ICDD diffraction database standard card

Materials	Orientation	Degree/(°)	ICDD card
Cu ₂ O	(111)	36.50	03-065-3288
Cu ₂ O	(200)	42.40	03-065-3288
ZnO	(002)	34.42	00-036-1451

沿(002)晶面择优生长,表明该异质结由Cu₂O薄膜和ZnO薄膜组成.该测试结果还表明氩/氧气体流量比的变化会影响Cu₂O晶体的择优取向,随着氧气的增加,择优取向为(111)和(200)的Cu₂O衍射峰值均先增后减,氩/氧气体流量比为32:23时Cu₂O(200)峰值达到最大,32:24时Cu₂O(111)峰值达到最大,并且随着氧气的增加,Cu₂O的晶体择优取向有从(200)向(111)转变的趋势,与YANG^[16]的研究成果相符.由于在制备过程中ZnO薄膜的氩/氧气体流量比保持不变,故衍射图谱无明显变化.

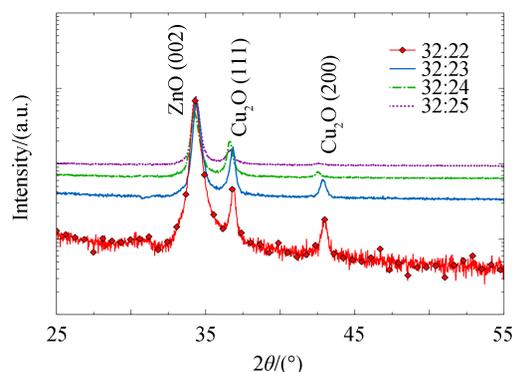


图3 Cu₂O/ZnO异质结的X射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of Cu₂O/ZnO heterojunction

为了确定氩/氧气体流量比的变化对Cu₂O的影响,使用Thermo Scientific拉曼光谱仪对Cu₂O薄膜进行分析,结果如图4.图中拉曼位移为150 cm⁻¹、224 cm⁻¹、520 cm⁻¹和610 cm⁻¹处的拉曼峰均代表Cu₂O^[17-18].其中150 cm⁻¹处的峰值代表红外激发模式,是氧缺陷引起的振动;224 cm⁻¹处是二阶振动模式;520 cm⁻¹和610 cm⁻¹处峰值均代表了Cu-O键的伸缩振动,从图中可观察到,在氩/氧气体流量比为32:24时两处峰值达到最大.综合X射线衍射图谱的结果可知,氩/氧气体流量比为32:24应是制备Cu₂O的最佳条件.

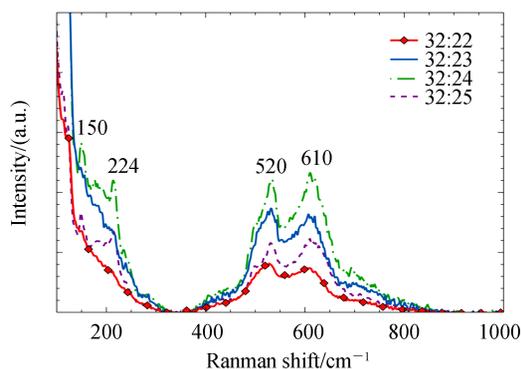


图4 Cu₂O的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrogram of Cu₂O

2.3 光学特性分析

各异质结中ZnO膜层的制备条件均相同,为了研究在不同氩/氧气体流量比条件下制备的Cu₂O膜层对异质结的光学特性的影响,使用薄膜测定系统Aquila nkd-8000对异质结的透过率(*T*)与反射率(*R*)进行测试,并且在不考虑散射影响的条件下,使用公式 $A=1-T-R$ 计算吸收率(*A*).Cu₂O/ZnO异质结在可见及近红外光(350~1100 nm)的透射率和吸收率如图5.从图中可看出,在350~500 nm的光谱范围内,所有异质结均具有高吸收且低透射的特性,在500~1100 nm的光谱范围内,异质结的光学特性略有不同,由于异质结的光学特性还会受到薄膜表面的粗糙度和均匀性等因素的影响,它们的平均透过率在45%~54%之间,相关半透明太阳能电池的研究所能达到的平均透过率在30%~36%^[2-3],因此该异质结在光学特性方面具有一定的优势.

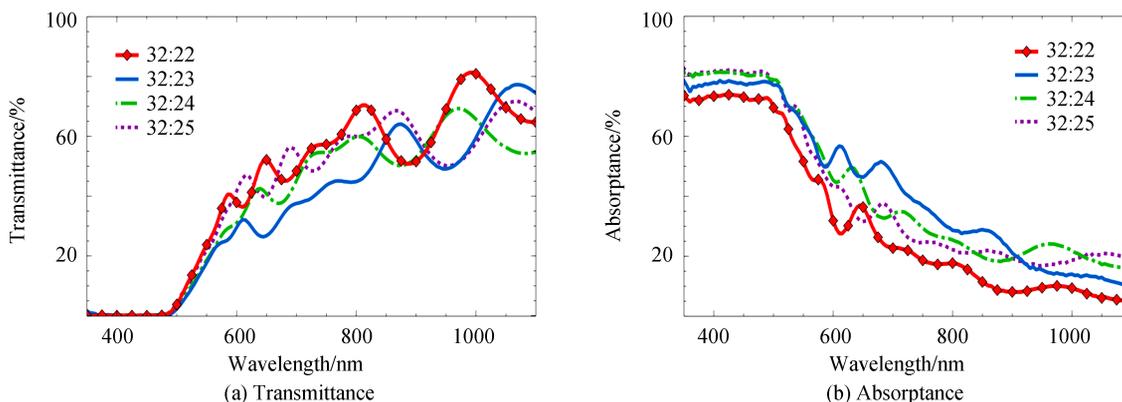


图 5 Cu₂O/ZnO 异质结的光学特性
Fig. 5 Optical properties of Cu₂O/ZnO heterojunction

2.4 光电特性分析

为研究 Cu₂O/ZnO 异质结的光电转换性能,本文对样品进行了光电特性测试.图 6(a)为无光照条件下各样品的 $J-V$ 特性曲线,均显示了二极管特性.图 6(b)为在光功率密度为 100 mW/cm² 的标准 AM1.5 模拟光源照射下各样品的 $J-V$ 特性曲线,各样品的开路电压 (V_{oc}) 及短路电流密度 (J_{sc}) 均不同,表明在不同氩/氧气体流量比条件下制备的 Cu₂O 层直接影响着异质结的光电转换能力.表 2 总结了各异质结的光电特性.测试结果表明,在此氩/氧气体流量比范围内制备的异质结的开路电压最高可达 142.2 mV,短路电流密度最高可达 0.105 6 mA/cm².通过后续对结构和厚度的优化,有望提高器件的光电转换能力.

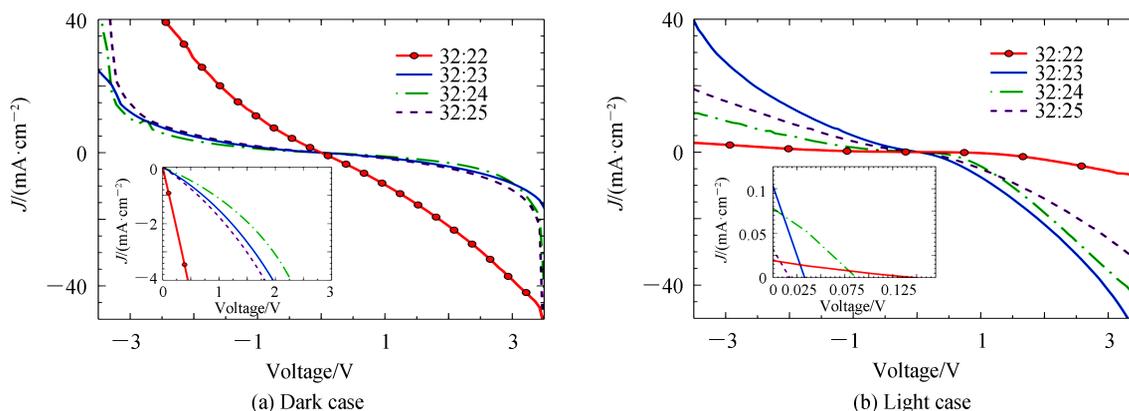


图 6 Cu₂O/ZnO 异质结的 $J-V$ 光电特性曲线
Fig. 6 $J-V$ curves of Cu₂O/ZnO heterojunction

表 2 Cu₂O/ZnO 异质结的光电特性

Table 2 Photoelectric properties of Cu ₂ O/ZnO heterojunction		
Sample	$V_{oc}/(mV)$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$
32:22	142.2	0.018 8
32:23	33.3	0.105 6
32:24	88.3	0.079 4
32:25	19.2	0.035 0

3 结论

本文设计并使用直流磁控溅射设备制备了材料稳定性好且透过率高的 Cu₂O/ZnO 异质结.对异质结的晶体结构、光学特性及光电性能进行了分析,研究表明在氩/氧气体流量比为 1:4 时可制备得到以 (002) 晶面择优生长的 ZnO,在 32:22~32:25 时可制备得到以 (111) 晶面择优生长的 Cu₂O,它们所组成的 Cu₂O/ZnO 异

质结在 500 ~ 1 100 nm 的光谱范围内的平均透过率可达 54%，高于相关半透明太阳能电池(30%~36%)的平均透过率。通过光电性能测试，器件具有一定的开路电压和短路电流密度，表明该 Cu₂O/ZnO 异质结可望作为半透明太阳能电池的换能单元。

参考文献

- [1] SUN Jing-song, JASIENIAK J J. Semi-transparent solar cell[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, **50**(9): 093001.
- [2] LIANG Wen-yue, ZHONG Jin-yao, XU Hai-tao, *et al.* Tailoring the performance of semitransparent organic solar cells by tandem one-dimensional photonic crystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8):0823003.
梁文跃, 钟锦耀, 徐海涛, 等. 利用叠层一维光子晶体调控半透明有机太阳能电池的性能[J]. 光子学报, 2018, **47**(8): 823003.
- [3] WAN Xing-xing. Fabrication and photoelectric conversion performance of semitransparent perovskite solar cells[D]. Jinan: University of Jinan, 2019.
万兴兴. 半透明钙钛矿太阳能电池的组装与光电转换性能[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- [4] NIE Ming-qi, HU Zhi-qiang, ZHANG Lin-an, *et al.* The preparation of TiO₂/Eu³⁺, Y³⁺ down-conversion film and its application in dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12):1216003.
聂铭歧, 胡志强, 张临安, 等. TiO₂/Eu³⁺, Y³⁺ 下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 光子学报, 2014, **43**(12):1216003.
- [5] ZHOU Qi-hang. The study of structure modulation and optoelectronic properties of cuprous oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
周启航. 反应磁控溅射制备氧化亚铜薄膜的结构调控及光电性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [6] ALAJLANI Y, PLACIDO F, BARLOW A. Characterisation of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO mixed phase thin films produced by microwave-active reactive sputtering [J]. *Vacuum*, 2017, **144**:217-228.
- [7] ZOOLFAKAR A S, RANI R A, MORFA A J, *et al.* Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**(27):5247-5270.
- [8] SU Xue-qiong, WANG Li, CHEN Jiang-bo, *et al.* Properties of ZnO thin films with effect of substrate temperature by PLD[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(2):296-300.
苏雪琼, 王丽, 陈江博, 等. 不同衬底温度下 PLD 法制备的氧化锌薄膜的特性[J]. 光子学报, 2010, **39**(2): 296-300.
- [9] KATAYAMA J, ITO K, MATSUOKA M, *et al.* Performance of Cu₂O/ZnO solar cell prepared by two-step electrodeposition[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, **34**(7):687-692.
- [10] FUJIMOTO K, OKU T, AKIYAMA T, *et al.* Fabrication and characterization of copper oxide-zinc oxide solar cells prepared by electrodeposition[C]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2013, **433**(1):012024.
- [11] LIU Ying-lin, LIU Yi-chun, YANG Hua, *et al.* Electrodeposition of ZnO/Cu₂O p-n heterojunction[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, **25**(5):533-536
刘英麟, 刘益春, 杨桦, 等. 用电化学沉积法制备 ZnO/Cu₂O 异质 p-n 结[J]. 发光学报, 2004, **25**(5):533-536.
- [12] LAHMAR H, SETIFI F, AZIZI A, *et al.* On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **718**:36-45.
- [13] ABD-ELLAH M, THOMAS J P, ZHANG L, *et al.* Enhancement of solar cell performance of p-Cu₂O/n-ZnO-nanotube and nanorod heterojunction devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **152**: 87-93.
- [14] NODA S, SHIMA H, AKINAGA H. Cu₂O/ZnO heterojunction solar cells fabricated by magnetron-sputter deposition method films using sintered ceramics targets[C]. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2013, **433**(1): 012027.
- [15] YANG Mei-jia, ZHU Li-ping. Advance in Cu₂O-ZnO solar cells and investigation of Cu₂O-ZnO heterojunction fabricated by magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, **34**(2):202-207.
杨美佳, 朱丽萍. Cu₂O-ZnO 太阳能电池的研究进展及磁控溅射法制备 Cu₂O-ZnO 异质结的研究[J]. 发光学报, 2013, **34**(2):202-207.
- [16] WANG Y, GHANBAJA J, SOLDERA F, *et al.* Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu₂O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism[J]. *Acta Materialia*, 2014, **76**:207-212.
- [17] CHEN L C, CHEN C C, LIANG K C, *et al.* Nano-structured CuO-Cu₂O complex thin film for application in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells[J]. *Nanoscale Research Letters*. 2016, **11**(1):402-409.
- [18] AKGUL F A, AKGUL G, YILDIRIM N, *et al.* Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **147**(3): 987-995.