

# 二硫化钼-硅异质结太阳电池的原位制备及器件模拟

李圣浩<sup>1</sup>, 但易<sup>1</sup>, 沈辉<sup>1,2</sup>

1. 中山大学太阳能系统研究所, 广州 510006

2. 顺德中山大学太阳能研究院, 顺德 528000

**摘要** 二维材料与晶体硅形成的异质结太阳电池是当前太阳电池研究热点之一, 大多数研究都集中在石墨烯和硅形成的肖特基结太阳电池。为改善器件的能带结构, 本研究采用具有一定禁带宽度的  $n$ -MoS<sub>2</sub> 二维半导体材料与  $p$ -Si 形成异质结太阳电池。通过实验研究了退火时间对 MoS<sub>2</sub> 材料合成的影响, 并对 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结的暗电流和光电流曲线进行测量和分析。通过异质结模拟软件 wx-AMPS 对 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结结构进行效率计算和能带分析, 探讨了薄膜厚度和载流子浓度对器件开路电压的影响。

**关键词** 二维材料; 二硫化钼; 太阳电池; 异质结;  $J$ - $V$  特性

自从 2004 年 Novoselov 等用微机械剥离的方法制备出石墨烯二维材料<sup>[1]</sup>, 研究者们就不断探索二维材料在半导体器件上的应用。二维材料与晶体硅结合形成异质结太阳电池是其中的研究热点之一。石墨烯-硅异质结太阳电池经过大量的研究<sup>[2-8]</sup>, 目前已经取得 15.6% 的转换效率<sup>[9]</sup>。然而, 石墨烯是一种没有禁带的半导体, 与硅只能形成肖特基势垒接触。这种能带结构不利于太阳电池效率的进一步提高。

在异质结太阳电池中使用过渡金属硫化物 MoS<sub>2</sub> 作为发射极可以有效改善异质结的能带结构<sup>[10]</sup>。在二维材料中, MoS<sub>2</sub> 具有独特的材料特性, 禁带宽度根据二维薄膜的原子层数不同而改变, 从体材料的间接带隙 (~1.29 eV) 变化到单原子层的直接带隙 (~1.9 eV)<sup>[11]</sup>。MoS<sub>2</sub> 单原子层的迁移率可以达到 200 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 并且实现 1×10<sup>8</sup> 的晶体管开关比<sup>[12]</sup>, 在半导体和微电子器件中引起广泛的关注<sup>[13-17]</sup>。二维 MoS<sub>2</sub> 与其他半导体材料结合可以形成良好的范德瓦耳斯异质结<sup>[15,18-22]</sup>, 在制备高效异质结太阳电池方面具有重大的潜力<sup>[23,24]</sup>。在生长方法方面, 大面积均匀的 MoS<sub>2</sub> 二维材料的制备方法已有大量的报道<sup>[25-33]</sup>, 可以在硅片表面生长出良好的薄膜材料。MoS<sub>2</sub>-Si 异质结太阳电池也有所报道<sup>[34-36]</sup>, 目前最高效率达 5.23%<sup>[37]</sup>。然而此效率是通过把 MoS<sub>2</sub> 转移到硅衬底上实现的, 难以实现大面积的生产。原位生长的可控 MoS<sub>2</sub>-Si 太阳电池仍有待进一步研究。

基于以上基础, 本研究对 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结太阳电池器件进行探索。在  $p$  型抛光硅上采用两步硫化的方法制备 MoS<sub>2</sub>

薄膜, 用拉曼光谱分析实验退火工艺对 MoS<sub>2</sub> 材料性质的影响, 并研究 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结的光、暗  $J$ - $V$  特性曲线。通过 wx-AMPS 建模对异质结太阳电池特性进行模拟分析, 研究薄膜材料参数产生的影响, 并用能带理论对此进行解释。

## 1 MoS<sub>2</sub>-Si 器件制备与表征

实验中, 采用两步硫化法在硅片上制备 MoS<sub>2</sub> 薄膜。电阻率 1-3 Ω·cm 的硅片经过清洗后放入真空热蒸发设备, 蒸镀得到不同厚度的 MoO<sub>3</sub> 薄膜。热蒸发的工作真空度为 8×10<sup>-4</sup> Pa, 生长速率约 0.1 nm·s<sup>-1</sup>, 衬底加热至 150℃ 以便 Mo<sup>6+</sup> 转换为 Mo<sup>4+</sup>。然后硅片转移到退火管, 在氮气氛围下进行高温硫退火。退火温度为 800℃, 退火时间分别为 30 min 和 10 min。退火结束后, 硅片在氮气保护下自然冷却。对 MoS<sub>2</sub> 薄膜进行的表征手段, 包括 X 射线光电子能谱, 仪器型号为 ESCALab250; 拉曼光谱分析, 仪器型号为 Renishaw inVia。对 MoS<sub>2</sub> 薄膜进行表征之后, 在器件前后两面蒸镀 1 μm 的 Ag 作为金属电极, 测量 MoS<sub>2</sub>-Si 的异质结  $I$ - $V$  特性。

薄膜 XPS 表征如图 1(a) 和 (b) 所示, 从对应峰位可知经高温热处理后, Mo<sup>4+</sup> 离子与 S 原子结合生成 MoS<sub>2</sub> 材料, 表明 MoS<sub>2</sub> 薄膜生成<sup>[38,39]</sup>。Mo 的两个 3d 峰和 S 的 2s 峰分别为 232.9、229.9 和 226.9 eV, S 的两个 2p 峰分别为 163.9 和 162.7 eV。

MoS<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱曲线如图 1(c) 所示, 激发光源波长为 514 nm, 样品的薄膜厚度为 10 nm。两条拉曼曲线分别对应退火工艺中的不同退火时间。30 min 退火的样品采用 5%

收稿日期: 2015-08-18; 修回日期: 2015-12-20

基金项目: 广州市产学研协同创新重大专项(201508010011); 广东省科技计划项目(2011A060901016)

作者简介: 李圣浩, 博士研究生, 研究方向为太阳电池器件模拟、异质结太阳电池和二维材料, 电子信箱: lishhao@mail2.sysu.edu.cn; 沈辉(通信作者), 教授, 研究方向为高效晶硅太阳电池、太阳电池器件模拟、异质结太阳电池、纳米太阳电池, 电子信箱: shenhui1956@163.com

引用格式: 李圣浩, 但易, 沈辉. 二硫化钼-硅异质结太阳电池的原位制备及器件模拟[J]. 科技导报, 2016, 34(2): 39-42; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.2.004

的激光能量,而 10 min 退火的样品采用 10% 的激光能量,表明 30 min 退火的样品信号强度较强,Mo<sup>4+</sup>的硫化程度较完全。并且 30 min 退火后 E<sub>12g</sub> 峰的相对强度高于 A<sub>1g</sub> 峰,表明薄膜的质量提高。根据拉曼测试的结果,实验样品都设定退火时间为 30 min。

对不同厚度的 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结 J-V 特性进行测量,如图 2 所示。从图 2(a)和(b)的曲线中,可以看到 n-MoS<sub>2</sub>和 p-Si 形成明显的 p-n 结特性,其电流呈现整流特性。不同的薄膜厚度对暗电流和光电流曲线有一定的影响。其中,2 和 4 nm 的 MoS<sub>2</sub>薄膜对 p 型硅的能带弯曲作用不强烈,导致输出电流不高。同时,在光照的情况下,p-n 结产生了大量的非平衡载流子,使得光电流的大小比暗电流高出两个数量级,整流特性也更为明显,体现了 p-n 结中非平衡载流子对光子的吸收和

内建电场的分离作用。

不同薄膜厚度的 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结器件在光照下形成光电流输出,如图 2(c)所示。可以看到,在 MoS<sub>2</sub>的厚度为 2 和 4 nm 时,光电流的填充因子很低,与图 2(a)和(b)对应。其原因是 2 和 4 nm 的 MoS<sub>2</sub>薄膜并未完全连续成膜,电池器件存在着严重的漏电,导致 p-n 结的载流子分离能力不完善。从 10 nm 到 20 nm,开路电压和短路电流有一定提高,反映了异质结的载流子分离能力随薄膜的厚度增加而改善。从 20 nm 到 80 nm,短路电流逐渐降低,主要是受到薄膜的导电性能的影响,增加的薄膜厚度使电池的串联电阻变大,载流子的传输受到阻碍,电池效率变低。太阳能电池的转换效率在薄膜厚度为 20 nm 时达到最优,电池参数如图 2(d)所示。

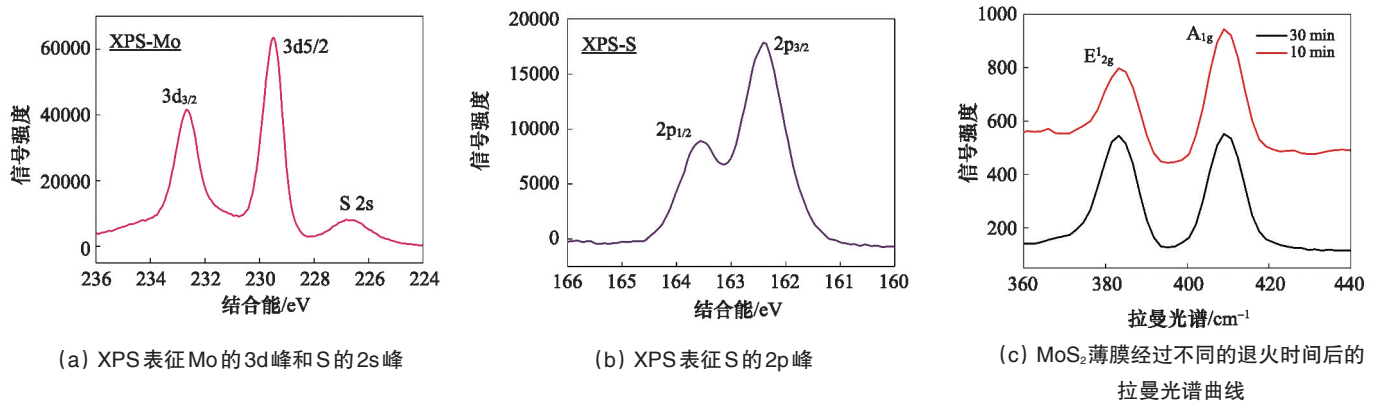


图 1 MoS<sub>2</sub>薄膜的 XPS 和 Raman 表征图谱

Fig. 1 Spectrums of XPS and Raman characterization of MoS<sub>2</sub> thin films

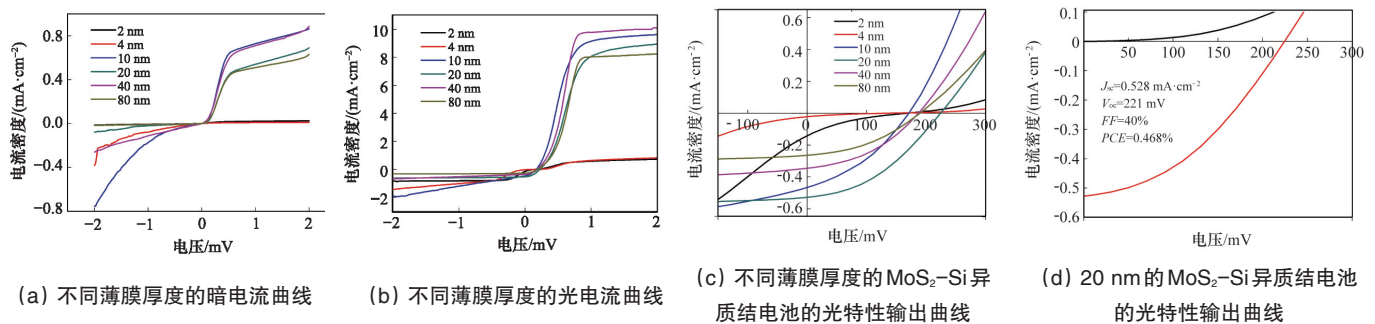


图 2 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结太阳能电池的 J-V 特性曲线

Fig. 2 J-V curves of MoS<sub>2</sub>-Si heterojunction solar cells

## 2 MoS<sub>2</sub>-Si 器件模拟

在器件仿真模拟方面,采用 wx-AMPS 异质结仿真软件对 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结太阳能电池进行器件模拟,针对不同的 MoS<sub>2</sub> 薄膜厚度和 MoS<sub>2</sub> 载流子浓度进行器件分析。器件结构如图 3 所示。薄膜的厚度与禁带宽度参考 Yim 等<sup>[40]</sup>用椭圆表征的结果。由图 4(a)和(b)可知厚度和载流子浓度对 MoS<sub>2</sub>-Si 异质结太阳能电池的短路电流 I<sub>sc</sub> 不产生影响,而开路电压 V<sub>oc</sub> 则随参

数的增大而提高。这个结果说明载流子浓度和薄膜厚度作用于 p-n 结的空间分离电场。异质结材料的载流子浓度越高,所引起的能带弯曲越明显,空间电荷区对电子-空穴对的分离能力也越强,如图 4(c)所示。同样,MoS<sub>2</sub> 的厚度也会影响电荷分离,薄膜厚度小于 5 nm 时,MoS<sub>2</sub> 引起的能带弯曲不完整,p-n 结空间电荷区的电场较弱,不能很好地分离非平衡载流子。当薄膜增加到一定厚度时,异质结实现完整能带

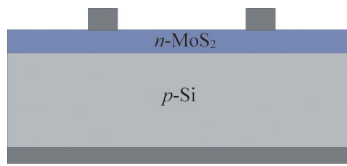


图3 异质结软件wx-AMPS模拟MoS<sub>2</sub>-Si异质结太阳电池的结构示意

Fig. 3 Structure of MoS<sub>2</sub>-Si heterojunction solar cell simulated by heterojunction software wx-AMPS

弯曲。此时薄膜厚度继续增加不会进一步加强p-n结的空间电荷区电场,因此开路电压也不会继续随厚度增加而提高。

对器件的参数进行优化调整,得到MoS<sub>2</sub>-Si异质结太阳电池器件模拟的最高转换效率为24.42%,如图5所示。其中

开路电压为848 mV,短路电流为33.13 mA·cm<sup>-2</sup>。由实验和模拟对比可以看到,实验得到的异质结太阳电池开路电压和短路电流都远远小于模拟得到的结果,其主要原因有:1) MoS<sub>2</sub>制备在抛光硅片上,缺少金字塔绒面和减反膜等增强太阳光吸收的光学结构;2) 缺乏ITO、AZO等透明导电薄膜,电流的收集能力不足导致短路电流过小;3) 在高温硫退火工艺步骤中,MoS<sub>2</sub>-Si界面处容易生成SiO<sub>2</sub>绝缘层,影响电流的传输。

为了提高短路电流,从而提高太阳电池的转换效率,在MoS<sub>2</sub>-Si太阳电池器件的设计上可以加入金字塔绒面、ITO或AZO等透明导电薄膜,增强太阳光的收集能力和电流的收集能力。同时考虑使用磁控溅射或者热蒸发等物理气相沉积直接进行一步制备,尽量避免经过高温的硫化工艺,避免MoS<sub>2</sub>-Si的界面处的化学反应过程,减小太阳电池的串联电阻。

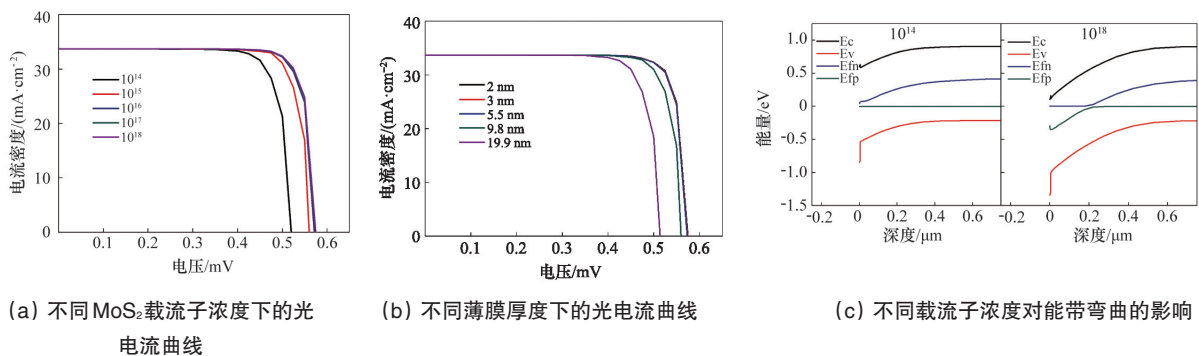


图4 异质结软件wx-AMPS模拟不同参数对MoS<sub>2</sub>-Si异质结的影响

Fig. 4 Effect of different parameters on the MoS<sub>2</sub>-Si heterojunction solar cells by heterojunction software wx-AMPS simulation

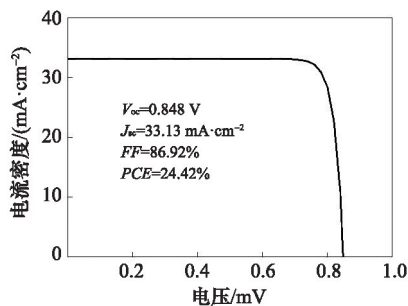


图5 MoS<sub>2</sub>-Si异质结太阳电池的最高模拟转换效率  
Fig. 5 The best simulated conversion efficiency of MoS<sub>2</sub>-Si heterojunction solar cells

### 3 结论

通过热蒸发-硫化法原位制备了MoS<sub>2</sub>-Si异质结太阳电池,并对其进行测试分析和器件模拟。通过拉曼光谱表征发现退火时间过短会影响材料的合成,Mo<sup>4+</sup>不能完全被硫化,确定了最佳退火时间工艺为30 min。同时对异质结器件的暗电流和光电流进行测量,通过对比光-暗电流的强度,确定了p-n结非平衡载流子的产生和分离作用,分析了MoS<sub>2</sub>薄膜的不同厚度对太阳电池性能的影响。使用wx-AMPS软件计算异质结电池器件参数对输出电流电压的关系,发现开路电压

受到MoS<sub>2</sub>的薄膜厚度和载流子浓度的影响,其影响可以通过能带弯曲的理论来解释。MoS<sub>2</sub>-Si异质结太阳电池的效率在理论上可以达到24.42%。本研究结果可为MoS<sub>2</sub>-Si异质结太阳电池的制备提供实验和理论指导,希望通过开拓二维半导体材料MoS<sub>2</sub>在太阳电池上的应用,最终实现高效低成本的光伏器件。

### 参考文献(References)

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Brus V V, Gluba M A, Zhang X, et al. Stability of graphene-silicon heterostructure solar cells[J]. Physica Status Solidi (a), 2014, 211(4): 843-847.
- [3] Cui T, Lü R, Huang Z H, et al. Enhanced efficiency of graphene/silicon heterojunction solar cells by molecular doping[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(18): 5736-5740.
- [4] Fan G, Zhu H, Wang K, et al. Graphene/silicon nanowire schottky junction for enhanced light harvesting[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2011, 3(3): 721-725.
- [5] Li X, Fan L, Li Z, et al. Boron doping of graphene for graphene-silicon p-n junction solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(4): 425-429.
- [6] Liu X, Zhang X W, Yin Z G, et al. Enhanced efficiency of graphene-silicon schottky junction solar cells by doping with Au nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(18): 183901.
- [7] Miao X, Tongay S, Petterson M K, et al. High efficiency graphene solar cells by chemical doping[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 2745-2750.

- [8] Yang L, Yu X, Hu W, et al. An 8.68% efficiency chemically-doped-free graphene-silicon solar cell using silver nanowires network buried contacts[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(7): 4135-4141.
- [9] Song Y, Li X, Mackin C, et al. Role of interfacial oxide in high-efficiency graphene-silicon schottky barrier solar cells[J]. Nano Letters, 2015, 15(3): 2104-2110.
- [10] Jiao K, Duan C, Wu X, et al. The role of MoS<sub>2</sub> as an interfacial layer in graphene/silicon solar cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(12): 8182-8186.
- [11] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(13): 136805.
- [12] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(3): 147-150.
- [13] Zhao G, Hou J, Wu Y, et al. Preparation of 2d MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructure through a monolayer intercalation method and its application as an optical modulator in pulsed laser generation[J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(7): 937-942.
- [14] Ohashi T, Suda K, Ishihara S, et al. Multi-layered MoS<sub>2</sub> film formed by high-temperature sputtering for enhancement-mode nMOSFETs[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(4S): 04DN08.
- [15] Li H M, Lee D, Qu D, et al. Ultimate thin vertical p-n junction composed of two-dimensional layered molybdenum disulfide[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6564.
- [16] Miao J, Hu W, Jing Y, et al. Surface plasmon-enhanced photodetection in few layer MoS<sub>2</sub> phototransistors with Au nanostructure arrays[J]. Small, 2015, 11(20): 2392-2398.
- [17] Lu C P, Li G, Mao J, et al. Bandgap, mid-gap states, and gating effects in MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4628-4633.
- [18] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, et al. Atomically thin p-n junctions with van der waals heterointerfaces[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 676-681.
- [19] Cheng R, Li D, Zhou H, et al. Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterojunction p-n diodes [J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 5590-5597.
- [20] Tosun M, Fu D, Desai S B, et al. MoS<sub>2</sub> heterojunctions by thickness modulation[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 10990.
- [21] Shanmugam M, Durcan C A, Yu B. Layered semiconductor molybdenum disulfide nanomembrane based schottky-barrier solar cells[J]. Nanoscale, 2012, 4(23): 7399-7405.
- [22] Lee E W, Ma L, Nath D N, et al. Growth and electrical characterization of two-dimensional layered MoS<sub>2</sub>/SiC heterojunctions[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(20): 203504.
- [23] Lopez-Sanchez O, Alarcon Llado E, Koman V, et al. Light generation and harvesting in a van der waals heterostructure[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 3042-3048.
- [24] Ma X, Shi M. Thermal evaporation deposition of few-layer MoS<sub>2</sub> films [J]. Nano-Micro Letters, 2013, 5(2): 135-139.
- [25] Tan L K, Liu B, Teng J H, et al. Atomic layer deposition of a MoS<sub>2</sub> film[J]. Nanoscale, 2014, 6(18): 10584-10588.
- [26] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition[J]. Advanced Materials, 2012, 24(17): 2320-2325.
- [27] Muratore C, Hu J J, Wang B, et al. Continuous ultra-thin MoS<sub>2</sub> films grown by low-temperature physical vapor deposition[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(26): 261604.
- [28] Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, et al. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS<sub>2</sub> atomic layers on a SiO<sub>2</sub> substrate[J]. Small, 2012, 8(7): 966-971.
- [29] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating substrates[J]. Nano Letters, 2012, 12(3): 1538-1544.
- [30] Lin Y C, Zhang W J, Huang J K, et al. Wafer-scale MoS<sub>2</sub> thin layers prepared by MoO<sub>3</sub> sulfurization[J]. Nanoscale, 2012, 4(20): 6637-6641.
- [31] Tao J, Chai J, Lu X, et al. Growth of wafer-scale MoS<sub>2</sub> monolayer by magnetron sputtering[J]. Nanoscale, 2015, 7(6): 2497-2503.
- [32] Qiao L, Wang P, Chai L, et al. Influence of the incident flux angles on the structures and properties of magnetron sputtered MoS<sub>2</sub> films[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(17): 175304.
- [33] Liu H, Ansah Antwi K K, Ying J, et al. Towards large area and continuous MoS<sub>2</sub> atomic layers via vapor-phase growth: Thermal vapor sulfurization[J]. Nanotechnology, 2014, 25(40): 405702.
- [34] Hao L, Liu Y, Gao W, et al. Electrical and photovoltaic characteristics of MoS<sub>2</sub>/Si p-n junctions[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117 (11): 114502.
- [35] Wang L, Jie J, Shao Z, et al. MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction with vertically standing layered structure for ultrafast, high-detectivity, self-driven visible-near infrared photodetectors[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(19): 2910-2919.
- [36] Li Y, Xu C Y, Wang J Y, et al. Photodiode-like behavior and excellent photoresponse of vertical Si/monolayer MoS<sub>2</sub> heterostructures [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7186.
- [37] Tsai M L, Su S H, Chang J K, et al. Monolayer MoS<sub>2</sub> heterojunction solar cells[J]. ACS Nano, 2014, 8(8): 8317-8322.
- [38] Eda G, Yamaguchi H, Vohry D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters, 2011, 11(12): 5111-5116.
- [39] Kim I S, Sangwan V K, Jariwala D, et al. Influence of stoichiometry on the optical and electrical properties of chemical vapor deposition derived MoS<sub>2</sub>[J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10551-10558.
- [40] Yim C, O'Brien M, McEvoy N, et al. Investigation of the optical properties of MoS<sub>2</sub> thin films using spectroscopic ellipsometry[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(10): 103114.

## In-situ fabrication and device simulation of molybdenum disulfide-silicon heterojunction solar cell

LI Shenghao<sup>1</sup>, DAN Yi<sup>1</sup>, SHEN Hui<sup>1,2</sup>

1. Institute for Solar Energy Systems, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

2. Institute for Solar Energy, Shunde Sun Yat-sen University, Shunde 528000, China

**Abstract** Heterojunction solar cells formed by two-dimensional materials and crystalline silicon are one of the research highlights in the field of solar cells. Most researches focus on the graphene-silicon Schottky junction solar cells. To refine the band-gap structure of these devices, we have fabricated the two-dimensional semiconductor material of *n*-MoS<sub>2</sub>, which has a band-gap, on the surface of *p*-Si to form heterojunction solar cells. Our experiment has revealed the effect of annealing time on the synthesis of MoS<sub>2</sub>. Dark and light current-voltage curves of MoS<sub>2</sub>-Si heterojunction are measured and discussed. The heterostructure simulation software wx-AMPS is applied for the efficiency calculation and the energy band analysis. The effects of MoS<sub>2</sub> thin film thickness and carrier concentration on the open-circuit voltage are studied.

**Keywords** two-dimension material; molybdenum disulfide; solar cell; heterojunction; *J-V* character

(编辑 傅雪)