

ALD ZnO 버퍼층 증착 온도가 전착 Cu₂O 박막 태양전지 소자 특성에 미치는 영향

조재유 · 트란 휴 만 · 허재영*
전남대학교 신소재공학과

The Influence of Deposition Temperature of ALD *n*-type Buffer ZnO Layer on Device Characteristics of Electrodeposited Cu₂O Thin Film Solar Cells

Jae Yu Cho · Man Hieu Tran · Jaeyeong Heo*

Department of Materials Science and Engineering and Optoelectronics Convergence Center, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

Received February 14, 2018; Revised March 20, 2018; Accepted March 20, 2018

ABSTRACT: Beside several advantages, the PV power generation as a clean energy source, is still below the supply level due to high power generation cost. Therefore, the interest in fabricating low-cost thin film solar cells is increasing continuously. Cu₂O, a low cost photovoltaic material, has a wide direct band gap of ~2.1 eV has along with the high theoretical energy conversion efficiency of about 20%. On the other hand, it has other benefits such as earth-abundance, low cost, non-toxic, high carrier mobility (100 cm²/Vs). In spite of these various advantages, the efficiency of Cu₂O based solar cells is still significantly lower than the theoretical limit as reported in several literatures. One of the reasons behind the low efficiency of Cu₂O solar cells can be the formation of CuO layer due to atmospheric surface oxidation of Cu₂O absorber layer. In this work, atomic layer deposition method was used to remove the CuO layer that formed on Cu₂O surface. First, Cu₂O absorber layer was deposited by electrodeposition. On top of it buffer (ZnO) and TCO (AZO) layers were deposited by atomic layer deposition and rf-magnetron sputtering respectively. We fabricated the cells with a change in the deposition temperature of buffer layer ranging between 80°C to 140°C. Finally, we compared the performance of fabricated solar cells, and studied the influence of buffer layer deposition temperature on Cu₂O based solar cells by J-V and XPS measurements.

Key words: Cu₂O, CuO, ZnO, Buffer layer, Atomic layer deposition

nomenclature

E_g : band gap, eV

T_{sub.} : substrate temperature, °C

V_{OC} : open-circuit voltage, V

J_{SC} : short-circuit current density, mA/cm²

R_s : series resistance, Ω·cm²

R_{sh} : shunt resistance, Ω·cm²

CIGS : Cu(In,Ga)Se₂

DEZ : Diethylzinc

XRD : X-ray Diffraction

FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy

TCO : Transparent Conduction Oxide

FF : Fill Factor

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy¹⁾

subscript

CZTS : Cu₂ZnSnS₄

1. 서론

최근 화석연료 기반 에너지자원의 지역적인 편중으로 인한 수급 불안 문제와 한정된 매장량으로 인한 고갈 가능성 때문에 태양광 발전의 중요성이 더욱 대두되고 있다^{1,2)}. 그러나 태양광 발전 기술은 화석연료 기반 발전 방식에 비해 발전 단가의 경제

*Corresponding author: jheo@jnu.ac.kr

성이 확보되지 않아 아직까지 보급 확대 수준이 미미한 상황이며 이에 따라 태양전지 발전 시스템의 경제성 확보를 위한 초저가형 태양전지에 대한 많은 연구가 반드시 필요한 상황이다³⁾.

현재 초저가형 태양전지의 흡수층으로 적용되는 대표적인 물질은 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)로 비교적 높은 효율이 꾸준히 보고되고 있으나 4원계 시스템으로 조성 컨트롤 문제가 2차 상 형성 제어에 관련된 문제가 계속해서 화두로 떠오르고 있다^{4,5)}. 이에 따라 2원계 시스템에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있으며 그중 Cu_2O 는 약 2.1 eV의 직접 천이형 밴드갭을 가지며 이론적으로 20%에 달하는 효율을 낼 수 있고 매장량이 풍부하여 값이 저렴하다는 장점이 있다⁶⁻⁸⁾. 또한 Pb나 Cd 등의 독성 원소를 포함하고 있지 않기 때문에 태양전지 흡수층으로서 매력적인 특성을 갖고 있다⁹⁾.

Cu_2O 태양전지에 관련된 연구는 미국이나 일본, 유럽 등에서 꾸준히 이루어지고 있다^{10,11)}. 그중 일본의 T. Minami 그룹에서 지난 2017년 약 8.1%의 효율을 갖는 Cu_2O 태양전지를 제작하였다고 보고하였다¹²⁾. 하지만 이는 1,000°C 이상의 온도에서 열 산화를 통해 흡수층을 제작하고 PLD 법을 이용하여 버퍼층을 제조하기 때문에 소면적에 국한되고 있다^{12,13)}. 이러한 단점 때문에 대면적화와 양산성이 고려된 전착법 (electrodeposition)을 통한 Cu_2O 태양전지 제작에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다^{14,15)}. 전착법 기반 Cu_2O 태양전지 연구는 Harvard/MIT 공동 연구팀에서 Ga_2O_3 버퍼층을 적용하여 약 4%에 달하는 효율을 보고하였으나 이를 제외하면 대부분 보고되는 효율은 약 1-2%에 그치고 있다^{14,16)}.

이론적인 효율이 20%에 달함에도 불구하고 이렇게 낮은 효율만이 보고되고 있는 이유 중 하나는 Cu_2O 흡수층 제작 후 대기 중에 노출이 될 경우 Cu_2O 흡수층 표면에 CuO 가 형성된다는 것이다^{8,16,17)}. Fig. 1과 같이 Cu_2O 흡수층 표면에 형성된 CuO 는 약 1 nm로 그 두께가 매우 얇지만 이는 흡수층과 버퍼층 사이에서 defect로 작용하여 V_{oc} 의 감소와 셀 효율 저하로 이어지게 된다. CuO 를 제거하기 위해 표면 에칭 등 다양한 방법이 적용될 수 있지만 CuO 층이 제거된다 해도 대기에 노출이 될 경우 다시 CuO

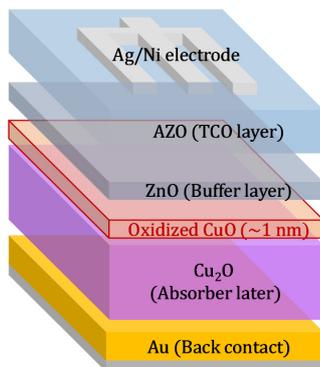


Fig. 1. Schematic representation of Cu_2O thin film solar cell structure

가 형성되기 때문에 n 타입 버퍼층 형성과 동시에 *in-situ* 방법으로 표면 CuO 를 환원시킬 수 있는 화학적인 방법이 필요한 상황이다^{11,18)}.

이와 관련하여 Harvard/MIT 공동연구팀이 ALD-ZTO (ZnSnO) 버퍼층이 적용된 Cu_2O 박막 태양전지를 제작하였고 이때 ALD 전구체의 산화반응이 더 안정한 물질을 사용하여 *in-situ* 방법으로 CuO 를 제거한 결과를 보고하였다^{8,17)}. 하지만 이 연구는 산화제로 산화력이 강한 과산화수소수 (H_2O_2)를 사용하였고 70°C의 낮은 온도에서 버퍼층 증착 시 약 2.85%의 효율을 보였으며 버퍼층 증착 온도가 증가함에 따라 효율이 감소하는 결과를 보였다¹⁷⁾. 본 연구에서는 Harvard/MIT 연구와 다르게 과산화수소수에 비해 산화력이 약한 DI water를 산화제로 사용하였고 조금 더 고온 공정에서 안정된 결과를 얻을 수 있는지 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 또한 두꺼운 버퍼층 증착 시 장시간 공정에도 안정한 결과를 얻을 수 있는지 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 이때 버퍼층 물질로 ZnO 를 적용하여 증착온도에 따른 효율 변화를 확인하였고 Cu_2O 흡수층/버퍼층 계면 상태를 XPS 분석을 통해 확인하며 최적의 증착온도를 확립하였다.

2. 실험 조건

Cu_2O 흡수층 제작에 앞서 copper sulfate (CuSO_4 , 0.35M) 16 g과 lactic acid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, 3M) 46 g, sodium hydroxide (NaOH , 5M) 수용액을 혼합하여 pH 12의 용액을 제조하였다. 2 cm × 2 cm 크기의 SiO_2/Si 기판 위에 rf-sputtering 방법을 이용하여 adhesion layer로 Ti 30 nm를 증착하였고 그 위에 Au를 300 nm 증착하여 전도성 기판 (작업 전극, working electrode)으로 사용하였다. Cu_2O 박막의 전착은 3 전극법으로 전기화학 분석기 (Autolab, PGTAT204)를 이용하여 -1.5 mA부터 -5 mA까지 일정 전류를 인가하여 진행하였으며 최적의 조건을 찾기 위한 실험을 선행하였다. 이 때 기준전극 (reference electrode)으로는 포화 Ag/AgCl 전극을, 대전극 (counter electrode)으로는 직경 1 mm, 길이 10 cm의 백금선 (Pt wire, 99.99%)을 사용하였고 용액의 온도는 60°C로 설정하여 약 3.5-4.0 μm 의 흡수층을 제작하였다. 이때 제작된 흡수층의 기본적인 특성을 분석하기 위해 X선 회절 분석 (XRD, PANalytical, X'pert Pro MPD, Gonio scan, 30-45°)과 전계 방출형 주사현미경 (FE-SEM, Jeol, JSM-6700F)을 이용해 박막의 미세구조 및 표면 특성을 확인하였다.

ZnO 버퍼층은 원자층 증착법 (atomic layer deposition)을 이용하여 제작하였는데 이때 Zn 전구체로 diethylzinc (DEZ, UP chemical)를, 산화제로 deionized water (DI water, H_2O)를 사용하였다. 증착 순서는 DEZ 0.2초 pulse, 10초 N_2 purge, H_2O 0.2초 pulse, 20초 N_2 purge를 한 사이클로 공정을 진행하였다. ZnO 버퍼층의 두께는 50 nm로 증착하였고 이때 증착 온도는 80-140°C로 변화를 주며 각 조건에 대한 태양전지 특성을 확인하였다.

이렇게 버퍼층까지 제작 후 rf-sputtering 방법을 이용하여 Al doped ZnO (AZO, TCO layer)를 약 300 nm 증착하였고 증착온도는 흡수층과 버퍼층에 영향을 최소화하기 위해 실온에서 진행되었으며 이때의 면저항은 약 40 Ω/□로 측정되었다. 마지막으로 전극은 e-beam evaporator를 이용하여 Ni/Ag를 두께 30 nm/1 μm 타겟으로 증착하여 Fig. 1과 같은 구조를 갖는 cell 면적 0.31 cm²의 소자를 제작하였다.

최종적으로 제작된 Cu₂O 박막 태양전지의 특성을 확인하기 위해 solar simulator (SAN-EI ELECTRIC, XES-301S) 와 Keithley 2400 SourceMeter를 이용하여 light J-V를 측정하였다. 또한, HP4155B Semiconductor Parameter Analyzer를 활용하여 dark J-V 측정을 진행하였다. Cu₂O 흡수층과 ZnO 버퍼층 사이 계면에서의 화학적 결합 상태를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ThermoVG Scientific, VG Multilab 2000) 분석을 진행하였다.

3. 결과

앞서 언급한 바와 같이 태양전지 제작에 앞서 흡수층 제작 조건을 확립하기 위해 작업 전극에 인가되는 전류를 -1.5 mA부터 -5 mA까지 변화를 주며 각 조건에 따른 특성을 확인하였다. Fig. 2와 3은 각각 인가되는 전류에 따라 증착된 Cu₂O 박막의 XRD 분석 결과와 FE-SEM image이다. Fig. 2를 먼저 확인해보면 모든 조건에서 (200) 피크는 관찰되지 않으며 36.5° 부근에서 (111) 피크(Cu₂O, Cubic, JCPDS card #78-2076)만이 관찰됨을 확인할 수 있고 작업 전극에 인가되는 전류가 증가할수록(111) 피크의 강도가 점점 작아지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 3을 확인했을 때 낮은 전류(Fig. 3(a))가 인가되었을 때 결정의 크기가 큰 박막이 증착됨을 보이며 인가되는 전류가 -3 mA (Fig. 3(b)), -5 mA (Fig. 3(c))로 증가할수록 결정 크기는 작아짐을 확

인할 수 있다. 이렇게 작업 전극에 인가되는 전류가 낮을 때, 즉 증착 속도가 낮을 때 결정이 성장하기에 충분한 시간이 주어지기 때문에 결정이 크고 밀하게 성장하지만 증착 속도가 점점 증가하면서 결정립이 성장하기에 충분한 시간이 주어지지 않기 때문에 결정 크기가 점점 작아지고 결정성도 저하되기 때문에 XRD 피크의 강도도 작아지는 것으로 판단하였다¹⁹⁾. 또한 Fig. 3(a)와 (b)는 같이 낮은 전류에서 Cu₂O 박막의 표면이 평평한 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 Cu₂O 박막태양전지 제작 시 Pt 작업 전극과 Au 작업 전극이 주로 사용되는데 Au 작업 전극의 경우 ((111) 면의 표면에너지가 약 0.105 N/m로 Pt 작업 전극 ((111) plane : 0.977 N/m, (100) plane : 1.286 N/m)에 비해 매우 안정하다²⁰⁾. 이로 미루어볼 때 낮은 표면에너지로 인해 낮은 전류가 인가될 때, 즉 증착 속도가 느릴 때 박막이 울퉁불퉁하지 않고 평평하게 증착되는 것이라고 판단하였다.

위와 같은 결과를 통해 -1.5 mA를 최적 조건으로 설정하고 Cu₂O 흡수층을 제작하였고 버퍼층은 원자층 증착법을 이용하여 증착온도를 80°C부터 140°C까지 조절하며 ZnO를, TCO층은 rf-sputtering 방법을 이용하여 실온에서 AZO를 증착하였다. 최종적으로 제작된 cell의 표면, 단면 SEM image를 확인했을 때 Fig. 4(a)에서 확인할 수 있듯 Cu₂O 흡수층 표면과 비슷한 형상을 보이는 것을 확인할 수 있고 흡수층의 두께는 약 3.79 μm, ZnO/AZO의 두께는 약 394 nm, Ni/Ag 전극의 두께는 약 812 nm인 것을 확인할 수 있다(Fig. 4(b)).

Fig. 5는 버퍼층 증착 온도를 달리한 Cu₂O 박막 태양전지의 1-sun illumination 조건에서의 J-V 곡선과 dark 조건에서의 J-V 곡선이고 Table 1에 추출된 성능 파라미터를 요약하였다. 결과를 통해 확인할 수 있듯 증착온도가 80°C에서 100°C로 증가할 때 모든 특성들이 향상되어 최고 0.53%의 효율을 보인 것을 확인할 수 있고 이는 기존 Harvard/MIT 공동연구에 의해 보고된

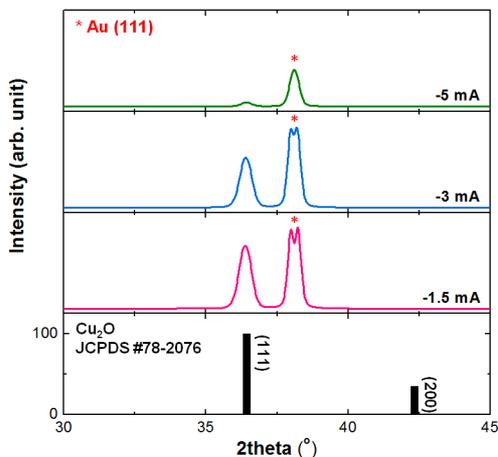


Fig. 2. XRD patterns of Cu₂O thin films deposited at different applied current

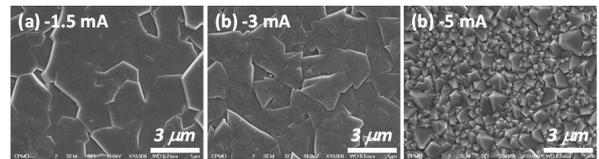


Fig. 3. Surface FE-SEM images of Cu₂O thin films obtained for applied current of ((a) -1.5 mA, (b) -3 mA, (c) -5 mA)

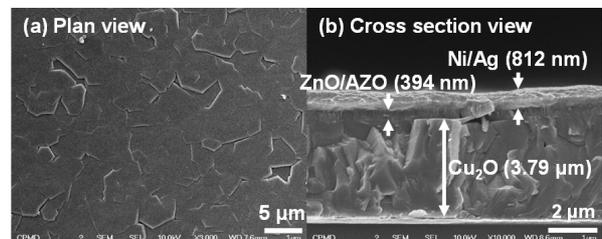


Fig. 4. (a) SEM image of AZO surface and (b) cross-sectional SEM image of fabricated Cu₂O thin film solar cell

70°C의 증착온도에 비해 높은 온도에서 안정한 결과를 보였다¹⁷⁾. 또한 증착온도가 계속해서 증가할 때 모든 특성들이 다시 점차 저하되는 것을 확인할 수 있으며 Fig. 5(b)를 통해 다이오드 특성 또한 점차 저하되며 140°C에서 증착한 샘플은 다이오드 특성이 거의 사라진 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과에 대해 흡수층과 버퍼층 사이의 계면에 형성되어 있는 CuO를 원인으로 예상하였고 정확한 분석을 위해 XPS 측정을 진행하였다. 이때 흡수층과 버퍼층 사이의 계면 특성을 확인하기엔 버퍼층의 두께가 50 nm로 다소 두껍기 때문에 Cu₂O 흡수층 위에 동일한 조건으로 3 nm의 ZnO를 증착하여 분석을 진행하였고 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. Fig. 6(a)의 as-grown Cu₂O 박막의 측정 결과를 확인해 보면 934 eV, 940 eV, 943 eV, 954 eV 부근에 CuO에 해당하는 Cu²⁺ 피크가 발견된 것을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 6(b)의 각 증착온도 별 ZnO 공정 이후 결과를 확인했을 때 940 eV 부근의 피크는 모두 사라졌으며 934 eV 부근의 피크는 낮은 강도로 나타나며 여전히 남아있는 것을 확인할 수 있다. 특히 낮은 온도인 80°C와 100°C 조건에서 943 eV,

954 eV 부근의 피크는 발견되지 않았으나 120°C 이상의 온도에서 공정이 진행되었을 경우 피크가 발견되며 온도 증가에 따라 강도도 함께 증가함을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 6에 표시하지 않았으나 O1s 피크는 모든 결과에서 531 eV 부근에서 나타났다. Fig. 6의 140°C의 결과에 대하여 피크가 낮은 binding energy 방향으로 약 1 eV 가량 이동된 것을 확인할 수 있는데 이는 이구간의 피크뿐만 아니라 전체적인 피크가 이동된 것을 확인하였고 따라서 이는 측정 상의 오차로 인한 결과로 판단하였다.

이 결과에 대해 100°C 이하의 낮은 온도에서 DEZ 전구체는 Cu₂O 박막 표면에 형성된 CuO와 반응하여 ZnO로 산화되고, CuO는 Cu₂O로 환원되며 제거될 수 있는데 이는 DEZ 전구체의 산화 반응이 CuO ↔ Cu₂O 반응의 깃스 프리 에너지보다 더 안정하기 때문이고 증착온도가 증가할수록 산화제로 사용된 H₂O가 고온에서 산화 반응을 더 잘 일으키기 때문에 CuO가 형성되는 것이다¹⁷⁾. 또한 H₂O₂에 비해 H₂O의 산화력이 약하기 때문에 H₂O₂를 사용한 결과보다 높은 온도에서 CuO의 재산화가 일어나는 것으로 판단하였다²¹⁾. 따라서 고온에서 형성된 CuO가 흡수층과 버퍼층 사이의 계면에서 defect로 작용하여 온도 증가에 따라 V_{OC}가 감소하고, 효율 또한 함께 감소하는 것으로 판단하였다.

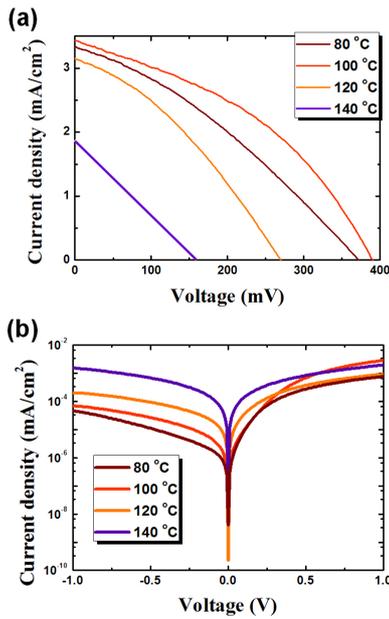


Fig. 5. J-V curves of the Cu₂O thin film solar cells under (a) light (1-sun illumination) and (b) dark condition with the change in ZnO buffer layer deposition temperature

Table 1. Performance parameter of the Cu₂O thin film solar cells as a function of buffer layer deposition temperature

T _{sub.} (°C)	80	100	120	140
V _{OC} (mV)	372	390	270	159
J _{SC} (mA/cm ²)	3.4	3.4	3.2	1.9
FF (%)	32.3	39.5	33.7	25.4
Eff. (%)	0.40	0.53	0.29	0.08
R _s (Ω·cm ²)	76	48	57	90
R _{sh} (Ω·cm ²)	207	257	493	83

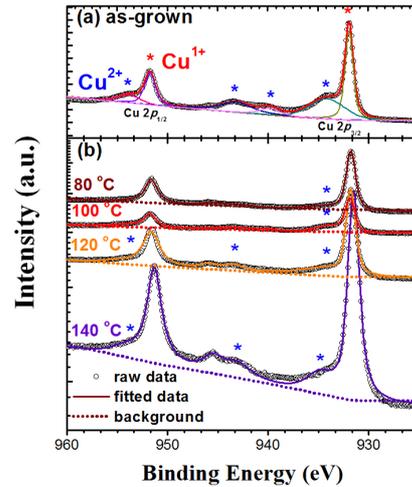


Fig. 6. XPS analysis results of (a) as-grown Cu₂O and (b) Cu₂O absorber layer surface with ZnO deposition temperature

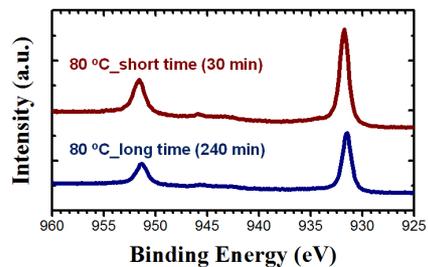


Fig. 7. XPS analysis results of Cu₂O absorber layer with chamber holding time after ZnO process at 80°C

Fig. 6에서 얻은 XPS 분석 결과에서 ZnO는 3 nm 만 증착되기 때문에 짧은 시간 동안 공정이 이루어지나 실제 본 연구에서 증착된 버퍼층은 약 50 nm의 두께로 증착되었기 때문에 약 3시간 이상의 긴 공정 시간이 필요하다. 이에 추가적으로 ZnO를 80°C 조건에서 3 nm 증착하고 챔버 내에서 4시간 홀드 시킨 후 XPS 분석을 진행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6(a)의 as-grown Cu₂O의 분석 결과와 Fig. 7의 챔버 내 대기 시간의 차이를 두고 분석한 XPS 결과를 확인해 보면 챔버 대기 시간에 따라 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있다. 결국 이 결과를 통해 Cu₂O 흡수층 표면의 CuO 형성은 공정 온도에만 의존한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

Cu₂O 박막 태양전지는 다양한 장점과 20%에 달하는 이론적 효율에도 불구하고 여전히 낮은 효율만이 보고되고 있다. 이에 대한 이유 중 하나는 Cu₂O 흡수층 제작 후 대기 중에 노출이 될 경우 Cu₂O 흡수층 표면에 CuO가 형성된다는 것이다. 우리는 이러한 문제를 해결하기 위해 원자층 증착법을 활용한 ZnO 버퍼층을 증착하였고 이때 증착 온도를 80°C부터 140°C까지 변화를 주며 각 조건에 대한 결과를 분석하였다. Cu₂O 태양전지의 특성은 버퍼층 증착온도가 100°C를 넘어가면서부터 저하되었고 그에 대한 원인으로 XPS 분석을 통해 저온 공정 시 DEZ의 산화 반응으로 인해 CuO가 제거되지만 H₂O가 고온에서 산화 반응을 더 잘 일으키기 때문에 높은 공정 온도에서 다시 CuO가 형성이 되기 때문인 것으로 판단하였다. 이는 H₂O 산화제를 사용함으로써 이전에 보고된 버퍼층 증착온도에 비해 조금 더 높은 온도에서 안정화된 특성을 보이는 결과이며 추후 더 향상된 특성을 갖는 Cu₂O 태양전지 제작이 가능하게 할 것으로 기대된다. 또한 실제 공정과 동일하게 장시간 챔버 내에 샘플을 홀드 시킨 후 XPS 분석을 진행한 결과 Cu²⁺ 피크는 형성되지 않는 것을 확인하였으며 결국 Cu₂O 흡수층 표면의 CuO 형성은 공정 온도에만 의존한다는 결론을 내렸다.

후 기

이 논문은 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2015R1C1A1A02036616).

참고문헌

1. M. Hosenuzzaman, N. A. Rahim, J. Selvaraj, M. Hasanuzzaman, A. B. M. A. Malek, A. Nahar, "Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power

- generation", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 41, pp. 284-297, 2015.
2. R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez, "Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 15, No. 4, pp. 1753-1766, 2011.
3. Q. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Sharfarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, "Development of CuInSe₂ nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells", *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 9, pp. 2982-2987, 2008.
4. W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency", *Adv. Energy Mater.*, Vol. 4, No. 7, p. 1301465, 2014.
5. B. G. Mendis, M. C. J. Goodman, J. D. Major, A. A. Taylor, K. Durose, D. P. Halliday, "The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) photovoltaic absorber layer material", *J. Appl. Phys.*, Vol. 112, No. 12, p. 124508, 2012.
6. T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. I. Nomoto, "High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets", *Appl. Phys. Express*, Vol. 4, No. 6, p. 62301, 2011.
7. A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, "Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 163502, 2006.
8. Y. S. Lee, J. Heo, S. C. Siah, J. P. Mailoa, R. E. Brandt, S. B. Kim, R. G. Gordon, T. Buonassisi, "Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 6, No. 7, pp. 2112-2118, 2013.
9. Y. Nishi, T. Miyata, T. Minami, "The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O solar cells", *Thin Solid Films*, Vol. 528, pp. 72-76, 2013.
10. T. K. S. Wong, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, G. K. Dalapati, "Current status and future prospects of copper oxide heterojunction solar cells", *Materials (Basel)*, Vol. 9, No. 4, p. 271, 2016.
11. Y. Ievskaya, R. L. Z. Hoye, A. Sadhanala, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll, "Fabrication of ZnO/Cu₂O heterojunctions in atmospheric conditions: Improved interface quality and solar cell performance", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 135, pp. 43-48, 2015.
12. M. Tadatsugu, N. Yuki, M. Toshihiro, "Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Ge_xO thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Express*, Vol. 9, No. 5, p. 52301, 2016.
13. T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, "Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum-gallium-oxide thin film and p-type sodium-doped Cu₂O sheet", *Appl. Phys. Express*, Vol. 8, No. 2, p. 22301, 2015.
14. M. Abdelfatah, J. Ledig, A. El-Shaer, A. Wagner, V.

- Marin-Borras, A. Sharafiev, P. Lemmens, M. M. Mosaad, A. Waag, A. Bakin, "Fabrication and characterization of low cost $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Al}$ solar cells for sustainable photovoltaics with earth abundant materials", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 145, pp. 454-461, 2016.
15. K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, Y. Awakura, "Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-Type semiconductor Cu_2O films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, No. 4, pp. C179-C182, 2005.
16. Y. S. Lee, D. Chua, R. E. Brandt, S. C. Siah, J. V. Li, J. P. Mailoa, S. W. Lee, R. G. Gordon, T. Buonassisi, "Atomic layer deposited gallium oxide buffer layer enables 1.2 V open-circuit voltage in cuprous oxide solar cells", *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 27, pp. 4704-4710, 2014.
17. S. W. Lee, Y. S. Lee, J. Heo, S. C. Siah, D. Chua, R. E. Brandt, S. B. Kim, J. P. Mailoa, T. Buonassisi, R. G. Gordon, "Improved Cu_2O -based solar cells using atomic layer deposition to control the Cu oxidation state at the p-n junction", *Adv. Energy Mater.*, Vol. 4, p. 1301916, 2014.
18. Y. Ievskaya, R. L. Z. Hoye, A. Sadhanala, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll, "Improved heterojunction quality in Cu_2O -based solar cells through the optimization of atmospheric pressure spatial atomic layer deposited $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ", *J. Vis. Exp.*, Vol. 113, p. e53501, 2016.
19. S. Bijani, L. Martinez, M. Gabas, E. A. Dalchiele, J.-R. Ramos-Barrado, "Low-temperature electrodeposition of Cu_2O thin films : modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath pH", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, pp. 19482-19487, 2009.
20. T. K. Galeev, N. N. Bulgakov, G. A. Savelieva, N. M. Popova, "Surface-properties of platinum and palladium", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 14, No. 1, pp. 61-65, 1980.
21. R. Munter, "Advanced oxidation processes - current status and prospect", *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.*, Vol. 50, No. 2, pp. 59-80, 2001.