

# n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太阳能电池光伏特性的分析\*

许佳雄 姚若河†

(华南理工大学电子与信息学院, 广州 510640)

(2011年12月22日收到; 2012年3月13日收到修改稿)

具有高光吸收系数的半导体 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) 薄膜是一种新型太阳能电池材料. 本文对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 结构的 CZTS 薄膜太阳能电池进行分析, 讨论 CZTS 薄膜的掺杂浓度、厚度、缺陷态和 CdS 薄膜的掺杂浓度、厚度对太阳能电池转换效率的影响以及太阳能电池的温度特性. 分析表明, CZTS 薄膜作为太阳能电池的主要光吸收层, CZTS 薄膜的掺杂浓度和厚度的取值对太阳能电池的转换效率有显著影响, CZTS 薄膜结构缺陷态的存在会导致太阳能电池性能的下降. CdS 缓冲层的掺杂浓度、厚度对太阳能电池光伏特性的影响较小. 经结构参数优化得到的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 薄膜太阳能电池的最佳光伏特性为开路电压 1.127 V、短路电流密度 27.39 mA/cm<sup>2</sup>、填充因子 87.5%、转换效率 27.02%, 转换效率温度系数为 -0.14%/K.

**关键词:** Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 薄膜太阳能电池, 光吸收, 转换效率

**PACS:** 73.40.Lq, 88.40.jn, 88.40.H-

## 1 引言

薄膜太阳能电池作为第二代太阳能电池技术, 因具有低成本的优势而成为当前的研究热点. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS) 薄膜太阳能电池的光电转换效率已达到 20.3%, 是目前转换效率最高的薄膜太阳能电池<sup>[1]</sup>. 但是 CIGS 薄膜中的 In, Ga, Se 元素属于稀贵元素, 难以有效降低太阳能电池的成本. 四元化合物 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS) 被认为是一种有望替代 CIGS 的太阳能电池吸收层材料. CZTS 是用廉价且无毒的 Zn, Sn, S 元素分别替代 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 的 In, Ga, Se 元素, 具有与黄铜矿结构的 CIGS 相似的晶体结构<sup>[2-4]</sup>. CZTS 具有 1.4—1.5 eV 的直接带隙<sup>[3-5]</sup>, 其带隙值接近单结太阳能电池的最佳带隙值. CZTS 的吸收系数为 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 数量级, 适合于作为太阳能电池的吸收层<sup>[5-7]</sup>.

国内外的研究小组已分别用蒸发、磁控溅

射、电化学、溶胶凝胶、化学水浴等方法制备 CZTS 薄膜, 进而可制备出 CZTS 薄膜太阳能电池<sup>[8-17]</sup>. 目前, 实验室制备的基于 CZTS 薄膜的太阳能电池的最高转换效率已达 10.1%<sup>[17]</sup>. CZTS 薄膜太阳能电池的结构包括 a-Si/CZTS<sup>[8]</sup>, ITO/n-CdS/p-CZTS<sup>[9]</sup>, ITO/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS<sup>[10,11]</sup>, n-ZnO:Al/n-CdS/p-CZTS<sup>[12-14]</sup> 和 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS<sup>[15,16]</sup> 等. 其中 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 结构具有 n-ZnO:Al 和 i-ZnO 两层窗口层. 这两种材料的导电率、透光率和少子寿命能满足作为窗口层的要求. 在 ZnO 窗口层和 CZTS 吸收层之间引入 CdS 作为缓冲层, 以减小窗口层和吸收层之间的带隙台阶和晶格失配, 这是 CZTS 薄膜太阳能电池的一个最为合理的结构.

另一方面, 对太阳能电池进行理论计算是分析太阳能电池光伏特性、优化太阳能电池结构的途径之一. 目前, 尚未见到关于 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 薄膜太阳能电池理论计算的报道. 本

\* 广东省科技计划(批准号: A1100501)资助的课题.

† E-mail: phrhyao@scut.edu.cn

文对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池进行分析, 在分析光吸收和光生载流子分离收集过程的基础上, 对电池的结构和材料参数进行优化, 以期得到太阳能电池的最佳光伏特性.

## 2 器件模型

图 1 为 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的结构示意图, 光从 n-ZnO:Al 窗口层一侧入射. 根据该器件模型, 通过对泊松方程、电子/空穴连续性方程和电子/空穴电流密度方程的联立求解, 得到器件的热平衡特性和在光照条件下的直流特性, 包括能带图、光生载流子产生复合率、电流密度分布、载流子浓度、电流 - 电压 ( $I-V$ ) 和光谱响应等器件特性, 从而得到影响太阳能电池光伏特性的因素.

本文利用德国亥姆霍兹柏林材料与能源中心开发的 AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETerostructures) 程序 [18] 进行 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的计算分析. 表 1 列出理论计算中对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的 ZnO 层、CdS 层和 CZTS 层的物理参数取值. CdS 和 CZTS 的物理参数取自文献 [19], 并设

置 CZTS 的掺杂浓度、厚度、缺陷态密度和 CdS 的掺杂浓度、厚度为变量. ZnO 的参数设置选用 AFORS-HET 程序提供的 ZnO 数值. 光学模型选用 Lambert-Beer 模型. 模拟光照条件为 AM1.5, 功率密度  $100 \text{ mW/cm}^2$ , 有效波长范围 300—1200 nm. CZTS 的光吸收系数取自文献 [8]. 为简化计算, 边界条件取金属 - 半导体平带接触, 前后电极接触为欧姆接触.

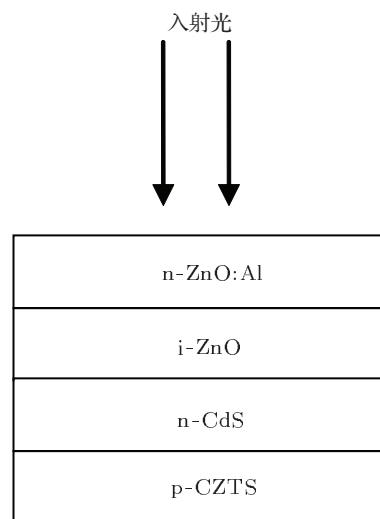


图 1 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池结构示意图

表 1 CZTS 太阳能电池计算所用参数取值

参数	n-ZnO:Al	i-ZnO	n-CdS	p-CZTS
厚度/nm	200	50	变量	变量
介电常数	10	10	9	10
电子亲和能/eV	4.4	4.4	4.5	4.5
禁带宽度/eV	3.4	3.4	2.4	1.5
导带有效态密度/ $\text{cm}^{-3}$	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{19}$	$2.2 \times 10^{18}$
价带有效态密度/ $\text{cm}^{-3}$	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$2.4 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{19}$
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	20	20	350	100
空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	20	20	50	25
施主掺杂浓度/ $\text{cm}^{-3}$	$1 \times 10^{18}$	—	变量	—
受主掺杂浓度/ $\text{cm}^{-3}$	—	—	—	变量

### 3 结果与讨论

#### 3.1 光吸收和光生载流子输运分析

在 Lambert-Beer 光学模型中, 光通量在器件中的分布  $\Phi(\lambda, x)$  为指数吸收模型, 即

$$\Phi(\lambda, x) = \Phi(\lambda, 0) \exp[-\alpha(\lambda)x], \quad (1)$$

式中  $x$  为太阳能电池内部到表面的距离,  $\lambda$  为波长,  $\Phi(\lambda, 0)$  为太阳能电池表面处的光通量, 即入射光通量,  $\alpha(\lambda)$  为吸收系数. Lambert-Beer 模型不考虑太阳能电池内部界面处的光反射, 入射光的反射只发生在太阳能电池前接触表面处, 在太阳能电池内部, 入射光的传播方向不发生改变. 由 (1) 式, 在太阳能电池内部光生载流子的产生率  $Ge(x)$  为

$$Ge(x) = -\frac{d}{dx} \sum_i \Phi(\lambda_i, x). \quad (2)$$

取 n-CdS 和 p-CZTS 的厚度分别为 50 nm 和 2  $\mu\text{m}$  为例进行计算, 图 2 为 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的光生载流子的产生率分布计算结果, 图中用虚线表示各半导体层的界面. n-ZnO:Al 窗口层的最大  $Ge$  值为太阳能电池表面处的  $1.63 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , 该数值比 n-CdS 层和 p-CZTS 层各自的最大  $Ge$  值小两个数量级以上. 这是由于 ZnO 的禁带宽度达到 3.4 eV, 属于宽禁带材料, 无法有效吸收能量小于 3.4 eV (波长大于 365 nm) 的入射光子, 所以在计算的有效波长范围内 (300—1200 nm), ZnO 层的光吸收相比于 n-CdS 层和 p-CZTS 层是可以忽略的, 这表明 ZnO 层具有良好的窗口作用. n-CdS 层的  $Ge$  值介于  $2.06 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  和  $3.23 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  之间, 说明 n-CdS 缓冲层能有效吸收光子并产生光生载流子. 太阳能电池的光生载流子产生率最大值  $8.92 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  出现在 n-CdS/p-CZTS 界面处的 p-CZTS 一侧. 在 p-CZTS 层内部,  $Ge$  值向背电极方向指数式下降. 在  $x = 2.3 \mu\text{m}$  处 (对应的 p-CZTS 厚度为 2  $\mu\text{m}$ ),  $Ge$  值下降到  $1.05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , 为最大值的 0.118%, 说明 p-CZTS 层 2  $\mu\text{m}$  的厚度足以吸收大部分入射光, 厚度再继续增加时对入射光吸收的增加很小. 比较光生载流子产生率在各层中的分布可发现, p-CZTS 层是太阳能电池的主要光吸收层, 这与 CIGS 层在 CIGS 太阳能电池中的作用是相同的.

光生载流子的收集过程可通过图 3 的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 结构的热平衡能带图进行分析. 在图 3 中, 设电池前表面处的真空能级为能量  $E$  的零点, 分别计算导带底  $E_c$ 、费米能级  $E_F$  和价带顶  $E_v$  在太阳能电池中的分布. 取 n-CdS 层的厚度和掺杂浓度分别为 50 nm 和  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、p-CZTS 层的厚度和掺杂浓度分别为 2  $\mu\text{m}$  和  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  为例进行分析. 根据图 2, 光生电子和光生空穴主要在 n-CdS 层和 p-CZTS 层中产生, 在内建电场的作用下, 光生电子漂移至前表面处, 光生空穴漂移至后表面处, 从而在电池两端产生光生电动势. 对于光生电子的输运, 需考虑异质结各界面处导带补偿的影响. 根据半导体异质结理论, 由于 n-CdS 和 p-CZTS 的电子亲和能相同, 在 n-CdS/p-CZTS 界面处没有导带不连续现象, 不会对光生电子的输运产生影响. i-ZnO/n-CdS 界面处的导带补偿形成电子势垒, 由于导带补偿值仅为 0.1 eV (ZnO 和 CdS 的电子亲和能之差), 不会对光生电子的输运产生显著的阻碍作用. 对于光生空穴, i-ZnO/n-CdS 界面和 n-CdS/p-CZTS 界面处的价带补偿没有形成尖峰形状, 不会对 n-CdS 层和 p-CZTS 层的光生空穴向背电极方向输运产生阻碍, 同时能够减少光生空穴向前电极方向的反扩散, 对于提高光生空穴的分离收集效率是有益的, 可以减小太阳能电池的反向饱和电流.

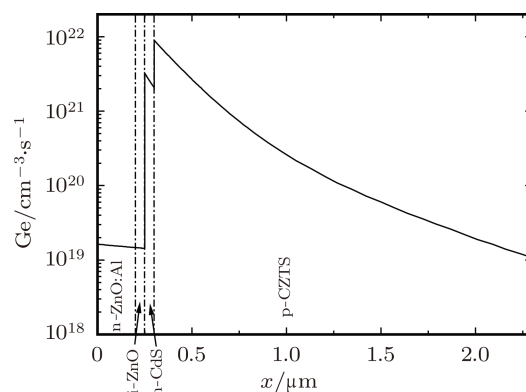


图 2 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池光生载流子产生率分布图

#### 3.2 CZTS 层参数对太阳能电池特性的影响

根据 3.1 节对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池基本光伏特性的分析, 可以对该太阳

能电池的各层材料的特性参数对太阳能电池光伏特性的影响进行分析, 通过计算而得到 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池优化结构参数和最佳输出光伏特性. 本节计算分析 CZTS 吸收层的掺杂浓度、厚度、缺陷态密度对太阳能电池光伏特性的影响.

图 4 为 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池转换效率  $\eta$  与 CZTS 层的掺杂浓度  $N_A$  和厚度  $d_1$  关系的计算结果. 在计算过程中, CZTS 层的掺杂浓度和厚度作为变量, 掺杂浓度的取值范围为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 厚度取值范围为  $0.5$ — $3 \mu\text{m}$ , 其他参数保持不变. 取 n-CdS 层的厚度和掺杂浓度分别为  $50 \text{ nm}$  和  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  为例进行计算. 为简化运算, 先不考虑 CZTS 层的缺陷态的作用. 由图 4(a) 可以看出, 当 CZTS 层的掺杂浓度保持不变时, 对应于 4 个掺杂浓度值, 太阳能电池转换效率均随 CZTS 层厚度的增加而单调增加. 对于转换效率与 CZTS 层掺杂浓度的关系, 由图 4(b) 可以看出, 当厚度大于  $0.75 \mu\text{m}$  时, 转换效率随掺

杂浓度的增加而单调增加; 当厚度小于  $0.75 \mu\text{m}$  时, 转换效率与掺杂浓度之间不存在单调的变化关系, 对于厚度为  $0.25 \mu\text{m}$  和  $0.5 \mu\text{m}$  两个取值, 转换效率的最大值均出现在掺杂浓度  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  处. 在 CZTS 层的掺杂浓度和厚度的计算范围内, 当掺杂浓度为  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、厚度为  $3 \mu\text{m}$  时, 转换效率达到最大值.

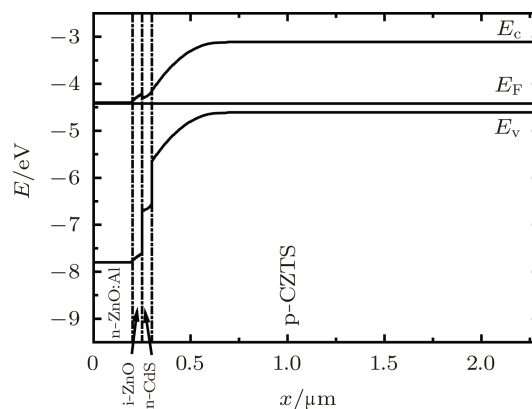


图 3 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池热平衡能带图

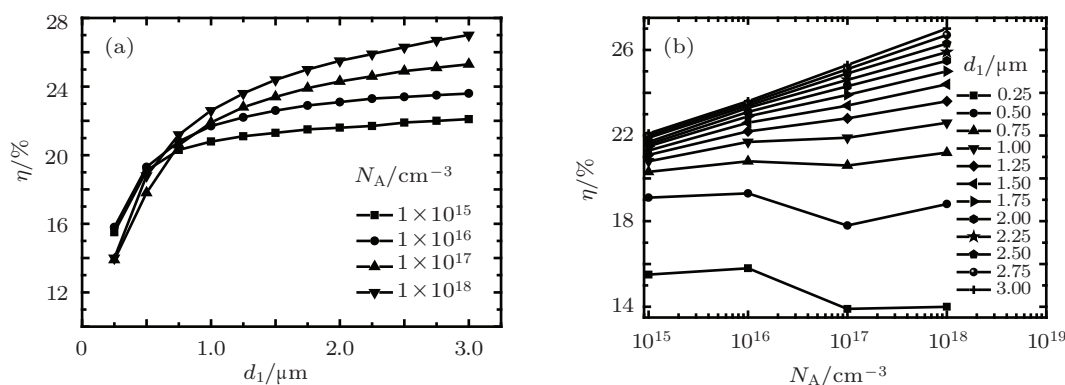


图 4 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的转换效率  $\eta$  随 (a) CZTS 层的厚度  $d_1$  和 (b) 掺杂浓度  $N_A$  的变化关系

CZTS 层厚度与太阳能电池转换效率的变化关系可做如下解释: 当 CZTS 层厚度增加时, 太阳能电池能够吸收更多的入射光, 因此能提高太阳能电池的短路电流和转换效率; 另一方面, 当 CZTS 层厚度增加到超过光生载流子的扩散长度时, 光生载流子无法被有效收集, 此时短路电流和转换效率开始下降. 在图 4(a) 中, 转换效率是随厚度单调增大的, 未出现转换效率峰值, 说明 CZTS 层的光生载流子扩散长度超过  $3 \mu\text{m}$ . 另外, 当 CZTS 厚度超过  $2 \mu\text{m}$  后, 转换效率随厚度的增大趋势变缓, 趋向于饱和. 根据 3.1 节的分析可知, CZTS 层厚度为  $2 \mu\text{m}$  时已

能够吸收大部分入射光, 厚度再继续增加时, 能够增加的对入射光的吸收已很小, 因此在未达到光生载流子扩散长度时, 会出现转换效率趋向饱和的现象. 对于 CZTS 太阳能电池的应用, 为减少制造成本, 取  $2 \mu\text{m}$  的 CZTS 层的厚度是足够的.

CZTS 层的掺杂浓度会影响太阳能电池的内建电势和载流子复合. 一方面, CZTS 层受主掺杂浓度的增大使 CZTS 层的费米能级更接近价带顶, 从而增大 CZTS 的电子亲和能和太阳能电池的内建电场强度和总内建电势值, 可以提高对光生载流子的收集效率, 提高开路电压和转换效率. 另一方

面, 电子和空穴从导带到价带的直接复合和载流子俄歇复合概率随掺杂浓度和载流子浓度的增大而增大, 使光生载流子的浓度、光生电流密度和转换效率下降. CZTS 层掺杂浓度两方面作用对太阳能电池特性的影响是相反的. 从图 4(b) 可以看出, 当 CZTS 层厚度大于  $0.75 \mu\text{m}$  时, CZTS 层掺杂浓度对内建电势的作用起主导作用; 当 CZTS 层厚度小于  $0.75 \mu\text{m}$  时, CZTS 层掺杂浓度对内建电势和载流子复合两方面的综合作用使转换效率的变化出现峰值.

再进一步考虑 CZTS 缺陷态对太阳能电池特性的影响. 在实际的 CZTS 太阳能电池中, CZTS 层中存在的结构缺陷态将在 CZTS 的禁带中间引入缺陷态能级, 缺陷态作为光生载流子的 SRH 复合中心, 将增大光生载流子的复合概率, 导致反向饱和电流密度的增大和开路电压、短路电流密度、转换效率的下降. 为定量分析 CZTS 层缺陷态对太阳能电池转换效率的影响, 对上述最高转换效率的 CZTS 太阳能电池结构 (CZTS 的掺杂浓度  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚度  $3 \mu\text{m}$ ) 的 CZTS 层引入缺陷态, 缺陷态为受主型, 缺陷态能级位置为  $E_v + 0.3 \text{eV}$ , 以缺陷态浓度  $N_t$  作为变量,  $N_t$  取值范围为  $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . 图 5 为 CZTS 太阳能电池的光伏特性随 CZTS 层缺陷态浓度  $N_t$  的变化关系计算结果. 从图 5 可以看出, 当缺陷态浓度小于  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  时, 开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流密度  $J_{sc}$  和转换效率  $\eta$  基本保持不变, CZTS 层缺陷态的复合尚未起显著作用. 当缺陷态浓度超过  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  后, 太阳能电池的开路电压、短路电流密度和转换效率值随着缺陷态浓度的增加而显著下降. 当缺陷态浓度达到  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  时, 转换效率仅为 3.8%. 图 5 的计算结果表明, CZTS 层的缺陷态对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的光伏特性有重要的影响, 为改善太阳能电池的特性, 需要通过改进工艺条件使 CZTS 的缺陷态浓度减小到  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  以下.

### 3.3 CdS 层参数对太阳能电池特性的影响

图 6 为 n-CdS 薄膜的掺杂浓度  $N_D$  和厚度  $d_2$  对太阳能电池转换效率影响的计算结果, 在计算过程中, n-CdS 层的掺杂浓度  $N_D$  取值范围为  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、厚度  $d_2$  取值范围

为  $50$ — $250 \text{nm}$ , CZTS 的掺杂浓度  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚度  $3 \mu\text{m}$ . 从图 6 可以看出, 转换效率  $\eta$  随 CdS 层的厚度  $d_2$  和掺杂浓度  $N_D$  的增加而单调下降, 但下降的幅度较小. 在图 6 中, 转换效率  $\eta$  的最小值 26.66% 仅比最大值 27.02% 低 1.33%. 与 3.2 节的分析类似, CdS 层的厚度取值会影响对入射光的吸收和光生载流子的收集, CdS 层的掺杂浓度取值会影响内建电场和光生载流子的复合. 但是由于 CdS 是作为中间缓存层, 而不是主要的光吸收层 (图 2), 因此相比于 CZTS 层, CdS 的厚度和掺杂浓度的变化对太阳能电池转换效率的影响较小.

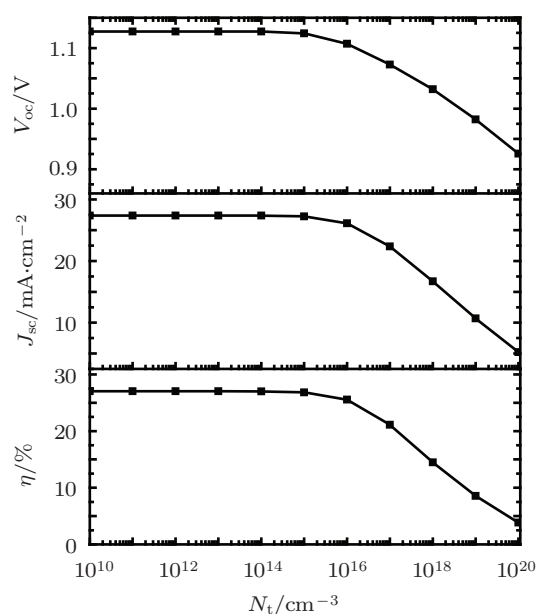


图 5 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流密度  $J_{sc}$  和转换效率  $\eta$  随 CZTS 层的缺陷态浓度  $N_t$  的变化关系

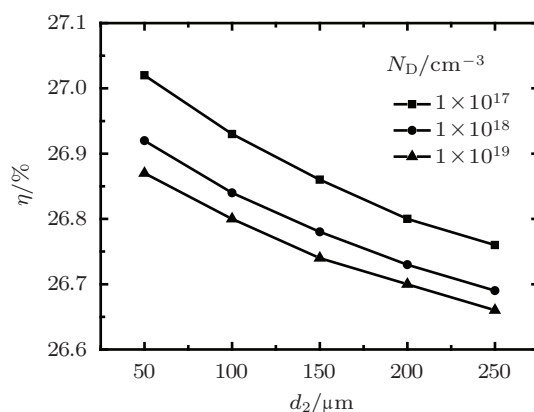


图 6 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的转换效率  $\eta$  随 CdS 层的厚度  $d_2$  掺杂浓度  $N_D$  的变化关系



### 3.4 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的优化光伏特性

根据 3.2 节和 3.3 节的计算结果, 在参数取值范围内, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的优化结构为: CZTS 层的掺杂浓度  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、厚度  $3 \mu\text{m}$ , CdS 层的掺杂浓度  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚度  $50 \text{ nm}$ , 其他结构参数如表 1 所示. 在不考虑缺陷态复合作用的条件下, 优化结构的太阳能电池输出电流 - 电压 ( $J$ - $V$ ) 特性曲线如图 7 所示. 优化的太阳能电池的光伏特性为开路电压  $1.127 \text{ V}$ , 短路电流密度  $27.39 \text{ mA/cm}^2$ , 填充因子  $87.5\%$ 、转换效率  $27.02\%$ . 短路电流密度值接近于在 AM1.5 光照条件下具有  $1.5 \text{ eV}$  带隙的单结电池所能达到的最大短路电流密度. 转换效率值接近于由细致平衡理论得到的  $1.5 \text{ eV}$  带隙的单结电池的极限效率值<sup>[20]</sup>. 这些结果验证了本文计算的有效性, 同时最高  $27.02\%$  的转换效率表明 CZTS 材料作为高效率电池的吸光层材料的可行性.

图 8 为优化结构的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的光谱响应计算结果. 在波长  $200\text{--}750 \text{ nm}$  范围内, 太阳能电池的量子效率 QE 值大于  $0.9$ , 说明在该波段范围内, 太阳能电池能够有效地吸收入射光并将光生电子和光生空穴分离收集到电池两侧. 在波长  $850 \text{ nm}$  附近, 太阳能电池的外量子效率下降到接近于  $0$ , 该波长与 CZTS 的禁带宽度对应的波长是一致的.

### 3.5 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的温度特性

图 9 为优化结构的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池的温度特性计算结果, 工作温度  $T$  的范围为  $300\text{--}450 \text{ K}$ . 在图 9 中, 开路电压  $V_{oc}$  随工作温度的增大而线性减小, 这是由于载流子的复合随温度的增大而增大. 短路电流密度  $J_{sc}$  随工作温度的增大而增大, 但是增大幅度很小,  $450 \text{ K}$  时的短路电流密度值仅比  $300 \text{ K}$  时增大  $0.22\%$ , 温度对短路电流的影响可以忽略. 开路电压  $V_{oc}$  的减小使得转换效率  $\eta$  也随工作温度的增大而减小. 在  $300\text{--}450 \text{ K}$  的温度范围内, CZTS 太阳能电池的开路电压温度系数和转换效率温度系数分别为  $-1.34 \text{ mV/K}$  和  $-0.14\%/K$ , 这两个温度系数的绝对值小于单晶硅太阳能电池, 表明 CZTS 太阳

能电池的温度特性优于单晶硅太阳能电池, 这是由 CZTS 具有比单晶硅更大的禁带宽度的特性决定的.

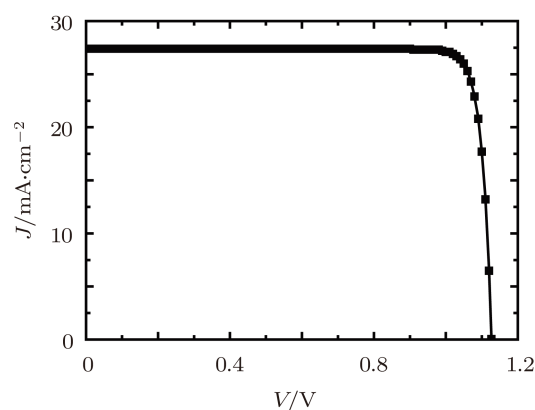


图 7 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池优化结构的输出  $J$ - $V$  特性曲线

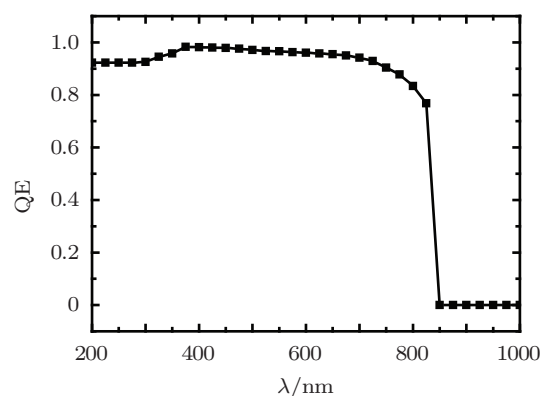


图 8 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池优化结构的光谱响应

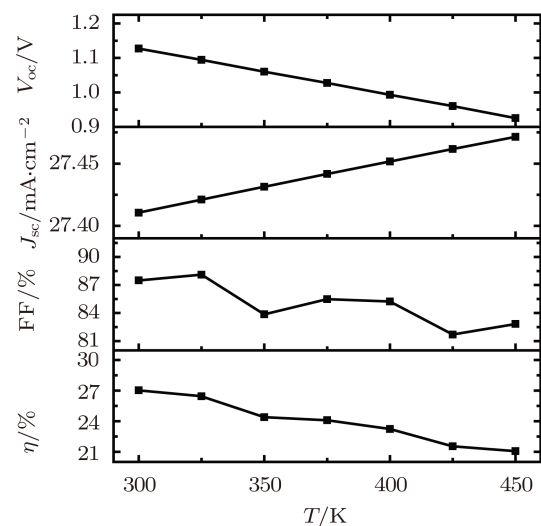


图 9 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池优化结构的开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流密度  $J_{sc}$ 、填充因子 FF 和转换效率  $\eta$  的温度特性

## 4 结论

对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 薄膜太阳能电池的光伏特性的计算结果表明, CZTS 薄膜的高光吸收系数特性使 CZTS 薄膜的光生载流子产生率远大于 n-CdS 缓冲层和 ZnO 窗口层, 光生电子和光生空穴在内建电场作用下分别漂移至 n-ZnO:Al 层和 p-CZTS 层. CZTS 太阳能电池的转换效率随 CZTS 层的掺杂浓度和厚度的变化为非单调关系, 这是因为 CZTS 薄膜的掺杂浓度会影响内建电势和载流子复合, CZTS 薄膜的厚度会影响光吸收和载流子漂移. CZTS 薄膜的结构缺陷态作为光生载流子复合中心, 在缺陷态浓度大于  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  时, 会显著降低太阳能电池的光

伏特性. 作为非主要光吸收层, CdS 缓冲层的掺杂浓度和厚度的变化对太阳能电池转换效率的影响较小. 在计算范围内, 当 CZTS 薄膜的掺杂浓度为  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、厚度为  $3 \mu\text{m}$ , 不考虑缺陷态和 CdS 薄膜的掺杂浓度为  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚度为  $50 \text{ nm}$  时, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 太阳能电池达到最佳光伏特性, 为开路电压  $1.127 \text{ V}$ 、短路电流密度  $27.39 \text{ mA/cm}^2$ 、填充因子  $87.5\%$ 、转换效率  $27.02\%$ , 吸收长波限  $850 \text{ nm}$ , 开路电压温度系数  $-1.34 \text{ mV/K}$ , 转换效率温度系数  $-0.14\%/K$ . 计算结果揭示了 CZTS 薄膜可作为高效且廉价的太阳能电池材料, 可望作为 CIGS 薄膜太阳能电池的替代材料.

- [1] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Prog. Photovoltaics* **19** 894
- [2] Houmlnes K, Zscherpel E, Scragg J, Siebentritt S 2009 *Physica B* **404** 4949
- [3] Todorov T, Gunawan O, Chey S J, de Monsabert T G, Prabhakar A, Mitzi D B 2011 *Thin Solid Films* **519** 7378
- [4] Scragg J J, Dale P J, Peter L M, Zoppi G, Forbes I 2008 *Phys. Status Solidi B* **245** 1772
- [5] Ito K, Nakazawa T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2094
- [6] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, Yamada S, Maw W S, Araki H, Oishi K, Katagiri H 2007 *Thin Solid Films* **515** 5997
- [7] Zhang K, Liu F Y, Lai Y Q, Li Y, Yan C, Zhang Z A, Li J, Liu Y X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028802 (in Chinese) [张坤, 刘芳洋, 赖延清, 李轶, 颜畅, 张治安, 李劫, 刘业翔 2011 物理学报 **60** 028802]
- [8] Jiang F, Shen H L, Wang W, Zhang L 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 074101
- [9] Momose N, Htay M T, Yudasaka T, Igarashi S, Seki T, Iwano S, Hashimoto Y, Ito K 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 01BG09
- [10] Zoppi G, Forbes I, Miles R W, Dale P J, Scragg J J, Peter L M 2009 *Prog. Photovoltaics* **17** 315
- [11] Guo Q, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W, Agrawal R 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384
- [12] Katagiri H, Saitoh K, Washio T, Shinohara H, Kurumadani T, Miyajima S 2001 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **65** 141
- [13] Tanaka K, Oonuki M, Moritake N, Uchiki H 2009 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **93** 583
- [14] Maeda K, Tanaka K, Fukui Y, Uchiki H 2011 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95** 2855
- [15] Ennaoui A, Lux-Steiner M, Weber A, Abou-Ras D, Kotschau I, Schock H W, Schurr R, Holzinger A, Jost S, Hock R, Voss T, Schulze J, Kirbs A 2009 *Thin Solid Films* **517** 2511
- [16] Fernandes P A, Salome P M P, da Cunha A F, Schubert B A 2011 *Thin Solid Films* **519** 7382
- [17] Barkhouse D A R, Gunawan O, Gokmen T, Todorov T K, Mitzi D B 2012 *Prog. Photovoltaics* **20** 6
- [18] Stangl R, Kriegel M, Schmidt M 2006 *4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* Waikoloa, H I, May 7–12, 2006 p1350
- [19] Amin N, Hossain M I, Chelvanathan P, Uzzaman A S M M, Sopian K 2010 *6th International Conference on Electrical and Computer Engineering* Dhaka, Bangladesh, December 18–20, 2010 p730
- [20] Guo Q J, Hillhouse H W, Agrawal R 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 11672

# Investigation of the photovoltaic performance of n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell\*

Xu Jia-Xiong Yao Ruo-He<sup>†</sup>

(School of Electronic and Information Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 22 December 2011; revised manuscript received 13 March 2012)

## Abstract

The semiconducting Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin film with high absorption coefficient has long been recognized as a novel solar cell material. In this work, the performances of n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS solar cells are analyzed by using semiconductor theory. The influences of doping concentration, thickness, and defect states of CZTS layer and the doping concentration and thickness of CdS layer on the performances of the solar cells and the temperature characteristics are investigated. The calculated results show that the CZTS layer is a main absorption layer in the solar cell. The changes in doping concentration and thickness of CZTS layer have significant influence on the conversion efficiency of the solar cell. The density of defect states in CZTS can sharply degrade the photovoltaic performances. The influences of the doping concentration and thickness of CdS layer can be neglected. The calculated results show that the optimal n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS structure has open-circuit voltage of 1.127 V, short circuit current density of 27.39 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor of 87.5%, and conversion efficiency of 27.02%. In addition, the temperature gradient of conversion efficiency is -0.14%/K. These results reveal the promising photovoltaic characteristics of CZTS thin film serving as a solar cell absorber.

**Keywords:** Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell, light absorption, conversion efficiency

**PACS:** 73.40.Lq, 88.40.jn, 88.40.H-

\* Project supported by the Science and Technology Research Program of Guangdong Province, China (Grant No. A1100501).

<sup>†</sup> E-mail: phrhyao@scut.edu.cn