

硒化亚锗异质结太阳能电池模拟研究*

肖友鹏^{1)2)†} 王怀平¹⁾²⁾ 冯林¹⁾²⁾

1) (东华理工大学, 核技术应用教育部工程研究中心, 南昌 330013)

2) (东华理工大学机械与电子工程学院, 南昌 330013)

(2023年7月27日收到; 2023年8月22日收到修改稿)

薄膜太阳能电池技术中研究的热点之一是寻找能够替代碲化镉和铜铟镓硒的吸收层材料, 近来具有优异材料和光电特性的硒化亚锗 (germanium selenide, GeSe) 进入了科研人员的视野. 影响异质结太阳能电池性能的主要是各功能层材料的材料特性和构筑的器件结构以及结构中异质结界面处的界面特性. 本文以 GeSe 为吸收层, 配备了性能稳定的无机材料 TiO_2 和 Cu_2O 分别作为太阳能电池的电子输运层和空穴输运层, 构筑了结构为 FTO/ TiO_2 /GeSe/ Cu_2O /Metal 的异质结太阳能电池. 选用 TiO_2 和 Cu_2O 作为载流子输运层是因为两者分别与吸收层 GeSe 形成小的尖峰状的导带带阶和价带带阶, 不会妨碍多子输运的同时能有效抑制界面处载流子的复合. 接着利用 wxAMPS 软件模拟分析了有关功能层材料参数和异质结界面特性以及工作温度对太阳能电池性能参数的影响, 结合实际应用选定相关材料参数, 优化后 300 K 温度下 GeSe 异质结太阳能电池的开路电压 V_{oc} 为 0.752 V, 短路电流 J_{sc} 为 $40.71 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子 FF 为 82.89%, 转换效率 η 为 25.39%. 研究结果表明结构为 FTO/ TiO_2 /GeSe/ Cu_2O /Au 的太阳能电池有成为高效、低毒和低成本太阳能电池的潜力, 同时模拟分析也为设计和制备异质结太阳能电池提供一定借鉴.

关键词: 硒化亚锗, 二氧化钛, 氧化亚铜, 太阳能电池, 模拟

PACS: 88.40.H-, 88.40.hj, 88.40.jm, 88.40.fc

DOI: 10.7498/aps.72.20231220

1 引言

半导体薄膜太阳能电池因制备过程较简单、材料用量较低、器件转换效率较高, 持续受到光伏界的关注^[1]. 当前主流的薄膜光伏技术包括铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池和碲化镉 (CdTe) 薄膜太阳能电池, 两者的效率分别取得了 23.4% 和 22.1% 认证世界纪录^[2]. 这两项技术遇到的挑战是稀有元素 In 和 Te 以及有毒重金属元素 Cd 的使用, 促使人们继续寻找元素储量丰富、对环境友好的半导体材料, 比如铜锌锡硫 (CZTS)、硒化锑 (Sb_2Se_3)、硫化锑 (Sb_2S_3)、硒化亚锗 (GeSe) 和硫化亚锗 (GeS)

等^[3-8]. GeSe 组分简单, Ge 和 Se 元素储量丰富且低毒, 薄膜沉积工艺简单. GeSe 是一种直接带隙半导体, 禁带宽度为 1.14 eV, 吸收系数较高, 载流子迁移率高^[6-8], 适合作为一种半导体光伏材料. GeSe 薄膜的沉积方法包括了热蒸发^[9]、快速热升华^[10]和磁控溅射^[11]等. 科研人员基于 GeSe 制备的太阳能电池取得了一些有意义的成果, 如 Chen 等^[12]利用 TiO_2 作为电子传输层, 制备的结构为 FTO/ TiO_2 /GeSe/Carbon 的太阳能电池效率为 0.27%, Wu 等^[13]利用无毒的 SnO_2 作为电子输运层, 制备的结构为 FTO/ SnO_2 /GeSe/Au 的太阳能电池效率为 0.51%, Liu 等^[14]利用 CdS 作为缓冲层, 制备了结构为 Ag/ITO/i-ZnO/CdS/GeSe/Mo/Glass 的太

* 东华理工大学博士科研启动基金 (批准号: DHBK2019170) 和江西省科技厅重点研发项目 (批准号: 20203BBE53030) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoyunc@ecut.edu.cn

阳电池且效率为 3.1%，后来 Liu 等^[15]继续利用 CdS 作为电子输运层制备了结构为 Glass/ITO/CdS/GeSe/Au 的太阳电池并取得了 5.2% 的转换效率，这是目前为止报道的 GeSe 基太阳电池的最高转换效率。

影响异质结太阳电池性能的因素包括了各功能层材料的材料特性和利用功能层构筑的器件结构。本文构筑了结构为 FTO/TiO₂/GeSe/Cu₂O/Metal 的太阳电池，基于应用广泛的太阳电池模拟软件 wxAMPS^[16-19]对器件性能进行模拟研究，以期分析器件工作原理和预测太阳电池性能表现。本文没有采用 CdS 或者 SnO₂，而是采用 TiO₂ 作为电子输运层 (electron transport layer, ETL)，这是因为 TiO₂ 化学稳定性好、安全无毒，并且 TiO₂ 和 GeSe 之间的导带带阶为 +0.17 eV，这种尖峰状的能带排列不会影响光生电子从吸收层经由 ETL 输运到前电极并进行收集，但能降低载流子在界面处的复合^[20]。吸收层与金属直接接触时，高的表面复合速率会影响器件的性能参数，特别是会造成大的开路电压损失，解决的方法通常是在吸收层和金属背接触之间插入一层背面场 (back surface field, BSF) 或者空穴输运层 (hole transport layer, HTL)，本文选用的是无毒、制备简单且性质稳定的 Cu₂O。重掺杂的 P+型 Cu₂O 与 P 型 GeSe 吸收层在电池背部形成高-低结，能够让多子空穴顺利从吸收层经由 HTL 传输到背电极并进行收集，同时形成的电场会将少子电子反射回去并利用前电极进行收集，而且重掺杂还有利于欧姆接触的形成^[21]。同时 GeSe 与 Cu₂O 之间的价带带阶为 +0.16 eV，这种尖峰状的能带排列同样不会影响光生空穴从吸收

层经由 HTL 输运到背电极并进行收集，而且还能降低载流子在界面处的复合^[20]。

2 器件结构与模拟参数

本文数值模拟采用的是微电子与光电子器件模拟软件 wxAMPS，该软件基于求解载流子连续性方程和泊松方程^[17]，从而获得器件的能带结构，载流子复合率，量子效率以及太阳电池性能参数 (包括开路电压 V_{oc} 、短路电流 J_{sc} 、填充因子 FF 、转换效率 η) 等。图 1 显示了模拟所采用的器件结构，其中 FTO 是前电极，TiO₂ 是太阳电池的 ETL，GeSe 是吸收层，Cu₂O 是 HTL。表 1 列出了模拟的主要材料参数及其值^[8,12,13,22-28]。在本研究中，GeSe 吸收层的体缺陷的能级位于禁带中央，呈高斯分布，特征能为 0.1 eV，体缺陷能级的电子和空穴的俘获界面都设定为 10^{-15} cm^2 ，初始体缺陷密度为 10^{16} cm^{-3} 。TiO₂/GeSe 和 GeSe/Cu₂O 之间的界面层性质与吸收层的性质完全相同，除了界面缺陷能级的电子和空穴俘获截面都设定为 10^{-13} cm^2 ^[29]。

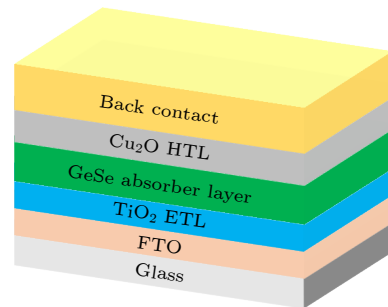


图 1 模拟器件结构

Fig. 1. Schematic diagram of device architectures.

表 1 模拟使用的主要材料参数

Table 1. Simulation parameters for GeSe based solar cell in this study.

参数	FTO	TiO ₂	GeSe	Cu ₂ O
厚度/ μm	0.5 ^[22]	Variable	Variable	Variable
相对介电常数 ϵ_r	9 ^[22,23]	10 ^[24]	15.3 ^[8,25]	7.11 ^[27]
禁带宽度 E_g/eV	3.5 ^[22,23]	3.2 ^[23,24]	1.14 ^[8,12,25]	2.17 ^[27,28]
电子亲和能 χ/eV	4 ^[22,23]	3.9 ^[23,24]	4.07 ^[13]	3.2 ^[27,28]
导带有效态密度 $N_c/(10^{17} \text{ cm}^{-3})$	22.0 ^[22]	220.0 ^[24]	40.0 ^[26]	2.0 ^[27]
价带有效态密度 $N_v/(10^{19} \text{ cm}^{-3})$	1.8 ^[22]	1.8 ^[24]	1.75 ^[26]	1.1 ^[27]
施主载流子浓度 $N_D/(10^{19} \text{ cm}^{-3})$	2 ^[22]	Variable	0	0
受主载流子浓度 N_A/cm^{-3}	0	0	Variable	Variable
电子迁移率 $\mu_n/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	20 ^[22,23]	20 ^[23]	11.2 ^[8,25]	200 ^[27]
空穴迁移率 $\mu_p/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	10 ^[22,23]	10 ^[23]	12.7 ^[8,25]	80 ^[27]
缺陷密度 $N_t/(10^{15} \text{ cm}^{-3})$	1 ^[22,23]	1 ^[23,24]	Variable	1 ^[27]

太阳电池受光面和背面的反射率分别为 0 和 1, 前后接触处的表面复合速率都设定为 10^7 cm/s, 背接触在不分析其功函数对器件性能影响时采用的是平带结构, 用以表示太阳电池背部形成的是欧姆接触, 在分析其他因素对太阳电池性能影响时也能避免背部可能形成的肖特基接触带来的干扰. 模拟时如无特别说明太阳电池的工作温度为 300 K, 入射光是标准的 AM 1.5G 光谱.

图 2 是利用表 1 的初始参数模拟出的 GeSe 异质结太阳电池能带图. 从电池的受光面往电池内部看, 在 FTO 和 TiO_2 异质结之间出现了能带不连续或者说尖峰状的 (spike-like) 带阶 (band offset), 能够有效防止 FTO 中的电子迁移进入 TiO_2 并与 TiO_2/GeSe 异质结界面附近的空穴复合. 继续深入电池内部, 在电子输运层 TiO_2 和吸收层 GeSe 形成的异质结之间出现了尖峰状的导带带阶 (conduction band offset, CBO), $\text{CBO} = \chi_{\text{Absorber}} - \chi_{\text{ETL}} = +0.17$ eV, 多子电子将以热发射的方式通过这一小的势垒并注入 ETL. ETL/吸收层之间尖峰状的 CBO 不会影响界面处载流子的复合激活能 E^a (此时 $E^a = E_{g, \text{Absorber}}$)^[30], 但能增大 ETL/吸收层异质结的内建电势, 降低界面处可用来与电子复合的空穴, 从而降低载流子复合率, 这有利于提高太阳电池的 V_{oc} . 假如尖峰状的势垒过大 (一般认为大于 +0.3 eV), 则会影响载流子的收集, 进而影响太阳电池的 J_{sc} . 如果选用的 ETL 电子亲和能大于吸收层, 则会形成悬崖状的 (cliff-like) CBO, 这种对于多子电子来说畅通无阻的结构有利于载流子的输运, 但电子可能在异质结界面附近聚集. 悬崖状的结构还会降低界面处载流子的复合激活能 E^a (此时 $E^a = E_{g, \text{Absorber}} - |\text{CBO}|$)^[30], 界面处通常有大量的深能级陷阱, 因此载流子的复合率会明显上升, 严重影响太阳电池的 V_{oc} . 再次深入电池内部, 在吸收层 GeSe 和空穴输运层 Cu_2O 异质结之间形成尖峰状的价带带阶 (valence band offset, VBO), $\text{VBO} = (\chi_{\text{HTL}} + E_{g, \text{HTL}}) - (\chi_{\text{Absorber}} + E_{g, \text{Absorber}}) = +0.16$ eV, 这种小的尖峰同样不会妨碍多子空穴的输运, 但能降低 GeSe/ Cu_2O 异质结界面处的载流子复合率. HTL 选择不当从而与吸收层形成悬崖状的带阶, 可与前述 CBO 作相似的分析.

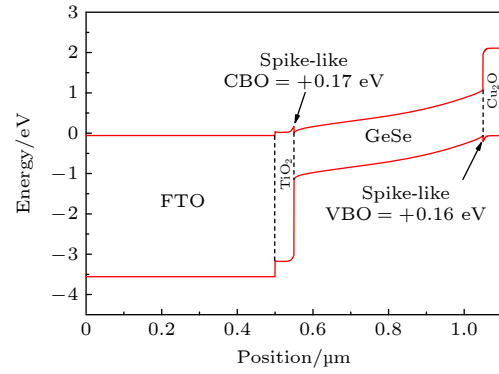


图 2 GeSe 异质结太阳电池能带图

Fig. 2. Schematic diagram of energy band of GeSe based solar cell.

3 结果与讨论

3.1 电子输运层 TiO_2 厚度和载流子浓度的影响

性质稳定的 ETL 的作用不仅是将吸收层中光照产生的电子传输到前电极, 并且还能有效阻止 FTO 和 GeSe 之间可能的元素互扩散. ETL 太薄, 不能有效阻挡少子空穴从吸收层向前接触移动, ETL 太厚则可能引起载流子的复合概率上升, 串联电阻升高. 图 3 是电子输运层 TiO_2 的厚度从 $0.01 \mu\text{m}$ 变化到 $0.10 \mu\text{m}$ 以及载流子浓度 ($N_{D, \text{ETL}}$) 从 10^{13}cm^{-3} 变化到 10^{20}cm^{-3} 时 GeSe 基异质结太阳电池的性能参数变化情况, 此时其他各层的参数设定如表 1 所列. 由表 1 可以看到, ETL 厚度的减小对太阳电池的性能有一定的改善作用, 特别是当厚度小于 $0.02 \mu\text{m}$ 时改善作用较明显. 从目前的技术和装备角度考虑, 沉积小于 $0.05 \mu\text{m}$ 的 ETL 较困难, 而超过 $0.06 \mu\text{m}$ 后 ETL 的厚度对太阳电池的性能参数几乎没有影响^[20,31], 因此本文中 ETL 的厚度设定为 $0.05 \mu\text{m}$. 太阳电池的 V_{oc} , FF 和 η 都随着载流子浓度的增加而增加, 而 J_{sc} 几乎不受载流子浓度变化的影响. ETL 载流子浓度增加时, N 型 ETL 和 P 型吸收层 GeSe 之间的内建电场得到增强, 有利于 V_{oc} 的提升. 而载流子浓度的增加还能提升太阳电池的电导率, 降低太阳电池的串联电阻, 从而有利于 FF 的提升. 太阳电池的光吸收主要发生在 GeSe 吸收层, 因此 ETL 的载流子浓度增加并不能引起 J_{sc} 的明显变化. 考虑到太阳电池的性能和制备工艺, TiO_2 的载流子浓度设定为 10^{18}cm^{-3} .

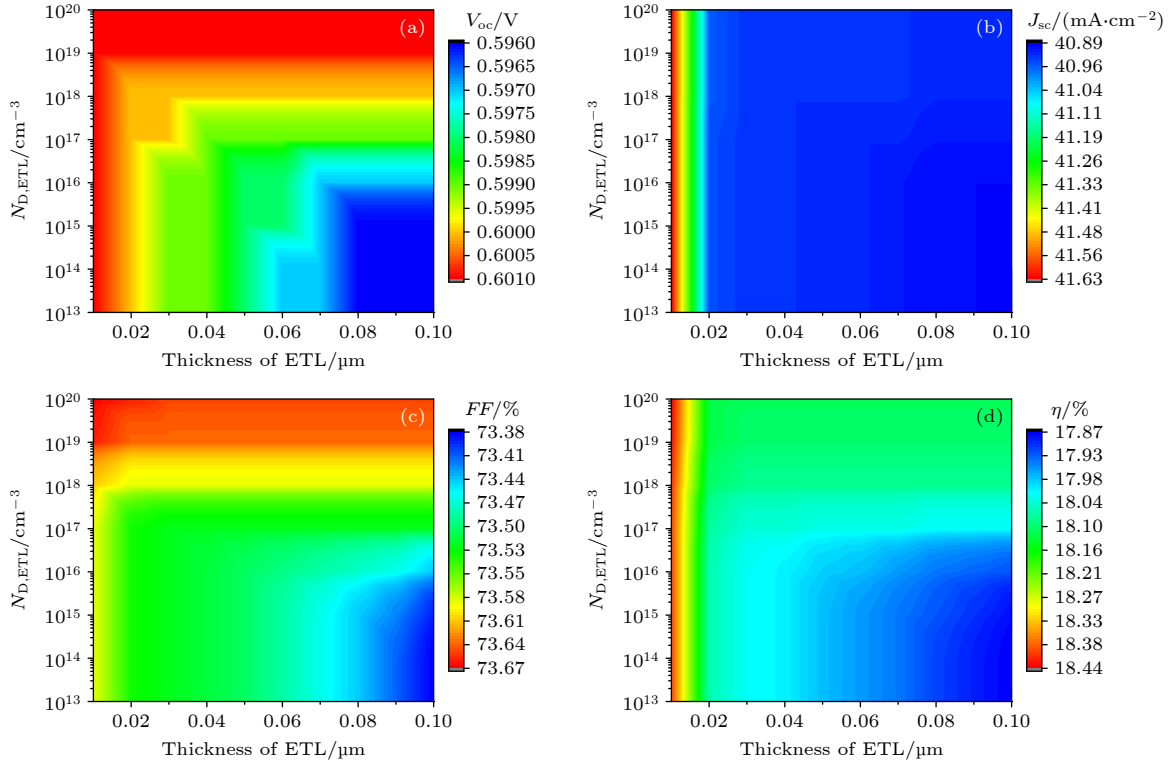

 图 3 不同 ETL 厚度和载流子浓度时太阳能电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) η

 Fig. 3. Variations of output parameters depending on the thickness and carrier concentration of ETL: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) η .

3.2 空穴传输层 Cu_2O 厚度和载流子浓度的影响

性质稳定的 HTL 的作用不仅是将吸收层中光照产生的空穴传输到背电极,也要能有效阻止 GeSe 和背接触金属之间可能的元素互扩散.和 ETL 类似,本文中 HTL 的厚度设定为 $0.05 \mu\text{m}$.图 4 为空穴传输层 Cu_2O 的厚度从 $0.01 \mu\text{m}$ 变化到 $0.10 \mu\text{m}$ 以及载流子浓度 ($N_{A, HTL}$) 从 10^{13}cm^{-3} 变化到 10^{20}cm^{-3} 时 GeSe 基太阳能电池的性能参数变化情况,此时 ETL 的厚度和载流子浓度分别为 $0.05 \mu\text{m}$ 和 10^{18}cm^{-3} ,其他各层的参数设定如表 1 所列.由表 1 可以看到,太阳能电池的所有性能参数都随着载流子浓度的增加而增加.HTL 的载流子浓度较低时,厚度的减小对太阳能电池的性能有一定的改善作用,但载流子浓度高于约 10^{17}cm^{-3} 时 HTL 厚度的变化对器件性能参数几乎没有影响.基于与 ETL 相似的考虑,因此本文中 HTL 的厚度设定为 $0.05 \mu\text{m}$.

从图 4 还可以看到,太阳能电池的所有性能参数都随着载流子浓度的增加而增加.性能参数的改善可由图 5 的太阳能电池 (HTL 厚度为 $0.05 \mu\text{m}$) 的能带图和复合率进行解释.由图 5(a) 的不同载流子浓度下的能带图可以看出,随着载流子浓度的增

加,太阳能电池背部的导带边和价带边都向上移动,使得吸收层和 HTL 之间的电势升高,从而有利于多子空穴向背接触移动,同时阻止少子电子到达电池背部,有利于电池吸收层中载流子复合率下降,如图 5(b) 所示.同时载流子浓度的增加也能降低太阳能电池的串联电阻,这些都有利于太阳能电池性能的提升.基于与 ETL 相似的考虑,HTL 的载流子浓度设定为 10^{18}cm^{-3} .

3.3 吸收层厚度和载流子浓度的影响

吸收层是太阳能电池光吸收以及光生载流子产生和分离的主要场所,因此吸收层的厚度和载流子浓度对太阳能电池的性能有非常重要的影响.图 6 是吸收层厚度从 $0.1 \mu\text{m}$ 变化到 $1 \mu\text{m}$ 以及吸收层载流子浓度从 10^{15}cm^{-3} 变化到 10^{19}cm^{-3} 时太阳能电池的性能参数变化情况.由图 6 可以看出, V_{oc} 和 FF 的变化趋势相似,吸收层厚度的增加,载流子的复合概率上升, V_{oc} 下降.吸收层厚度的增加也会使太阳能电池的串联电阻增加, FF 降低.吸收层的载流子浓度升高, P-N 结的内建电场增强, V_{oc} 上升.吸收层载流子浓度的增加也会使太阳能电池的串联电阻降低, FF 增加.吸收层厚度增加时,光吸收增

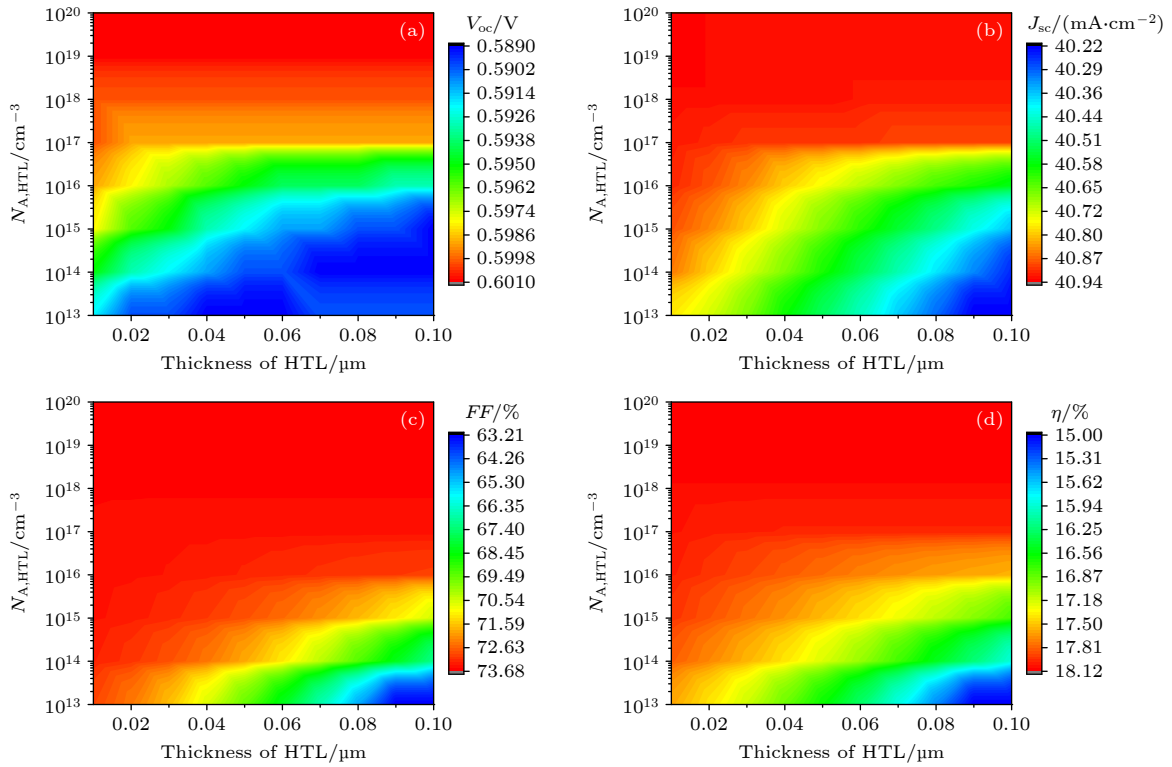


图 4 不同 HTL 厚度和载流子浓度时太阳电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) η

Fig. 4. Variations of output parameters depending on the thickness and carrier concentration of HTL: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) η .

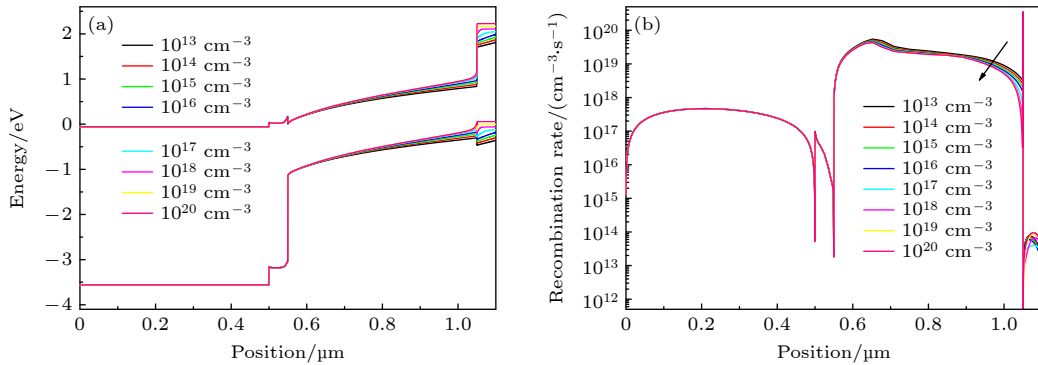


图 5 不同 HTL 载流子浓度时太阳电池的 (a) 能带结构和 (b) 载流子复合率

Fig. 5. GeSe based solar cell with different acceptor concentration of the HTL: (a) Energy band structure; (b) carrier recombination rate.

强并产生更多的光生载流子, J_{sc} 增加, 当吸收层厚度继续增加时, 光吸收饱和, 而载流子的复合概率却随着吸收层厚度增加而上升, 因此 J_{sc} 随着吸收层厚度的增加有先增后减的变化趋势. 吸收层掺杂浓度升高时, 吸收层中的空穴俘获陷阱会增多, 载流子之间的散射也会增强, 这些都会引起 J_{sc} 的下降. V_{oc} , J_{sc} 和 FF 三者的综合效果使得 η 随着吸收层的厚度增加呈现先增后减的变化趋势, 吸收层的优化厚度约为 $0.4 \mu\text{m}$. 图 6 还显示太阳电池的性能参数随着吸收层载流子浓度的增加而改善, 这

是内建电场和电导率得到增强所带来的效果. 考虑到实际应用, GeSe 吸收层的载流子浓度设定为 10^{17}cm^{-3} . 当 TiO_2 和 Cu_2O 的厚度和载流子浓度都分别为 $0.05 \mu\text{m}$ 和 10^{18}cm^{-3} , GeSe 的厚度和载流子浓度分别 $0.4 \mu\text{m}$ 和 10^{17}cm^{-3} 时, 太阳电池的转换效率 η 已经来到了 21.51%.

3.4 吸收层缺陷密度和工作温度的影响

沉积吸收层薄膜时出现的悬挂键和晶界等缺陷, 可能会充当载流子的复合中心, 对太阳电池的

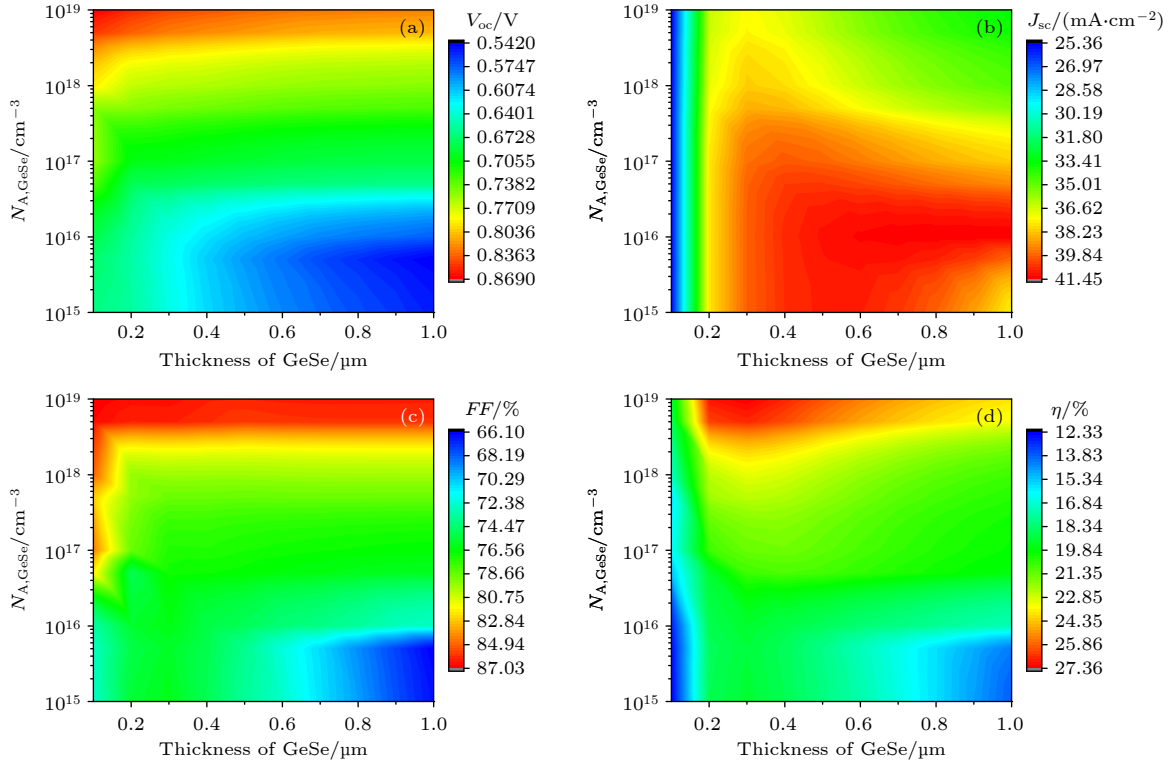

 图 6 不同吸收层厚度和载流子浓度时太阳能电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) η

 Fig. 6. Influences of thickness and carrier concentration variations of the GeSe absorber layer on the photovoltaic performance parameters for the proposed solar cell: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) η .

整体性能产生严重影响. 如果吸收层中的体缺陷密度太高, 载流子的寿命和扩散长度变短, 载流子的复合率增高, 一方面影响载流子的收集效率, 另一方面也会增大电池的反向饱和电流密度 J_0 , 理想因子 n 、热电压 V_T 以及 J_0 对 V_{oc} 的影响用公式表达为 $V_{oc} = nV_T \ln(J_{sc}/J_0 + 1)$, 可见 J_0 的增大会降低 V_{oc} . 电池在工作过程中将会遇到温度的变化. 工作温度的升高使得吸收层中载流子浓度升高, 载流子之间的散射概率也会升高, 也可能使得吸收层中产生更多的载流子俘获中心, 会影响太阳能电池的 V_{oc} 和 FF . 温度的升高还会引起半导体禁带宽度的缩减 [32], 影响太阳能电池的 J_{sc} . 如前所述, 器件背接触为欧姆接触, 工作温度的变化不会影响器件的接触性能. 图 7 是吸收层中体缺陷密度 ($N_{t, GeSe}$) 从 10^{14} cm^{-3} 变化到 10^{18} cm^{-3} 和工作温度从 275 K 变化到 475 K 时太阳能电池的性能参数变化情况. 从图 7 可看出, 吸收层中的缺陷对太阳能电池的整体性能都有影响, 特别是当 $N_{t, GeSe}$ 高于 10^{16} cm^{-3} 时, 太阳能电池的 V_{oc} , FF 和 η 急剧下降. $N_{t, GeSe}$ 越高, 促进载流子复合的复合中心越多, 发生 SRH (Shockley-Read-Hall) 复合的概率越大, 太阳能电池的 V_{oc} , FF 和 η 都下降明显. 而 J_{sc} 在 $N_{t, GeSe}$

小于 10^{17} cm^{-3} 时受到的冲击较小, 说明此时载流子的收集效率受到的影响较小, $N_{t, GeSe}$ 较大时载流子的收集效率也会受到非常大的影响, J_{sc} 将明显下降. 由图 7 还可以看出, 太阳能电池的 V_{oc} , FF 和 η 随着温度的升高而下降, 而 J_{sc} 几乎不受温度变化的影响, 说明温度升高使得吸收层禁带宽度变窄的程度还不足以引起 J_{sc} 的明显变化. 温度升高时, 光生载流子的产生率升高, 电池结构内缺陷增多, 加速载流子的复合, 太阳能电池的反向饱和电流增加, 使得太阳能电池的 V_{oc} , FF 和 η 下降. 吸收层中的体缺陷密度越低越好, 温度为 300 K 且 GeSe 吸收层体缺陷密度为 10^{14} cm^{-3} 时太阳能电池的高达 29.19%, 但实际应用中很难达到如此低的缺陷密度. N_t 越低越好, 但考虑到实际应用, GeSe 吸收层的体缺陷密度设定为 10^{15} cm^{-3} , 此时太阳能电池的 V_{oc} 为 0.773 V, J_{sc} 为 $40.71 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF 为 82.61%, η 为 26.01%.

3.5 TiO_2/GeSe 异质结界面缺陷密度和工作温度的影响

由于晶格失配和热失配, 原子排列突变的界面处容易出现缺陷, 这些缺陷充当复合中心并促进载

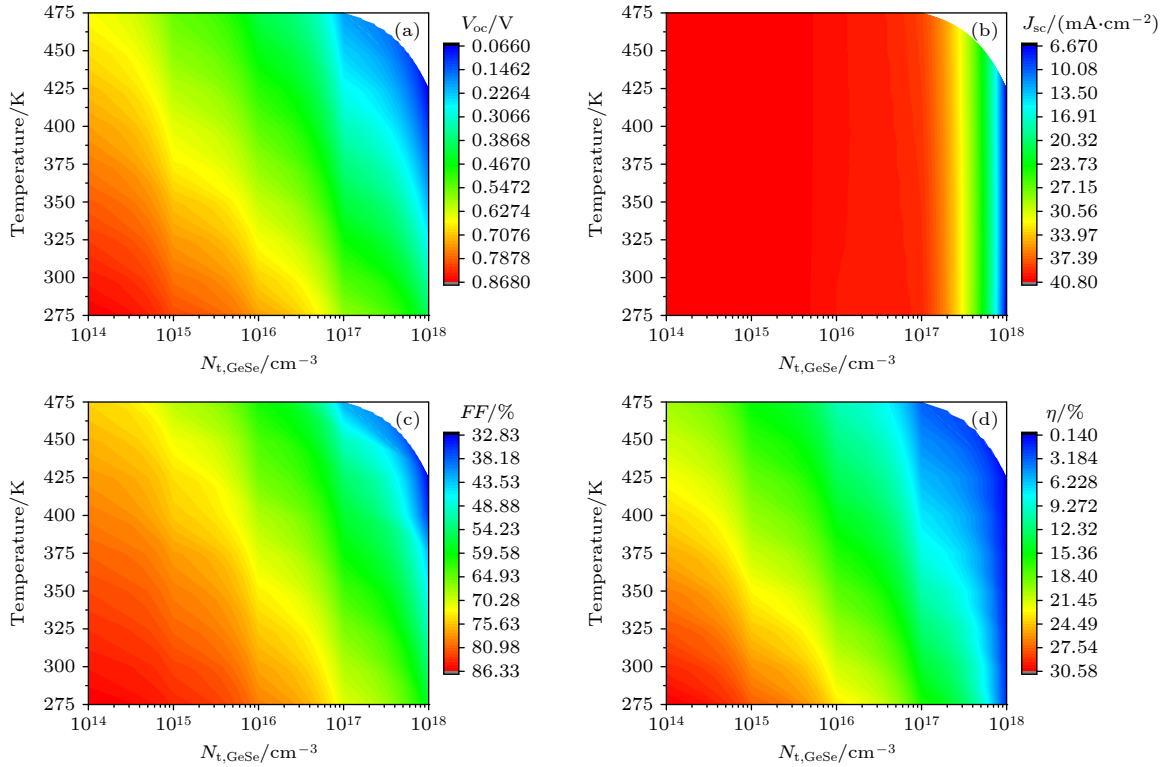

 图 7 不同吸收层缺陷密度和工作温度时太阳电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) η

Fig. 7. Photovoltaic performance parameters of the GeSe based solar cell with different $N_{t,GeSe}$ and operating temperature: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) η .

流子的复合,严重影响太阳电池的性能,因此在模拟中必须考虑载流子输运层和吸收层之间异质界面态的影响.另外工作温度的变化也会影响载流子在异质界面处的复合激活能,温度的升高还可能在异质界面之间产生更多的载流子俘获中心,因此需要考虑工作温度对器件性能的影响.模拟过程中将 GeSe/Cu₂O 异质界面缺陷密度设定为 10^9 cm^{-2} ,通过改变 TiO₂/GeSe 异质界面缺陷密度来观察太阳电池性能参数变化情况.图 8 是 TiO₂/GeSe 异质界面缺陷密度 (N_{it1}) 从 10^8 cm^{-2} 变化到 10^{13} cm^{-2} 和工作温度从 275 K 变化到 475 K 时太阳电池的性能参数变化情况.由图 8 可以看出,随着 N_{it1} 的增加, TiO₂/GeSe 异质界面处的载流子复合中心也在增加,更多的光生载流子发生复合,太阳电池的性能变差.由图 8 还可以看出,温度对太阳电池的 V_{oc} , FF 和 η 有破坏作用,但几乎不影响 J_{sc} .温度的升高时可能引起界面处的应力和变形,导致产生更多的界面缺陷,使得太阳电池的 V_{oc} , FF 和 η 下降.温度为 300 K 且 N_{it1} 为 10^8 cm^{-2} 时太阳电池的转换效率 η 能达到 25.69%. N_{it1} 越低越好,但考虑到实际应用,将 N_{it1} 设定为 10^9 cm^{-2} ,此时 η 为 25.39%.

3.6 GeSe/Cu₂O 异质界面缺陷密度和工作温度的影响

图 9 是在 N_{it1} 设定为 10^9 cm^{-2} ,并将 GeSe/Cu₂O 异质界面缺陷密度 (N_{it2}) 从 10^8 cm^{-2} 变化到 10^{13} cm^{-2} 和工作温度从 275 K 变化到 475 K 时太阳电池的性能参数变化情况.由图 9 可以看出, N_{it2} 也会使得太阳电池的性能变差,并且温度对太阳电池的 V_{oc} , FF 和 η 有影响,但对 J_{sc} 影响很小.通过比较 N_{it1} 和 N_{it2} 对太阳电池性能的影响程度,会发现 N_{it1} 对太阳电池性能的影响更大,这是因为经过 TiO₂/GeSe 异质界面光生载流子的数量大于 GeSe/Cu₂O 异质界面,从而增加了载流子的复合.温度为 300 K 且 N_{it2} 为 10^8 cm^{-2} 时电池的转换效率 η 能达到 25.57%. N_{it2} 越低越好,但考虑到实际应用,将 N_{it2} 设定为 10^9 cm^{-2} ,此时太阳电池的 V_{oc} 为 0.752 V, J_{sc} 为 $40.71 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF 为 82.89%, η 为 25.39%.

3.7 背接触功函数的影响

背接触功函数会影响太阳电池背面光生空穴的收集.图 10(a) 是不同背接触功函数时太阳电池

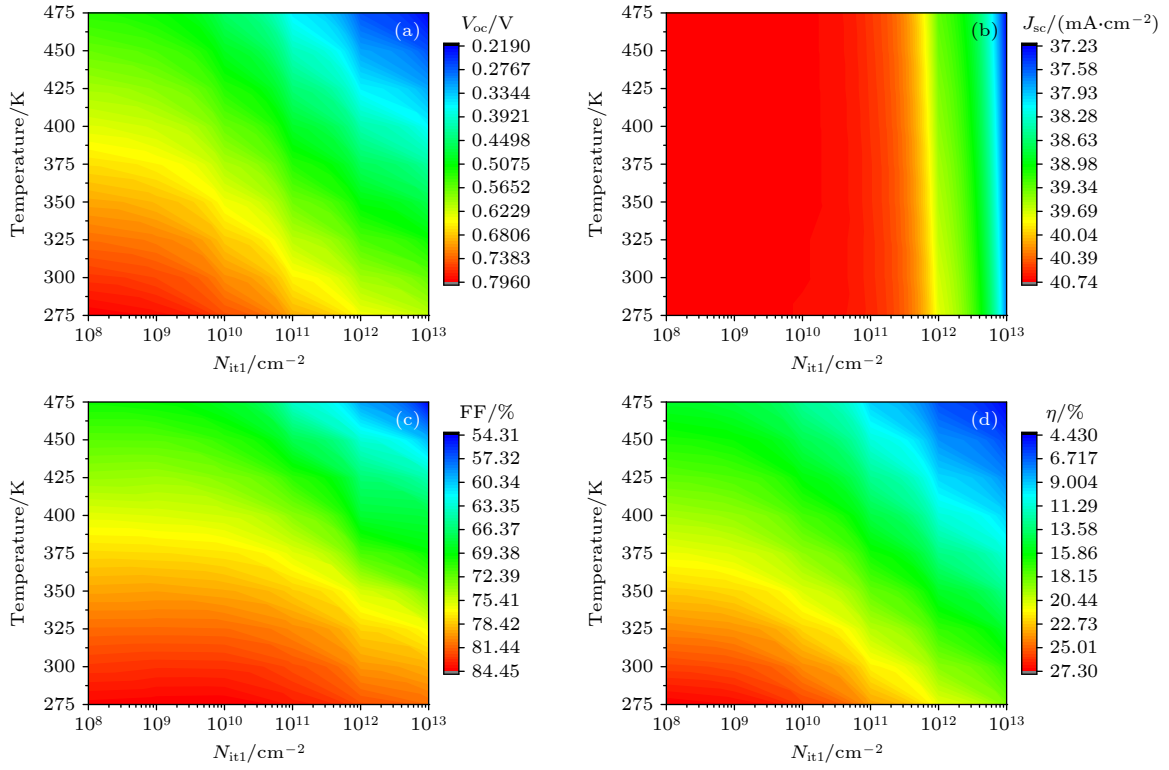


图 8 不同 N_{it1} 和工作温度时太阳电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) η

Fig. 8. Photovoltaic performance parameters of the GeSe based solar cell with different N_{it1} and operating temperature: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) η .

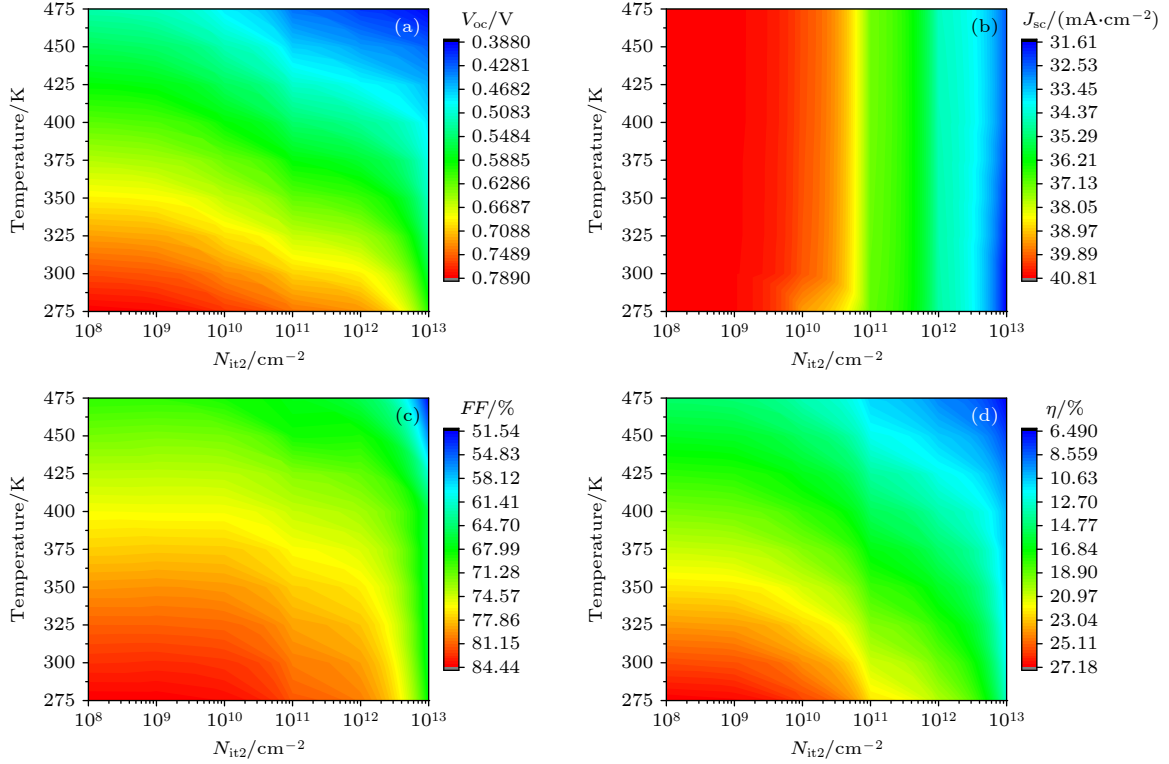


图 9 不同 N_{it2} 和工作温度时太阳电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF , (d) η

Fig. 9. Photovoltaic performance parameters of the GeSe based solar cell with different N_{it2} and operating temperature: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) η .

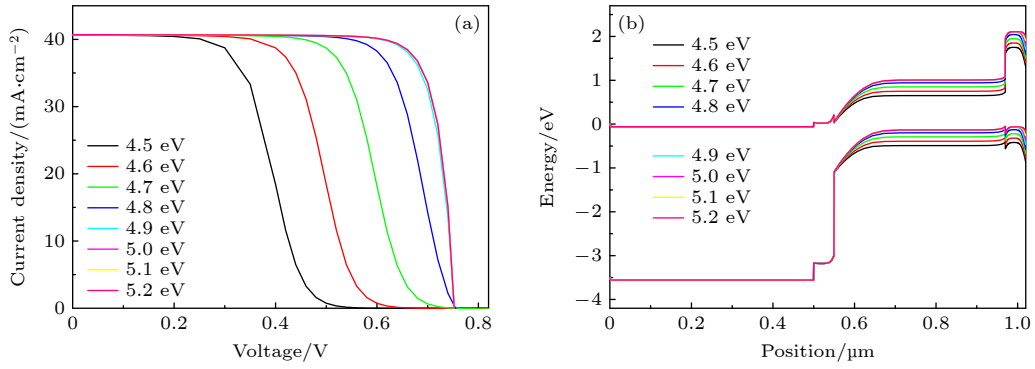


图 10 不同背接触功函数时太阳能电池的 (a) J - V 曲线和 (b) 能带图

Fig. 10. The GeSe based solar cell with different back contact work function: (a) J - V curves; (b) energy band diagram.

光照下电流密度-电压 (J - V) 曲线, 表 2 列出了相对应的太阳能电池的性能参数, 图 10(b) 为不同背接触功函数时太阳能电池的能带图. 由图 10 可以看到, 背接触功函数越低, 太阳能电池背部能带向下弯曲的程度更严重, 表明 HTL/背接触界面之间形成了更高的肖特基势垒, 不利于光生空穴的输运和收集, 严重影响太阳能电池的 FF , 因此在功函数较低时, J - V 曲线出现 S-Shape 现象. 当背接触功函数高于 4.9 eV 时, 太阳能电池的性能参数趋于饱和. 如果选择 Au (5.1 eV) 为背接触金属时, 太阳能电池的 η 为 25.39%, 这与前述采用平带结构的太阳能电池的效率一致, 也说明此时太阳能电池背部能带向下轻微弯曲不会影响载流子的收集和电池的性能.

表 2 不同背接触功函数 GeSe 基太阳能电池的性能参数
Table 2. Photovoltaic performance parameters of the GeSe based solar cell with different back contact work function.

	V_{oc}/V	$J_{sc} (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$FF/\%$	$\eta/\%$
4.5 eV	0.599	40.63	47.96	11.67
4.6 eV	0.697	40.66	55.45	15.70
4.7 eV	0.751	40.68	63.52	19.42
4.8 eV	0.755	40.70	74.73	22.96
4.9 eV	0.753	40.70	82.11	25.16
5.0 eV	0.752	40.71	82.88	25.38
5.1 eV	0.752	40.71	82.89	25.39
5.2 eV	0.752	40.71	82.89	25.39

经过上述步骤的模拟研究, 300 K 时太阳能电池的四个性能参数 V_{oc} , J_{sc} , FF 和 η 分别为 0.752 V, 40.71 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 82.89% 和 25.39%. 这些参数的获得条件列于表 3.

表 3 模拟所得优化材料和异质结界面参数
Table 3. Optimized values of the different material parameters and heterointerface properties.

参数	TiO ₂	GeSe	Cu ₂ O	N_{it1}	N_{it2}	Au
厚度/ μm	0.05	0.4	0.05			
载流子浓度/ cm^{-3}	10^{18}	10^{17}	10^{18}			
体缺陷密度/ cm^{-3}	10^{15}	10^{15}	10^{15}			
界面态密度/ cm^{-2}				10^9	10^9	
背接触功函数/eV						5.1

4 结 论

本文利用 wxAMPS 软件模拟了结构为 FTO/TiO₂/GeSe/Cu₂O/Metal 的异质结太阳能电池, 并研究了各功能层材料的材料特性、结构中异质结之间的界面特性以及工作温度对 GeSe 异质结太阳能电池性能参数的影响. 模拟发现 TiO₂ 电子输运层和 Cu₂O 空穴输运层的厚度变化对太阳能电池性能有轻微影响, 而 GeSe 吸收层厚度优化为 0.4 μm , 这是 GeSe 厚度变化时光吸收和载流子复合率博弈的结果. TiO₂, Cu₂O 和 GeSe 载流子浓度的提高都有益于器件性能的改善, 这是载流子浓度提高从而内建电场和电导率增强等积极因素主导的. GeSe 吸收层中体缺陷以及 TiO₂/GeSe 和 GeSe/Cu₂O 异质结界面处的界面缺陷都对整体器件性能有破坏作用, 而离受光面更近的 TiO₂/GeSe 异质结界面处的缺陷比 GeSe/Cu₂O 异质结处的缺陷对器件性能影响更大. 工作温度的升高会降低器件的转换效率, 而背接触功函数的升高能改善器件的性能. 背接触功函数增大, 太阳能电池背部的能带向下弯曲的程度降低, 对多子输运越没有阻挡作用. 考虑到实际应用选定相关材料参数, 当工作温度为 300 K 时, GeSe 异质结太阳能电池的开路电压 V_{oc}

为 0.752 V, 短路电流 J_{sc} 为 40.71 mA·cm⁻², 填充因子 FF 为 82.89%, 转换效率 η 为 25.39%。研究结果表明结构为 FTO/TiO₂/GeSe/Cu₂O/Au 的异质结太阳能电池有成为高效、低毒和低成本太阳能电池的潜力, 同时模拟分析也为设计和制备类似结构的异质结太阳能电池提供一定借鉴。

参考文献

- [1] Lee T D, Ebong A U 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **70** 1286
- [2] Green M A, Hishikawa Y, Dunlop E D, Levi D H, Hohl-Ebinger J, Ho-Baillie A W Y 2018 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **26** 427
- [3] Liu H, Xue Y M, Qiao Z X, Li W, Zhang C, Yin F H, Feng S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 068801 (in Chinese) [刘浩, 薛玉明, 乔在祥, 李微, 张超, 尹富红, 冯少君 2015 物理学报 **64** 068801]
- [4] Chen C, Tang J 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2294
- [5] Yang W, Zhang X, Tilley S D 2021 *Chem. Mater.* **33** 3467
- [6] Liu S C, Yang Y, Li Z B, Xue D J, Hu J S 2020 *Mater. Chem. Front.* **4** 775
- [7] Li K, Tang J 2021 *Sci. China, Ser. B Chem.* **64** 1605
- [8] Yan B, Xue D J, Hu J S 2022 *Acta Chim. Sin.* **80** 797 (in Chinese) [闫彬, 薛丁江, 胡劲松 2022 化学学报 **80** 797]
- [9] Zi W, Mu F, Lu X M, Cao Y, Xie Y P, Fang L, Cheng N, Zhao Z Q, Xiao Z Y 2020 *Sol. Energy* **199** 837
- [10] Xu D J, Liu S C, Dai C M, Chen S Y, He C, Zhao L, Hu J S, Wan L J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 958
- [11] Chen B W, Chen G L, Wang W H, Cai H L, Yao L Q, Chen S Y, Huang Z G 2018 *Sol. Energy* **176** 98
- [12] Chen B W, Ruan Y R, Li J M, Wang W H, Liu X L, Cai H L, Yao L Q, Zhang J M, Chen S Y, Chen G Y, Chen G L 2019 *Nanoscale* **11** 3968
- [13] Wu J M, Liu Y P, Wu H, Zhang H S, Wang F, Zhang J, Wang J Z, Xu X H 2022 *Rare Met.* **41** 2992
- [14] Liu S C, Li Z B, Wu J P, Zhang X, Feng M J, Xue D J, Hu J S 2021 *Sci. China Mater.* **64** 2118
- [15] Liu S C, Dai C M, Min Y M, Hou Y, Proppe A H, Zhou Y, Chen C, Chen S Y, Tang J, Xue D J, Sargent E H, Hu J S 2021 *Nat. Commun.* **12** 670
- [16] Xiao Y P, Gao C, Wang T, Zhou L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 158801 (in Chinese) [肖友鹏, 高超, 王涛, 周浪 2017 物理学报 **66** 158801]
- [17] Cao Y, Zhu X Y, Chen H B, Wang C G, Zhang X T, Hou B D, Shen M R, Zhou J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 247301 (in Chinese) [曹宇, 祝新运, 陈瀚博, 王长刚, 张鑫童, 侯秉东, 申明仁, 周静 2018 物理学报 **67** 247301]
- [18] Xiao Y P, Wang H P, Li G L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 018801 (in Chinese) [肖友鹏, 王怀平, 李刚龙 2021 物理学报 **70** 018801]
- [19] Xiao Y P, Wang H P 2022 *Acta Opt. Sin.* **42** 2331002 (in Chinese) [肖友鹏, 王怀平 2022 光学学报 **42** 2331002]
- [20] Gharibshahian I, Orouji A A, Sharbati S 2020 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **212** 110581
- [21] Ahmed S R A, Sunny A, Rahman S 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **221** 110919
- [22] Huang L K, Sun X X, Li C, Xu R, Xu J, Du Y Y, Wu Y X, Ni J, Cai H K, Li J, Hu Z Y, Zhang J J 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157** 1038
- [23] Rai S, Pandey B K, Dwivedi D K 2020 *Opt. Mater.* **100** 109631
- [24] Ahmed A, Riaz K, Mehmood H, Tauqeer T, Ahmad Z 2020 *Opt. Mater.* **105** 109897
- [25] Liu S C, Mi Y, Xue D J, Chen Y X, He C, Liu X F, Hu J S, Wan L J 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700141
- [26] Mohammadi M H, Fathi D, Eskandari M 2020 *Sol. Energy* **204** 200
- [27] Lin L, Jiang L, Li P, Fan B, Qiu Y 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **124** 205
- [28] Raoui Y, Ez-Zahraouy H, Tahiri N, Boumagui O E, Ahmad S, Kazim S 2019 *Sol. Energy* **193** 948
- [29] Kondrotas R, Chen C, Tang J 2018 *Joule* **2** 857
- [30] Zhao P, Lin Z, Wang J, Yue M, Su J, Zhang J, Chang J, Hao Y 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 4504
- [31] Ali M H, Mamun M A A, Haque M D, Rahman M F, Hossain M K, Islam A Z M T 2023 *ACS Omega* **8** 7017
- [32] Sze S M, Ng K K 2007 *Physics of Semiconductor Devices* (3rd Ed.) (New York: John Wiley & Sons) p264

Numerical simulation of germanium selenide heterojunction solar cell*

Xiao You-Peng^{1)2)†} Wang Huai-Ping¹⁾²⁾ Feng Lin¹⁾²⁾

1) (*Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*)

2) (*School of Mechanical and Electronic Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*)

(Received 27 July 2023; revised manuscript received 22 August 2023)

Abstract

One of the research hotspots in thin film solar cell technology is to seek the suitable absorber layer materials to replace cadmium telluride and copper indium gallium selenium. Recently, germanium selenide (GeSe) with excellent photoelectric property has entered the field of vision of photovoltaic researchers. The main factors affecting the performance of heterojunction solar cell are the material properties of each functional layer, the device configuration, and the interface characteristics at the heterostructure. In this study, we utilize GeSe as the absorber layer, and assemble it with stable TiO_2 as electron transport layer and with Cu_2O as hole transport layer, respectively, into a heterojunction solar cell with the FTO/ TiO_2 /GeSe/ Cu_2O /Metal structure. The TiO_2 and Cu_2O can form small spike-like conduction band offset and valence band offset with the absorber layer, respectively, which do not hinder majority carrier transport but can effectively suppress carrier recombination at the heterointerface. Subsequently, the wxAMPS software is used to simulate and analyze the effects of functional layer material parameters, heterointerface characteristics, and operating temperature on the performance parameters of the proposed solar cell. Considering the practical application, the relevant material parameters are selected carefully. After being optimized at 300 K, the proposed GeSe heterojunction solar cell can reach an open circuit voltage of 0.752 V, a short circuit current of $40.71 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a filling factor of 82.89%, and a conversion efficiency of 25.39%. It is anticipated from the results that the GeSe based heterojunction solar cell with a structure of FTO/ TiO_2 /GeSe/ Cu_2O /Au has the potential to become a high-efficiency, low toxicity, and low-cost photovoltaic device. Simulation analysis also provides some references for designing and preparing the heterojunction solar cells.

Keywords: germanium selenide, TiO_2 , Cu_2O , solar cell, simulation

PACS: 88.40.H-, 88.40.hj, 88.40.jm, 88.40.fc

DOI: [10.7498/aps.72.20231220](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231220)

* Project supported by the East China University of Technology Research Foundation for Advanced Talents, China (Grant No. DHBK2019170) and the Key Research and Development Project of Department of Science and Technology of Jiangxi Province, China (Grant No. 20203BBE53030).

† Corresponding author. E-mail: xiaoyunc@ecut.edu.cn



硒化亚锗异质结太阳能电池模拟研究

肖友鹏 王怀平 冯林

Numerical simulation of germanium selenide heterojunction solar cell

Xiao You-Peng Wang Huai-Ping Feng Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 248801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231220

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231220>

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

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>

高效硒化锑薄膜太阳能电池中的渐变能隙结构

Bandgap grading of Sb₂(S,Se)₃ for high-efficiency thin-film solar cells

物理学报. 2021, 70(12): 128802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202016>

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>

p层空穴浓度及厚度对InGaN同质结太阳能电池性能的影响机理研究

Effects of p-layer hole concentration and thickness on performance of p-i-n InGaN homojunction solar cells

物理学报. 2019, 68(19): 196103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191042>

基于隧穿氧化物钝化接触的高效晶体硅太阳能电池的研究现状与展望

Status and prospective of high-efficiency c-Si solar cells based on tunneling oxide passivation contacts

物理学报. 2021, 70(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210316>

太阳能电池单二极管模型中的参数提取方法

Review of Parameter extraction methods for single-diode model of solar cell

物理学报. 2018, 67(19): 198801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181024>