

Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳能电池的研究进展

陈新亮 陈莉 周忠信 赵颖 张晓丹

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

Chen Xin-Liang Chen Li Zhou Zhong-Xin Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 118401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172037

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳能电池光浴效应的影响](#)

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

[高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题](#)

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

[有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展](#)

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

[光伏电池组件隐式、显式单二极管模型准确性对比研究](#)

Accuracy comparison between implicit and explicit single-diode models of photovoltaic cells and modules

物理学报.2014, 63(17): 178401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.178401>

[利用 Ag₂O/PEDOT:PSS 复合缓冲层提高 P3HT:PCBM 聚合物太阳能电池器件性能的研究](#)

Enhancement of performance of P3HT:PCBM based polymer solar cell by Ag₂O/PEDOT:PSS composite buffer layer

物理学报.2014, 63(6): 068402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068402>

综述

Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳电池的研究进展*

陈新亮[†] 陈莉 周忠信 赵颖 张晓丹

(南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

(2017年9月14日收到; 2017年12月11日收到修改稿)

介绍了近年来低成本 Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳电池方面的研究进展. 应用于光伏器件的吸收层材料 Cu₂O 是直接带隙半导体材料, 天然呈现 p 型; 其原材料丰富, 且对环境友好. Cu₂O/ZnO 异质结太阳电池结构主要有平面结构和纳米线/纳米棒结构. 纳米结构的 Cu₂O 太阳电池提高了器件的电荷收集作用; 通过热氧化 Cu 片技术获得的具有大晶粒尺寸平面结构 Cu₂O 吸收层在 Cu₂O/ZnO 太阳电池应用中展现出了高质量特性. 界面缓冲层 (如 i-ZnO, a-ZTO, Ga₂O₃ 等) 和背表面电场 (如 p⁺-Cu₂O 层等) 可有效地提高界面处能级匹配和增强载流子输运. 10 nm 厚度的 Ga₂O₃ 提供了近理想的导带失配, 减少了界面复合; Ga₂O₃ 非常适合作为界面层, 其能够有效地提高 Cu₂O 基太阳电池的开路电压 V_{oc} (可达 1.2 V) 和光电转换效率. p⁺-Cu₂O (如 Cu₂O: N 和 Cu₂O: Na) 能够减少器件中背接触电阻和形成电子反射的背表面电场 (抑制电子在界面处复合). 利用 p 型 Na 掺杂 Cu₂O (Cu₂O: Na) 作为吸收层和 Zn_{1-x}Ge_x-O 作为 n 型缓冲层, Cu₂O 异质结太阳电池 (器件结构: MgF₂/ZnO: Al/Zn_{0.38}Ge_{0.62}-O/Cu₂O: Na) 光电转换效率达 8.1%. 氧化物异质结太阳电池在光伏领域展现出极大的发展潜力.

关键词: Cu₂O/ZnO, 缓冲层, 异质结, 太阳电池

PACS: 84.60.Jt, 85.30.-z, 68.47.Gh

DOI: 10.7498/aps.67.20172037

1 引言

随着社会经济的发展和地球环境的保护, 清洁且具有可再生能源的太阳能发电技术有助于缓解和解决人类对电力供应的需求. 太阳电池是将太阳光直接转化为电能的光电器件, 其主要原理是利用半导体的光生伏特效应. 当前太阳电池主要有晶体硅太阳电池、薄膜型太阳电池及新型 (新概念) 第三代太阳电池^[1-4]. 晶体硅太阳电池实验室的转换效率高达 26%, 但其使用的原材料成本较高, 硅片厚度约为 200 μm, 常规原材料生产及器件制造过程中存在高温等工艺技术. 薄膜型太阳电池主要有非晶硅 (a-Si:H) 基薄膜太阳电池、铜铟 (镓) 硒薄膜太阳电池以及碲化镉薄膜太阳电池^[4-7]. 薄

膜型太阳电池有助于减少有源层厚度, 降低生产成本, 其吸收层厚度约为 0.3—5.0 μm. 但是, 薄膜太阳电池的效率相对较低, 仍需要研究新型结构和提高技术. 此外, 对于非晶硅基薄膜太阳电池存在光致衰减效应 (即 Stable-Wroski 效应), 而铜铟 (镓) 硒 (CI(G)S) 薄膜太阳电池中铟 (In) 材料比较短缺, 碲化镉 (CdTe) 薄膜电池中的镉 (Cd) 是稀有元素并且有毒性, 薄膜器件失效后的后续处理尤其苛刻.

因此, 开发具有低成本、高转换效率且稳定的薄膜太阳电池尤其重要, 全氧化物 Cu₂O/ZnO 薄膜异质结太阳电池的开发适应能源发展需求^[8]. Cu₂O/ZnO 薄膜太阳电池中 Cu₂O 和 ZnO 的原材料丰富且无毒性; 吸收层 Cu₂O 薄膜为直接带隙材料, 其光学带隙 E_g 约为 1.95 eV (尽管不是优化的最好带隙 1.5 eV), 吸收系数高, 若制成单结器件可

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00706, 2011CBA00707) 和天津市重点自然科学基金 (批准号: 13JCZDJC26900) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cxlrzhou@163.com

使太阳光谱中的大部分光子能量转换为电能, 有望实现高效率光电器件 (其理论转换效率达20%) [9], 并且可作为叠层太阳电池 (如Cu₂O/CIGS叠层电池) 的顶电池. 此外, Cu₂O薄膜生长方法有电化学沉积技术 [10,11]、金属Cu薄片氧化技术 [12-14] 及磁控溅射技术 [15,16] 等, 易于实现实际应用. Cu₂O基氧化物太阳电池研究初始于1980年, 最初主要研究Cu₂O/Cu肖特基结构太阳电池, 但受制于当时科学技术水平的限制, 新材料和结构并未取得良好的开发, 其效率相对较低, 约为1%; 直到2004年, 随着器件设计和制造技术以及理论认识水平的提高, 氧化物Cu₂O/ZnO异质结太阳电池取得了较大的进展, 2016年其光电转换效率达8.1%, 如图1 [17] 所示; 此种低成本氧化物太阳电池引起国际上

广泛关注, 并成为当前研究的重要能源课题. 本文主要评述了p-Cu₂O和ZnO薄膜制备技术及特性, Cu₂O/ZnO异质结太阳电池发展现状 (如平面结构和纳米结构及其主要研究成果及其中关键问题), 并探讨了Cu₂O/ZnO异质结太阳电池的发展动态.

2 Cu₂O及ZnO薄膜材料

Cu₂O薄膜是直接带隙半导体材料, 光学带隙E_g约为1.95 eV, 其本征缺陷主要为Cu空位, 呈现p型导电特征 [18,19], 理论和实验观察到的Cu空位离化能为0.28 eV, Cu₂O本身存在自补偿效应, 使n型掺杂难以实现. Cu₂O可通过掺杂Si, Ge或者Ni及N等元素实现p型掺杂 [20-25], 如磁控溅射生长获得的Si掺杂Cu₂O(Cu₂O:Si), 其电阻率ρ约为12 Ω·cm, 空穴浓度P约为10¹⁷ cm⁻³, 激活能E_a约为0.19 eV. N掺杂Cu₂O(Cu₂O:N)的主要机理是N替代O位置, 从而提供空穴载流子, 是当前研究较多的掺杂元素 [26]; 而Si等掺杂主要是Si—O以及Cu—O周围配位数差异而导致提供空穴载流子, 呈现p型掺杂特征; Ni掺杂主要是根据第一性原理计算推断Ni在Cu₂O薄膜中呈现受主特性. 典型未掺杂及p型掺杂Cu₂O薄膜的电学性能, 如表1所列. ZnO薄膜原材料丰富无毒, 其具有直接带隙, 呈现n型特征, 本征缺陷主要有Zn间隙或O空位, 导电性能及带隙可在较宽范围内调节, 并且ZnO薄膜表面形貌呈现多样化, 可实现纳米线/纳米柱、类“金字塔”状形貌以及“弹坑”状形貌等光散射特征 [27,28].

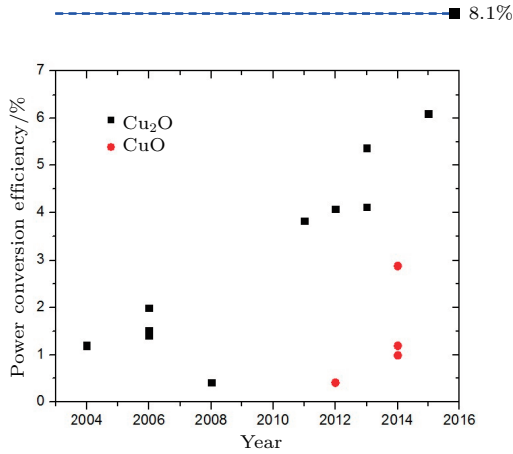


图1 Cu₂O基氧化物异质结太阳电池效率进展 [17], 8.1% 为本文添加至图中的数据

Fig. 1. Progress in the efficiency of Cu₂O based oxide heterojunction solar cells [17], data of 8.1% is added by the present paper.

表1 典型未掺杂及p型掺杂Cu₂O薄膜的电学性能
Table 1. Electrical properties of typical non-doped and p-type Cu₂O films.

掺杂类型	电阻率 ρ/Ω·cm	载流子浓度 P/cm ⁻³	迁移率 μ/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	生长技术	文献
未掺杂 Cu ₂ O	—	4×10 ¹⁶	90	热氧化	[12]
未掺杂 Cu ₂ O	58.3	10 ¹⁶	4.7	直流反应溅射	[16]
Si 掺杂 Cu ₂ O(Cu ₂ O: Si)	12	10 ¹⁷	12	射频磁控溅射	[20,21]
Ni 掺杂 Cu ₂ O(Cu ₂ O: Ni)	10 ²	10 ¹⁵	3.5	脉冲激光沉积	[22]
	15	10 ¹⁷	10	射频反应溅射	[23]
N 掺杂 Cu ₂ O(Cu ₂ O: N)	1.14	—	—	射频反应溅射	[24]
	5	10 ¹⁹	10	反应溅射	[25]

3 Cu₂O/ZnO 太阳能电池研究现状

异质结 Cu₂O 薄膜太阳能电池主要有 p-Cu₂O/n-ZnO [10–13,29], p-Cu₂O/TiO₂ [30], p-Cu₂O/n-CdO [31] 和 p-Cu₂O/n-In₂O₃. 同质结 Cu₂O 薄膜太阳能电池结构为 p-Cu₂O/n-Cu₂O, 尽管此种类型器件在能带匹配上具有优势, 理论上可取得较高效率 [32], 但高质量的 n-Cu₂O 薄膜材料难以实现 [33], 此方面的研究相对较少, 并且器件的转换效率较低 [34]. 而 p-Cu₂O/metal(Cu) 肖特基结太阳能电池光电转换效率较低 [35]. 近年来, 异质结 p-Cu₂O/n-ZnO 结构薄膜太阳能电池成为国际上研究的重点和热点. 当前研究较多的 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池结构主要有平面结构 (planar structure) 和纳米线/纳米柱等结构 (nano-wire/nano-rod structure).

3.1 平面结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池

通常情况下, Cu₂O 作为 p 型材料并且是光吸收层, ZnO 作为 n 型材料, 制造太阳能电池器件时两者形成 pn 结, 在光照条件下, 借助光生伏特效应产生光生电压和光生电流. 平面结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池取得了一定的研究进展.

1) 平面结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池 (无缓冲层 (buffer layer)). Fujimoto 等 [36] 利用电化学沉积技术生长了 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池, 其短路电流密度 J_{sc} 为 2.7 mA/cm², 开

路电压 V_{oc} 为 0.28 V, 填充因子 FF 为 0.33, 电池效率 η 为 0.25%, 其结构设计及能带图如图 2 所示, 可以看出, ZnO 薄膜与 Cu₂O 薄膜界面之间的能带失配有待进一步优化. Izaki 等 [37] 研究的 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池中, 通过低温生长优化 Cu₂O 和 ZnO 薄膜, 获得了 1.28% 的光电转换效率. Tanaka 等 [38] 研究了 AZO (即 Al 掺杂 ZnO) 薄膜沉积条件对 ZnO/Cu₂O 异质结光伏特性的影响, 其中 Cu₂O 薄片作为衬底和吸收层, 而 AZO 薄膜沉积在 Cu₂O 衬底上. 实验结果表明, 在衬底温度为 200 °C 时, 利用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 和射频磁控溅射生长的 AZO 薄膜分别获得了 1.2% 和 1.0% 的转换效率, 较好的性能归因于 AZO 薄膜良好的结晶特性; 而当衬底温度大于 250 °C 时, Cu₂O 电阻率增加, 电池性能呈现恶化趋势. 2006 年, 意大利 Casaccia 研究中心 Mittiga 等 [13] 制备了转换效率达 2% ($V_{oc} = 0.595$ V, $J_{sc} = 6.78$ mA/cm², FF = 0.50) 的 ITO/ZnO/Cu₂O 异质结太阳能电池, 其中 p-Cu₂O 采用高温分段热氧化 Cu 薄片获得, 然后在高质量的 p-Cu₂O 薄片上离子束溅射沉积 n-ZnO 薄膜 (厚度 $d = 50$ nm) 和 n-ITO 薄膜 (厚度 $d = 300$ nm). 此外, p-Cu₂O 薄膜采用 Cl 掺杂, 并且吸收层具有较大的晶粒尺寸和较高的迁移率, 其电阻率为 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$. 未插入 ZnO 的 ITO/Cu₂O 太阳能电池, 低的内建势及界面缺陷和局域漏电流导致高反向饱和电流密度 J_0 、低并联电阻 R_{sh} 和低开路电压 V_{oc} ; 然而 ITO/ZnO/Cu₂O 器件具有较高的开

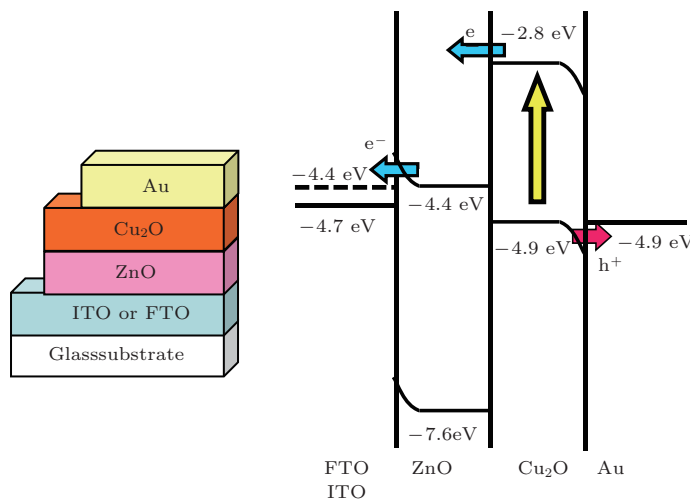


图 2 平面结构 p-Cu₂O/n-ZnO 太阳能电池及相应能带图

Fig. 2. Planar structure p-Cu₂O/n-ZnO solar cell and energy bandgap configuration.

路电压, 我们认为这主要归因于 ZnO 具有较低电子亲和势, 从而有助于形成较强的内建电场. 2014 年, 加州理工学院 Wilson 等^[39]在《Energy & Environmental Science》报道了通过调节 Cu₂O/ZnO 界面处 Cu—O 键合性能实现化学计量比 Cu₂O 薄膜生长, 从而提高了器件开路电压 V_{oc} . 实验发现, 若界面处存在 Cu 物质易形成 Cu/Cu₂O 肖特基势垒, 器件开路电压受制于 Cu 和 Cu₂O 之间较小的功函数; 若界面处存在 CuO, 容易增加 ZnO/CuO 界面复合, 容易减小开路电压 V_{oc} ; 而化学计量比的 Cu₂O, 能够实现良好的 pn 结特性和适当的能带失配, 表现出较高的开路电压和填充因子. 由以上研究可以看出, 获得高质量的 Cu₂O 吸收层(如大晶粒尺寸, 低缺陷)以及减少 Cu₂O 表面 CuO 层中界面复合至关重要; 同时, 在生长吸收层 Cu₂O 之后, 低离子轰击技术生长 ZnO 薄膜将减少界面缺陷, 改善器件载流子运输, 提高开路电压和填充因子.

2) 平面结构 Cu₂O/buffer/ZnO 异质结薄膜太阳能电池(具有缓冲层). Akimoto 等^[40]对两种结构 p-Cu₂O/i-ZnO/n-AZO/glass 和 n-AZO/i-ZnO/p-Cu₂O/glass 太阳能电池的特性进行了比较. Cu₂O 和 ZnO 均采用射频溅射技术生长, 其中 p-Cu₂O 薄膜通过在沉积室通入 O₂ 和 N₂ 反应溅射金属 Cu 靶获得, 衬底温度约为 400—500 °C, 而 i-ZnO 薄膜和 AZO 薄膜分别采用溅射 ZnO 靶材和 Al₂O₃ 掺杂的 ZnO 靶材获得. 实验发现, Cu₂O 沉积在 ZnO 薄膜上获得的异质结电池具有较好的光伏特性, 主要归因于 Cu₂O[(111) 晶面]与 ZnO[(001) 晶面]具有相似的原子排列结构, 其晶格不匹配度仅为 7.1%(如图 3), 有利于界面特性的提高, 从而减少界面态. 2011 年, 日本 Minami 研究组^[14]通过在热氧化的 p-Cu₂O 薄片上生长 i-ZnO(本征型 ZnO)和 n-AZO 薄膜, 采用 p-Cu₂O/i-ZnO/n-AZO 电池结构, 获得了相对较高的转换效率 3.83% ($V_{oc} = 0.69$ V, $J_{sc} = 10.09$ mA/cm², FF = 0.55), 其中, ZnO 薄膜采用低能量损伤的溅射技术生长, 减少了对吸收层的轰击作用, 改善了界面特性; 合适厚度 i-ZnO 缓冲层提高了界面质量和维持了适当的表面电阻. 2013 年, Minami 等^[41]设计了 AZO/Cu₂O 以及 AZO/ZO(未掺杂 ZnO)/Cu₂O 两种电池器件, 其中 Cu₂O 吸收层通过热氧化 Cu 薄片获得, AZO 和 ZO 薄膜采用低温和低能量损伤的脉冲激光沉积生长. ZO 缓冲层可有效提高势垒高度和耗尽层宽度,

取得太阳能电池转换效率为 4.12%(如图 4). 该研究组尝试实验 AZO/未掺杂 n 型-Ga₂O₃/p-Cu₂O 结构, 其中界面缓冲层 Ga₂O₃ 为非掺杂型 n 型薄层约为 75 nm, 获得 5.38% 的光电转换效率, 主要归因于 Ga₂O₃ 与 Cu₂O 界面具有较小的导带失配值 ΔE_c , 有效提高了载流子运输性能和开路电压^[42]. 此外, 2015 年, Minami 等^[43]进一步优化设计 ZnO/n-Oxide-buffer/Cu₂O 结构, 并采用 PLD 生长界面缓冲层 Al_xGa_{1-x}O 和热氧化 p-Cu₂O:Na 吸收层, 获得 6.1% 光电转换效率; 2016 年, Minami 等^[44]采用 PLD 生长界面缓冲层 Zn_{1-x}Ge_xO 和热氧化 p-Cu₂O:Na 吸收层, 通过调节 Ge 含量 ($x = 0.62$) 和厚度 ($d = 60$ nm) 优化减少导带失配, 获得了 8.1% 光电转换效率, 是当前文献报道的最好电池性能; 较厚的 Zn_{1-x}Ge_xO 将增加电池串联电阻, 而较薄的 Zn_{1-x}Ge_xO 降低了对粗糙 Cu₂O 表面的覆盖性, 增加了界面缺陷. 2013 年, 美国麻省理工学院的 Lee 等^[45]在《Energy & Environmental Science》

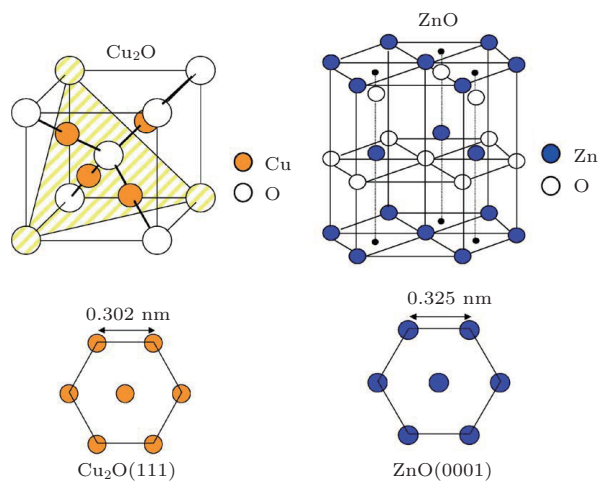


图 3 Cu₂O(111) 和 ZnO(001) 晶面原子排列
Fig. 3. Atom alignment of Cu₂O (111) and ZnO (001) crystal planes.

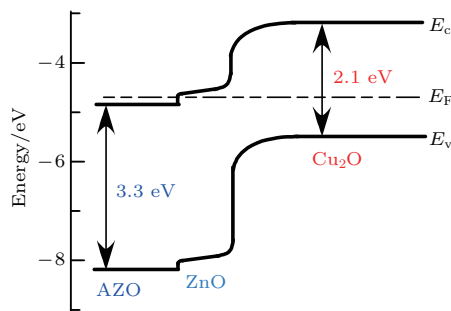


图 4 AZO/ZO/Cu₂O 异质结太阳能电池能带结构
Fig. 4. Energy band structure of AZO/ZO/Cu₂O heterojunction solar cell.

报道了 Cu₂O/ZnO:Al 界面处插入超薄非晶 Zn-Sn 氧化物 (a-ZTO) 缓冲层 (3—5 nm), 实现导带失配值 ΔE_c 约为 -0.86 eV, 而未插入 buffer 时 Cu₂O 与 ZnO 的导带失配值 ΔE_c 约为 1.52 eV; a-ZTO 缓冲层创造了一个导带势垒 (> 0.3 eV), 阻止了 AZO 薄膜中电子和 Cu₂O 吸收层中的空穴复合, 同时有利于 Cu₂O 吸收层中的电子在 AZO 层被收集, 因此 a-ZTO buffer 层一定程度上改善了界面特性, 明显提高了开路电压和填充因子性能; 2014 年, Lee 等^[46] 在《Advanced Materials》报道了通过在 Cu₂O/ZnO:Al 界面插入原子层沉积 (ALD) 技术生长的超薄未掺杂 Ga₂O₃ 缓冲层 (10 nm), 实现导带失配值 ΔE_c 约为 -0.18 eV (如图 5), 有效改善了界面特性, 使得器件的开路电压 V_{oc} 提高至 1.204 V, 是当前研究报道的最高 V_{oc} 值, 其高的开路电压可能是引入界面态, 构建较大 $\Delta E_F = E_{F-Cu_2O} - E_{DF-Ga_2O_3}$ ($E_{DF-Ga_2O_3}$ 为 Ga₂O₃ 中缺陷能级, 具体机理尚需研究), 其器件效率达 3.97% , 而短路电流密度 (7.37 mA/cm²) 和 FF (0.447) 尚有较大的提升空间. 此外, 若有效提高载流子收集和降低串联电阻, ZnO/buffer-Ga₂O₃/Cu₂O 异质结电池器件性能有望达到 11.5% 的光电转换效率. 由以上研究看出, 选择合适的缓冲层 buffer 改善界面特性, 减少导带失配, 提高 Cu₂O 中少数载流子传输, 可有效提高开路电压 V_{oc} ; 此外, 器件中若能引入陷光结构, 短路电流 J_{sc} 将能够进一步提高. 然而, ALD 技术生长缓冲层时, 沉积速率较低, 金属有机物原材料相对价格高; 而物理沉积方法如 PLD 生长 buffer 层将是较好的选择. 热氧化 Cu 片生长吸收层 Cu₂O 获得了最高转换效率 8.1% , 但其制造温度较高 (> 1000 °C), 可能影响能源回收周期; 通常

溅射技术获得的吸收层 Cu₂O 材料缺陷态较高, 影响了少数载流子寿命和扩散长度, 因而器件效率相对较低; 电化学沉积方法生长 Cu₂O 时温度较低 (< 150 °C), 获得薄膜的晶粒尺寸大, 但其工艺过程需要精确控制.

3) 平面结构 p⁺-Cu₂O/Cu₂O/buffer/ZnO 异质结薄膜太阳能电池 (具有 p⁺-Cu₂O 层). Lee 等^[47] 采用反应磁控溅射技术生长了 N 掺杂 Cu₂O 薄膜, 其中溅射气体为 N₂ 和 Ar, 溅射靶材为金属 Cu 靶, 太阳能电池结构为 AZO/a-ZTO/Cu₂O. 实验表明, 未掺杂的 Cu₂O 薄膜电阻率为 1.4×10^2 Ω·cm, 而采用 Cu₂O:N 薄膜 (N 含量 1.7 at.%) 电阻率为 1.8×10^{-1} Ω·cm, N 掺杂可有效提高薄膜中空穴载流子浓度, 载流子激活能 E_a 值约为 0.12 eV; 在常规的 AZO/a-ZTO/Cu₂O 结构中引入 20 nm 厚度的 Cu₂O:N 薄膜 (如图 6), 可增强吸收层内部的电场, 扩展载流子收集区域, 减少电子在 Cu₂O 和金属电极界面的复合, 有效提高了开路电压. 2013 年, 英国剑桥大学 Marin 等^[48] 利用电化学沉积方法生长了 n-ZnO/p-Cu₂O 太阳能电池, 此器件主要特点是在吸收层 Cu₂O 薄膜上尝试制备了一层高载流子浓度 (8.3×10^{15} cm⁻³) 的 p⁺-Cu₂O (厚度约为 200 nm), 其作用相当于形成一个背表面电场, 有效地提高了光学吸收和电荷收集; 相比于常规电池结构, 此种 V_{oc} 和填充因子 FF 设计可使吸收层厚度从 3 μm 降低至 1 μm, 同时维持了足够强的内建电场, 获得短路电流密度约为 6.32 mA/cm². 此方面研究成果和 Lee 等^[47] 的研究结果具有相似的提高作用. 由以上研究看出, 增加一层重掺杂 p⁺-Cu₂O, 可作为背表面电场 (BSF), 减少电子在 Cu₂O 和金属电极界面复合, 有效提高开路电压, 从而提高电池效率; 同时 p⁺-Cu₂O 背表面电场有效降低了吸收层厚度.

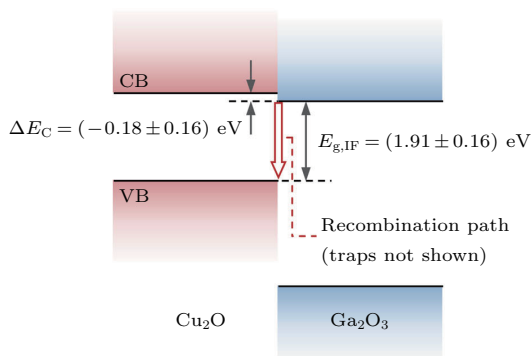


图 5 Cu₂O/buffer-Ga₂O₃/ZnO 电池器件界面处能级阵列
Fig. 5. Energy band alignment of Cu₂O/buffer-Ga₂O₃/ZnO solar cell.

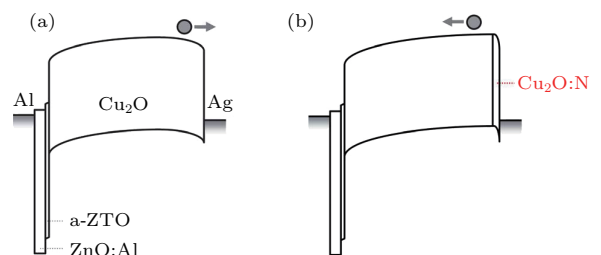


图 6 常规 AZO/a-ZTO/Cu₂O 器件 (a) 和具有 AZO/a-ZTO/Cu₂O/Cu₂O:N 结构的能带图

Fig. 6. Energy band diagram of AZO/a-ZTO/Cu₂O devices (a) and AZO/a-ZTO/Cu₂O/Cu₂O:N structure (b).

表2 平面结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池性能
Table 2. Performances of planar Cu₂O/ZnO heterojunction solar cells.

器件结构	V _{oc} /V	J _{sc} /mA·cm ⁻²	FF	η/%	生长技术 (年份)
Cu ₂ O/ZnO	0.60	6.78	0.50	2.0	热氧化技术 [13] (2006)
Cu ₂ O/ZnO	0.59	3.80	0.58	1.28	电化学沉积 [37] (2007)
Cu ₂ O/i-ZnO/n-AZO	0.69	10.09	0.55	3.83	热氧化技术 [14] (2011)
Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ /n-AZO	0.80	9.99	0.60	5.38	热氧化技术 [42] (2013)
Cu ₂ O/a-ZTO/n-AZO	0.54	7.34	0.63	2.51	电化学沉积 [45] (2013)
Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ /n-AZO	1.20#	7.37	0.45	3.97	电化学沉积 [46] (2014)
Cu ₂ O/Al _x Ga _{1-x} O/n-AZO	0.84	10.95	0.66	6.1	热氧化技术 [43] (2015)
Cu ₂ O/Zn _{1-x} Ge _x O/n-AZO	—	—	—	8.1*	热氧化技术 [44] (2016)

注: * 代表当前实验室最高光电转换效率 η, # 代表当前实验室最高开路电压 V_{oc}.

平面结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池取得了明显进展, 其典型器件性能见表 2.

3.2 纳米线/纳米柱结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池

近年来, 纳米线/纳米柱结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池成为研究的热点课题 [10,49-51]. 理论上来说, 纳米结构异质结电池具有较大的 pn 结面积, 可有效提高载流子的运输和收集, 从而获得较高的转换效率.

中国西南大学 Xie 等 [10] 研究了全电化学沉积技术生长的 p-Cu₂O/n-ZnO 纳米线太阳能电池, 其器件制造过程如图 7 所示, 首先在 FTO (即 F 掺杂 SnO₂, SnO₂:F) 玻璃衬底上沉积一层种子层, 其次在种子层上生长 ZnO:Ga (即 Ga 掺杂 ZnO) 纳米线, 然后再生长 Cu₂O 吸收层, 最后镀制 Au 电极. 研究指出, ZnO 纳米线明显提高了器件的光学吸收利用, 同时有效抑制了电荷复合. 通过优化, ZnO 纳米线上生长的太阳能电池取得了 4.86 mA/cm² 的短路电流密度和 0.34% 的光电转换效率. Hsueh 等 [50] 报道了 p-Cu₂O/n-ZnO 纳米线结构太阳能电池, ZnO 纳米线由溅射生长的 Cu₂O 覆盖, 其尖端呈现棒棍状, 然而纳米线底部并未沉积上 Cu₂O 薄膜, 取得的太阳能电池效率仅为 0.1% (V_{oc} = 0.13 V, J_{sc} = 2.35 mA/cm², FF = 0.29). Chen 等 [51] 研究了 p-Cu₂O/n-ZnO 纳米棒结构太阳能电池, 其中 p-Cu₂O 和 n-ZnO 薄膜均采用电化学方法生长. 实验发现, Cu₂O 薄膜在平整 ITO 薄膜上呈现 (200) 择优生长, 而在分散的 ZnO 纳米棒上生长呈现 (111)

择优生长. 此外, Cu₂O 薄膜的初始成核生长出现在纳米棒的外尖端表面, 纳米棒的密度明显影响 Cu₂O 薄膜的填充情况. 较高密度使纳米棒之间的空间变窄, 从而导致较多的空洞, 减少了 pn 结的面积, 并且器件的串联电阻增加. 适当长度的 ZnO 纳米棒有助于改善 p-Cu₂O/n-ZnO 器件的开路电压和旁路电阻, 而较长的 ZnO 纳米棒将导致高的串联电阻和低的短路电流. 通过实验优化获得的太阳能电池效率为 0.56% (V_{oc} = 0.514 V, J_{sc} = 2.64 mA/cm², FF = 0.415).

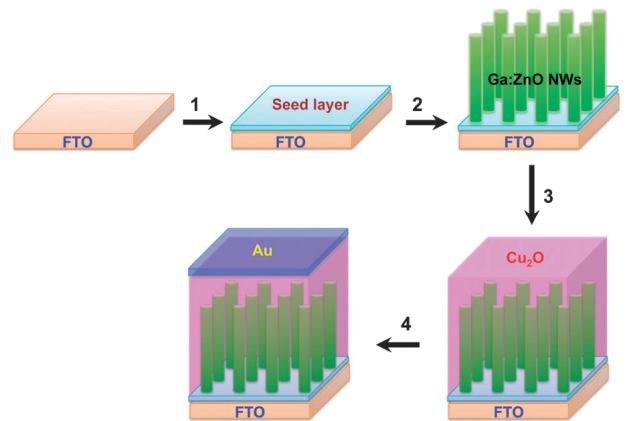


图7 纳米线结构 p-Cu₂O/n-ZnO 太阳能电池

Fig. 7. Nano-wire structure p-Cu₂O/n-ZnO solar cell.

2010年, 英国剑桥大学 Musselman 等 [52] 在《Advanced Materials》报道了利用电化学沉积方法生长的纳米线 p-Cu₂O/n-ZnO 太阳能电池, 器件光电转换效率达 0.5% (V_{oc} = 0.28 V, J_{sc} = 4.4 mA/cm², FF = 0.39). 研究指出, 少数载流子收集长度和光学吸收长度之间需协调处理, 低于

460 nm 波长范围时, Cu_2O 薄膜的光学吸收长度小于 150 nm, 而高于 460 nm 波长范围时, 光学吸收长度则为几个微米. 纳米线结构有效地提高了光散射和有源层的光学吸收, 较长的纳米线尺寸(典型长度 $L = 1000 \text{ nm}$)可改善载流子在 p/n 界面处(Cu_2O 厚度约为 2000 nm)的分离. Cu_2O 吸收层厚度和缺陷密度、载流子浓度以及界面质量的提高有助于进一步提高器件性能. 此外, 2012 年, Musselman 等 [53] 详细研究了纳米线 p- Cu_2O /n-ZnO 太阳能电池特性随着 Cu_2O 层厚度、ZnO 纳米线长度以及纳米线种子层的变化. 实验发现, 由于电化学沉积的 Cu_2O 层呈现较低的载流子浓度从而导致较厚的耗尽层; 纳米线结构 Cu_2O /ZnO 太阳能电池呈现的低开路电压 V_{oc} 主要归因于纳米结构空间 ($< 1 \mu\text{m}$) 和异质结厚度 ($> 2 \mu\text{m}$) 之间的不兼容性. 增加 Cu_2O 薄膜的载流子浓度和迁移率是提高此种结构太阳能电池效率的重要途径. 2014 年, 中国科学院应用化学研究所 Wang 等 [54] 通过在 ZnO 纳米棒上利用化学水浴法生长一层适当的 CdS 量子点提高了 Cu_2O /ZnO 纳米结构异质结电池的光学吸收性能, 9-CBD 循环沉积的 CdS 量子点在波长 456 nm 处的光电转换效率 (IPCE) 达 58.1%; CdS 量子点主要提高了器件的开路电压 V_{oc} 和短路电流密度 J_{sc} , 其主要原因是形成了级联式能级结构和提高了基于 CdS 量子点的光学吸收(如图 8), 此外, CdS 量子点钝化了 ZnO 纳米棒表面, 改善了界面复合和陷阱; 优化的 CdS 量子点使器件效率提高到 1.53%.

2014 年, 美国加州大学 Brittan 等 [55] 在《Nano Letters》报道了外延定向生长的单纳米线 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ 全氧化物异质结太阳能电池, 纳米线 Cu_2O 通过气相高温合成技术生长在晶格高度匹配的 MgO 单晶衬底上, 获得的纳米线呈现菱形结构, TiO_2 薄膜和 ZnO 薄膜沉积在 Cu_2O 上形成纳米结构太阳能电池, 此种方法取得的电池性能 ($V_{oc} = 0.25 \text{ V}$, $J_{sc} = 4.3 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.37$, $\eta = 0.39\%$) 仍需要进一步提高, 其较低的开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 可能归因于界面处形成 Cu/ Cu_2O 肖特基结构. 2015 年, 中国河南大学杨同辉 [56] 利用电子束曝光技术制备图案化的聚甲基丙烯酸甲酯模板制备 ZnO 纳米棒阵列, 利用电化学恒电位-恒电流模式模式两步沉积法制备 Cu_2O 薄膜, 并构筑实现了 ZnO/ Cu_2O 复合结构光伏电

池, 尝试提高 pn 结面积, 以便能更有效地实现在界面处分离载流子, 最终转换效率可以达到 0.75%. 表 3 为典型纳米线/纳米柱结构 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结太阳能电池性能.

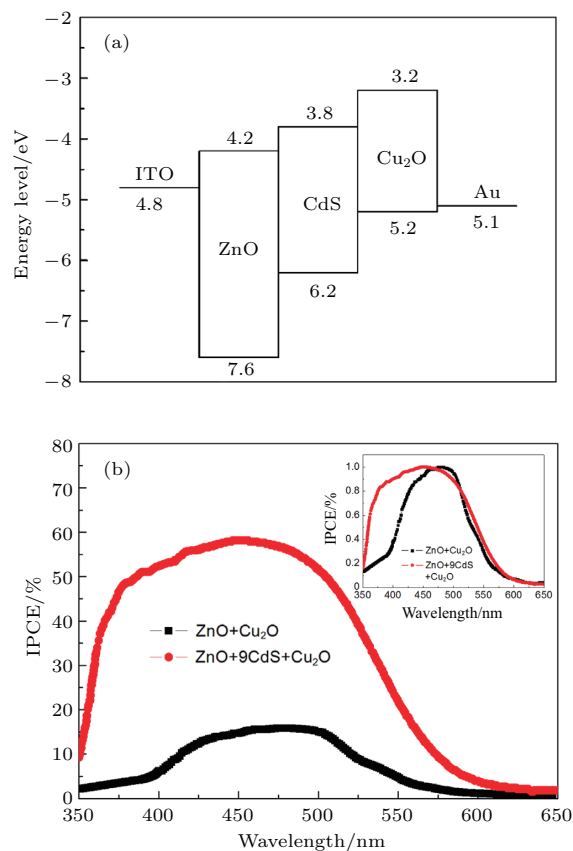


图 8 (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdS}/\text{ZnO}$ 太阳能电池能带结构; (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}/9\text{-CdS}/\text{ZnO}$ 太阳能电池 IPCE 谱
Fig. 8. (a) Band structure for ZnO/CdS/ Cu_2O solar cell; (b) IPCE spectra of the ZnO/ Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/9\text{-CdS}/\text{ZnO}$ solar cell.

由以上纳米结构 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 氧化物太阳能电池研究可以看出, 当前报道的纳米结构器件光电转换效率明显较低. 理论上讲, 纳米棒或纳米柱结构增加了 pn 结面积, 缩短了载流子传输路径, 可以实现少数载流子快速传输和光学吸收; 然而需要提高纳米棒或纳米柱生长质量, 并且需降低自身体缺陷和界面缺陷, 从而改善器件效率.

此外, 在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 氧化物异质结太阳能电池理论研究方面取得了一定进展. 美国北卡罗来纳州立大学 Liu 等 [57] 利用漂移-扩散模型计算指出, 电化学沉积的 p- Cu_2O /n-ZnO 太阳能电池中, Cu_2O 薄膜扩散长度为 160 nm 和 Cu_2O 吸收层厚度为 1600 nm 时, 少数载流子的收集长度为 430 nm.

表3 典型纳米线/纳米柱结构 Cu₂O/ZnO 异质结薄膜太阳能电池性能
Table 3. Performances of typical nano-wire/nano-rod structure Cu₂O/ZnO heterojunction solar cells.

器件结构	V _{oc} /V	J _{sc} /mA·cm ⁻²	FF	η/%	生长技术 (年份)
Cu ₂ O/ZnO 纳米线	0.27	4.86	0.26	0.34	电化学沉积 [10] (2013)
Cu ₂ O/ZnO 纳米棒	0.51	2.64	0.42	0.56	电化学沉积 [51] (2011)
Cu ₂ O/ZnO 纳米线	0.28	4.40	0.39	0.5	电化学沉积 [52] (2010)
Cu ₂ O/CdS/ZnO 纳米棒	0.52	7.37	0.40	1.53	电化学沉积 [54] (2014)
Cu ₂ O/TiO ₂ /ZnO 纳米线	0.25	4.30	0.37	0.39	气相合成技术 [55] (2014)
Cu ₂ O/ZnO 纳米棒	0.388	4.33	0.451	0.75	电化学沉积 [56] (2015)

此外, 英国剑桥大学 Musselman 等 [58] 利用漂移-扩散模型借助外量子效率数据评估了少数载流子传输长度和耗尽层宽度, 研究指出电化学沉积的 p-Cu₂O/n-ZnO 太阳能电池中 Cu₂O 薄膜的少数载流子的漂移长度为 110 nm, 而在热氧化生长的 p-Cu₂O/n-ZnO 中 Cu₂O 薄膜的少数载流子的漂移长度为 2790 nm, 扩散长度为 310 nm. 2015 年, Takiguchi 和 Miyajima [59] 通过数值模拟指出太阳能电池器件中界面处 buffer 层的电子亲和势明显影响器件性能, 背表面处的界面复合可通过应用高掺杂的背表面层得到抑制; 器件模拟获得的 Cu₂O 基太阳能电池效率达 16%.

综上所述, 若想获得高效率的 Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳能电池, 研究过程中应将主要关注问题集中在高质量低缺陷态大晶粒尺寸 p-Cu₂O 吸收层、良好的界面 (buffer 层) 能级匹配、低界面缺陷态、高质量 n-ZnO 薄膜、优质背表面电场以及合适的陷光结构.

4 发展动态

当前研究者致力于开发新型低成本、高效率的太阳能电池, 如 Cu₂ZnSnS₄(CZTS) 基和胶体量子点太阳能电池 [60,61] 等. Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳能电池原材料丰富, 环境友好, 性价比高, 2016 年光电转换效率达到 8.1%, 展现了极大的应用潜力. Cu₂O 基太阳能电池研究开始于 1980 年, 主要是 Cu₂O/Cu 肖特基结构, 效率偏低, 2004 年以前一直发展缓慢. 但 2004 年之后, 基于新的设备和材料开发以及对器件内在物理机理的深入认识, Cu₂O/ZnO 氧化物太阳能电池迅速发展, 获得了国际上重要机构的关注, 如麻省理工学院、加州理工学

院和日本研究机构等. 近年来, 美国、欧盟以及日本等对全氧化物太阳能电池项目进行大力资助研发, 氧化物 p-Cu₂O/n-ZnO 异质结太阳能电池研究方面呈现蓬勃发展的趋势, 而中国在此领域的研究相对薄弱.

目前报道较好的 p-Cu₂O/n-ZnO 异质结太阳能电池 [43,44,62,63] 与理论转换效率仍然存在较大的差距, 其开路电压 V_{oc} 取得了明显进展 (> 0.8 V), 短路电流密度和填充因子具有较大的提升空间, 因而改进和提高薄膜质量 (如晶粒及缺陷控制、有效掺杂等) [64] 及器件设计 (如界面缓冲层和器件结构) 显得尤其重要. 当前发展动态主要为进一步提高掺杂型 Cu₂O 薄膜性能, 改善非掺杂型 Cu₂O 吸收层薄膜的少数载流子寿命和光学吸收特性, 实现有效的光散射结构, 并通过薄膜器件结构设计优化及界面调控提高器件性能. 从薄膜生长方法上来说, 电化学沉积方法尽管设备简单, 并且具有制造成本低的特点, 但其制造出的 p-Cu₂O/n-ZnO 太阳能电池的光电转换效率相对较低, Cu₂O 薄膜性能有待进一步提高; 金属 Cu 薄片氧化技术生长的 Cu₂O 薄膜应用于 p-Cu₂O/n-ZnO 器件, 获得了相对较高的光电转换效率, 而其高温 (> 1000 °C) 氧化过程相对复杂; 溅射技术生长 Cu₂O 吸收层薄膜中的晶粒尺寸相对较小 (约 50—200 nm), 且溅射过程中的粒子轰击作用容易导致较多的缺陷态, 影响器件性能.

从器件结构来说, 平面结构和纳米线结构各有优缺点, 平面结构容易获得相对较高的开路电压 V_{oc}, 而纳米线/纳米棒结构具有的陷光特性容易获得较高的短路电流密度 J_{sc}, 但其开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 相对较差. 当前来看, 平面结构 Cu₂O/ZnO 异质薄膜结太阳能电池具有良好的发展前景, 若能进一步提高 Cu₂O 吸收层质量和选择合

适的缓冲层,其器件效率将有很大的提升空间。

此外, Cu_2O 吸收层材料带隙 E_g 约为 1.95 eV, 可尝试将 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结太阳能电池应用于叠层太阳能电池(如 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CIGS}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$ 等^[65] 叠层电池)的顶电池,提高太阳能电池 V_{oc} 和转换效率。

参考文献

- [1] Zhao J, Wang A, Green M A 1999 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **7** 471
- [2] Nelson J (translated by Gao Y) 2011 *The Physics of Solar Cells* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press) pp148–206 (in Chinese) [纳尔逊 J 著(高扬 译) 2011 太阳能电池物理(上海:上海交通大学出版社)第 148—206 页]
- [3] Green M A 2002 *Physica E* **14** 65
- [4] Shah A 2004 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **12** 113
- [5] Yan B, Yue G, Sivec L, Yang J, Guha S, Jiang C S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 113512
- [6] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **19** 894
- [7] Wu X 2004 *Sol. Energy* **77** 803
- [8] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, Nawa Y, Goutam Paul K, Sakurai T 2006 *Sol. Energy* **80** 715
- [9] Henry C H 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4494
- [10] Xie J, Guo C, Li C 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 15905
- [11] Hsueh T J, Hsu C L, Chang S J, Guo P W, Hsieh J H, Chen I C 2007 *Scripta Mater.* **57** 53
- [12] Tanaka H, Shimakawa T, Miyata T, Sato H, Minami T 2005 *Appl. Surf. Sci.* **244** 568
- [13] Mittiga A, Salza E, Sarto F, Tucci M, Vasanthi R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 163502
- [14] Minami T, Nishi Y, Miyata T, Nomoto J 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 062301
- [15] Ishizuka S, Suzuki K, Okamoto Y, Yanagita M, Sakurai T, Akimoto K, Fujiwara N, Kobayashi H, Matsubara K, Niki S 2004 *Phys. Status Solidi C* **1** 1067
- [16] Lv P, Zheng W, Lin L, Peng F, Huang Z, Lai F 2011 *Physica B* **406** 1253
- [17] Terence K S W, Siarhei Z, Saeid M P, Goutam K D 2016 *Materials* **9** 271
- [18] Raebiger H, Lany S, Zunger A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045209
- [19] Papadimitriou L, Economou N A, Trivich D 1981 *Sol. Cells* **3** 73
- [20] Ishizuka S, Kato S, Okamoto Y, Akimoto K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 950
- [21] Ishizuka S, Akimoto K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4920
- [22] Kikuchi N, Tonooka K 2005 *Thin Solid Films* **486** 33
- [23] Ishizuka S, Kato S, Maruyama T, Akimoto T 2001 *Jpn. Appl. Phys.* **40** 2765
- [24] Malerba C, Ricardo C L A, D'Incau M, Biccari F, Scardi P, Mittiga A 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105** 192
- [25] Huang Q, Wang L, Bi X 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 505101
- [26] Pu C Y, Li H J, Tang X, Zhang Q Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047104 (in Chinese) [濮春英, 李洪婧, 唐鑫, 张庆瑜 2012 物理学报 **61** 047104]
- [27] Müller J, Rech B, Springer J, Vanecek M 2004 *Sol. Energy* **77** 917
- [28] Fay S, Feitknecht L, Schluchter R, Kroll U, Vallat-Sauvain E, Shah A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2960
- [29] Chen L 2017 *M. S. Dissertation* (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [陈莉 2017 硕士学位论文(天津:南开大学)]
- [30] Luo Y P 2012 *M. S. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [罗业萍 2012 硕士学位论文(杭州:浙江大学)]
- [31] Hame Y, San S E 2004 *Sol. Energy* **77** 291
- [32] Han K, Tao M 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 153
- [33] Li S S 2015 *M. S. Dissertation* (Chengdu: Xinan Jiaotong University) (in Chinese) [李思思 2015 硕士学位论文(成都:西南交通大学)]
- [34] McShane C M, Siripala W P, Choi K S 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2666
- [35] Olsen L C, Bohara R C, Urie M W 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 47
- [36] Fujimoto K, Oku T, Akiyama T, Suzuki A 2013 *J. Phys.: Conf. Ser.* **433** 012024
- [37] Izaki M, Shinagawa T, Mizuno K T, Ida Y, Inaba M, Tasaka A 2007 *J. Phys. D* **40** 3326
- [38] Tanaka H, Shimakawa T, Miyata T, Sato H, Minami T 2005 *Appl. Surf. Sci.* **244** 568
- [39] Wilson S S, Bosco J P, Tolstova Y, Scanlon D O, Watson G W, Atwater H A 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3606
- [40] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, Nawa Y, Paul G K, Sakurai T 2006 *Sol. Energy* **80** 715
- [41] Nishi Y, Miyata T, Minami T 2013 *Thin Solid Films* **528** 72
- [42] Minami T, Nishi Y, Miyata T 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 044101
- [43] Minami T, Nishi Y, Miyata T 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 022301
- [44] Minami T, Nishi Y, Miyata T 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 052301
- [45] Lee Y S, Heo J, Siah C S, Mailoa J P, Brandt R E, Kim S B, Lee S W, Gordon R G, Buonassisi T 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2112
- [46] Lee Y S, Chua D, Brandt R E, Siah S C, Li J V, Mailoa J P, Lee S W, Gordon R G, Buonassisi T 2014 *Adv. Mater.* **26** 4704
- [47] Lee Y S, Heo J, Winkler M T, Siah S C, Kim S B, Gordon R G, Buonassisi T 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 15416
- [48] Marin A T, Rojas D M, Iza D C, Gershon T, Musselman K P, MacManus-Driscoll J L 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3413
- [49] Baek S K, Lee K R, Cho H K J <http://dx.doi.org/10.1155/2013/421371> [2017-09-14]
- [50] Hsueh T J, Hsu C L, Chang S J, Guo P W, Hsieh J H, Chen I C 2007 *Scripta Mater.* **57** 53

- [51] Chen J W, Perng D C, Fang J F 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2471
- [52] Musselman K P, Wisnet A, Iza D C, Hesse H C, Scheu C, MacManus-Driscoll J L, Schmidt-Mende L 2010 *Adv. Mater.* **22** E254
- [53] Musselman K P, Marin A, Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll J L 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2202
- [54] Wang L, Zhao Y, Wang G, Zhou H, Geng C, Wu C, Xu J 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130** 387
- [55] Brittman S, Yoo Y, Dasgupta N P, Kim S, Kim B, Yang P 2014 *Nano Lett.* **14** 4665
- [56] Yang T H 2015 *Ph. D. Dissertation* (Kaifeng: Henan University) (in Chinese) [杨同辉 2015 博士学位论文 (开封: 河南大学)]
- [57] Liu Y, Turley H K, Tumbleston J R, Samulski E T, Lopez R 2017 *Appl. Phys. Lett.* **98** 162105
- [58] Musselman K P, Levskaya Y, MacManus-Driscoll J L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 253503
- [59] Takiguchi Y, Miyajima S 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 112303
- [60] Liu D, Han D, Huang M, Zhang X, Zhang T, Dai C, Chen S 2018 *Chin. Phys. B* **27** 018806
- [61] Wei H, Li D, Zheng X, Meng Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 018808
- [62] Minami T, Miyata T, Nishi Y 2014 *Thin Solid Films* **559** 105
- [63] Minami T, Miyata T, Nishi Y 2014 *Sol. Energy* **105** 206
- [64] Li J, Mei Z, Liu L, Liang H, Azarov A, Kuznetsov A, Liu Y, Ji A, Meng Q, Du X 2014 *Sci. Rep.* **4** 7240
- [65] Mitroi M R, Ninulescu V, Fara L 2017 *Int. J. Photoenergy* **2017** 7284367

REVIEW

Progress of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ oxide heterojunction solar cells*Chen Xin-Liang[†] Chen Li Zhou Zhong-Xin Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

(Tianjin Key Laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 14 September 2017; revised manuscript received 11 December 2017)

Abstract

Recent progress of low cost $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ hetero-junction solar cells is reviewed in this paper. The Cu_2O used as an absorbing layer in photovoltaic cells is a direct bandgap semiconductor, exhibiting natural p-type conductivity. The source material of Cu_2O -based solar cells is abundant and environmentally friendly. The main device structure of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ solar cells presents a planar and nano-wire/nano-rod configuration. The nanostructured Cu_2O architecture conduces to charge collection in the device. The planar Cu_2O absorbing layer with large grain size, achieved through the thermal oxidation of Cu sheets, exhibits high quality of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ solar cells. The interface buffer layer (like i-ZnO, a-ZTO and Ga_2O_3) and back surface field (BSF, such as $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}$) can effectively improve energy band alignment match and increase carrier transport. The Cu_2O paired with a 10-nm-thick Ga_2O_3 layer provides a nearly ideal conduction band offset and thus reduces the interface recombination. The Ga_2O_3 is a highly suitable buffer layer for enhancing the V_{oc} (V_{oc} value reaches 1.2 V) and conversion efficiency of Cu_2O -based solar cells. The $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}$ like N-doped Cu_2O ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$) and Na-doped Cu_2O ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$) can reduce back-contact resistance and create an electron-reflecting back surface field in the Cu_2O based solar cells. When a p-type $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ acts as an absorbing layer and a zinc-germanium-oxide ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$) thin film is used as an n-type layer (buffer), Cu_2O hetero-junction solar cell with the device structure $\text{MgF}_2/\text{Al-doped ZnO (ZnO:Al)}/\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ shows an efficiency of 8.1%. The oxide hetero-junction solar cells have a great potential application in the future photovoltaic field.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, buffer layers, heterojunction, solar cells

PACS: 84.60.Jt, 85.30.-z, 68.47.Gh

DOI: 10.7498/aps.67.20172037

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707) and the Key Program of Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant No. 13JCZDJC26900).

[†] Corresponding author. E-mail: cxlrzhou@163.com