

Si衬底 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太阳能电池的数值分析

刘辉城 许佳雄 林俊辉

Numerical analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells on Si substrate

Liu Hui-Cheng Xu Jia-Xiong Lin Jun-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 108801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201936

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201936>

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

一种具有减反射性能的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太阳能电池透明导电氧化物薄膜

Transparent conductive oxide film with antireflective properties for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells

物理学报. 2020, 69(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200897>

H, Cl和F原子钝化 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(112)$ 表面态的第一性原理计算

First-principles study of H, Cl and F passivation for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(112)$ surface states

物理学报. 2018, 67(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180626>

单靶溅射制备铜锌锡硫薄膜及原位退火研究

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sputtering quaternary compound target and the research of in-situ annealing

物理学报. 2017, 66(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.226801>

缺陷离子调控对 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 基钙钛矿材料的铁电光伏特性影响

Effect of regulation of defect ion on ferroelectric photovoltaic characteristics of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ based perovskite materials

物理学报. 2019, 68(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190996>

太阳能电池材料缺陷的理论与计算研究

Theoretical and computational study on defects of solar cell materials

物理学报. 2020, 69(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200656>

反式卤素钙钛矿太阳能电池光伏性能的理论研究

Theoretical study of photovoltaic performance for inverted halide perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200089>

Si 衬底 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太阳能电池的数值分析*

刘辉城 许佳雄† 林俊辉

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

(2020 年 11 月 17 日收到; 2021 年 1 月 7 日收到修改稿)

在 Si 衬底上制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 太阳能电池具有 CZTS 与 Si 衬底的晶格失配低的优点, 但目前其转换效率仍较低. 本文采用异质结太阳能电池仿真软件 Afors-het 对 Si 衬底 CZTS 太阳能电池进行数值计算. 对现有的 p-CZTS/n-Si 太阳能电池的计算结果表明, 在该电池结构中 p-CZTS 和 n-Si 分别起窗口层和吸收层的作用, 但 p-CZTS 具有高光吸收系数, 使大部分入射光无法透过 p-CZTS 层进而被 n-Si 吸收, 限制了电池的转换效率. 本文提出以 p-Si 作为衬底的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池结构. 计算得到的 p-CZTS/p-Si 结构的暗态电流密度-电压 ($J-V$) 特性曲线均为线性曲线, 表明 p-CZTS 与 p-Si 为欧姆接触以及 p-Si 作为 p-CZTS 的背电极的可行性. 进一步计算了 p-Si 的厚度与掺杂浓度、p-CZTS 的厚度与掺杂浓度对 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池光伏特性的影响, 在不考虑寄生串并联电阻效应和缺陷态的理想情况下, 电池的最高转换效率为 28.41%. 本文计算结果表明, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池可解决现有 p-CZTS/n-Si 结构存在的问题, 是一种合适的 Si 衬底 CZTS 太阳能电池结构.

关键词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Si, 背电极, 光伏特性**PACS:** 88.40.H-, 88.40.hj, 88.40.fc, 73.40.Lq**DOI:** 10.7498/aps.70.20201936

1 引言

近年来, 许多研究者专注于寻找适合制备太阳能电池的光伏材料. 在众多的光伏材料中, 铜锌锡硫 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) 引起了学术界的极大兴趣^[1,2]. CZTS 薄膜具有与太阳光谱匹配的禁带宽度 (1.4—1.5 eV) 以及较高的光吸收系数 ($> 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), 且其组成元素的来源非常丰富、价格低廉^[3,4]. 根据报道, CZTS 太阳能电池常用镀 Mo 钠钙玻璃作为衬底^[5-7]. 金属 Mo 作为背电极具有化学性质稳定、耐高温、电导率高等优点. CZTS 和 Mo 的晶格常数 a 分别为 0.5427 和 0.3150 nm, CZTS 和 Mo 之间的晶格失配产生界面态, 影响 Mo 背电极对光生空穴的收集. 在 CZTS 薄膜制备过程中, 由于硫扩散到 Mo 背电极发生硫化反应, 常在 CZTS

与 Mo 之间生成 MoS_2 界面层^[8]. MoS_2 的晶格常数 a 为 0.3220 nm^[9], MoS_2 界面层可减缓 CZTS 和 Mo 之间的晶格失配, 但 CZTS 与 MoS_2 之间仍存在一定的晶格失配. 因此, 有必要研究采用与 CZTS 晶格失配度低材料作为 CZTS 的衬底. Si 的晶格常数 $a = 0.357 \text{ nm}$ ^[10], 与 CZTS 的晶格常数非常接近, 且 Si 无毒, 在自然界中含量丰富, 具有良好的化学惰性及稳定性, 适合作为 CZTS 的衬底. 有文献报道在 n 型 Si 衬底上通过溅射^[11]、热蒸发^[12]、脉冲激光^[13,14] 和溶液法^[15,16] 制备 p 型 CZTS 薄膜, 构成 p-CZTS/n-Si 结构的太阳能电池, 但目前最高转换效率仅为 5.8%^[16], 低于传统的镀 Mo 钠钙玻璃衬底 CZTS 太阳能电池的最高转换效率 12.6%^[17].

本文采用数值仿真方法对 p-CZTS/n-Si 太阳能电池进行研究, 分析限制该太阳能电池光伏特性

* 国家自然科学基金 (批准号: 61504029) 和广东省科技计划 (批准号: 2017A010104017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xujiaxiong@gdut.edu.cn

的因素. 针对 p-CZTS/n-Si 结构存在的问题, 提出采用 p 型 Si(p-Si) 作为 CZTS 太阳能电池衬底的新思路, 先计算 p-CZTS 与 p-Si 的电学接触特性, 分析 p-Si 作为 p-CZTS 的背电极可行性. 在此基础上, 对采用 p-Si 为衬底的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池进行计算, 并揭示该结构的优点.

2 计算方法

本文使用德国亥姆霍兹柏林材料与能源中心开发的异质结太阳能电池仿真软件 Afors-het^[18]对 p-CZTS/n-Si, p-CZTS/p-Si, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 结构进行数值计算. 图 1 给出各结构的示意图, 其中 p-CZTS/p-Si 结构只对不加光照的暗态条件进行计算. 表 1 列出了各层材料的物理参数取值, 其中 n-CdS 和 p-CZTS 的参数取自文献^[19], p-CZTS 的光吸收系数取自文

献^[20], n-ZnO:Al, i-ZnO, n-Si 和 p-Si 参数取自软件自带参数. 光学模型选用 Lambert-Beer 模型, 光照条件为功率密度 100 mW/cm² 的 AM1.5 光谱.

数值计算过程主要求解以下方程:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -q \left(C_p - C_n + N_D - N_A + \frac{C_{\text{def}}}{q} \right), \quad (1)$$

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial C_n}{\partial t}, \quad (2)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial C_p}{\partial t}, \quad (3)$$

$$J_n = -\frac{\mu_n C_n}{q} \frac{\partial E_{\text{fn}}}{\partial x}, \quad (4)$$

$$J_p = -\frac{\mu_p C_p}{q} \frac{\partial E_{\text{fp}}}{\partial x}. \quad (5)$$

方程 (1) 为泊松方程, 方程 (2) 和方程 (3) 分别为自由电子和空穴连续性方程, 方程 (4) 和方程 (5) 分别为电子和空穴电流密度方程. 式中 x 为半导体表面到内部的距离, ε_0 , ε_r 分别为真空介电常数和相对介电常数, ψ 为静电势, q 为电子电量, C_n , C_p 分别为电子浓度和空穴浓度, N_D , N_A 分别为施主杂质浓度和受主杂质浓度, C_{def} 为缺陷浓度, J_n , J_p 分别为电子电流密度和空穴电流密度, U_n , U_p 分别为电子复合率和空穴复合率, G 为产生率, t 为时间, μ_n , μ_p 分别为电子迁移率和空穴迁移率, E_{fn} , E_{fp} 分别为电子准费米能级和空穴准费米能级. 可得到各个结构在热平衡条件下的光生载流子产生率分布图和能带图, 以及光照条件下的电流密度-电压 (J - V) 特性和光谱响应等.

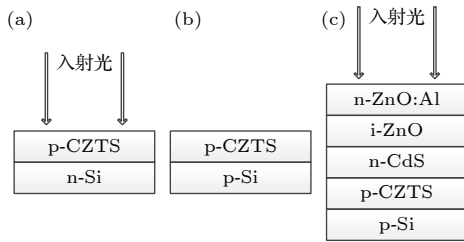


图 1 仿真结构示意图 (a) p-CZTS/n-Si; (b) p-CZTS/p-Si; (c) n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si

Fig. 1. Diagrams of different structures: (a) p-CZTS/n-Si; (b) p-CZTS/p-Si; (c) n-ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS/p-Si.

表 1 仿真参数取值
Table 1. Simulated parameters.

参数	p-CZTS	n-CdS	i-ZnO	n-ZnO	p-Si	n-Si
介电常数	10	10	9	9	11.9	11.9
电子亲和能/eV	3.8	4.2	4.6	4.6	4.05	4.05
禁带宽度/eV	1.53	2.4	3.3	3.3	1.12	1.12
导带有效密度/cm ⁻³	2.2×10^{18}	1.8×10^{19}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	3.32×10^{18}	3.32×10^{18}
价带有效密度/cm ⁻³	1.8×10^{19}	2.4×10^{18}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.44×10^{19}	1.44×10^{19}
电子迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	100	100	100	100	1450	1450
空穴迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	57.6	25	25	25	500	500
受主掺杂浓度/cm ⁻³	变量	0	0	0	变量	0
施主掺杂浓度/cm ⁻³	0	1×10^{17}	1×10^5	1×10^{18}	0	变量
缺陷浓度/cm ⁻³	1×10^{12}	6×10^{16}	1×10^{17}	1×10^{17}	—	—
电子俘获截面/cm ²	4.13×10^{-14}	1×10^{-17}	1×10^{-12}	1×10^{-12}	—	—
空穴俘获截面/cm ²	4.13×10^{-11}	1×10^{-13}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	—	—
厚度/μm	变量	0.05	0.2	0.2	变量	变量

3 计算结果与讨论

3.1 p-CZTS/n-Si 太阳能电池

建立 p-CZTS/n-Si 太阳能电池结构模型进行仿真计算. 图 2 为 p-CZTS/n-Si 太阳能电池的开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、填充因子 FF 和转换效率 η 随 n-Si 的厚度 d_{n-Si} 和掺杂浓度 N_{n-Si} , p-CZTS 的厚度 d_{p-CZTS} 和掺杂浓度 N_{p-CZTS} 的变化. 在图 2(a) 中, n-Si 厚度为 400 μm 时填充因子和转换效率达到最大值. 在 p-CZTS/n-Si 结构中, 入射光从 p-CZTS 侧进入太阳能电池, p-CZTS 的带隙大于 n-Si 的带隙, 因此 p-CZTS 和 n-Si 分别作

为太阳能电池的窗口层和吸收层. 当 n-Si 厚度从 100 μm 增大到 400 μm 时, n-Si 对入射光的吸收增大, 因此太阳能电池的光伏特性得到提高. n-Si 厚度继续增大到 500 μm 时, 转换效率有少量下降, 这是因为 n-Si 对入射光的吸收达到饱和且 n-Si 厚度超过载流子扩散长度. 如图 2(b) 所示, p-CZTS/n-Si 太阳能电池的短路电流密度、开路电压和转换效率随 n-Si 掺杂浓度增加而单调递增, 来源于太阳能电池内建电势的增大. 由图 2(c) 与图 2(d) 可得, 太阳能电池的短路电流密度和转换效率均随 p-CZTS 的厚度和掺杂浓度的增大而减小, 这是因为 p-CZTS 窗口层对入射光的吸收随厚度的增大而增大, 窗口层吸收损失的增大使 n-Si 吸收层

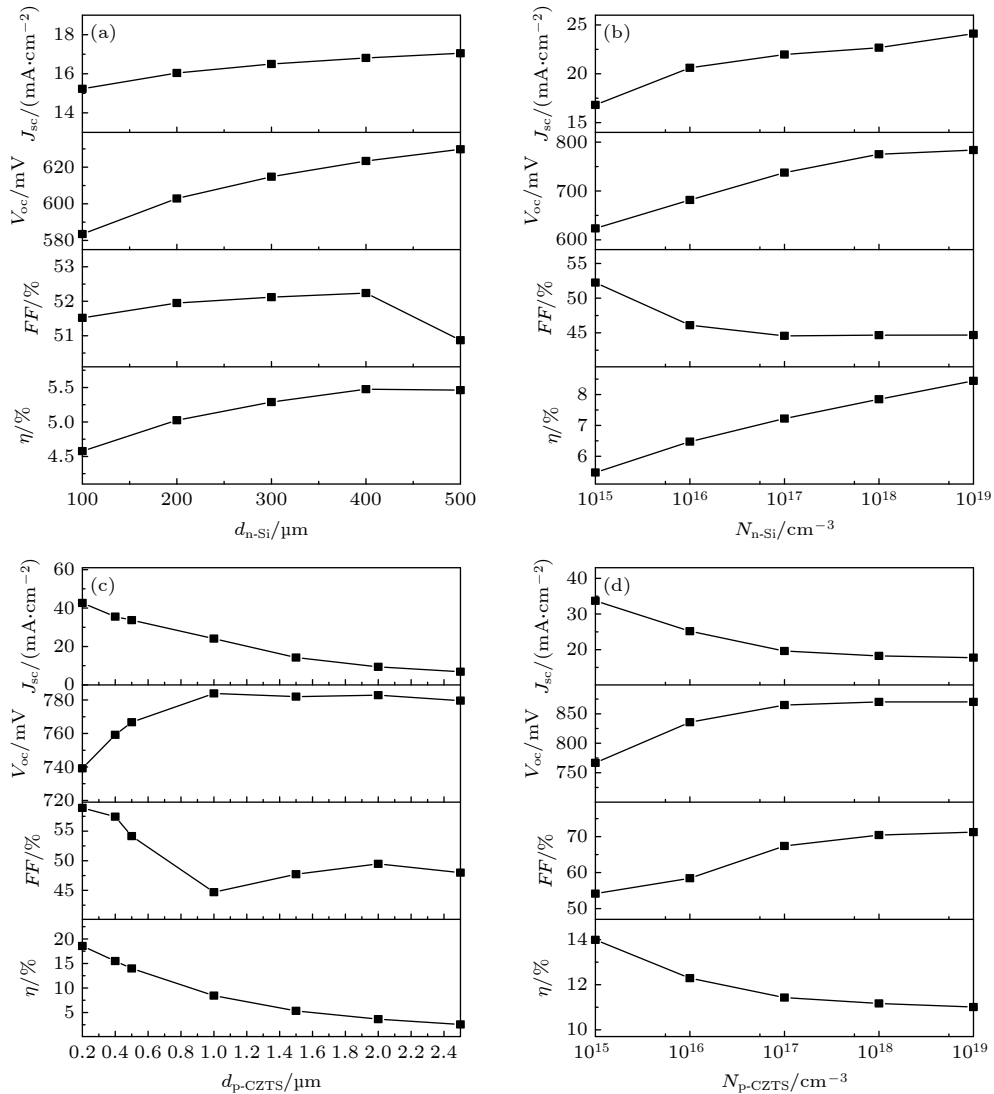


图 2 p-CZTS/n-Si 太阳能电池性能随 (a) n-Si 的厚度 d_{n-Si} , (b) n-Si 的掺杂浓度 N_{n-Si} , (c) p-CZTS 的厚度 d_{p-CZTS} , (d) p-CZTS 的掺杂浓度 N_{p-CZTS} 的变化关系

Fig. 2. The performances of p-CZTS/n-Si solar cell with the changes of (a) the thickness of n-Si (d_{n-Si}), (b) the doping concentration of n-Si (N_{n-Si}), (c) the thickness of p-CZTS (d_{p-CZTS}), (d) the doping concentration of p-CZTS (N_{p-CZTS}).

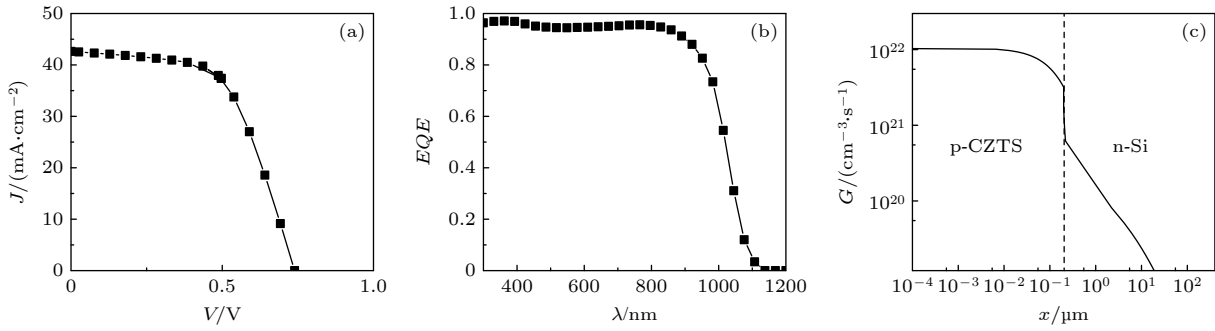


图 3 最优 p-CZTS/n-Si 太阳能电池的 (a) J - V 特性曲线, (b) 光谱响应, (c) 载流子产生率分布图

Fig. 3. The (a) J - V characteristic curve, (b) spectral response, (c) generation rate distribution of the optimal p-CZTS/n-Si solar cell.

能够吸收的入射光减少, 而增大 p-CZTS 掺杂浓度导致载流子复合增大.

在图 2 中, 最优的 p-CZTS/n-Si 太阳能电池的参数取值为: n-Si 厚度 400 μm 、n-Si 掺杂浓度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、p-CZTS 厚度 0.2 μm 、p-CZTS 掺杂浓度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 该太阳能电池的输出 J - V 特性曲线、光谱响应和光生载流子产生率如图 3 所示. 在图 3(a) 中, 太阳能电池的开路电压 739.2 mV、短路电流密度 42.6 mA/cm^2 、填充因子 58.92%、转换效率 18.57%. 图 3(b) 中, 在波长 λ 为 300—900 nm 的范围内, 太阳能电池的外量子效率 EQE 大于 0.9. 在波长 1000 nm 附近, 对应的光子能量接近 n-Si 的带隙, 太阳能电池的外量子效率显著下降, 说明 n-Si 起吸收层的作用.

在仿真计算中, p-CZTS/n-Si 太阳能电池的最佳转换效率仅 18.57%, 低于常规的玻璃衬底 CZTS 太阳能电池的仿真效率^[21]. 由前面的分析可得, 在 p-CZTS/n-Si 太阳能电池中, p-CZTS 是窗口层, n-Si 是吸收层, 但 p-CZTS 具有高光吸收系数. 图 3(c) 给出 p-CZTS/n-Si 太阳能电池的光生载流子产生率 G 在器件中的分布图, p-CZTS 的载流子产生率比 n-Si 的载流子产生率高 5 倍以上, 说明在 p-CZTS 窗口层中有大量的光吸收损失, 到达 n-Si 吸收层的入射光很少, 使 n-Si 无法有效地吸收入射光. 因此, p-CZTS 不适合作为窗口层, 这是 p-CZTS/n-Si 结构存在的缺陷. 为了仍利用 CZTS 与 Si 的晶格失配度低的优点, 本文借鉴传统的玻璃衬底 CZTS 太阳能电池结构, 提出采用 p 型 Si 作为 CZTS 太阳能电池衬底的新结构 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si, 包括 n-ZnO:Al 和 i-ZnO 窗口层、n-CdS 缓冲层、p-CZTS 吸收层、p-Si 背电极. 该结构利用 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-

CdS/p-CZTS 构成的 p-n 结作为基本结构产生光伏特性. 与镀 Mo 钠钙玻璃衬底 CZTS 太阳能电池相比, p-Si 衬底 CZTS 太阳能电池仅需将衬底由镀 Mo 钠钙玻璃替换为 p-Si, 电池的其他结构及工艺流程保持不变. 与晶体硅太阳能电池相比, p-Si 衬底 CZTS 太阳能电池的衬底作为背电极, 无需较厚的 Si 衬底; 而对于晶体硅太阳能电池, 由于 Si 是间接带隙材料, 吸收系数不够高, 为保证一定的入射光吸收, 通常需使用较厚的 Si 衬底. 此外, 制备 CZTS 太阳能电池常用 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右的硫化热处理温度^[22], 低于制备晶体硅太阳能电池常用的扩散温度 1000 $^{\circ}\text{C}$ ^[23], 可降低能耗. 但使用 p-Si 作为衬底和背电极使电极电阻大于 Mo 电极, 会增大 CZTS 太阳能电池的串联电阻, 且 Si 衬底的制备过程存在污染和能耗问题.

3.2 p-CZTS/p-Si 结构

研究以 p-Si 作为衬底的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池首先要考虑 p-Si 是否可作为 p-CZTS 的背电极. 本节建立 p-CZTS/p-Si 结构模型, 计算其暗态 J - V 特性曲线和热平衡能带图, 分析 p-CZTS/p-Si 是否形成欧姆接触.

图 4 为 p-CZTS/p-Si 的暗态 J - V 特性曲线随 p-Si 厚度 $d_{\text{p-Si}}$ 的变化, p-CZTS/p-Si 的暗态 J - V 特性曲线均为线性曲线, 表明 p-CZTS 与 p-Si 形成欧姆接触. 随着 p-Si 厚度减小, p-Si 的体电阻减小, 因此 J - V 特性曲线的斜率增大, 即 p-CZTS/p-Si 结构的电阻减小.

图 5 为 p-CZTS/p-Si 的暗态 J - V 特性曲线随 p-Si 掺杂浓度 $N_{\text{p-Si}}$ 的变化. 随着 p-Si 掺杂浓度的升高, p-CZTS/p-Si 的线性 J - V 特性曲线的斜率增大. 图 6 是 p-Si 掺杂浓度为 1×10^{15} , 1×10^{17}

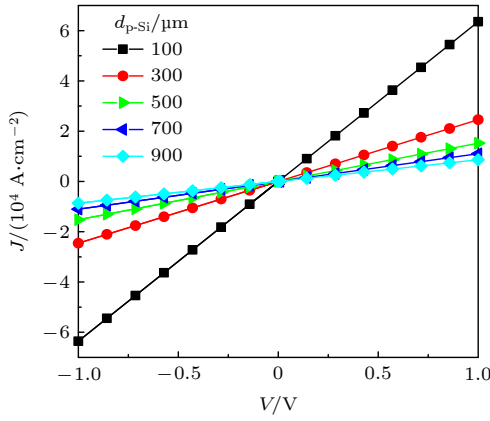


图 4 p-CZTS/p-Si 的 J - V 特性曲线随 p-Si 厚度 $d_{\text{p-Si}}$ 的变化
Fig. 4. J - V characteristic curves of p-CZTS/p-Si with the change of the thickness of p-Si ($d_{\text{p-Si}}$).

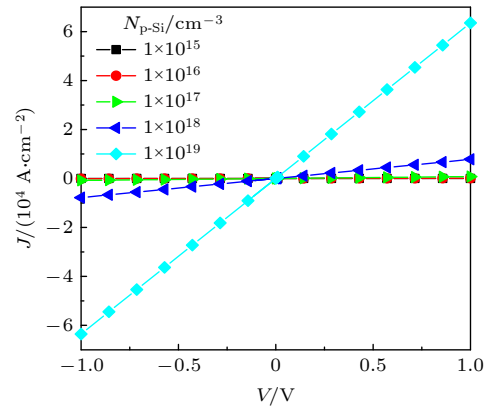


图 5 p-CZTS/p-Si 的 J - V 特性曲线随 p-Si 掺杂浓度 $N_{\text{p-Si}}$ 的变化
Fig. 5. J - V characteristic curves of p-CZTS/p-Si with the change of the doping concentration of p-Si ($N_{\text{p-Si}}$).

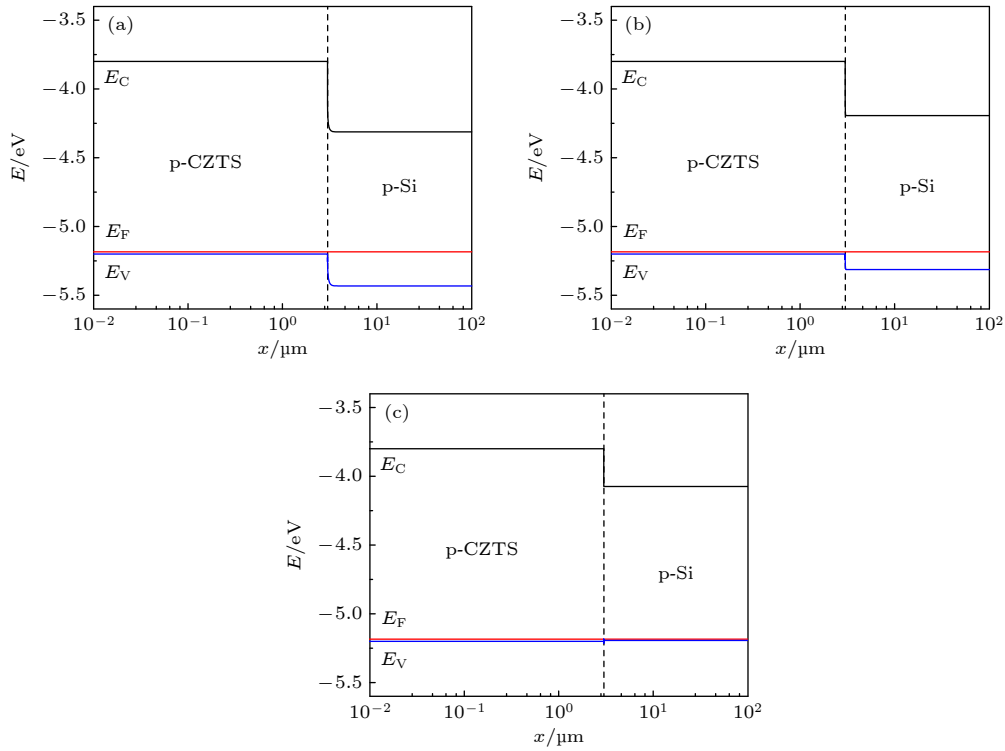


图 6 p-Si 掺杂浓度为 (a) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, p-CZTS/p-Si 的能带图
Fig. 6. Band diagrams of p-CZTS/p-Si when the doping concentrations of p-Si are (a) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

和 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时的 p-CZTS/p-Si 热平衡能带图, E 为能量, 以 p-CZTS 表面的真空能级作为能量零点, E_c , E_f 和 E_v 分别为导带底、费米能级和价带顶. 当 p-Si 掺杂浓度为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时, p-CZTS 与 p-Si 界面处形成空穴势垒, 势垒高度为 0.25 eV, 较低的势垒使 p-CZTS 与 p-Si 仍为欧姆接触. p-Si 掺杂浓度增大时, p-Si 的功函数增大, 使界面处势垒降低. 当 p-Si 掺杂浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 势垒高度下降为 0.13 eV; p-Si 掺杂浓度升高到

$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, p-CZTS 与 p-Si 界面处已无势垒. 因此提高 p-Si 掺杂浓度可改善 p-CZTS/p-Si 的欧姆接触.

p-CZTS 掺杂浓度 $N_{\text{p-CZTS}}$ 对 p-CZTS/p-Si 的暗态 J - V 特性曲线和能带图的影响分别如图 7 和图 8 所示. 从图 7 可以看出, 所有 p-CZTS/p-Si 的暗态 J - V 特性曲线均为线性, 体现出欧姆接触特性. 图 8 表明在三个 p-CZTS 掺杂浓度条件下, p-CZTS/p-Si 均未形成空穴势垒. 随着 p-CZTS 掺杂

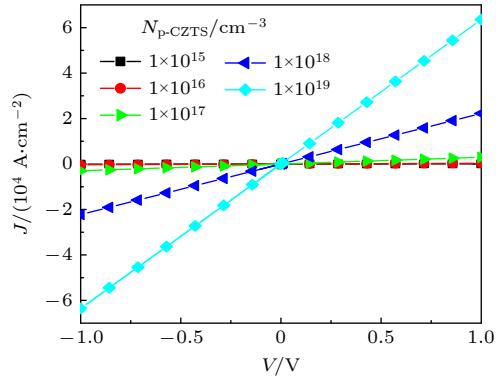


图 7 p-CZTS/p-Si 的 J - V 特性曲线随 p-CZTS 掺杂浓度 $N_{\text{p-CZTS}}$ 的变化

Fig. 7. J - V characteristic curves of p-CZTS/p-Si with the change of the doping concentration of p-CZTS ($N_{\text{p-CZTS}}$).

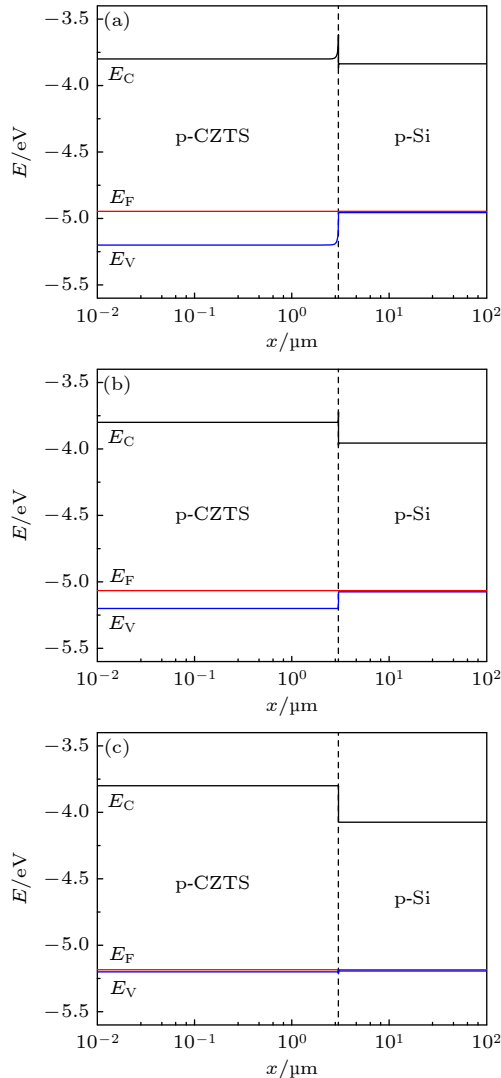


图 8 p-CZTS 掺杂浓度为 (a) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, p-CZTS/p-Si 的能带图

Fig. 8. Band diagrams of p-CZTS/p-Si when the doping concentrations of p-CZTS are (a) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

浓度的升高, p-CZTS 的电阻减小, 因此 p-CZTS/p-Si 的 J - V 特性曲线斜率增大.

在本节的计算范围内, p-CZTS 与 p-Si 都形成欧姆接触, 表明 p-Si 可作为 p-CZTS 的背电极.

3.3 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池

在 3.2 节得出 p-Si 可作为 p-CZTS 的背电极的基础上, 本节进一步建立 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 结构的太阳能电池模型进行仿真计算, 得到 p-Si 的厚度 $d_{\text{p-Si}}$ 、掺杂浓度 $N_{\text{p-Si}}$ 和 p-CZTS 的厚度 $d_{\text{p-CZTS}}$ 、掺杂浓度 $N_{\text{p-CZTS}}$ 对太阳能电池光伏特性的影响, 如图 9 所示. 从图 9(a) 和图 9(b) 可以看出, 太阳能电池的开路电压、短路电流密度、填充因子和转换效率随 p-Si 厚度减小而增大, 随 p-Si 掺杂浓度增大而增大. 减少 p-Si 厚度和提高 p-Si 掺杂浓度均有利于提高 p-CZTS/p-Si 的欧姆接触特性, 因此可提高太阳能电池的光伏特性. 在图 9(c) 中, 随着 p-CZTS 厚度的增加, 太阳能电池的开路电压、短路电流密度和转换效率增大, 来源于 p-CZTS 吸收层对入射光吸收的增加. 在图 9(c) 和图 2(c) 中, 太阳能电池的转换效率随 p-CZTS 层厚度增大的变化趋势相反, 原因是 p-CZTS 层在两种太阳能电池中起不同的作用. 在 p-CZTS/n-Si 太阳能电池中, p-CZTS 是窗口层; 在 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池中, p-CZTS 是吸收层. 在图 9(d) 中, 太阳能电池的转换效率随 p-CZTS 掺杂浓度的升高而增大, p-CZTS 掺杂浓度增大时, 太阳能电池的内建电场增强, 有利于提高太阳能电池的转换效率.

在图 9 的参数取值范围内, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的最佳光伏特性为开路电压 1084 mV、短路电流密度 29.68 mA/cm²、填充因子 69.89%、转换效率 22.49%, 对应的结构参数为 n-Si 厚度 100 μm、n-Si 掺杂浓度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、CZTS 厚度 3 μm、CZTS 掺杂浓度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 在此基础上, 对太阳能电池做进一步的优化, 在不考虑电池寄生串并联电阻效应和电池各层材料缺陷态的理想情况下, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的最佳光伏特性为开路电压 1087 mV、短路电流密度 29.91 mA/cm²、填充因子 87.37%、转换效率 28.41%, 转换效率高 于 3.1 节的 p-CZTS/n-Si 太阳能电池的转换效率

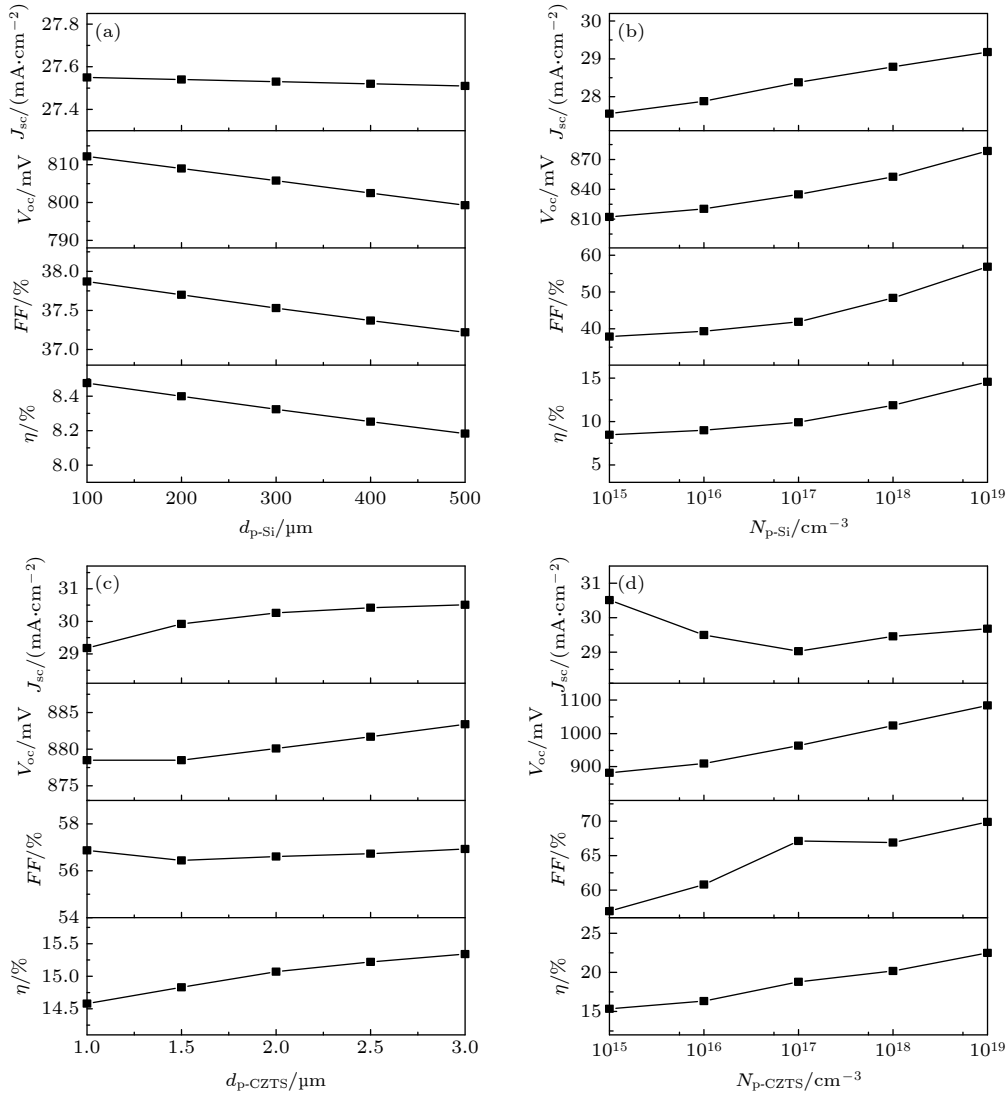


图 9 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的性能随 (a) p-Si 厚度 $d_{\text{p-Si}}$, (b) p-Si 掺杂浓度 $N_{\text{p-Si}}$, (c) p-CZTS 厚度 $d_{\text{p-CZTS}}$, (d) p-CZTS 掺杂浓度 $N_{\text{p-CZTS}}$ 的变化关系

Fig. 9. The performances of n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell with the changes of (a) the thickness of p-Si ($d_{\text{p-Si}}$), (b) the doping concentration of p-Si ($N_{\text{p-Si}}$), (c) the thickness of p-CZTS ($d_{\text{p-CZTS}}$), (d) the doping concentration of p-CZTS ($N_{\text{p-CZTS}}$).

18.57%, 并超过目前单晶硅太阳能电池的最高效率 26.7%^[24]. 图 10 为优化的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的输出 J - V 特性曲线、光谱响应、热平衡状态下的内建电场分布图和能带图. 在图 10(b) 的光谱响应中, 在波长 300—740 nm 范围内, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的外量子效率 EQE 大于 0.9. 在波长 900 nm 附近, 电池的外量子效率下降到接近 0, 该波长对应的能量接近 p-CZTS 的带隙, 说明 p-CZTS 起吸收层的作用. 图 10(c) 的太阳能电池热平衡电场分布图以从 n-ZnO:Al 指向 p-Si 的方向作为电场 E_{field} 的正方向, n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS 结构产生正向内建电场, 用于将光生

电子和光生空穴分离至电池两侧. p-CZTS 和 p-Si 的功函数差导致 p-CZTS/p-Si 界面处真空能级 E_0 产生负向跳变 (见图 10(d) 的热平衡能带图, 图中以 n-ZnO:Al 表面的真空能级作为能量零点), 在 p-CZTS/p-Si 界面处产生方向相反的内建电场. 该反向内建电场分布窄, 且 p-CZTS/p-Si 界面处真空能级的变化量仅有 24 meV, 对内建电势、光生载流子的分离收集以及太阳能电池光伏特性的影响较小.

本节计算结果表明 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 结构可以在维持利用 p-CZTS 与 Si 晶格失配度低的优势的同时, 有效利用 p-CZTS 作为吸收层的作用, 避免 p-CZTS/n-Si 结构存在的问题.

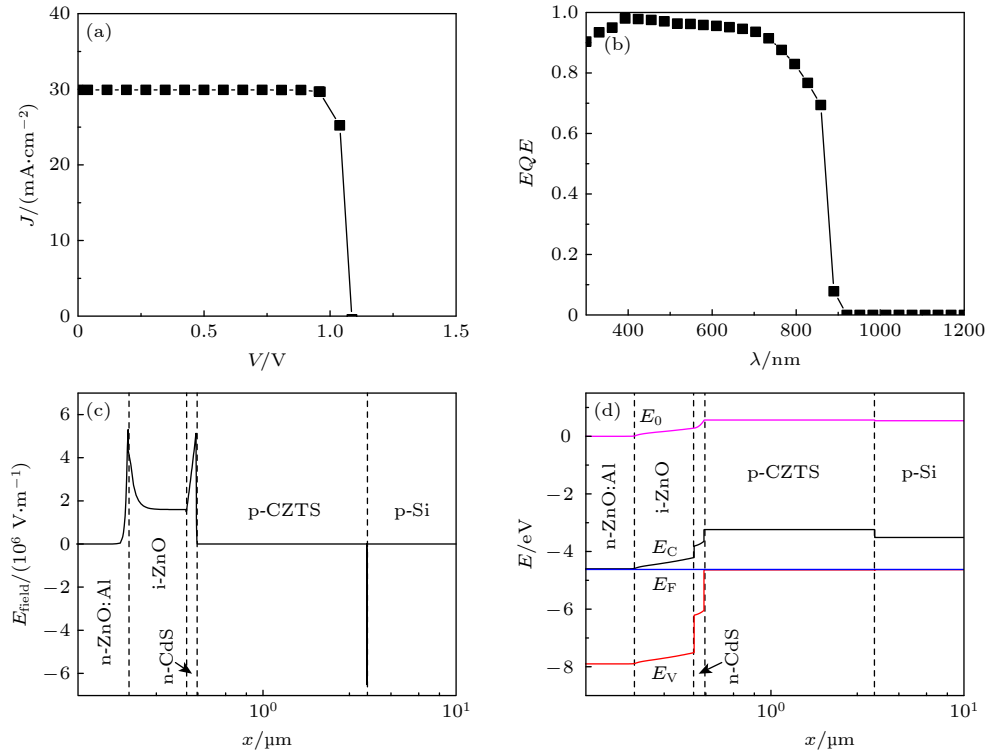


图 10 优化的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的 (a) J - V 特性曲线, (b) 光谱响应, (c) 内建电场, (d) 能带图
Fig. 10. The (a) J - V characteristic curve, (b) spectral response, (c) built-in electric field, (d) band diagram of the optimal n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell.

4 结 论

本文采用 Afors-het 软件对 Si 衬底 CZTS 太阳能电池进行数值计算. 对于文献报道的 p-CZTS/n-Si 太阳能电池, 计算 n-Si 的厚度和掺杂浓度、p-CZTS 的厚度和掺杂浓度对太阳能电池光伏特性的影响, 结果表明该太阳能电池受 p-CZTS 窗口层存在较多的光吸收损失、n-Si 无法有效地吸收入射光的限制, 优化的转换效率仅为 18.57%. 为了仍利用 p-CZTS 与 Si 的晶格失配度低的优点, 本文提出采用 p-Si 作为衬底和背电极的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池结构. 对 p-CZTS/p-Si 结构的暗态 J - V 特性的计算表明, p-CZTS/p-Si 为欧姆接触, 减小 p-Si 厚度、增大 p-Si 和 p-CZTS 的掺杂浓度可以提高 p-CZTS/p-Si 的 J - V 特性曲线的斜率. n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si 太阳能电池的优化光伏特性为开路电压 1087 mV、短路电流密度 29.91 mA/cm²、填充因子 87.37%、转换效率 28.41%. 本文计算结果揭示了现有 p-CZTS/n-Si 太阳能电池存在的问题, 提出具有更优光伏特性的 n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/

p-CZTS/p-Si 太阳能电池结构, 为下一步的实验工作提供指导.

参考文献

- [1] Matsushita H, Ichikawa T, Katsui A 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 2003
- [2] Steinhagen C, Panthani M G, Akhavan V, Goodfellow B, Koo B, Korgel B A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 12554
- [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] Maklavani S E, Mohammadnejad S 2020 *Sol. Energy* **204** 489
- [6] Nadaraja M, Singh O P, Gour K S, Singh V N 2020 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20** 3925
- [7] Akcay N, Ataser T, Ozen Y, Ozcelik S 2020 *Thin Solid Films* **704** 138028
- [8] Karade V, Lokhande A, Babar P, Gang M G, Suryawanshi M, Patil P, Kim J H 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200** 109911
- [9] Ataca C, Topsakal M, Akturk E, Ciraci S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 16354
- [10] Song N, Young M, Liu F Y, Erslev P, Wilson S, Harvey S P, Teeter G, Huang Y D, Hao X J, Green M A 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 252102
- [11] Xu J X, Yang Y Z, Cao Z M, Xie Z W 2016 *Optik* **127** 1567
- [12] Shin B H, Zhu Y, Gershon T, Bojarczuk N A, Guha S 2014 *Thin Solid Films* **556** 9
- [13] Sheng X, Wang L, Tian Y, Luo Y P, Chang L T, Yang D R 2013 *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **24** 548

- [14] Li L, Wen Y N, Dong Y, Wang Z B, Liang Q 2012 *Vacuum* **49** 45 (in Chinese) [李琳, 文亚南, 董燕, 汪壮兵, 梁齐 2012 *真空* **49** 45]
- [15] Yeh M Y, Lei P H, Lin S H, Yang C D 2016 *Materials* **9** 526
- [16] Singh S, Katiyar A K, Midya A, Ghorai A, Ray S K 2017 *Nanotechnology* **28** 435704
- [17] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, Gokmen T, Todorov T K, Zhu Y, Mitzi D B 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301465
- [18] Varache R, Leendertz C, Gueunier-farret M E, Haschke J, Munoz D, Korte L 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **141** 14
- [19] Amin N, Hossain M I, Chelvanathan P, Uzzaman A M, Sopian K 2010 *International Conference on Electrical & Computer Engineering* Dhaka, Bangladesh, December 18–20, 2010 p730
- [20] Jiang F, Shen H L, Wang W, Zhang L 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 074101
- [21] Xu J X, Yao R H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187304 (in Chinese) [许佳雄, 姚若河 2012 *物理学报* **61** 187304]
- [22] Prabeesh P, Selvam I P, Potty S N 2016 *Thin Solid Films* **606** 94
- [23] Ali K, Khan S A, Jafri M Z M 2014 *Sol. Energy* **101** 1
- [24] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, Irie T, Konishi K, Nakano K, Uto T, Adachi D, Kanematsu M, Uzu H, Yamamoto K 2017 *Nat. Energy* **2** 17032

Numerical analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells on Si substrate^{*}

Liu Hui-Cheng Xu Jia-Xiong[†] Lin Jun-Hui

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 17 November 2020; revised manuscript received 7 January 2021)

Abstract

The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) solar cell prepared on Si substrate has an advantage of low lattice mismatch between CZTS and Si substrate, but the conversion efficiency of reported p-CZTS/n-Si solar cells is still low at present. In this work, the CZTS solar cells on Si substrate are calculated numerically by heterojunction solar cell simulation software Aforst-het. The calculated results show that the p-CZTS and n-Si act as window layer and absorber respectively in the p-CZTS/n-Si solar cell because the band gap of p-CZTS is larger than that of n-Si. The conversion efficiency of p-CZTS/n-Si solar cell increases as the thickness of p-CZTS window layer decreases. The highest calculated conversion efficiency of p-CZTS/n-Si solar cell is 18.57%. In the best p-CZTS/n-Si solar cell, most of the incident light cannot pass through the p-CZTS window layer due to the high absorption coefficient of p-CZTS, which limits the conversion efficiency of solar cell. In order to solve the problems existing in the p-CZTS/n-Si structure, a novel n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell structure is proposed, where n-ZnO:Al and i-ZnO are window layers, n-CdS is buffer layer, p-CZTS is absorber, and p-Si is substrate and back electrode. The dark current density-voltage (J - V) characteristic curves of p-CZTS/p-Si structure varying with the thickness and doping concentration of p-Si and the doping concentration of p-CZTS are calculated to investigate the feasibility of p-Si as a back electrode of p-CZTS. All the calculated J - V characteristic curves of p-CZTS/p-Si structure are linear, indicating the formation of ohmic contact between p-CZTS and p-Si. The photovoltaic properties of n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell are further calculated. The built-in electric field distributed in n-ZnO:Al, i-ZnO, n-CdS, and p-CZTS contribute to the collection of photo-generated carriers. The conversion efficiency of n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell is enhanced with the decrease of the thickness of p-Si and the increase of doping concentrations of p-Si and p-CZTS and the thickness of p-CZTS. Without considering the effect of parasitic series resistance and parallel resistance and defect states, the highest conversion efficiency of ideal n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell is 28.41%. The calculated results in this work show that the n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-CZTS/p-Si solar cell has an appropriate structure for CZTS solar cell on Si substrate.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Si, back electrode, photovoltaic property

PACS: 88.40.H-, 88.40.hj, 88.40.fc, 73.40.Lq

DOI: 10.7498/aps.70.20201936

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61504029) and the Science and Technology Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2017A010104017).

[†] Corresponding author. E-mail: xujiaxiong@gdut.edu.cn