

不同环境下硫化镉/铜基薄膜异质结退火 对太阳能电池性能调控*

刘慧桢¹⁾²⁾³⁾ 刘蓓¹⁾²⁾³⁾ 董家斌¹⁾²⁾³⁾ 李建鹏¹⁾²⁾³⁾ 曹子修¹⁾²⁾³⁾
刘越¹⁾²⁾³⁾ 孟汝涛¹⁾²⁾³⁾ 张毅^{1)2)3)†}

1) (南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 太阳能转换中心, 天津 300350)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

3) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

(2023年1月24日收到; 2023年2月24日收到修改稿)

高效铜基薄膜太阳能电池通常采用无机 n 型半导体材料 CdS 作为缓冲层, 因此, 缓冲层与吸收层之间的界面质量和能带匹配对载流子的收集利用至关重要. 在优化 CdS 基础工艺的基础上, 在含硫气氛下对硫化镉/铜基薄膜异质结进行退火的策略进一步提高 CdS 薄膜质量, 并将其应用到铜基太阳能电池, 调控铜基薄膜电池 p-n 异质结能带匹配. 研究表明, CdS 薄膜在含硫的惰性气氛中退火可以有效提高 CdS 薄膜的结晶质量并抑制 CZTS/CdS 异质结界面的非辐射复合, 器件的开路电压得到大幅提升, 最高可达 718 mV. 在器件效率方面, 基于溅射法的 CZTS 太阳能电池效率从 3.47% 提升到 5.68%, 约为不退火处理的 2 倍. 该研究为铜基薄膜太阳能电池器件实现高开路电压提供了可靠的工艺窗口. 同时, 有力地说明了退火气氛选择对于 CdS 质量以及 CZTS/CdS 异质结能带匹配的重要性, 除了界面互扩散以外, 对薄膜材料组分及其结晶性等均实现了调控.

关键词: 铜基薄膜太阳能电池, 硫化镉缓冲层, 退火气氛, 硫化镉/铜基薄膜异质结

PACS: 88.40.hj, 73.40.-c, 73.40.Lq

DOI: 10.7498/aps.72.20230105

1 引言

随着“双碳”目标的提出, 能源问题再度成为热点, 太阳能电池技术被认为是推动能源变革的技术之一. 铜基薄膜太阳能电池因其元素储量丰富、光电性能优异, 在制备高效薄膜太阳能电池方面引起了广泛的研究兴趣, 特别是铜铟镓硒 (CIGS) 和铜锌锡硫硒 (CZTSSe) 因其原材料丰富、无毒和优异的光电性能等优势, 受到众多研究者的关注, 其太阳能电池的认证转换效率分别达到了 23.35%^[1] 和 13.0%^[2].

在铜基薄膜太阳能电池器件中, 通常采用缓冲层构成太阳能电池的 p-n 异质结界面. 对于缓冲层材

料, 一般使用水浴法沉积硫化镉 (CdS) 薄膜, 因此该薄膜的内部缺陷分布及缺陷密度等依赖于合成工艺^[3-5]. 为提高 CdS 薄膜性能, Neuschitzer 等^[6,7] 通过改变前驱试剂制备 CdS 缓冲层, 将其应用到铜锌锡硒 (CZTSe) 电池后, 器件的效率得到了有效提升. 此外, 如何实现 CdS 缓冲层与不同硒/硫 (Se/S) 含量的 CZTSSe 吸收层的 p-n 异质结界面匹配, 改善电池性能是一个重要问题^[8,9]. 新南威尔士大学 Hao 课题组^[10] 采用不同锌 (Zn) 掺杂的锌镉硫 ($Cd_xZn_{1-x}S$) 做缓冲层, 通过 Zn 含量变化调节缓冲层导带位置得到与铜锌锡硫 (CZTS) 导带相匹配的异质结界面 (最佳导带带阶), 将电池的开路电压 (V_{OC}) 提升至 748 mV, 并取得 9.2% 的

* 国家重点研究发展计划 (批准号: 2018YFB1500200) 和国家自然科学基金-云南联合基金重点项目 (批准号: U1902218) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yizhang@nankai.edu.cn

电池转换效率 (PCE). 有趣的是, 热处理可以促进界面元素的互扩散以及材料内部离子迁移和缺陷态的改变. 本课题组通过在掺铝的氧化锌 (Al:ZnO) 薄膜沉积过程中进行充分退火, 设计并成功实现了 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 薄膜的梯度带隙. 这种退火策略促进了异质结界面处铜 (Cu) 元素和镉 (Cd) 元素之间的固态离子置换反应. 因此, n 型 CdS 部分转化为 p 型硫化铜 (Cu_2S), CZTSSe 转化为具有 Cd 梯度的 CZTSSe, 从而形成所需的带隙渐变的 CZTSSe 太阳电池. p-n 结之间的带隙匹配对齐不仅改善了电子传输, 而且减少了载流子复合, 从而开路电压和填充因子 (FF) 显著提高, 并获得了 12.25% 的认证效率^[1].

上述退火效应均是在真空环境中进行, 因此, 真空环境下 CZTSSe 太阳电池后退火已取得了一些进展. 而对于材料性能有重要影响的不同环境气氛下的 p-n 异质结退火效应鲜有报道. 为了探寻不同退火环境下对电池 p-n 异质结进行退火的效应, 拓宽对铜基薄膜电池性能提升机制的理解, 本文首先对 CdS 缓冲层的基础工艺进行优化, 在此基础上探究了不同气氛中温度对 CdS 性能的调控. 以此为基础, 研究了 CZTS/CdS 异质结在不同气氛中退火对电池性能的影响.

2 实验部分

2.1 CZTS 薄膜和太阳电池的制备

CZTS 吸收层采用两步法制备, 首先采用溅射法以 Zn/Sn/Cu/Zn 为堆叠顺序沉积在钼 (Mo) 衬底上, 然后在 570 °C 硫化实现. CdS 缓冲层通过化学水浴法沉积到 CZTS 薄膜上, 化学水浴沉积过程为: 首先依次将醋酸镉 (0.05 mol/L, 9.25 mL)、醋酸铵 (1 mol/L, 4 mL)、硫脲 (0.5 mol/L, 4 mL)、氨水 (质量分数 25%—28%, 0.3 mL) 加入到 180 mL 去离子水中并搅拌, 然后将 CZTS 薄膜浸入到溶液中并在 70 °C 下保持 9 min 制备得到.

对异质结在不同环境气氛下进行退火, 对于同一批次 CdS 薄膜, 部分样品采用恒温加热台对 CdS 薄膜在空气中进行退火, 退火温度为 100 °C; 部分样品利用快速退火炉在惰性气体气氛中 (此处为 0.5 atm 的氩气, 1 atm = 101325 Pa) 加入 S 颗粒 (提供 S 源) 和 CdS 薄膜一起加热到预定温度 300 °C 维持 5 min 后自然降温. 之后在室温下溅射沉积

50 nm 左右的高电阻率 i-ZnO 薄膜, 接着在低温 150 °C 下溅射沉积 400 nm 左右的低电阻率 Al:ZnO 薄膜. 最后, 通过电子束蒸发沉积 Ni/Al 栅线.

最后采用机械画线的方法, 将 2 cm×2 cm 的电池样品分割成 9 个小电池, 每个 CZTS 太阳电池的有效面积为 0.19 cm².

2.2 材料与器件表征

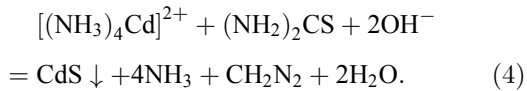
通过紫外-可见-近红外光谱仪 (UV-Vis-NIR, 型号为 Varian Cary 5000, 测试波长范围为 300—900 nm) 测量 CdS 薄膜的透射率. 采用以 Cu K α (波长 $\lambda = 0.1542$ nm) 为辐射光源的 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 Bruker D8Advance) 进行 XRD 测试 (测试范围: 10°—70°) 分析 CdS 薄膜的结构特性及结晶. 通过 X 射线光电子能谱 (XPS, 型号为 ESCALAB 250Xi, thermo scientific, monochromatic Al K α X-ray absorber source) 对薄膜元素成分进行定性、定量或半定量及价态分析. 采用原子力显微镜 (AFM, Bruker, 测试范围 2 μm) 表征 CdS 薄膜的表面形貌和粗糙度, 采用开尔文探针力显微镜 (KPFM, Bruker) 研究 CdS 薄膜的空间形貌和接触电势差 (CPD). 采用拉曼光谱仪 (Laman, 型号为 Labram HR 800) 使用 532 nm 激光作为激发光源表征 CdS 薄膜的相结构. 电流密度-电压特性 (J - V) 由太阳光模拟器在标准条件 (AM 1.5G, 1000 W/m², 25 °C) 下经过认证的硅太阳电池校准测量, 测量使用的光源为 Keithley 2400, 可以获得 CZTS 太阳电池的开路电压 (V_{OC})、短路电流 (J_{SC})、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 (PCE). 外部量子效率光谱 (EQE) 测试使用 Zolix Solar Cell Scan 100 量子效率测试仪在经过硅 (Si) 太阳电池 (300—900 nm) 和 InGaAs 太阳电池 (900—1300 nm) 校准后的光源下进行测量 (测试波长范围: 300—900 nm).

3 结果与讨论

3.1 缓冲层 CdS 薄膜的沉积

在沉积 CdS 缓冲层的过程中, 溶液中的反应主要有如下 2 种情况^[4,12,13]:





当溶液中有大量铵根离子 ($[\text{NH}_4]^+$) 时, 镉离子 ($[\text{Cd}^{2+}]$) 首先会按照 (1) 式和 $[\text{NH}_4]^+$ 发生络合反应; 若同时存在大量氢氧根离子 ($[\text{OH}^-]$) 时, 部分 $[\text{Cd}^{2+}]$ 会按照 (3) 式和 $[\text{OH}^-]$ 反应生成沉淀; 只有当在足够多的 $[\text{NH}_4]^+$ 和 $[\text{Cd}^{2+}]$ 发生络合之后, 加入的 $[\text{OH}^-]$ 主要促进化学反应 (4) 式的进行, 而延缓化学反应 (3) 式的发生. 因此, 高氨水浓度情况下溶液中会形成氢氧化镉 ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) 初级悬浮颗粒并吸附后续的 CdS 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀物而在溶液中形成絮状团簇. 在氨水浓度过低的情况下, 反应 (4) 式则缓慢进行.

水浴法生长 CdS 薄膜的机制一般认为有 2 种: 1) 衬底表面原子/离子吸附替换反应; 2) 溶液中生成的 CdS 颗粒吸附到衬底. 一般情况下 2 种生长模式共存, 通常认为原子/离子吸附替换生长的薄膜更加致密, 结晶质量好.

图 1(a) 展示了在反应液温度为 70 °C 时沉积时间对 CdS 透射光谱的影响. 随着沉积时间的增长, 薄膜吸收造成透射谱的整体下降, CdS 的吸收边约为 500 nm, 沉积时间达到 7 min 以上时薄膜的变化减慢. 图 1(b) 展示了不同沉积温度条件下, CdS 薄膜厚度随沉积时间的变化关系, 由此图可根据预期膜厚选取合适的温度和时间组合实现. 图 1(c) 为 CdS 薄膜 AFM 形貌, 可以明显看出薄膜由 20 nm 左右的致密小颗粒和直径约 100 nm 高度 20 nm 左右的大颗粒构成, 粗糙度低于 10 nm. 分散于薄膜表面的大颗粒就是前文提到的在溶液中反应形成的 CdS 颗粒团簇在薄膜表面的吸附.

本节主要研究了 CdS 薄膜的生长机制, 以及

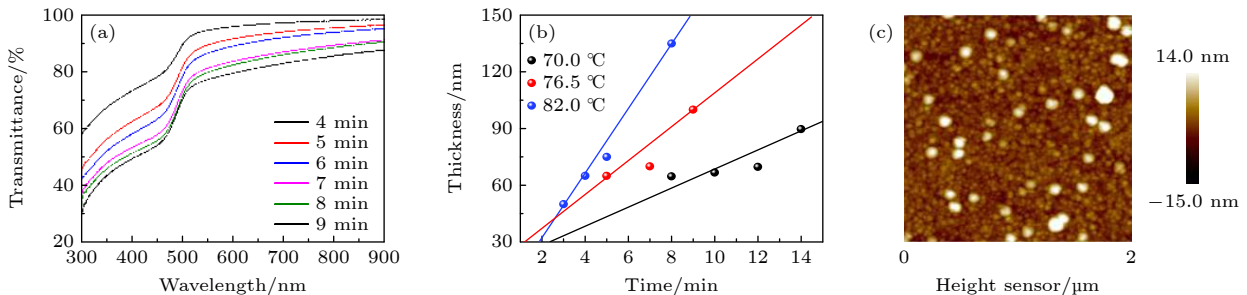


图 1 (a) 不同沉积时间对 CdS 透射光谱的影响; (b) 不同温度下 CdS 的生长速率; (c) CdS 的 AFM 形貌

Fig. 1. (a) Influence of different deposition time on CdS transmission spectra; (b) CdS growth rates at different temperatures; (c) AFM topography image of CdS.

不同沉积时间、不同沉积温度对 CdS 沉积质量的影响, 从而得出了制备 CdS 的最佳工艺条件, 在 70 °C 下沉积 9 min 左右, 详细 CdS 沉积过程见第 2 节实验部分, 本节研究为后续研究奠定了工艺基础.

3.2 CZTS/CdS 异质结不同环境气氛下退火后器件性能

本节针对 CZTS/CdS 异质结在不同气氛下退火后器件性能进行了研究. CdS 的制备采用第 2.1 节提到的水浴法沉积, 然后根据第 2 节实验部分提到的退火方法对同一批次的异质结分别在空气和含硫气氛中退火, 不退火处理的样品作为参照样. 在空气中退火方法: 采用恒温加热台对 CdS 薄膜在空气中进行退火, 退火温度为 100 °C, 退火时间为 10 min; 在含硫气氛下退火方法为: 利用快速退火炉在惰性气体气氛中 (此处为 0.5 atm 的氩气) 加入硫颗粒和 CdS 薄膜一起加热到预定温度 300 °C 维持 5 min 后自然降温. 其中在空气和含硫气氛下退火温度根据文献报道和实验证实选定最佳退火温度并最终分别确定为 100 和 300 °C^[14,15]. 参照样品标记为“CdS-wo”, 异质结经空气和含硫惰性气氛退火后的电池分别标记为“CdS-air”和“CdS-S/Ar”.

图 2 为不同气氛下热处理 CZTS/CdS 异质结得到的太阳能电池的性能, R_s 为串联电阻, R_{sh} 为并联电阻. 从图 2 中可以看出, 空气中退火处理 CZTS/CdS 异质结后, 电池的开路电压 (V_{OC}) 略微上升而短路电流 (J_{SC}) 下降较多, 填充因子 (FF) 保持在约 42%, 光电转换效率 (PCE) 略微下降. 而在含硫惰性气氛中退火处理 CZTS/CdS 异质结后, 电池的所有电参数都同步改善. 其中开路电压和填充因子提高显著, 提高平均值分别为 124 mV 和 13.6%.

填充因子的提高得益于串联电阻的降低和并联电阻的提高, 短路电流密度也略有提高, 器件效率从 $3\% \pm 0.3\%$ 提高到 $5.4\% \pm 0.2\%$, 约为不退火处理的电池的 2 倍. 各组电池的最佳电池性能参数列于表 1 中, 其中参考样的器件最佳光电转换效率为 3.47%, 在空气中退火的器件最佳光电转换效率为 3.23%, 相较于参考样略微下降, 而在含硫惰性气氛中进行退火的器件最佳光电转换效率为 5.68%, 相较于参考样器件的各项参数 (V_{OC} , J_{SC} , FF) 均得到提高, 器件效率提升了 63.6%. 表 1 中 n_{Φ} 为二极管理想因子, J_{EQE} 为 EQE 进行积分获得的电流值.

3.3 CZTS/CdS 异质结不同环境气氛下退火后器件性能调控机制

3.3.1 不同环境气氛下器件电学性能表征

为了弄清楚不同环境气氛下器件性能的变化机制, 首先对电池的二极管理想因子的变化进行了研究. 由电池的开路电压随光强的变化函数曲线可获取太阳电池的二极管理想因子. 计算二极管理想

因子 n_{Φ} 的方程为^[16]

$$V_{OC} = \frac{n_{\Phi} k_B T}{q} \ln(\Phi_{ph}),$$

其中, Φ_{ph} 为光强, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, q 为单位电子电荷. 电池开路电压随光强的变化如图 3(a) 所示, 未退火的参照电池、异质结空气退火和含硫惰性气氛退火的电池的理想因子分别为 2.69, 2.78 和 1.88. 空气退火处理导致理想因子略微增大, 说明非辐射复合缺陷密度有所增加, 反映了开路电压下降的原因^[17]. 含硫惰性气氛退火处理异质结的电池理想因子有显著下降, 说明由缺陷俘获导致的非辐射复合损失的减少, 即在含硫惰性气氛下退火改善了结特性的同时降低了复合缺陷中心密度^[18]. 体现在电学性能上, 可以由表 1 中看到, 在含硫气氛下, 器件的串联电阻 (R_s) 最小同时并联电阻 (R_{sh}) 最大, 进一步印证了器件内部非辐射复合损失减少.

通过外量子效率来研究不同退火条件对电池器件的波长响应的影响. 图 3(b) 为异质结在不同

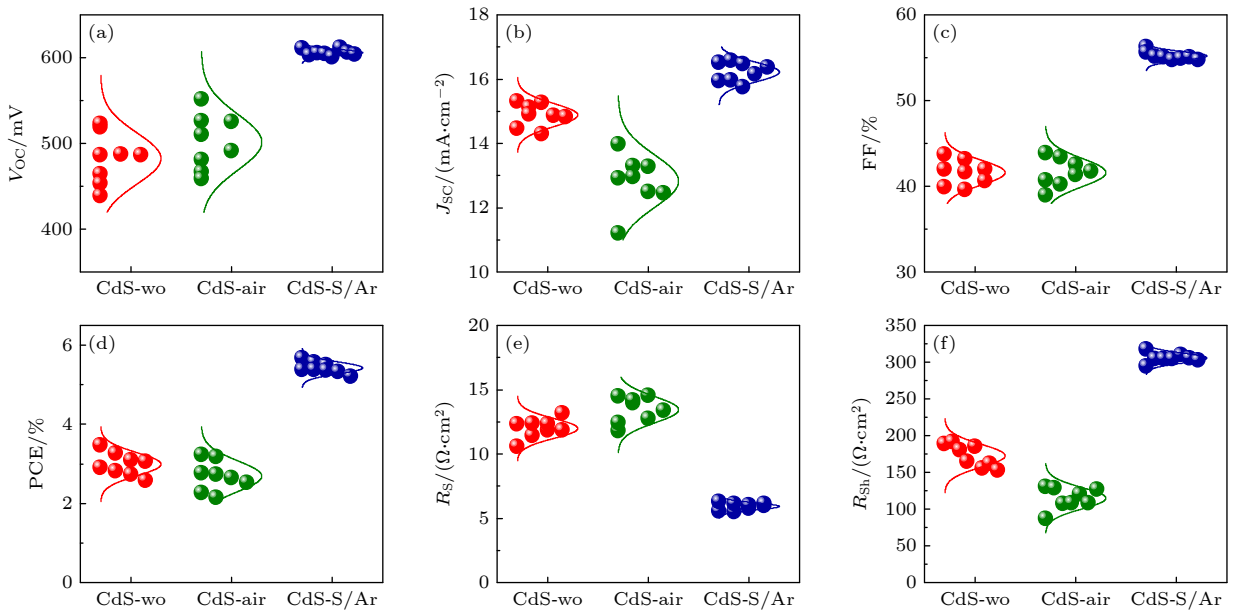


图 2 不同气氛下热处理 CZTS/CdS 异质结得到的太阳电池的 (a) V_{OC} ; (b) J_{SC} ; (c) FF; (d) PCE; (e) R_s 和 (f) R_{sh}

Fig. 2. Statistic photovoltaic performance ((a) V_{OC} ; (b) J_{SC} ; (c) FF; (d) PCE; (e) R_s and (f) R_{sh}) of CZTS/CdS heterojunction treated by heat in different atmospheres.

表 1 不同退火气氛下最高效 CZTS 电池的性能参数

Table 1. Detailed device performance parameters of the best CZTS in different atmospheres.

Device	V_{OC}/mV	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_{sh}/(\Omega \cdot cm^2)$	n_{Φ}	$J_{EQE}/(mA \cdot cm^{-2})$
CdS-wo	519	15.31	43.70	3.47	10.6	188	2.69	15.55
CdS-air	526	13.98	43.87	3.23	11.8	130	2.78	14.92
CdS-S/Ar	611	16.51	56.27	5.68	5.6	318	1.88	15.89

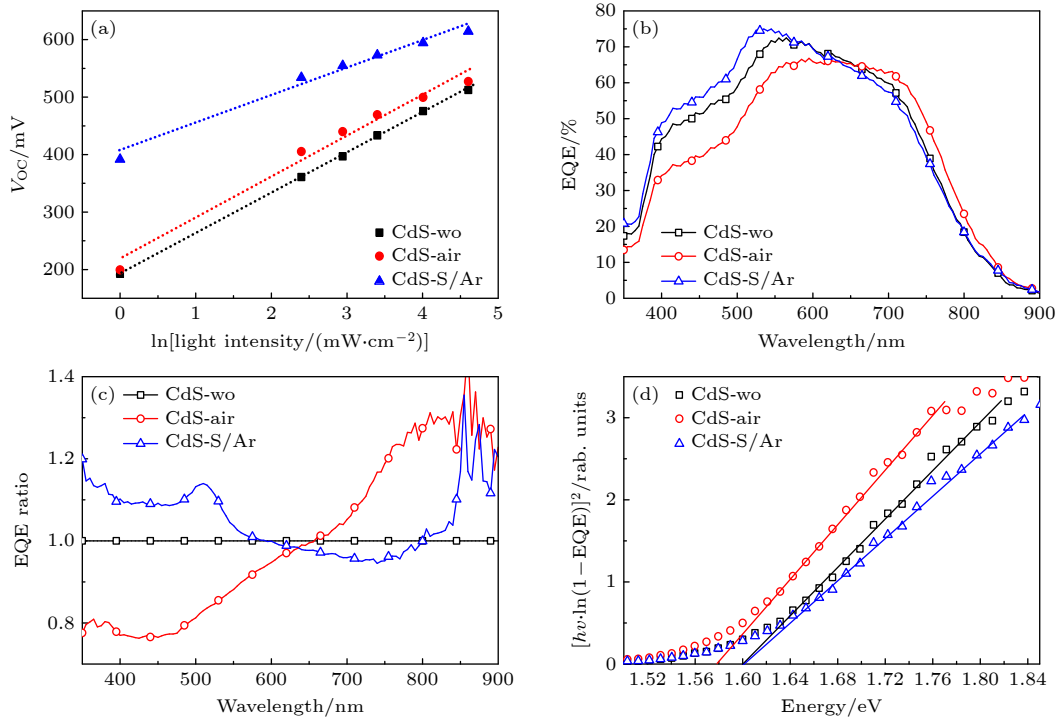


图 3 不同气氛下热处理 CZTS/CdS 异质结后电池性能 (a) 开路电压与光强的关系; (b) 外量子效率; (c) 外量子效率比; (d) 根据外量子效率长波吸收边拟合吸收层禁带宽度曲线

Fig. 3. Characteristic of CZTS/CdS heterojunction treated by heat in different atmospheres (a) V_{OC} versus illumination intensity; (b) external quantum efficiency; (c) external quantum efficiency ratio; (d) E_g curves of absorb layer fitted according to EQE of cells.

处理后的最佳电池的外量子效率, 可以看到空气退火使得 650 nm 波长以下的光谱响应降低, 特别是 500 nm 波长以下时约降低到参照样品的 80% (图 3(c)); 而 650 nm 波长以上的响应增加, 说明带尾态增加. 含硫气氛退火后, 约 550 nm 波长以下的光谱响应提高约 10%, 说明 CdS 缓冲层的吸收损失减少; 而 600—800 nm 波段的光谱响应则降低约 3%.

3.3.2 不同退火气氛下对吸收层 (CZTS) 结晶质量及内部缺陷密度的影响

通过 Raman 谱确定 CZTS 的结晶质量及其内部缺陷密度. 如图 4 所示, 不同退火处理后 CZTS 电池的 Raman 谱中未检测到二次相信号. 采用 288 和 303 cm^{-1} 两个峰值强度比例计算得到的 Q 因子通常用来描述 Cu-Zn 的无序化程度, Q 越大说明 Cu-Zn 替位缺陷的密度越低^[19]. 根据图 4 中所示结果, 空气退火后 Q 值略微增加, 说明 CZTS 内部的 Cu-Zn 有序化程度最高. 因此, 在 550 nm 以上的长波段外量子效率响应比较平缓, 仅当光波能量接近 CZTS 禁带宽度附近时才开始下降; 550 nm 以下短波段量子效率的降低说

明在异质结界面附近的耗尽区光电转换性能下降. 对于含硫气氛退火的太阳电池, Q 因子相对于其他两种情况下降较多, 因此可知其器件内部有较多的 Cu-Zn 替位缺陷存在^[20,21]. 结合外量子效率响应可以得知其体材料的复合损失增大, 因此离耗尽区较远的长波响应快速下降, 即 600—800 nm 波段响应低于不退火处理的电池. 同参照样品相对比, 含硫气氛退火的电池增益主要体现在异质结界面附近的短波响应增强. EQE 进行积分获得的电流值 (J_{EQE}) 列于表 1 中, 其数值与 $J-V$ 测试结果略有偏差, 但是不同气氛下热处理后的增加或减小趋势保持一致. 根据图 3(d) 中 EQE 拟合得到的吸收层禁带宽度也基本相同 (1.58—1.60 eV).

3.3.3 不同退火气氛下 CZTS/CdS 异质结表面元素组分分析

为了研究 CZTS/CdS 异质结在不同退火气氛处理后 CdS 层的特性变化, 采用 XPS 测试了退火后异质结表面的组分情况, 结果如图 5(a) 所示. 检测到的元素包括碳、硫、氧和镉, 而未检测到铜、锌和锡的信号, 说明热处理后这 3 种元素尚未扩散到 CdS 的表面. 碳 (C 1s) 为源自空气中的吸附物,

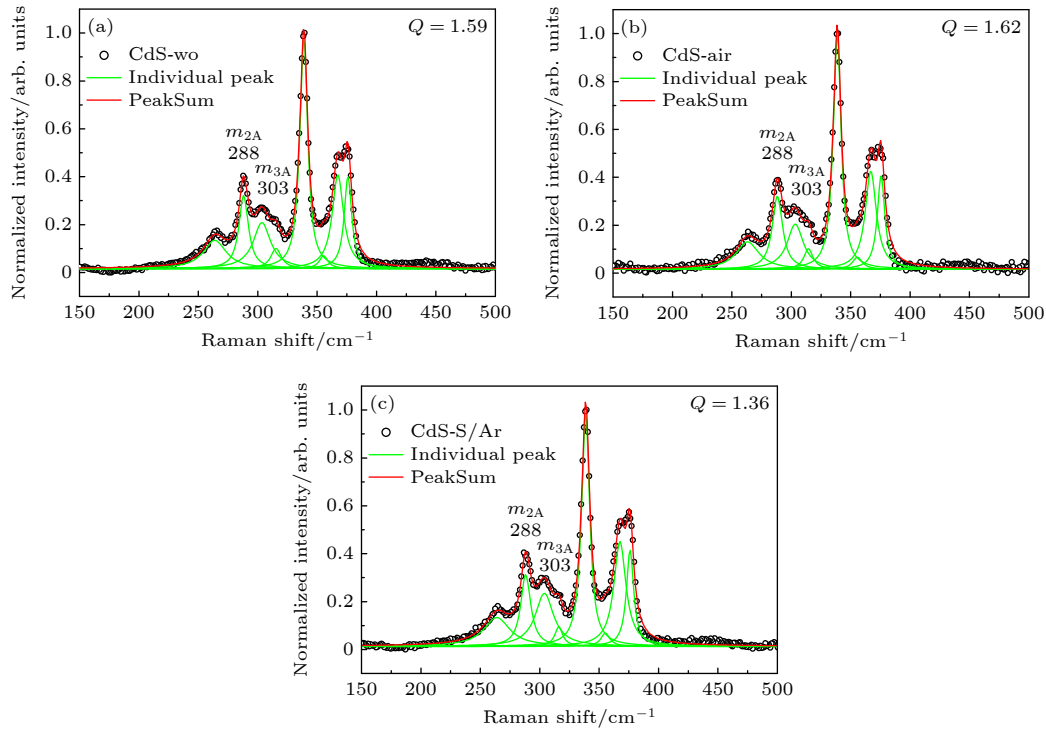


图 4 (a) 不退火; (b) 空气退火和 (c) 含硫氩气氛退火处理的 CZTS/CdS 异质结所制备的太阳电池的 Raman 谱及其多峰拟合
 Fig. 4. Raman spectra and multi peak fitting of CZTS/CdS heterojunction prepared by (a) no annealing, (b) air annealing, and (c) annealing in sulfur-containing argon atmospheres.

而氧是部分来源于空气吸附, 部分来源于水浴法沉积 CdS 过程中进入 CdS 薄膜的 $[OH]^-$. 图 5(b)–(d) 为高分辨率的 S 2p 信号, 可以看到参照样品和空气退火后的样品表面含有六价的硫离子 (S^{6+}), 而含硫惰性气氛退火后的样品表面含有零价的硫 (S^0). 图 5(e) 显示空气退火处理后 CdS 中镉的结合能向低能端偏移, 含硫气氛处理后峰位保持不变. 图 5(f) 显示含硫气氛退火后, CdS 中的氧信号消失, 说明在热处理过程中硫取代了薄膜中的氧. 不同价态的硫的百分比含量及其根据 XPS 全谱计算的元素原子比列于表 2 中. 空气退火使得硫酸根离子 ($[SO_4]^{2-}$) 含硫提高, 硫/镉原子比从 0.47 提高到 0.63. 而含硫气氛退火则完全消除了硫酸根的存在, 且有部分单质硫存留在样品表面, 使得硫/镉原子比提高到 1.03; 扣除吸附硫单质, 硫/镉原子比为 0.79, 远高于其他两种情况 (约为 0.5)^[22].

3.3.4 CZTS/CdS 异质结界面结晶特性及表面形貌

为了进一步验证 CdS 薄膜的性能变化, 相同的热处理对玻璃衬底上 CdS 薄膜进行退火. CdS 不同气氛退火后的透过率 (图 6) 展示退火后吸收边的红移, 拟合得到的禁带宽度依次为: 参照样品

2.40 eV, 空气退火样品 2.22 eV 和含硫气氛退火样品 2.31 eV. 如图 7 所示, CdS 的晶体结构由掠入射 XRD 测试获得, 空气退火后 CdS 的结晶性变差, 最强的 (002) 衍射峰急速衰减, 说明薄膜非晶化严重, 这也印证了 Cd 的 XPS 峰向低结合能方向偏移. 而对于含硫气氛退火的 CdS 薄膜, 其各衍射峰都显著增加, 在 18° 附近的非 CdS 相的衍射峰则消失, 说明含硫气氛热处理改善了 CdS 的结晶性, 降低了其内部缺陷浓度.

通过 KPFM 测试了 CdS 经历不同热处理后的表面势变化, 图 8(a)–(d) 为不同气氛退火的 CdS 薄膜的表面形貌和表面势分布, CdS 薄膜表面的大颗粒的表面势比致密小颗粒层低. 由表面电势分布的统计图 (图 8(e)) 可以看出空气退火使 CdS 的表面势峰值从 -485 mV 增加到 -428 mV, 提高量约为 57 mV; 而含硫气氛退火则把表面势峰值提高到 -211 mV, 提高量高达 274 mV. 随着表面势的提高电池开路电压也提高, 空气退火电池的开路电压提高 10 mV, 含硫气氛退火电池的开路电压提高 90 mV.

研究表明, CZTS/CdS 异质结空气退火后, 由于 CdS 的结晶性变差导致电池的短波响应衰减,

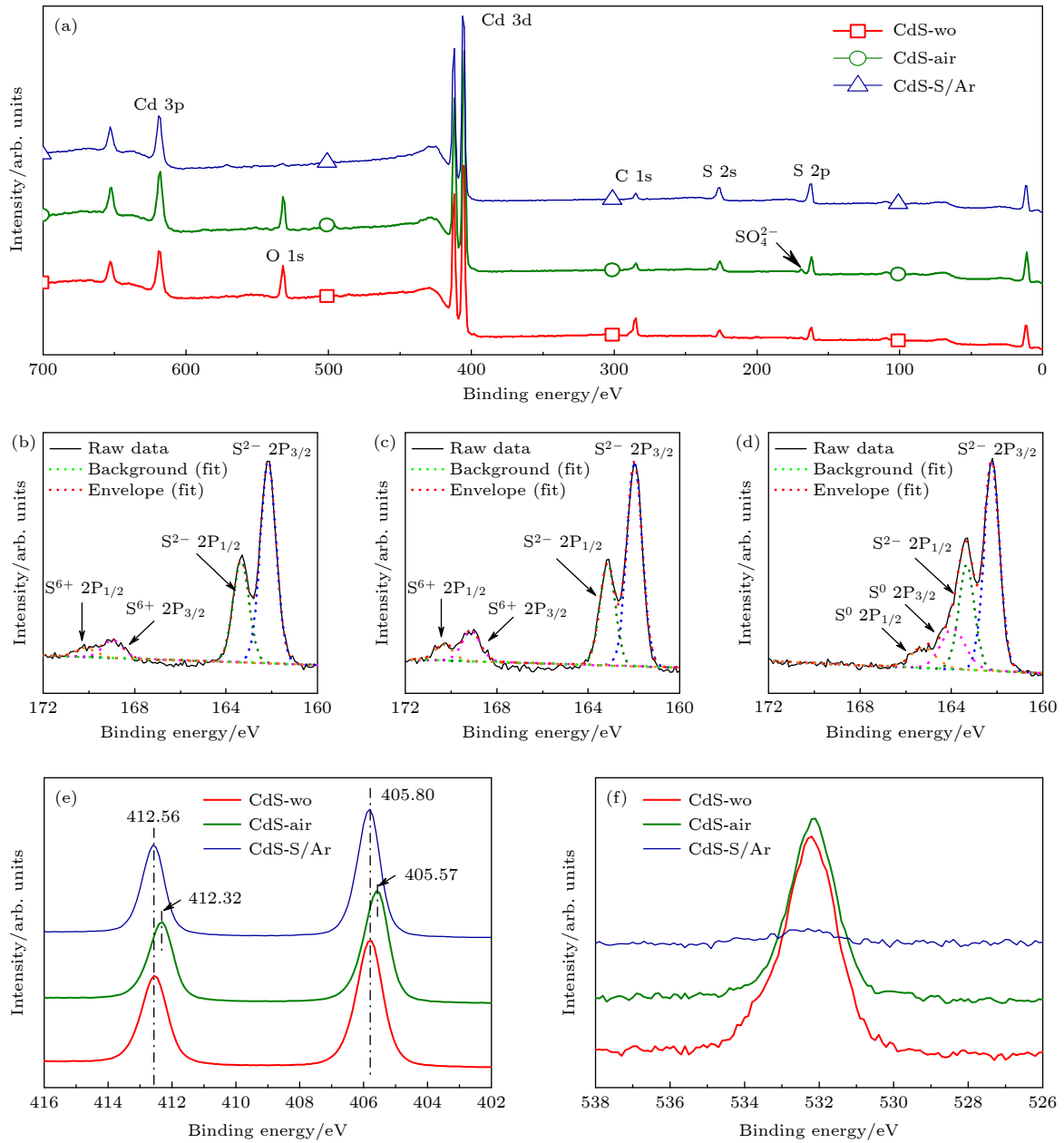


图 5 (a) 不同气氛下热处理 CZTS/CdS 异质结后 CdS 表面 XPS 全谱; (b)–(d) 高分辨 S 2p 分峰拟合谱; (e) Cd 3d 和 (f) O 1s 的高分辨率谱

Fig. 5. Full XPS spectra of CdS surface after heat treatment of CZTS/CdS heterojunction under different atmospheres; (b)–(d) high-resolution XPS of S 2p split peak fitting spectra; (e) Cd 3d and (f) O 1s high-resolution XPS spectra.

表 2 CZTS/CdS 异质结在不同气氛中退火后 CdS 表面不同价态的硫的含量比和原子比例

Table 2. Ratio of sulfur content and atomic ratio of different valence states on the surface of CdS after annealing of CZTS/CdS heterojunction in different atmospheres.

	[S ²⁻]/[S]/%	[S ⁰]/[S]/%	[S ⁶⁺]/[S]/%	[S]/[Cd]	[O]/[S]	[S ²⁻]/[Cd]
CdS-wo	90.04	0	9.96	0.47	2.05	0.43
CdS-Air	84.73	0	15.28	0.63	1.27	0.54
CdS-S/Ar	76.71	23.29	0	1.03	0.08	0.79

二极管理想因子变差, 电流密度降低; 而其 Cu-Zn 无序化程度最低保证了长波段光谱响应下降相对较缓慢. CZTS/CdS 异质结在含硫惰性气氛中

退火后, 电池的短波响应的增加主要得益于 CdS 结晶性变好且 CdS 膜内的氧被硫置换, 形成高质量的 CdS 薄膜, 因而电池短路电流得到明显提升.

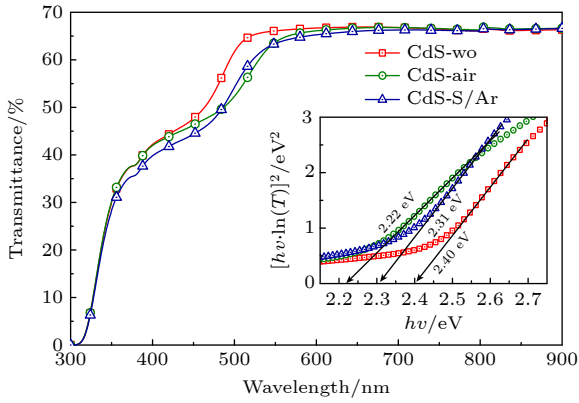


图 6 CdS 薄膜在不同气氛下退火后的透射光谱 (插图是拟合 CdS 禁带宽度的 Tauc 图)

Fig. 6. Transmission spectra of CdS thin films annealed in different atmospheres (the illustration is the Tauc diagram fitting the CdS band gap width).

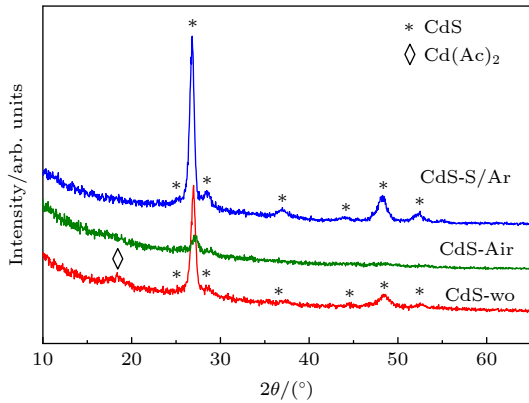


图 7 不同气氛退火后的 CdS 的 XRD 衍射图

Fig. 7. XRD diffraction patterns of CdS after annealing in different atmospheres.

开路电压的提升则可以归功于退火中异质结界面质量的改善, 特别是理想因子从未退火时的 2.69 降低到退火后的 1.88, 说明电池内界面处的非辐射复合缺陷密度在含硫气氛退火过程中有效的降低. 本研究说明了退火气氛选择的重要性, 除了界面互扩散以外, 对薄膜材料组分及其结晶性等均实现了调控.

3.4 CZTS/CdS 异质结在 S/Ar 气氛下的退火温度和时间

基于上述研究, 本节主要研究了含硫气氛退火的温度和时间对电池性能的影响. 采用相同的吸收层薄膜, CZTS/CdS 异质结在不同温度退火 5 min 和 30 min; 然后采用相同后续工艺制备太阳能电池. 图 9(a) 为太阳能电池短路电流密度与开路电

压分布图, 图 9(b) 为电池转换效率与填充因子分布图. 表 3 中列出了各组最高效率电池的电参数及其对应的退火温度和时间. 退火时间为 5 min, 随着退火温度的提高电池的开路电压和短路电流密度都上升, 填充因子基本保持不变, 电池转换效率提升, 在温度为 350 °C 退火条件下, 本组电池得到最高开路电压, 可达到 700 mV. 退火时间为 30 min 时, 温度从 275 °C 升高到 325 °C 过程中电池的开路电压和短路电流密度都升高, 升至更高的温度 350 °C 时则开始下降. 电池的填充因子基本不变, 而当温度为 350 °C 时则急剧下降, 电池转换效率最高温度为 325 °C, 开路电压可达到 718 mV.

多组实验结果表明, 在含硫惰性气氛中对 CZTS/CdS 异质结退火可以有效提高电池的开路

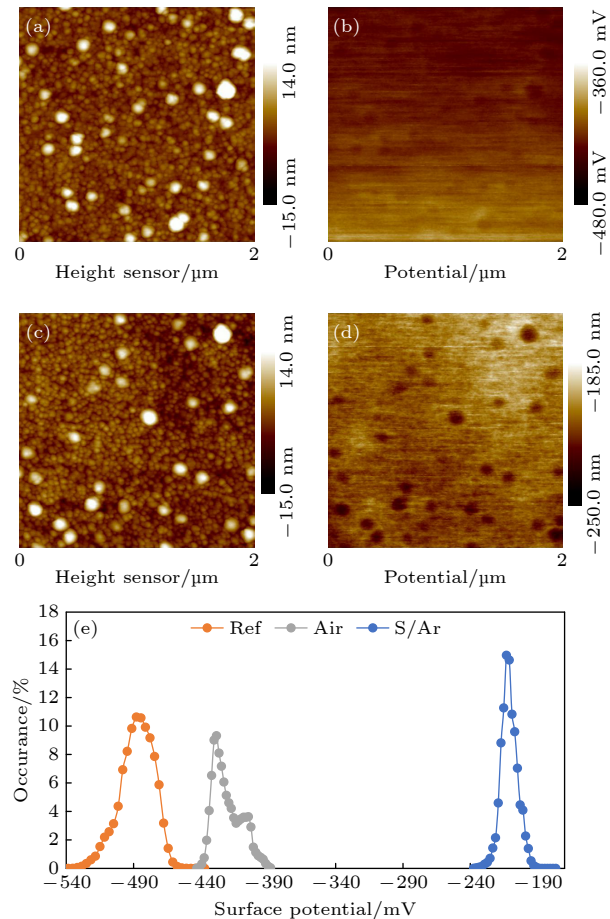


图 8 薄膜 CdS 在空气中 (a), (b) 和含硫气氛中 (c), (d) 退火后的 AFM 形貌和 KPFM 表面势分布; (e) 薄膜 CdS 退火后 KPFM 表面势统计分布图

Fig. 8. AFM morphology and KPFM surface potential distribution after annealing of CdS thin films in air (a), (b) and sulfur-containing atmosphere (c), (d); (e) statistical distribution of KPFM surface potential after annealing of CdS thin films.

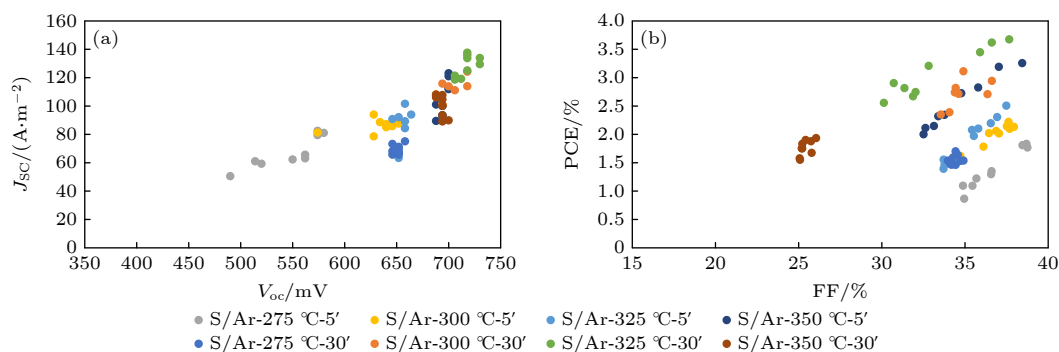


图9 热处理 CZTS/CdS 异质结不同温度和时间后的电池性能 (a) J_{sc} - V_{oc} 和 (b) PCE-FF 统计分布

Fig. 9. Cell performance of heat-treated CZTS/CdS heterojunctions after different temperatures and time: (a) J_{sc} - V_{oc} and (b) PCE-FF statistical distributions.

表3 在 0.5 atm 的含硫氩气氛中不同温度和时间热处理 CZTS/CdS 异质结得到的 CZTS 电池器件特征参数
Table 3. Characteristic parameters of CZTS cell devices obtained by heat treatment of CZTS/CdS heterojunction at different temperatures and durations in sulfur-containing argon atmosphere at 0.5 atm.

Temperature/°C	Time/min	V_{oc} /mV	PCE/%	FF/%	$J_{sc}/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$
275	5	574	1.83	38.70	82.5
300	5	628	2.22	37.62	93.9
325	5	658	2.51	37.49	101.6
350	5	700	3.26	38.44	121.0
275	30	658	1.70	34.44	75.1
300	30	718	3.11	34.91	124.2
325	30	718	3.67	37.66	135.9
350	30	688	1.93	26.05	107.9

电压等电池性能. 退火时间短时, 温度越高 (最高 350 °C) 电池性能提高越多. 但是当延长退火时间后, 退火温度为 300 °C 则足以获得足够高的开路电压 (718 mV). 继续升高温度, 开路电压不再继续上升, 而在 325 °C 时, 电流密度和填充因子都略有上升而提高了电池整体效率. 更高的温度则使电池性能开始恶化, 尤其是填充因子快速下降. 因此, 在含硫气氛中异质结退火的最佳温度应不超过 325 °C 退火约 30 min 为最佳.

4 结论

本文主要针对铜基薄膜太阳能电池的 p-n 异质结界面在不同环境气氛下的热退火效应及机制进行了深入研究. 首先对缓冲层 CdS 薄膜水浴沉积过程中的生长机制、生长时间以及生长温度进行了研究, 确定了 CdS 薄膜的最佳生长工艺. 其次, 对 CZTS/CdS 异质结进行了不同退火气氛的研究.

研究发现, 在含硫气氛下对 CZTS/CdS 异质

结进行退火可以有效减少缺陷俘获导致的非辐射复合损失, 同时, 在含硫气氛下 CdS 薄膜中的氧元素可以被硫元素替换, 提高 CdS 薄膜的质量从而增强太阳电池器件的短波吸收. 因此, 在制备的一系列以 Glass/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ni/Al 为结构的 CZTS 太阳电池器件中, 器件的各项参数在含硫气氛中均得到大幅提升.

参考文献

- [1] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, Yasaki Y, Kato T, Sugimoto H 2019 *IEEE J. Photovolt.* **9** 1863
- [2] Gong Y, Zhu Q, Li B, Wang S, Duan B, Lou L, Xiang C, Jedlicka E, Giridharagopal R, Zhou Y, Dai Q, Yan W, Chen S, Meng Q, Xin H 2022 *Nat. Energy* **7** 966
- [3] Cheng T, Cai C, Huang W, Xu W, Tu L, Lai C 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 18157
- [4] Islam M A, Hossain M S, Aliyu M M, Chelvanathan P, Huda Q, Karim M R, Sopian K, Amin N 2013 *Energy Procedi* **33** 203
- [5] Sivaraman T, Narasimman V, Nagarethinam V S, Balu A R 2015 *Prog. Nat. Sci.* **25** 392
- [6] Neuschitzer M, Sanchez Y, López-Marino S, Xie H B, Fairbrother A, Placidi M, Haass S, Izquierdo-Roca V, Perez-

- Rodriguez A, Saucedo E 2015 *Prog. Photovolt.* **23** 1660
- [7] Zhang S, Yu F, Yuan Q, Wang Y, Wei S, Tesfamichael T, Liang B, Wang H 2019 *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **200** 109892
- [8] Martin N M, Platzer-Björkman C, Simonov K, Rensmo H, Törndahl T 2020 *Phys. Status Solidi (b)* **257** 2000308
- [9] Yang K J, Son D H, Sung S J, Sim J H, Kim Y I, Park S N, Jeon D H, Kim J, Hwang D K, Jeon C W, Nam D Y, Cheong H, Kang J K, Kim D H 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 10151
- [10] Cui X, Sun K, Huang J, Lee C Y, Yan C, Sun H, Zhang Y, Liu F, Hossain M A, Zakaria Y, Wong L H, Green M, Hoex B, Hao X 2018 *Chem. Mater.* **30** 7860
- [11] Guo H, Meng R, Wang G, Wang S, Wu L, Li J, Wang Z, Dong J, Hao X, Zhang Y 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 693
- [12] Gutiérrez Lazos C D, Rosendo E, Ortega M, Oliva A I, Tapia O, Díaz T, Juárez H, García G, Rubín M 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **165** 74
- [13] Rizwan Z, Zakaria A, Mohd Ghazali M S, Jafari A, Din F U, Zamiri R 2011 *Int J Mol Sci* **12** 1293
- [14] Tajima S, Umehara M, Hasegawa M, Mise T, Itoh T 2017 *Prog. Photovolt.* **25** 14
- [15] Yan C, Huang J, Sun K, Johnston S, Zhang Y, Sun H, Pu A, He M, Liu F, Eder K, Yang L, Cairney J M, Ekins-Daukes N J, Hameiri Z, Stride J A, Chen S Y, Green M A, Hao X 2018 *Nat. Energy* **3** 764
- [16] Pham N D, Tiong V T, Yao D, Martens W, Guerrero A, Bisquert J, Wang H 2017 *Nano Energy* **41** 476
- [17] Diao A, Thiaw B, Boiro M, Mbodji S, Sissoko 2021 *J. Mod. Phys.* **12** 635
- [18] Nisika, Kaur K, Kumar M 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 21547
- [19] Scragg J J S, Choubrac L, Lafond A, Ericson T, Platzer-Björkman C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 041911
- [20] Gokmen T, Gunawan O, Todorov T K, Mitzi D B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 103506
- [21] Scragg J J, Ericson T, Kubart T, Edoff M, Platzer-Björkman C 2011 *Chem. Mater.* **23** 4625
- [22] Zhang S, Wu J, Guo H, Sun Y, Zhou Z, Zhang Y 2021 *Phys. Status Solidi (a)* **218** 2100585

Regulation of solar cell performance by cadmium sulfide/copper-based thin film heterojunction annealing under different atmospheres*

Liu Hui-Zhen¹⁾²⁾³⁾ Liu Bei¹⁾²⁾³⁾ Dong Jia-Bin¹⁾²⁾³⁾ Li Jian-Peng¹⁾²⁾³⁾
 Cao Zi-Xiu¹⁾²⁾³⁾ Liu Yue¹⁾²⁾³⁾ Meng Ru-Tao¹⁾²⁾³⁾ Zhang Yi^{1)2)3)†}

1) (*Solar Energy Conversion Center, Institute of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology, NanKai University, Tianjin 300350, China*)

2) (*Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Thin Film Devices and Technologies, Tianjin 300350, China*)

3) (*Engineering Research Center of the Ministry of Education for Thin Film Optoelectronics Technology, Tianjin 300350, China*)

(Received 24 January 2023; revised manuscript received 24 February 2023)

Abstract

Efficient copper based thin film solar cells usually use inorganic n-type semiconductor material CdS as the buffer layer. Therefore, the interface quality and energy band matching between the buffer layer and the absorption layer are crucial to the collection and utilization of carriers. Heat treatment can promote the mutual diffusion of interface elements, the migration of ions in the material, and the change of defect state, and the appropriate temperature will change the Cu-Zn ordering degree in the absorption layer, so as to improve the efficiency of the solar cells. Based on the optimization of CdS basic process, the strategy of annealing CdS/copper-based thin film heterojunction in sulfur atmosphere further improves the quality of CdS thin film, and is applied to copper-based solar cells to regulate the p-n heterojunction energy band gap matching of copper-based thin film cells. The results show that the annealing of CdS thin film in sulfur-containing inert atmosphere can effectively improve the crystal quality of CdS thin film and inhibit the non-radiative recombination loss caused by defect trapping at the interface of CZTS/CdS heterojunction, and the open-circuit voltage of the device can significantly increase to 718 mV. In addition, annealing CZTS/CdS heterojunction in S/Ar atmosphere can effectively improve the p-n heterojunction energy band gap matching, which not only improves the electron transmission, but also reduces the carrier recombination, thus improving the V_{oc} and FF of the device. Besides, the oxygen element in CdS film can be replaced by sulfur element in sulfur atmosphere to improve the quality of CdS film, and thus enhancing the short-wave absorption of solar cell device. Therefore, in terms of device efficiency, the efficiency of CZTS solar cell based on sputtering method increases from 3.47% to 5.68%, which is about twice that of non-annealing treatment. Its device structure is Glass/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ni/Al, providing a reliable process window for copper based thin film solar cell devices to achieve high open-circuit voltage. Meanwhile, this study strongly demonstrates the importance of annealing atmosphere selection for CdS quality and energy band matching of CZTS/CdS heterojunction. In addition to interface interdiffusion, the composition and crystallinity of thin film material are controlled.

Keywords: copper based thin film solar cells, CdS buffer layer, annealing atmosphere, cadmium sulfide/copper-based thin film heterojunction

PACS: 88.40.hj, 73.40.-c, 73.40.Lq

DOI: 10.7498/aps.72.20230105

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB1500200) and the National Natural Science-Yunnan Joint Foundation Key Program of China (Grant No. U1902218).

† Corresponding author. E-mail: yizhang@nankai.edu.cn



不同环境下硫化镉/铜基薄膜异质结退火对太阳能电池性能调控

刘慧桢 刘蓓 董家斌 李建鹏 曹子修 刘越 孟汝涛 张毅

Regulation of solar cell performance by cadmium sulfide/copper-based thin film heterojunction annealing under different atmospheres

Liu Hui-Zhen Liu Bei Dong Jia-Bin Li Jian-Peng Cao Zi-Xiu Liu Yue Meng Ru-Tao Zhang Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 088802 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230105

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230105>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅异质结太阳能电池中钝化层和发射层的优化设计

Design and optimization of passivation layers and emitter layers in silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2021, 70(18): 188401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210674>

硒化锑薄膜太阳能电池的模拟与结构优化研究

Simulation and optimal design of antimony selenide thin film solar cells

物理学报. 2018, 67(24): 247301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181745>

Ag@SiO₂耦合结构设计及其对薄膜太阳能电池的响应调控

Ag@SiO₂ coupled structure's design and regulation and control of response to thin film solar cells

物理学报. 2020, 69(18): 188801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200334>

钙钛矿/硅叠层太阳能电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759>

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

Cu₂O/ZnO氧化物异质结太阳能电池的研究进展

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报. 2018, 67(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172037>