

全黄铜矿 $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ 两端叠层太阳能电池的顶端设计与优化*

钟建成¹⁾ 张笑天¹⁾ 林常青¹⁾ 薛阳¹⁾ 唐欢¹⁾ 黄丹^{1)2)†}

1) (广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

2) (桂林电子科技大学, 广西精密导航技术与应用重点实验室, 桂林 541004)

(2024 年 1 月 28 日收到; 2024 年 3 月 17 日收到修改稿)

近年来单结太阳能电池的光电转换效率逐步提高, 但其最高效率受到 Shockley-Queisser (SQ) 极限的限制. 为了超越 SQ 极限, 学者们提出了叠层太阳能电池. 本工作结合第一性原理计算和 SCAPS-1D 器件模拟对黄铜矿化合物 $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ 叠层太阳能电池进行了系统的理论研究. 首先通过第一性原理计算获取了 CuGaSe_2 (CGS) 的微观电子结构、缺陷特性及对应的宏观性能参数, 作为后续器件模拟 CGS 太阳能电池的输入参数. 随后采用 SCAPS-1D 软件分别对单结 CGS 与 CuInSe_2 (CIS) 太阳能电池进行了仿真模拟. 单结 CIS 太阳能电池的模拟结果与实验值具有良好的一致性. 对单结 CGS 电池而言, 在短路电流 (J_{sc}) 最高的生长环境下进一步模拟发现, 将电子传输层 (ETL) 换为 ZnSe 后可提高 CGS 太阳能电池的开路电压 (V_{oc}) 和 PCE. 最后, 将优化后的 CGS 与 CIS 太阳能电池进行了两端 (2T) 单片串联的器件模拟, 结果显示在生长环境为富 Cu、富 Ga、贫 Se, 生长温度为 700 K 时, 2T 单片 CGS/CIS 叠层太阳能电池的 PCE 最高为 28.91%, 高于当前最高的单结太阳能电池效率, 展现出良好的应用前景.

关键词: 第一性原理计算, SCAPS-1D, p 型吸收层材料 CuGaSe_2 , 叠层太阳能电池

PACS: 31.15.A-, 02.60.Cb, 61.82.Fk, 88.40.jp

DOI: 10.7498/aps.73.20240187

1 引言

随着工业化进程的加快, 传统化石能源的大量消耗造成了严重的环境污染和能源危机等问题, 因此, 近年来可再生能源的开发利用受到了广泛的关注^[1,2]. 太阳能分布广泛、储量丰富, 可通过太阳能电池将其直接转化为电能^[3], 是当前最受欢迎的可再生能源之一. 太阳能电池近年来取得了重大进展, 已经从第一代发展到第三代太阳能电池. 其中, 第一代晶体硅太阳能电池占据了当前太阳能电池市场的主流. 晶体硅太阳能电池的 PCE 已达到

26.8%^[4], 但是由于其较厚的吸收层及较高的提纯成本, 一定程度上限制了其应用领域和规模^[5]. 第二代薄膜太阳能电池, 如黄铜矿 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 太阳能电池的 PCE 已达到 23.35%^[6], CdTe 太阳能电池的 PCE 达到了 22.4%^[7]. 然而, Cd 的毒性及 In , Te 的稀有性是其大规模生产的主要障碍^[8]. 此外, 第三代钙钛矿太阳能电池由于其容易制作和高 PCE 成为近年来的研究热点, 其 PCE 从最初的 3.8% 已提高到 26.1%^[9]. 然而, 钙钛矿太阳能电池当前还受到两个障碍的限制. 一是当有机阳离子占据钙钛矿结构 A 位时, 这些有机阳离子与金属卤化物八面体的结合相对较弱, 较易发生分

* 国家自然科学基金 (批准号: 61964002)、广西自然科学基金 (批准号: ZY23055002)、广西精密导航技术与应用重点实验室 (批准号: DH202316) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: danhuang@gxu.edu.cn

解, 而占据 A 位为 Cs 或 Rb 的无机钙钛矿化合物虽在高温下稳定, 但在室温下容易相变为带隙较宽的 δ 相^[10,11]. 另一个是钙钛矿太阳能电池可能含有有毒元素 Pb^[12], 对环境有害. 另外, 所有单结太阳能电池的 PCE 都受到 SQ 极限的限制^[13], 这使得人们思考该如何进一步提高太阳能电池的效率.

随后, 中间带太阳能电池、热载流子太阳能电池、多激子太阳能电池和叠层 (串联) 太阳能电池等被人们提出并尝试超越单结太阳能电池 SQ 极限^[14–16], 获得更高效的太阳能电池. 其中叠层太阳能电池被认为是最容易实现的选择, 且于 1990 年开始在航空航天器件中使用^[17]. 叠层太阳能电池是由两个或多个太阳能电池串联组成^[18], 可以吸收不同能量的光子, 从而提高太阳能电池的 PCE. 在叠层器件中, 对不同带隙太阳能电池进行串联, 使其带隙互补, 宽带隙吸收层捕获高能光子以提供高开路电压并减少热化损失, 窄带隙吸收层捕获低能量光子以扩大光响应^[19,20], 其中被广泛采用的器件构型为 4 端 (4T) 机械堆叠串联和 2T 单片串联^[21]. 虽然在 4T 叠层太阳能电池中, 子电池易于制作, 但是其使用的三层透明导电氧化物 (TCO) 材料会导致严重的光寄生损失以及两个独立电路会产生较高的成本^[22], 因此, 2T 单片叠层太阳能电池更有研究价值. 目前 2T 单片叠层太阳能电池的最高效率为 33.9%^[23], 是中国晶硅光伏巨头隆基绿能所制备的钙钛矿-硅叠层太阳能器件. 然而正如之前所说 Si 太阳能电池中较厚的吸收层以及钙钛矿太阳能电池的毒性和不稳定性等缺点, 带隙可调的全黄铜矿叠层太阳能电池也一直被认为是前景的方案之一. 尽管研究人员已经对全黄铜矿叠层太阳能电池的实验研究已持续一段时间, 但是其效率一直不尽如人意^[24]. Young 等^[25] 在 2002 年制备出效率仅为 3.7% 的 2T 单片 CGS/CIGS 全黄铜矿太阳能电池. 之后, Nishiwaki 等^[26] 将其效率优化提升到 7.4%. 经过不断对全黄铜矿叠层太阳能电池的研究, 研究人员认为限制其效率的原因如下: 一是在叠层太阳能电池中, 宽带隙顶部电池除了有效吸收高于其带隙能量的光子, 使其具有较高效率, 还需要具有较好光学性能, 对低于其带隙能量的光子具有高透明度, 避免这部分光子无法透过顶部电池照射到窄带隙底部电池从而影响底部电池的效率^[27]. 二是 2T 单片叠层太阳能电池中顶部和底部电池生长温度的兼容问题^[24]. 黄铜矿太阳能

电池一般需要较高的加工温度 (450—600 °C) 来获得高质量黄铜矿太阳能器件, 然而当温度超过 200 °C 时, p-n 结质量会大幅下降^[24]. 因此顶部电池的高温生长会对已经制备完成的底部电池效率产生不可逆的降低. Schmid 等^[27] 通过提高顶部电池的透明度, 将 4T 全黄铜矿叠层 (CGS/CIGS) 太阳能电池效率从 7.4% 提高到了 8.5%, 并提出提高顶部电池的效率是未来叠层太阳能电池优化的主要任务, 这同样适用于 2T 单片叠层太阳能电池. 最近 Outlaw-Spruell 等^[28] 采用半单片集成方法, 避免了不同材料薄膜之间的热、机械或化学不相容, 制备出效率为 5% 的 CuGa_3Se_5 /CIGS 叠层太阳能电池. 值得注意的是在这种方法中 2T 单片叠层太阳能电池的顶部和底部电池可以单独分开制作, 然后再将其黄铜矿吸收层从各自的 Mo 电极上剥离出来, 最后通过透明导电材料 FTO (F 掺杂 SnO_2) 相串联, 克服了在制作顶部电池过程中高温对底部电池效率的影响, 且并未造成较大的效率损失, 优化了制备高效率 2T 单片全黄铜矿叠层太阳能电池的获得途径.

黄铜矿材料由于组成元素的变化, 其能带宽度分布范围较宽, 还可通过合金化使其带隙可调, 能满足高效叠层太阳能电池带隙的所要求. 当顶部宽带隙吸收层带隙为 1.6—1.7 eV, 底部窄带隙吸收层带隙为 1.0—1.1 eV 时, 2T 单片叠层太阳能电池具有最优的带宽分布, 理论效率高达 46%^[29]. 而黄铜矿材料 CIS 带隙为 1.04 eV^[30], CGS 带隙为 1.67—1.73 eV^[31–33], 刚好满足高效叠层太阳能电池带隙分布要求, 可用于制作成为 2T 单片高效叠层太阳能电池. CIS 太阳能电池的实验研究已较为成熟, 当前 PCE 已经达到 19.2%^[34], 是窄带隙电池的不二之选. 然而 CGS 太阳能电池的效率仅为 11%^[35], 效率偏低. Prathapani 和 Zhan^[36] 认为较低的器件质量和不理想的能带排列是限制 CGS 太阳能电池效率的因素, 且在 2T 单片叠层太阳能电池中需要对顶部电池和底部电池进行电流匹配, 以获取 2T 单片叠层太阳能电池最高效率^[37]. 为了匹配某个子电池较低的 J_{sc} , 可以通过减小具有较高 J_{sc} 子电池吸收层厚度进行电流匹配^[38], 当电流匹配一致后, 2T 单片叠层太阳能电池的效率为两个子电池效率之和. 因此制备高效 CGS 太阳能电池对提高其在单结和全黄铜矿叠层太阳能电池中的应用都有较大帮助. 通常, 黄铜矿化合物的制备方法众多,

有电沉积、热沉积、颗粒沉积、溶液沉积和共蒸发等方法, 其生长环境各不相同, 生长温度区间为 600—1000 K^[39,40]. 不同生长环境和生长温度会对吸收层的性质产生较大影响, 从而影响器件性能. 因此, 通过改变制备环境获取吸收层材料的最优相关属性, 并优化太阳能电池的器件构型是不断提升太阳能电池性能的有效途径.

第一性原理计算研究已经普遍应用于材料科学的研究^[41], 其可靠性已受到广泛认可, 通过第一性原理计算能够越来越准确地获得材料的电子结构及相对应的宏观性能参数, 而这些参数能够作为太阳能电池器件数值模拟的输入参数. 进一步进行太阳能电池器件的数值模拟, 可获得与电池器件实验测试直接对比的结果, 并确定影响其效率的主要因素, 其中 SCAPS-1D 是当前使用最为广泛的器件模拟软件之一^[42]. 最近, 越来越多的第一性原理计算方法与 SCAPS-1D 模拟软件结合研究太阳能电池的文献被大量报道^[43,44]. 这种新兴的微观电子结构计算与器件模拟相结合的方法可以更直接地建立电子结构、材料属性与器件性能的对对应关系, 更对应找出性能制约因素并提出实验优化方案^[43,44]. 因此, 本文通过第一性原理计算方法与 SCAPS-1D 器件模拟相结合, 研究在何种生长环境和生长温度下可以制备出高效的 CGS 太阳能电池, 并对其进行能带排列优化以获取最优单结 CGS 器件. 最后讨论了最优单结 CGS 器件与 CIS 器件串联组合成高效 2T 单片叠层太阳能电池的制备方案, 深入挖掘了顶部宽带隙 CGS 太阳能电池在黄铜矿叠层太阳能电池中的应用潜力.

本研究利用第一性原理计算系统地研究了 CGS 的电子结构、缺陷性质和载流子浓度, 探讨了其作为单结及串联太阳能电池吸收层的应用. 通过第一性原理计算, 发现 CGS 在任何化学势极限生长点下都是 p 型材料, 缺陷 V_{Cu} 和 Cu_{Ga} 是空穴载流子主要提供者, 缺陷 Cu_i 和 Ga_{Cu} 是电子载流子主要提供者. 在富 Cu、富 Ga、贫 Se (生长点 A) 的生长环境制备时, 深能级缺陷 Cu_{Ga} 和 Ga_{Cu} 的缺陷浓度较低, 且能够形成足量空穴载流子浓度, 是制备 CGS 的适宜条件. 再将第一性原理计算 CGS 所得参数, 如带隙、有效质量、缺陷能级、缺陷浓度和载流子浓度等代入 SCAPS-1D 软件, 模拟在不同化学势条件和生长温度下单结 CGS 的器件效率. 结果表明, 在生长环境为富 Cu、富 Ga、贫 Se

和生长温度为 600—900 K 时, 可制备出高效单结 CGS 太阳能电池, 与第一性原理计算结果相印证. 在此基础上, 选取 J_{sc} 最高的生长环境进一步讨论了能带排列对 V_{oc} 造成影响, 结果显示替换电子传输层 (ETL) CdS 为 ZnSe 虽对 J_{sc} 的影响不大, 但能使 V_{oc} 显著提高, 进而提高效率, 获得了最优单结 CGS 器件. 最后, 对 2T 单片 CGS/CIS 叠层太阳能电池进行了器件模拟, 结果表明生长环境为富 Cu、富 Ga、贫 Se, 生长温度为 700 K, 获得的 ZnSe 作为 ETL 的单结 CGS 太阳能电池与底部 CIS 电池进行单片串联, 当顶部电池 CGS 吸收层厚度为 2000 nm, 底部电池 CIS 吸收层厚度为 1336 nm 时, 顶部和底部电池的 J_{sc} 相互匹配到 19.99 mA/cm², 获得了最优的 2T 单片 CGS/CIS 叠层太阳能电池效率, 其值为 28.91%.

2 计算方法

2.1 第一性原理计算

本文的电子结构计算基于密度泛函理论 (DFT), 并用 Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) 程序进行^[45]. 所有计算均采用投影缀加波方法 (PAW) 来描述冻核与价电子间的相互作用, 平面波截断能取为 400 eV^[46]. 为了更为准确地描述 CGS 的带隙, 使用了 Heyd, Scuseria 和 Ernzerhof 开发的 HSE06 杂化密度泛函^[47], 并将杂化泛函中 Hatree-Fock 方法对交换能的混合占比参数 α 调整为 30%, 而区分长短程相互作用的屏蔽常数 ω , 取为默认值 0.2 Å⁻¹. CGS 和 CIS 其晶体结构为空间群为 $I\bar{4}2d$ 的四方相结构, 其单胞结构如图 1 所示. 电子结构和光学性质计算使用由 16 个原子组成

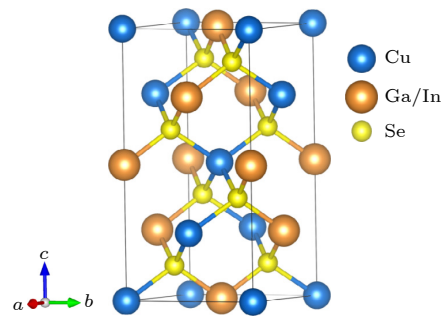


图 1 空间群为 $I\bar{4}2d$ 的 $CuGaSe_2$ 和 $CuInSe_2$ 的晶体结构和原子位置

Fig. 1. Crystal structure and atomic positions of $CuGaSe_2$ and $CuInSe_2$ with the space group $I\bar{4}2d$.

的单胞进行. 采用 Monkhorst-Pack 格式生成 $6 \times 6 \times 3$ 的 K 点网格^[48]. 计算中能量收敛标准为 1×10^{-5} eV, 力收敛标准为 0.01 eV/Å. 缺陷形成能的计算采用含有 64 个原子的 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞, K 点网格调整为 $2 \times 2 \times 2$.

2.2 SCAPS-1D 仿真

一维太阳能电池电容模拟器件 (SCAPS-1D) 由于其便于操作且模拟结果与实验现象之间具有良好的一致性, 而受到研究人员广泛使用^[42-44]. 利用以下三个耦合微分方程: 泊松方程 ((1) 式), 空穴 ((2) 式) 和电子 ((3) 式) 的连续性方程来预测太阳能电池特性^[49]. 这些方程具体描述如下:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon(x) \frac{d\psi}{dx} \right] = q [p(x) - n(x) + N_D^+(x) + N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)], \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n. \quad (3)$$

在这些方程中, q 为电荷, ε 为静态介电常数, V 为静电势, $p(x)$ 为空穴浓度, $n(x)$ 为电子浓度, $N_D^+(x)$ 为电离施主浓度, $N_A^-(x)$ 为电离受主浓度, $p_t(x)$ 为空穴缺陷浓度, $n_t(x)$ 为电子缺陷浓度, J_p 为空穴电流密度, J_n 为电子电流密度, G_p 为空穴产生速率, G_n 为电子产生速率, R_p 为空穴复合速率, R_n 为电子复合速率.

太阳能电池光伏参数开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (PCE) 的计算公式为^[43,44,50]

$$V_{oc} = \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left[\frac{J_{PH}}{J_0} \left(1 - \frac{V_{oc}}{J_{PH} R_{sh}} \right) \right], \quad (4)$$

$$J_{sc} = J_{PH} - J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] - \frac{V - JR_s}{R_{sh}}, \quad (5)$$

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}, \quad (6)$$

$$PCE = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}, \quad (7)$$

其中, n 为二极管理想因数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, q 为基本电荷, J_{PH} 为光电流密度, J_0 为反向饱和电流密度, R_{sh} 为分流电阻, R_s 为串联电

阻, J_{mp} 为工作电流, V_{mp} 工作电压, P_{in} 为太阳能电池输入光强.

吸收层的吸收系数用 $\alpha(\lambda)$ 表示, 由 SCAPS-1D 进行计算, 公式如下^[51]:

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{\hbar\nu} \right) \sqrt{\hbar\nu - E_g}, \quad (8)$$

式中, A 和 B 为常数; ν 为入射光谱频率; E_g 为材料带隙; \hbar 为普朗克常数. 由于 SCAPS-1D 软件单次器件构型模拟最多只能考虑 7 层不同的薄膜材料, 不能直接模拟叠层太阳能电池. 因此, 使用 SCAPS-1D 分别对顶部和底部太阳能电池进行模拟, 先将 AM 1.5G 1 sun 标准光谱作为顶部太阳能电池的入射光谱, 再将顶部太阳能透射光谱作为底部太阳能电池的入射光谱, 最后获得叠层太阳能电池效率参数. 采用此方法^[52,53] 进行叠层太阳能电池的研究工作已被广泛报道. 顶部太阳能电池的透射光谱计算公式如下所示^[54]:

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \exp \left\{ \sum_{i=1}^5 - [a_i(\lambda) \cdot d_i] \right\}, \quad (9)$$

式中, $S(\lambda)$ 为透射光谱; $S_0(\lambda)$ 为入射的 AM 1.5G 1sun 光谱; i 为顶部电池的各层的序数; $a_i(\lambda)$ 为各层材料吸收系数; d_i 为各层厚度.

顶部 CGS 电池的初始构型如图 2(a) 所示, 由玻璃基板/AZO/ZnO/CdS (ETL)/CGS(黄铜矿吸收层)/Au 组成. 底部电池由玻璃基板/AZO/ZnO/CdS (ETL)/CIS(黄铜矿吸收层)/Au 组成, 由顶部电池的透射光谱照射, 见图 2(b). 图 2(c) 显示了用于太阳能电池器件模拟各相关材料的能带带阶分布, 红色虚线框内为可供选择的 ETL. 初始 CGS 和 CIS 太阳能电池模拟中使用材料的电学、光学性质与界面性质分别列在表 1^[55-61] 和表 2^[62-65], 各种替换 CdS 的无毒 ETL 的输入参数见表 3^[49,66-72].

3 CGS 的第一性原理计算

3.1 CGS 的能带结构和态密度

计算获得的 CGS 晶格常数为 $a = b = 5.68$ Å, $c = 11.25$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 与实验值结果^[27] 一致 ($a = b = 5.61$ Å, $c = 11.02$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). 在充分弛豫晶格参数和原子位置后, 计算结果显示 CGS 的带隙值为 1.70 eV, 与实验值 1.67—1.73 eV^[27-29] 相符合. 如图 3(a) 所示, 导带最小值

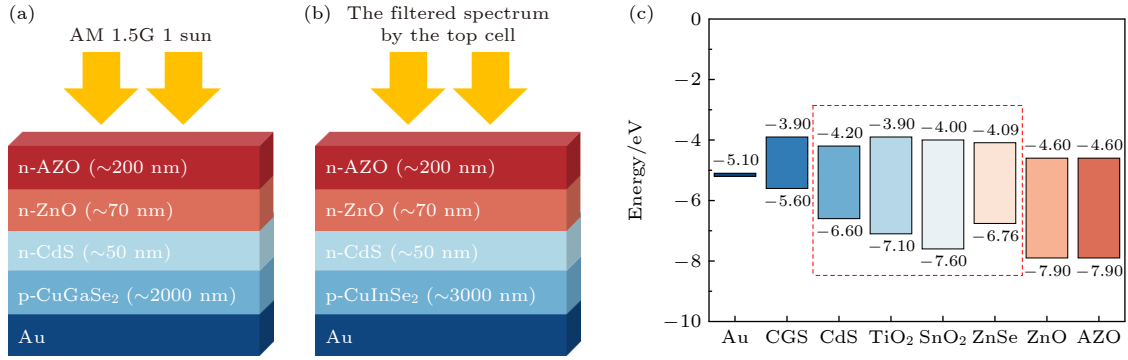


图 2 (a) 初始顶部电池构型; (b) 底部电池构型; (c) 所涉及材料的能带排列图

Fig. 2. (a) Initial top cell configuration; (b) bottom cell configuration; (c) energy band alignment of all materials.

表 1 用于模拟初始单结 CGS 和 CIS 太阳能电池各材料的输入参数. 输入参数取自参考文献以及第一性原理计算值 (用加粗的黑体标注)

Table 1. Input parameters for each material in the initial single-junction CGS and CIS device simulations. Parameters are obtained from references and first principles calculations (highlighted in bold).

参数	CuInSe ₂ ^[55]	CuGaSe ₂ ^[56–58]	CdS ^[56,59]	ZnO ^[56,60]	Al:ZnO ^[61]
厚度/nm	3000	2000	50	70	200
带隙/eV	1.04	1.70	2.40	3.30	3.30
电子亲和能/eV	4.5	3.9	4.2	4.6	4.6
介电常数	13.6	10.6	10.0	9.0	9.0
导带有效态密度/(10 ¹⁸ cm ⁻³)	2.20	1.31	2.20	2.20	2.20
价带有效态密度/(10 ¹⁸ cm ⁻³)	18.00	9.14	18.00	18.00	18.00
电子迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	10	100	100	100	100
空穴迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	10	25	25	25	25
施主浓度/(10 ¹⁷ cm ⁻³)	0	0	1	10	1000
受主浓度/(10 ¹⁶ cm ⁻³)	2	变量	0	0	0
缺陷类型	中性	变量	中性	中性	单受主(-/0)
电子俘获截面/(10 ⁻¹⁷ cm ²)	10000	1	1	100	100
空穴俘获截面/(10 ⁻¹⁵ cm ²)	1	1	1000	1000	1
能量分布	单一	单一	单一	单一	单一
缺陷能级 E _i 的参考	高于最高价带能级	高于最高价带能级	高于最高价带能级	高于最高价带能级	高于最高价带能级
相对于参考能级的能量/eV	0.6	变量	0.6	0.6	0.6
缺陷浓度/(10 ¹⁵ cm ⁻³)	1	变量	100	100	10

(CBM) 和价带最大值 (VBM) 都在高对称点 Γ 点上, 表明 CGS 为直接带隙半导体材料. 直接带隙半导体通常具有高少数载流子寿命, 适用于作为太阳能电池吸收层, 因为可以在高对称点上发生较强的光吸收, 有效地抑制电子-空穴复合, 从而提高少数载流子寿命^[73]. 结合 CGS 的能带结构、总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS) (图 3(b)) 可知, CGS 的 VBM 附近能带较为平缓, 能态较为局域, 这是源于其较局域的 Cu-d 和 Se-p 的轨道贡献所致, CBM 主要来自 Ga-s 的轨道贡献且较为离散. 通过图 3(a) 的能带图斜率大小还可以大致判断出

在 CBM 附近的空穴有效质量较大, 导带底附近的电子有效质量较小.

3.2 CuGaSe₂ 的有效质量和有效态密度

载流子有效质量是评价载流子迁移率和材料电导率的重要参数, 对光伏器件的光电响应起着重要的作用. 通过拟合对价带或导带边缘附近的 $E(k)$ 求二阶导数, 可以进一步运算得到载流子在三个方向上的有效质量. 计算出的有效质量如表 4 所列, 它们与以往文献报道的数据相一致^[74]. 根据本文的计算, 在 CBM 附近的电子有效质量较小且

表 2 界面缺陷的输入参数
Table 2. Input parameters for interface defects.

参数	CuGaSe ₂ /CdS ^[62-64]	CuInSe ₂ /CdS ^[65]
缺陷类型	中性	中性
电子俘获截面/(10 ⁻¹⁸ cm ²)	8.1	1.0
空穴俘获截面/(10 ⁻¹⁸ cm ²)	8.1	1.0
能量分布	单一	单一
缺陷能级 E_t 的参考	高于最高价带能级	高于最高价带能级
相对于参考能级的能量/eV	0.2	0.2
缺陷浓度/(10 ⁻¹⁴ cm ⁻³)	10	1

表 3 各种 ETL 的输入参数
Table 3. Input parameters for various ETLs.

参数	TiO ₂ ^[66-68]	SnO ₂ ^[49,69,70]	ZnSe ^[67,71,72]
厚度/nm	30	50	50
带隙/eV	3.20	3.60	2.67
电子亲和能/eV	3.90	4.00	4.09
介电常数	9.0	9.0	8.6
导带有效态密度/(10 ¹⁷ cm ⁻³)	10000	2.2	22
价带有效态密度/(10 ¹⁷ cm ⁻³)	2000	2.2	180
电子迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	20	200	400
空穴迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	10	80	110
施主浓度/(10 ¹⁹ cm ⁻³)	1	1	1
受主浓度/cm ⁻³	0	0	0
缺陷类型	中性	中性	中性
电子俘获截面/(10 ⁻¹⁵ cm ²)	1	1	1
空穴俘获截面/(10 ⁻¹⁵ cm ²)	1	1	1
能量分布	单一	单一	单一
缺陷能级 E_t 的参考	高于最高价带能级	高于最高价带能级	高于最高价带能级
相对于参考能级的能量/eV	0.6	0.6	0.6
缺陷浓度/(10 ¹⁵ cm ⁻³)	1	1	1

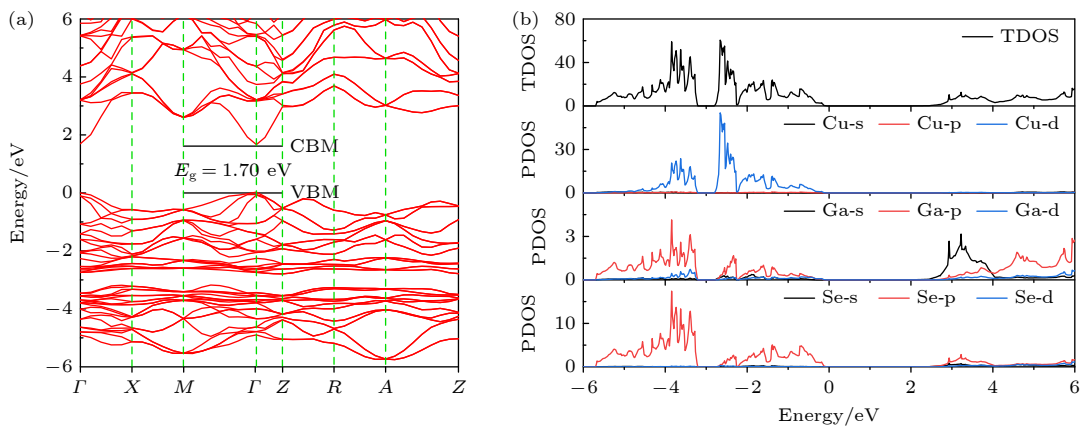


图 3 (a) CuGaSe₂ 能带结构; (b) CuGaSe₂ 总态密度和 Cu, Ga 和 Se 的分波态密度

Fig. 3. (a) Band structure of CuGaSe₂; (b) total state density of CuGaSe₂ and partial state density of Cu, Ga and Se atom, respectively.

各向同性,这也与离散的 Ga-s 轨道贡献有关且与图 3(a)中预测的相一致. 另一方面, VBM 附近空穴的有效质量表现出各向异性,即在一个方向(001)上的分量较小,在其他两个方向上的分量较大,这与 VBM 来源于局域的 Cu-d 态和 Se-p 态有关. CuGaSe₂ 的电子平均有效质量为 $0.14m_e$, 空穴平均有效质量为 $0.51m_e$, 与著名的太阳能吸收材料 CdTe 的 $0.10m_e$ 电子有效质量和 $0.40m_e$ 空穴有效质量相当^[75], 也说明从载流子有效质量方面衡量 CGS 也适合作为光伏电池的吸收材料.

表 4 本工作计算获得及文献 [74] 报道的 CuGaSe₂ 电子和空穴的有效质量 (单位: m_e)
Table 4. Effective masses of electrons and holes in CuGaSe₂ from this work and Ref. [74] (unit: m_e).

	有效质量	本工作	文献[74]
电子	m_{100}^*, m_{010}^*	0.15	0.10
	m_{001}^*	0.13	0.09
	电子平均有效质量	0.14	0.09
空穴	m_{100}^*, m_{010}^*	0.62	0.77
	m_{001}^*	0.15	0.10
	空穴平均有效质量	0.51	0.63

有效状态密度是 SCAPS-1D 中输入参数之一, 其与有效质量满足如下关系^[76]:

$$N = 2 \left(\frac{m^* k_B T \pi}{2 \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (10)$$

其中, N 为电子或空穴有效状态密度, m^* 为电子或空穴有效质量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, \hbar 为普朗克常数. 根据 (10) 式, 可计算出 SCAPS-1D 模拟参数中所需的有效导带态密度和有效价带态密度. 由于 CuGaSe₂ 吸收层通常是多晶材料, 因此本文采用平均有效质量, 依此得出平均有效导带态密度和有效价带态密度分别为 $1.31 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $9.14 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

3.3 CuGaSe₂ 的本征缺陷形成能计算

本征缺陷的缺陷形成能采用超晶胞模型, 由如下公式进行计算^[77]:

$$\Delta E_f(\alpha, q) = E_{\text{tot}}(\alpha, q) - E_{\text{tot}}(\text{perfect}) + \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\Delta_{\alpha} + \mu_{\alpha}) + q(E_V + E_F + \Delta V), \quad (11)$$

其中 $E_{\text{tot}}(\alpha, q)$ 为含缺陷超胞的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{perfect})$ 表示对应尺寸的完整晶体的总能量; n_{α} 表示形成

点缺陷时超晶胞中原子的变化数目, 其中 $n_{\alpha} = -1$ 表示向超胞中加入一个原子, $n_{\alpha} = 1$ 表示从超胞中取出一个原子. μ_{α} 是单质元素的化学势, 可以通过计算单质 Cu, Ga 和 Se 的能量得到. $\Delta\mu_{\alpha}$ 表示每种元素在实验制备环境中相对其单质的相对化学势, 其为变量, 随实验制备环境的变化而改变, 但始终为负值. E_V 为纯 CuGaSe₂ 的价带顶, 而 E_F 为相对价带顶的费米能级值, 其也为变量, 变化范围从 0 到带隙值. 考虑到完整晶体与缺陷体系之间的相对内层静电势略有变化, 对其进行了修正, 修正值 ΔV 为远离缺陷的原子的内层静电势对齐值, 同时我们还对带电缺陷进行了镜像电荷修正^[78]. Lany 和 Zunger^[78] 对带电缺陷的形成能进行了收敛测试, 发现使用约 64 个原子的超胞计算, 在考虑静电势对齐和镜像电荷修正后, 可以实现很好的收敛.

为了保证 CGS 晶格的稳定性, 各元素的相对化学势应满足:

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} + \Delta\mu_{\text{Ga}} + 2\Delta\mu_{\text{Se}} = \Delta H(\text{CuGaSe}_2) = -2.65 \text{ eV}. \quad (12)$$

为防止单质析出, 各元素的相对化学势应小于或等于零:

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} \leq 0, \Delta\mu_{\text{Ga}} \leq 0, \Delta\mu_{\text{Se}} \leq 0. \quad (13)$$

元素的相对化学势也受到其他竞争化合物的限制, 以防止杂质相的形成. 在 CGS 中, 各元素的相对化学势应满足以下条件:

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} + \Delta\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H(\text{CuSe}) = -0.44 \text{ eV}, \quad (14)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Cu}} + \Delta\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H(\text{Cu}_2\text{Se}) = -0.49 \text{ eV}, \quad (15)$$

$$3\Delta\mu_{\text{Cu}} + 2\Delta\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H(\text{Cu}_3\text{Se}_2) = -1.20 \text{ eV}, \quad (16)$$

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} + 2\Delta\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H(\text{CuSe}_2) = -0.39 \text{ eV}, \quad (17)$$

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} + 2\Delta\mu_{\text{Ga}} \leq \Delta H(\text{CuGa}_2) = -0.33 \text{ eV}, \quad (18)$$

$$9\Delta\mu_{\text{Cu}} + 4\Delta\mu_{\text{Ga}} \leq \Delta H(\text{Cu}_9\text{Ga}_4) = -2.17 \text{ eV}, \quad (19)$$

$$\Delta\mu_{\text{Ga}} + \Delta\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H(\text{GaSe}) = -1.42 \text{ eV}, \quad (20)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Ga}} + 3\Delta\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H(\text{Ga}_2\text{Se}_3) = -3.58 \text{ eV}. \quad (21)$$

基于上述约束, CGS 中各元素相对化学势的允许范围如图 4(a) 中的灰色区域所示. 在此区域内, 考虑了 7 个边界点 (标记为 A—G), 对应于不同的实验生长环境, 其对应的 $\Delta\mu_{\text{Cu}}$, $\Delta\mu_{\text{Ga}}$, $\Delta\mu_{\text{Se}}$ 的具体数值也在图 4(a) 的左下角列出.

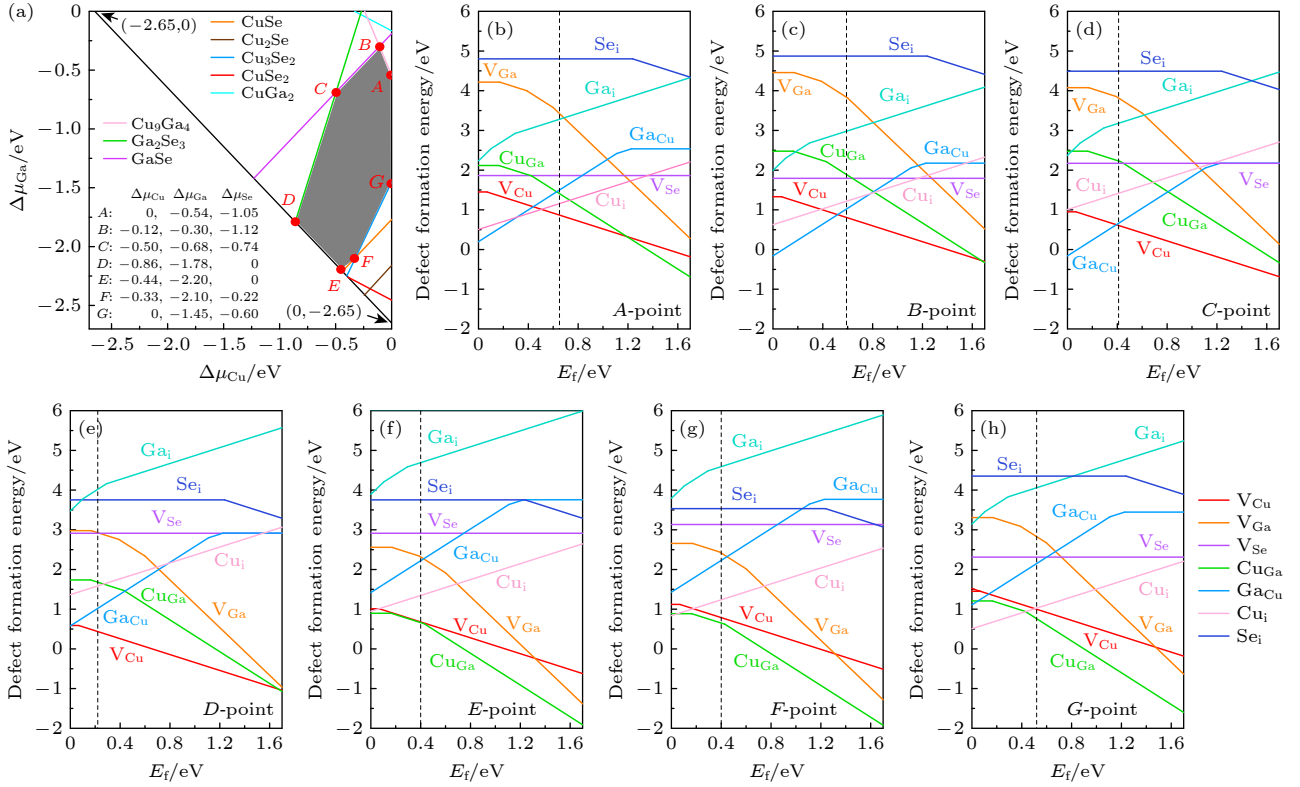


图 4 (a) 形成稳定 CuGaSe₂ 所允许的相对化学势范围 (灰色区域), A—G 点分别代表 7 个不同化学势极限条件; (b)—(h) 不同化学势条件下 CuGaSe₂ 中各本征缺陷的形成能

Fig. 4. (a) Allowable relative chemical potential range (gray area) for a stable CuGaSe₂, and the A—G points represent seven different relative chemical potential conditions; (b)—(h) formation energies of intrinsic defects in CuGaSe₂ under different relative chemical potential conditions.

图 4(b)—(f) 描述了不同化学势条件下各本征缺陷的缺陷形成能, 分别对应于 7 个化学势极限生长点 A—G. 在生长点 B、D 和 E 点中, $\Delta\mu_{\text{Se}}$, $\Delta\mu_{\text{Cu}}$ 和 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ 分别具有最小的取值, 因此这三个点分别代表了贫 Se、贫 Cu 和贫 Ga 的生长条件. 我们发现对于 CGS, 在任何生长条件下 p 型缺陷 Cu 空位 (V_{Cu}) 的都具有较低的形成能, 是空穴载流子的主要提供者^[79], 缺陷 Cu 替换 Ga (Cu_{Ga}) 在生长点 E、F 和 G 处具有最低的形成能, 同样也能够通过电离起到提供空穴的作用. p 型缺陷 V_{Cu} 具有相对较浅的跃迁能级, 跃迁能级 (0/−, 即 Cu 空位的 0 价态转变为 −1 价态) 为 0.07 eV, 能够有效电离并高效的提供空穴^[80]. 另外一个 p 型缺陷 Cu_{Ga} 的跃迁能级 (0/−) 和 (−/2−, 即 Cu 替换 Ga 的 −1 价态转变为 −2 价态) 分别为 0.16 eV 和 0.43 eV, 表现为一个相对较深能级的缺陷. 具有较低形成能的 n 型缺陷是 Cu 间隙 (Cu_{i}) 以及 Ga 替换 Cu (Ga_{Cu}), 它们能够有效地补偿空穴. Cu_{i} 在富 Cu 态 A 点, B 点以及 G 点具有较低的形成能, 并且在整个带隙范围内没有转变能级, 不会起到电子-空

穴复合中心的作用. 而 Ga_{Cu} 在 C 点具有最低的形成能, 跃迁能级 (2+/+) 和 (+/0) 分别为在 CBM 以下 0.59 eV 和 0.47 eV, 也是深能级缺陷. 深能级缺陷可能成为非辐射复合中心, 加剧光生载流子复合^[81], 若其浓度较大, 将对太阳能电池性能产生不利的影响. 所以, 当 CGS 用作太阳能吸收层时, 应当避免形成高浓度 Cu_{Ga} 和 Ga_{Cu} 的制备环境.

3.4 缺陷浓度和空穴浓度的计算

在器件仿真模拟中缺陷浓度和载流子浓度是十分重要的参数, 为了进一步计算 SCAPS-1D 模拟所需的数据, 在计算缺陷形成能之后, 可通过在一定生长温度下自洽求解热力学平衡方程和电中性方程得到缺陷浓度和载流子浓度. 本文通过计算得到缺陷形成能, 采用 DASP 程序^[82] 进一步获得缺陷浓度和载流子浓度.

设一个缺陷 α 的带电量为 q , 其平衡态下浓度可表示为^[83]

$$n(\alpha, q) = N_{\text{sites}} g q \exp[-\Delta E_f / k_B T], \quad (22)$$

其中 N_{sites} 为缺陷 α 在晶胞内形成后可能会占据的位置数目; ΔE_f 为在 3.3 节中所计算的缺陷形成能. 载流子的浓度主要是由缺陷的热激发和缺陷的电离决定. 在平衡状态下, 费米能级可以利用电中性方程确定 [84]:

$$p_0 + \sum_{\alpha, q > 0} [q * n(\alpha, q)] = n_0 + \sum_{\alpha, q < 0} [-q * n(\alpha, q)], \quad (23)$$

其中 p_0 和 n_0 为空穴和电子载流子浓度, 且遵循玻尔兹曼分布 [85]:

$$p_0 = N_v \cdot e^{-E_f/k_B T}, \quad (24)$$

$$n_0 = N_c \cdot e^{-(E_f - E_g)/k_B T}, \quad (25)$$

其中 E_f 为费米能级, N_v 和 N_c 分别为价带和导带的有效态密度.

通常半导体材料在较高温度下生长, 随后快速退火到一个较低的工作温度 [86]. 本节中, 选取生长温度为 600—1000 K, 工作温度为 300 K, 与实验环境相符合的条件来研究 CGS 在不同化学势点的费米能级、缺陷浓度和载流子浓度. 最后计算出各

点在费米能级所处位置形成能相对较低 (即缺陷浓度较大) 的 4 种缺陷 (V_{Cu} , Cu_{Ga} , Ga_{Cu} 和 Cu_i) 的缺陷浓度以及对应的载流子浓度, 如图 5 所示.

图 4(b)—(h) 中黑色垂直虚线表示工作温度为 300 K 时的费米能级, 费米能级在生长点 D 中离 VBM 最近, 为 0.24 eV, 表现出最高的 p 型电导率, 在生长点 A 中的费米能级最高, 为 VBM 以上 0.67 eV, 表现出最低的 p 型电导率. 所有化学势生长点在 300 K 工作温度下的费米能级都靠近 VBM, 表明 CGS 在任何生长情况下制备都是本征 p 型半导体, 计算结果与之前研究相一致 [87]. 图 5(a)—(d) 中, 生长点 A , B , C 和 D 中主要的 p 型缺陷是 V_{Cu} , 缺陷浓度大小排列为 $D > C > B > A$, 这与 V_{Cu} 在这 4 个化学势生长点中形成能的大小顺序相反. 缺陷浓度随生长温度的增加而增加, 生长温度为 600 K 时, 生长点 A 处的缺陷浓度最小, 生长点 D 处的缺陷浓度最大, 分别为 $4.50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.96 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 在这 4 个生长点中, 我们所关注的深能级缺陷 Cu_{Ga} 和 Ga_{Cu} 的缺陷浓度在生长点 A

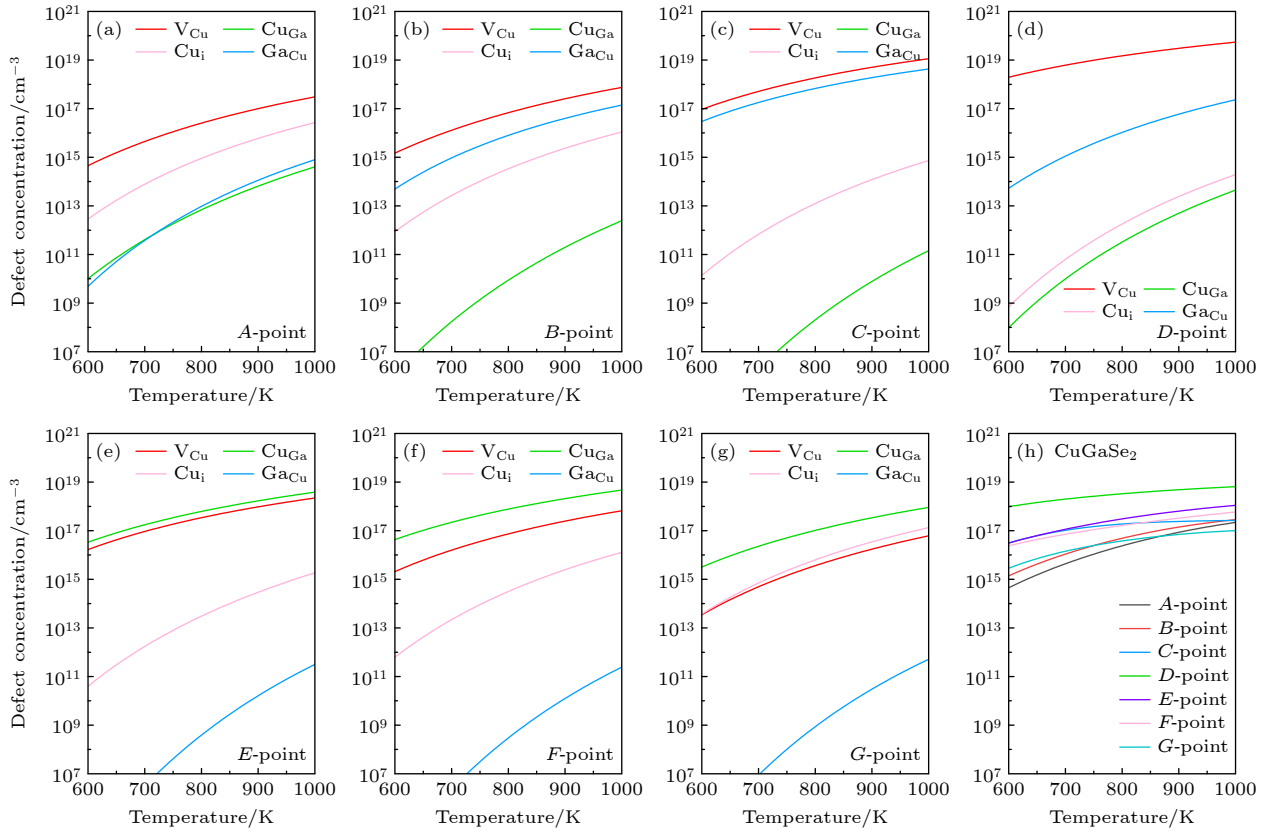


图 5 (a)–(g) CuGaSe_2 在 A – G 点的主要缺陷浓度; (h) CuGaSe_2 在 A – G 点的空穴浓度, 计算的空穴浓度所设定的工作温度为 300 K

Fig. 5. (a)–(g) Defect concentration of major defects in CuGaSe_2 at A – G point; (h) hole concentrations in CuGaSe_2 at A – G point, and the operating temperature for the calculations on hole concentration is set as 300 K.

中最小, 当生长温度为 600 K 时, 深能级缺陷浓度之和为 $1.50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. 在图 5(e)–(g) 中, 生长点 E, F 和 G 中深能级 Cu_{Ga} 的缺陷浓度最大, 远高于另一个深能级缺陷 Ga_{Cu} , 因此深能级缺陷浓度之和约等于 Cu_{Ga} 的缺陷浓度. Cu_{Ga} 的缺陷浓度在生长点 G 处, 生长温度为 600 K 时最小, 为 $3.20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 远大于生长点 A 处深能级缺陷浓度最小值 $1.50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. 因此在相同生长温度下, 生长点 A 中的深能级缺陷 Cu_{Ga} 和 Ga_{Cu} 的浓度始终低于其他化学势生长点. 当生长温度为 600 K 时, V_{Cu} 和 Cu_{i} 的缺陷浓度分别为 $4.50 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.86 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$; 当生长温度为 1000 K 时, V_{Cu} 和 Cu_{i} 的缺陷浓度分别为 $3.05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cu_{i} 的缺陷浓度低于 V_{Cu} 的缺陷浓度, 这说明在生长点 A 中大部分由 Cu_{i} 产生的电子对 V_{Cu} 产生的空穴补偿作用较小, n 型缺陷 Cu_{i} 对空穴浓度影响不大 [88]. 空穴浓度和生长温度关系如图 5(h) 所示, 所有化学势生长点的空穴浓度都随生长温度的增加而增加, 增加速度随生长温度的增加而减小. 在生长点 A 处, 生长温度为 600 K

时, 空穴浓度为 $4.47 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 生长温度为 1000 K 时, 空穴浓度为 $2.20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 通过调节生长条件, 可以与 Choi 等 [89] 报道高效太阳能电池的空穴载流子范围区间为 $1.0 \times 10^{13} \text{--} 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 相匹配. 因此, 在生长点 A (富 Cu、富 Ga、贫 Se) 处生长, 能够避免产生高浓度的深能级缺陷, 并形成足量的载流子浓度, 是制备 CGS 薄膜作为太阳能电池的吸收层的一种较好选择.

4 太阳能电池 SCAPS-1D 模拟

4.1 生长温度对单结 CGS 电池的影响

本节模拟了不同化学势生长点以及生长温度对 CGS 太阳能电池的影响, 选择不同文献报道的实验制备温度 600–1000 K 区间 [31,35,36], 并以 100 K 为间隔改变生长温度进行讨论. 选取 3.4 节所讨论的 4 种浓度最高的缺陷 (图 5), 将它们的参数和形成的空穴浓度输入到 SCAPS-1D 模拟计算中. 这些值中缺陷浓度和空穴浓度是变量, 器件模拟结果如图 6 所示.

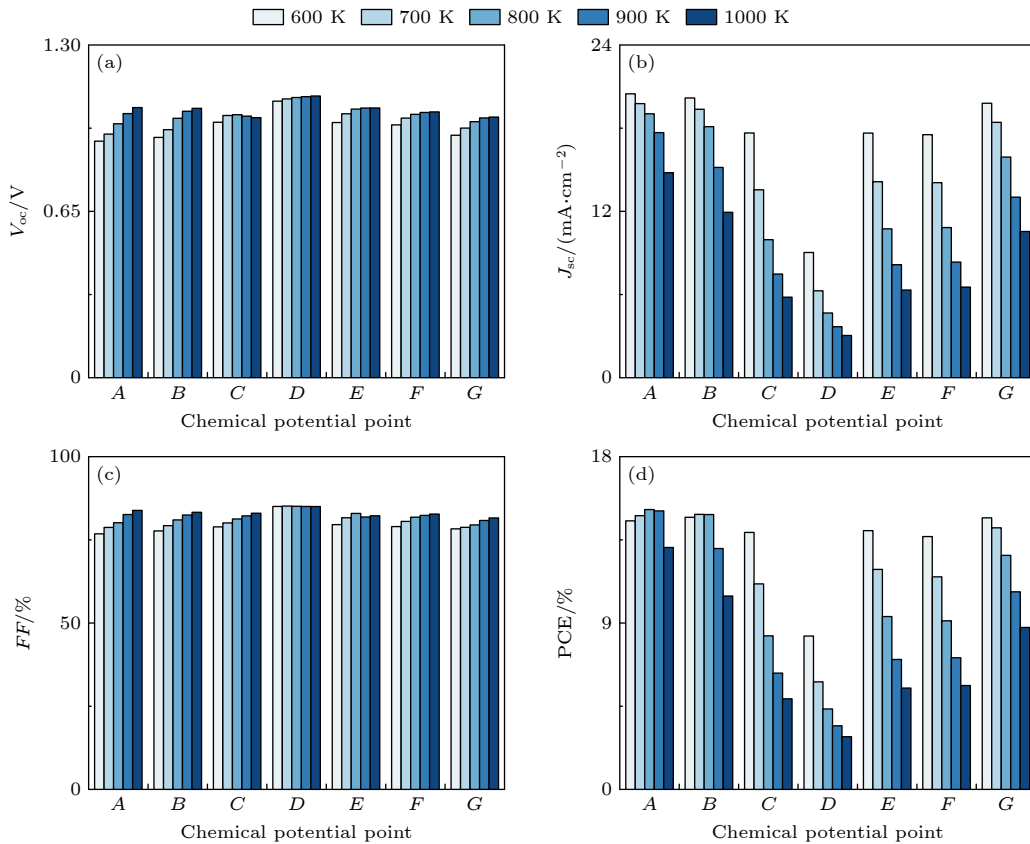


图 6 模拟不同化学势生长点和生长温度对单结 CuGaSe_2 太阳能电池的影响 (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) PCE

Fig. 6. Influences of single-junction CuGaSe_2 solar cells under different chemical potential growth points and growth temperatures: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) PCE .

从图 6(a) 中可以看出, V_{oc} 随着生长温度的增加而增加, 且生长点 D 的 V_{oc} 远远高于其他生长点, 该趋势在 Hossain 等 [43] 的研究中也被报道, 且本文通过第一性计算获得的空穴浓度范围与他们模拟所采用的 $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 基本一致 [43]. 这是因为当空穴浓度升高时, 空穴的费米能级降低, 导致 V_{oc} 增加 [90]. 根据 Deepthi Jayan 与 Sebastian [91] 的研究表明缺陷浓度大于 $2.50 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 或空穴载流子浓度大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 会加剧吸收层中电子-空穴的复合, 减少载流子寿命, 导致 J_{sc} 和 PCE 的减小. 从图 6(b) 可以看出, J_{sc} 随着缺陷浓度的增加而减少, 且在缺陷浓度越大的生长点 J_{sc} 越小, 生长点 D 的 J_{sc} 远远小于其他生长点. J_{sc} 最大值为 20.48 mA/cm^2 , 对应的生长环境为生长点 A, 生长温度为 600 K, 此时缺陷浓度最小, 为 $4.53 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 略大于 $2.50 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 对电子-空穴的复合影响还不显著. 而在空穴载流子浓度较低的 A, B 和 G 三个生长点中, 随生长温度增加, J_{sc} 的下降要小于其他生长点, 这三个生长点的空穴浓度最大值低于 $2.86 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 小于 Deepthi Jayan 和 Sebastian [91] 提出的 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 本文计算结果中缺陷和空穴浓度输入参数对 J_{sc} 的影响与 Deepthi Jayan 和 Sebastian [91] 的研究结论相一致. 如图 6(c) 所示, 只有生长点 D 点处的填充因子 (FF) 随着生长温度的增加而略微减小, 其余 6 个生长点的 FF 都随生长温度的增加而增加. Pindolia 等 [49] 通过研究发现, 当缺陷浓度超过某一数值后, 会造成 FF 下降. 图 5(a)–(g) 所示, 只有生长点 D 的缺陷浓度超过 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 因此在 CGS 太阳能电池中当缺陷浓度大于 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, FF 会下降. 从图 6(a)–(d) 可以看出, 随着生长温度的升高, CGS 太阳能电池在相同化学势生长点的 V_{oc} 和 FF 基本随生长温度的上升而上升, J_{sc} 随生长温度的上升而下降, 最终根据 (7) 式获得的 PCE 的变化趋势大致与 J_{sc} 相一致, 这说明 PCE 的下降主要是由于 J_{sc} 的下降导致的. 总的来说, 在生长点 A 处生长得到的单结 CGS 太阳能电池性能基本高于其他生长点, 与我们第一性原理计算得到的结果一致. 因此, 实验人员可在生长温度为 600–900 K, 富 Cu、富 Ga、贫 Se 的生长条件下制备出高效的单结 CGS 太阳能电池.

4.2 吸收层厚度对单结 CGS 的影响

一般来说, 吸收层厚度的增加会引起器件效率

的增加, 这是因为更厚的吸收层会加大对光子吸收的能力, 导致更多电子和空穴的产生并传输到电极, 然而较大的吸收层厚度会减少透射到底部电池的光子并使成本增加 [56]. 因此需要在吸收层厚度和 CGS 太阳能电池效率之间进行取舍, 我们模拟了 CGS 太阳能电池 PCE 和吸收层厚度的关系. 将生长点 A 下, 生长温度为 600 K 的缺陷和空穴浓度数据输入 SCAPS-1D 中进行模拟, 此条件下 J_{sc} 最高. PCE 模拟结果如图 7 所示, 当吸收层厚度大于 2000 nm 时, CGS 太阳能电池的效率随厚度已基本趋于收敛, 因此我们认为单结 CGS 太阳能电池的厚度应保持在 2000 nm 左右, 这样可以在效率和成本之间获得平衡.

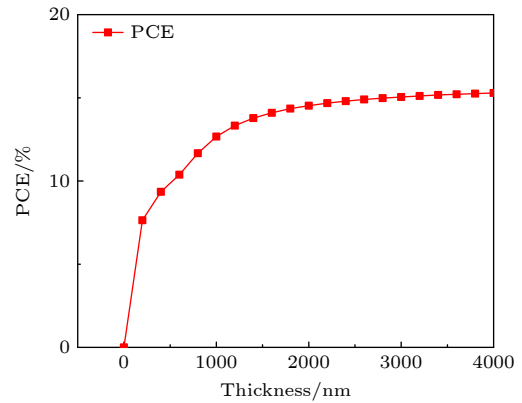


图 7 单结 CuGaSe_2 太阳能电池效率随吸收层变化趋势
Fig. 7. PCE of single-junction CuGaSe_2 as a function of thickness.

4.3 电子传输层对单结 CGS 的影响

为了获得更好的太阳能电池性能, 许多材料被建议用于 ETL. 在本研究中, 使用 TiO_2 , SnO_2 和 ZnSe 等无毒的电子传输层材料替换有毒的 CdS 电子传输层, 以模拟不同的 ETL 对单结 CGS 太阳能电池的影响, 优化性能同时避免毒性. 能带示意图 (图 2(c)) 显示了每个候选 ETL 和初始 CGS 太阳能电池的能带排列, 其中 ETL 与 CGS 吸收层之间的导带差为导带偏移 (CBO). 若 CBO 值为负值, 吸收层中产生的光生电子可以容易地流向 ETL [49]. 从图 2(c) 可以看出, 3 种候选 ETL 材料的 CBO 为 0 或负值, 它们都可能成为 ETL 的候选者. 模拟结果如图 8 所示, 对比 CdS 模拟所用的其他 ETL 均会提高 CGS 太阳能电池的 V_{oc} , FF 和 PCE, 对 J_{sc} 的影响不大. 三种替换 CdS 的 ETL 使 CGS 太阳能电池 V_{oc} 增加是由于它们的施主浓度高于

CdS, ETL 和吸收层界面上发生了更多的电荷提取和输运, 降低了串联电阻, 且 ZnSe 具有最高的电子迁移率因此获得了最高的 V_{oc} [68,92]. 对于所有 ETL, ZnSe 具有最高的 V_{oc} , J_{sc} 和 FF , 分别为 1.06 eV, 20.58 mA/cm² 和 85.63%. 依据 (7) 式, 采用 ZnSe 作为 ETL 的器件具有 18.63% 的最高 PCE.

4.4 底部 CuInSe₂ 太阳能电池的 SCAPS-1D 模拟

对采用 CIS 吸收层制作的单结器件进行了仿真模拟, 并与实验值 [34,93] 进行了比较, 结果如表 5 所列. CIS 器件吸收层厚度为 3000 nm, CdS 厚度为 50 nm, ZnO 层厚度为 70 nm, AZO 的厚度为

200 nm, 构型与 Feurer 等 [34] 的研究相一致. 模拟结果表明, CIS 单结太阳能电池的模拟输出值与实验值之间的百分比差异非常小. 这证明了对底部 CIS 电池的模拟是准确, 为后续的叠层太阳能电池器件模拟提高了可信度.

4.5 2T 单片 CuGaSe₂/CuInSe₂ 叠层太阳能电池的仿真模拟

前面已经介绍过相较于 4T 机械堆叠, 2T 单片叠层太阳能由于更低的光寄生损失和成本更受研究人员的关注. 在本节前, 通过计算 CGS 的本征缺陷和载流子浓度, 再将计算数据输入到 SCAPS-1D 模拟软件中, 找出其在富 Cu、富 Ga、贫 Se 的生长环境及 600—900 K 的生长温度下制

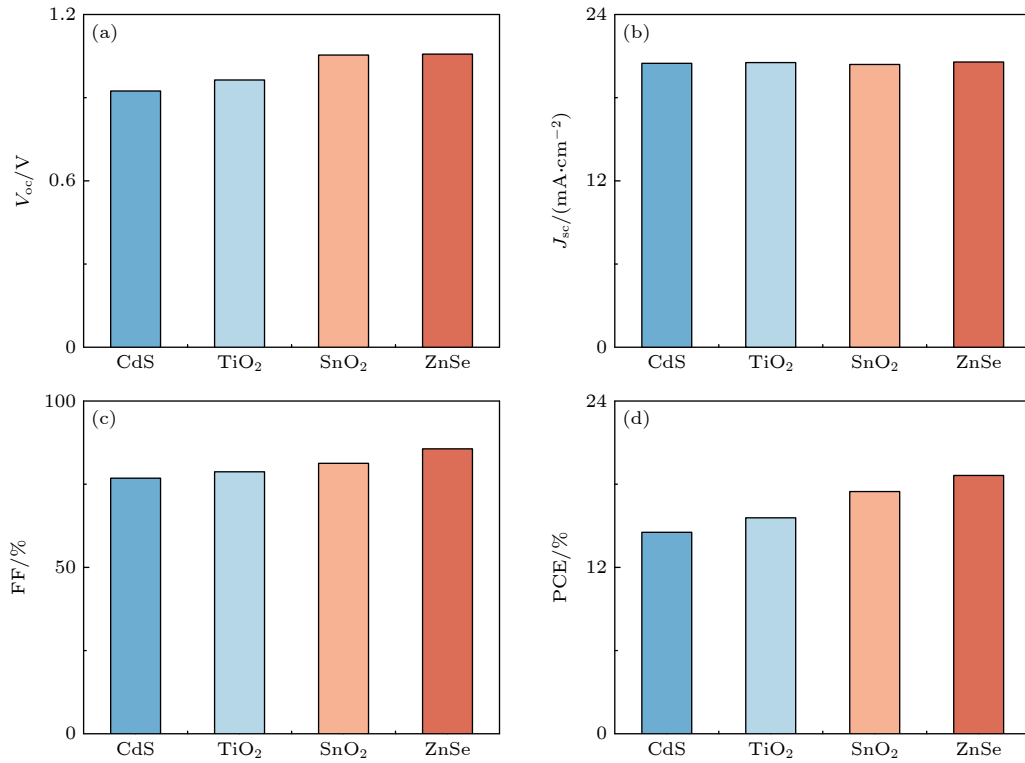


图 8 模拟不同 ETL (CdS, TiO₂, SnO₂ 和 ZnSe) 对 CuGaSe₂ 太阳能电池的影响 (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) PCE

Fig. 8. Influences of CuGaSe₂ solar cell by different ETL (CdS, TiO₂, SnO₂ and ZnSe): (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF ; (d) PCE.

表 5 CuInSe₂ 电池性能参数模拟值和实验值 [34,93] 及它们之间的百分比差异

Table 5. Simulated and experimental [34,93] performance parameters of CuInSe₂ solar cell and the percentage difference between them.

电池	性能参数	本工作(SCAPS-1D模拟)	实验值[34]	模拟数据与实验值的差异/%	实验值[93]	模拟数据与实验值的差异/%
CuInSe ₂	V_{oc}/V	0.61	0.61	0	0.60	1.67
	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	41.98	42.30	-0.76	39.70	5.74
	$FF/\%$	77.54	74.60	3.94	72.90	6.36
	$PCE/\%$	19.90	19.20	3.65	17.30	15.03

备出的单结 CGS 太阳能器件都具有较高 PCE, 最后通过 ETL 优化了 CGS 太阳能电池能带排列, 提高 V_{oc} 和 PCE. 在本节中, 分别对富 Cu、富 Ga、贫 Se 的生长环境下, 生长温度为 600—900 K 下制备出的能带排列最优的 CGS 太阳能电池进行模拟, 并与底部 CIS 太阳能电池进行电流匹配. 在模拟中, 假设在 2T 单片 CGS/CIS 叠层太阳能电池中具有理想的隧道结, 在顶部和底部电池之间没有电阻或光学损耗 [51,94]. 2T 单片 CGS/CIS 叠层太阳能电池的工作原理如图 9(a) 所示. 太阳光照射到 CGS 顶部太阳能电池, 部分太阳光被顶部 CGS 太阳能电池吸收, 从而产生电流, 另一部分太阳光透过顶部 CGS 太阳能电池达到底部 CIS 太阳能电池, 被 CIS 吸收层吸收后产生电流. 在 2T 单片串联结构中, J_{sc} 受到电流密度最小的子电池的限制. 当顶部和底部电池具有相等或非常相似的光电流时, 器件获得最大 J_{sc} , 即所谓的电流匹配 [95]. 常用于两端叠层太阳能电池电流匹配的方法 [96,97] 是通过减小具有较高 J_{sc} 的子电池吸收层厚度, 降低其 J_{sc} , 使得两个子电池具有相同的 J_{sc} . 对于每个给定的顶部吸收层厚度, 通过 (9) 式获得唯一的透射光谱并用于照射底部电池. 在不同生长温度下进行电流匹配后的结果列于表 6. 模拟结果表明, 底部 CIS 太阳能电池的 J_{sc} 始终大于顶部 CGS 太阳能电池 J_{sc} , 因此需要减少 CIS 吸收层厚度来匹配顶

部电池的 J_{sc} . 对比其他生长温度, 当生长温度为 700 K 时, 顶部电池 CGS 吸收层厚度为 2000 nm, 底部电池 CIS 吸收层厚度为 1336 nm 时, J_{sc} 达到一致, 为 19.99 mA/cm², 2T 单片 CGS/CIS 叠层太阳能电池效率最大, 为 28.91%, 高于单结 CGS 和 CIS 太阳能电池效率. 本工作优化了 CGS 在顶部太阳能电池中的应用, 并为研究人员提供了对全黄铜矿叠层太阳能电池的研究思路.

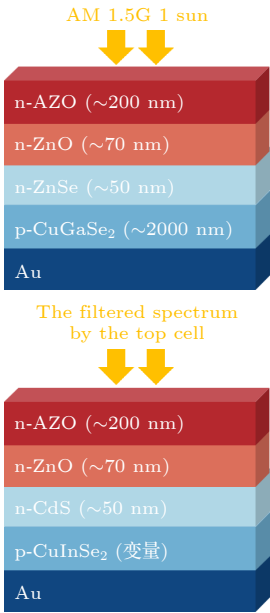


图 9 最终优化后的 2T 单片叠层太阳能电池结构
Fig. 9. Final optimized configuration of the 2T monolithic tandem solar cell.

表 6 不同生长温度下电流匹配后 CGS 顶部电池 (在 AM 1.5G 1 sun 光谱下照射)、CIS 底部电池 (透过 CGS 电池后的光谱下照射) 及 2T 单片叠层器件的光伏性能参数

Table 6. Photovoltaic performance parameters of CGS top cell (irradiated at AM 1.5G 1 sun), CIS bottom cell (irradiated at the transmission spectrum after CGS cell) and 2T monolithic tandem solar cell after current matching at different growth temperatures.

电池	厚度/nm	开路电压/V	短路电流/(mA·cm ⁻²)	填充因子/%	光电转换效率/%
A-600 K-CGS顶部电池	2000	1.06	20.58	85.63	18.63
CIS底部电池	1820	0.59	20.58	77.59	9.42
2T单片叠层太阳能电池	—	1.65	20.58	82.60	28.05
A-700 K-CGS顶部电池	2000	1.16	19.99	86.04	19.92
CIS底部电池	1336	0.58	19.99	76.68	8.99
2T单片叠层太阳能电池	—	1.74	19.99	83.12	28.91
A-800 K-CGS顶部电池	2000	1.22	19.39	86.40	20.35
CIS底部电池	1050	0.57	19.39	75.81	8.38
2T单片叠层太阳能电池	—	1.79	19.39	82.78	28.73
A-900 K-CGS顶部电池	2000	1.03	17.68	82.60	15.07
CIS底部电池	636	0.55	17.68	73.33	7.13
2T单片叠层太阳能电池	—	1.58	17.68	79.47	22.20

5 结 论

本文使用第一性原理计算研究了 CGS 的微观物理性质, 包含能带结构、载流子有效质量、缺陷形成能、缺陷浓度和载流子浓度等. 计算结果表明在 CGS 中空穴载流子主要由 p 型缺陷 V_{Cu} 和 Cu_{Ga} 提供, 而 n 型缺陷 Ga_{Cu} 和 Cu_i 能起到补偿空穴的作用, 在任意化学势点中费米能级都靠近 VBM, 呈 p 型半导体特征. 由于 Cu_{Ga} 和 Ga_{Cu} 都是深能级缺陷, 可能会成为电子-空穴的复合中心, 它们在富 Cu、富 Ga、贫 Se(对应生长点 A) 的生长环境下的缺陷浓度最低, 且主要 n 型缺陷 Cu_i 产生的电子对空穴浓度补偿作用较小. 根据第一性原理计算结果表明, 生长点 A 处制备高效 CGS 吸收材料是较好的选择. 将计算得到带隙、有效态密度、缺陷转变能级、缺陷浓度和空穴浓度作为 SCAPS-1D 的输入参数, 利用与实验相同的 CGS 太阳能电池构型进行初步模拟, 发现当生长环境为富 Cu、富 Ga、贫 Se, 生长温度为 600—900 K 时, 制备出的单结 CGS 太阳能电池具有较高效率, 与第一性原理计算预估的生长条件一致. 之后, 我们使用 ZnSe 替换 CdS 来提高 CGS 太阳能电池的 V_{oc} , FF 和 PCE . 最后, 与 CIS 底部电池进行两端串联模拟表明, 最优生长环境下制备出的 CGS 顶部电池厚度为 2000 nm, CIS 底部电池厚度为 1336 nm 时, 2T 单片叠层太阳能电池的效率为 28.91%, 为进一步实验研究奠定了理论基础.

感谢广西大学多功能计算中心和鸿之微科技为我们提供超级计算机资源.

参考文献

- [1] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [2] Li S H, Li H T, Jiang Y X, Tu L M, Li W B, Pan L, Yang S E, Chen Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 158801 (in Chinese) [李少华, 李海涛, 江亚晓, 涂丽敏, 李文标, 潘玲, 杨仕娥, 陈永生 2018 物理学报 **67** 158801]
- [3] Kasaeian A, Eshghi A T, Sameti M 2015 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **43** 584
- [4] Lin H, Yang M, Ru X N, Wang G S, Yin S, Peng F G, Hong C J, Qu M H, Lu J X, Fang L, Han C, Procel P, Isabella O, Gao P Q, Li Z G, Xu X X 2023 *Nat. Energy* **8** 789
- [5] Chen W, Hong J L, Yuan X L, Liu J R 2016 *J. Cleaner Prod.* **112** 1025
- [6] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, Yasaki Y, Kato T,

- Sugimoto H 2019 *IEEE J. Photovoltaics* **9** 1863
- [7] Green M A, Dunlop E D, Yoshita M, Kopidakis N, Bothe K, Siefert G, Hao X J 2024 *Prog. Photovoltaics* **32** 3
- [8] Andreani L C, Bozzola A, Kowalczewski P, Liscidini M, Redorici L 2019 *Adv. Phys. X* **4** 1548305
- [9] Wang J Z, Qi Y C, Zheng H F, Wang R L, Bai S Y, Liu Y N, Liu Q, Xiao J, Zou D C, Hou S C 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 13201
- [10] Miyasaka T, Kulkarni A, Kim G M, Öz S, Jena A K 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902500
- [11] Wu X W, Ming C, Shi J, Wang H, West D, Zhang S B, Sun Y Y 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 046101
- [12] Wang X T, Fu Y H, Na G R, Li H D, Zhang L J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 157101 (in Chinese) [王雪婷, 付钰豪, 那广仁, 李红东, 张立军 2019 物理学报 **68** 157101]
- [13] Green M A, Bremner S P 2017 *Nat. Mater.* **16** 23
- [14] Wang R, Huang T Y, Xue J J, Tong J H, Zhu K, Yang Y 2021 *Nat. Photonics* **15** 411
- [15] Zhao S, Zhou H, Wang S Y, Han F, Jiang S H, Shen X Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 038801 (in Chinese) [赵颂, 周华, 王淑英, 韩非, 蒋斯涵, 沈向前 2022 物理学报 **71** 038801]
- [16] Yue M, Wang Y, Liang H L, Mei Z X 2022 *Chinese Phys. B* **31** 088801
- [17] Sharif M N, Yang J S, Zhang X K, Tang Y H, Wang K F 2023 *Solar RRL* **7** 2300156
- [18] Eperon G E, Hörantner M T, Snaith H J 2017 *Nat. Rev. Chem.* **1** 0095
- [19] Ameri T, Li N, Brabec C J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2390
- [20] Chen L J, Niu G X, Niu L B, Song Q L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 038802
- [21] Xie X P, Bai Q Y, Liu G, Dong P, Liu D W, Ni Y F, Liu C B, Xi H, Zhu W D, Chen D Z, Zhang C F 2022 *Chin. Phys. B* **31** 108801
- [22] Adhyaksa G W P, Johlin E, Garnett E C 2017 *Nano Lett.* **17** 5206
- [23] Hou F H, Ren X Q, Guo H K, Ning X L, Wang Y L, Li T T, Zhu C J, Zhao Y, Zhang X D 2024 *Nano Energy* **124** 109476
- [24] Todorov T K, Bishop D M, Lee Y S 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **180** 350
- [25] Young D L, Abushama J, Noufi R, Xiaonan Li, Keane J, Gessert T A, Ward J S, Contreras M, Symko-Davies M, Coutts T J 2002 *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, May 19–24, 2002 pp608–611
- [26] Nishiwaki S, Siebentritt S, Walk P, Lux-Steiner M Ch 2003 *Prog. Photovoltaics* **11** 243
- [27] Schmid M, Caballero R, Klenk R, Krč J, Rissom T, Topi M, Lux-Steiner M Ch 2010 *EPJ Photovolt.* **1** 10601
- [28] Outlaw-Spruell K, Crunk J, Septina W, Muzzillo C P, Zhu K, Gaillard N 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 54607
- [29] Leijtens T, Bush K A, Prasanna R, McGehee M D 2018 *Nat. Energy* **3** 828
- [30] Ramanujam J, Singh U P 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1306
- [31] Xiao H, Tahir-Kheli J, Goddard W A 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 212
- [32] Ishizuka S 2019 *Phys. Status Solidi A* **216** 1800873
- [33] Siebentritt S, Schuler S 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1621
- [34] Feurer T, Carron R, Torres Sevilla G, Fu F, Pisoni S, Romanyuk Y E, Buecheler S, Tiwari A N 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901428
- [35] Gong J B, Gao D Q, Ma Z Y, Yang X K, Zhang J J, Liu X X, Chen C, Tang J, Da B, Li J M, Fang G J, Xiao X D 2022 *Solar RRL* **6** 2200766

- [36] Prathapani S, Zhan Y Q 2021 *Energy Technol.* **9** 2100193
- [37] Zhang Y, Wang Q, Zhang X B, Peng N, Liu Z Q, Chen B Z, Huang S S, Wang Z Y 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 028802
- [38] Bush K A, Manzoor S, Frohna K, Yu Z S J, Raiford J A, Palmstrom A F, Wang H P, Prasanna R, Bent S F, Holman Z C, McGehee M D 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2173
- [39] Hibberd C J, Chassaing E, Liu W, Mitzi D B, Lincot D, Tiwari A N 2010 *Prog. Photovoltaics* **18** 434
- [40] Kemell M, Ritala M, Leskelä M 2005 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **30** 1
- [41] Chen S Y, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1522
- [42] Gan Y J, Jiang Q B, Qin B Y, Bi X G, Li Q L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 038801 (in Chinese) [甘永进, 蒋曲博, 覃斌毅, 毕雪光, 李清流 2021 物理学报 **70** 038801]
- [43] Hossain M K, Samajdar D P, Das R C, Arnab A A, Rahman Md F, Rubel M H K, Islam Md R, Bencherif H, Pandey R, Madan J, Mohammed M K A 2023 *Energy Fuels* **37** 3957
- [44] Hossain M K, Toki G F I, Madan J, Pandey R, Bencherif H, Mohammed M K A, Islam Md R, Rubel M H K, Rahman Md F, Bhattarai S, Samajdar D P 2023 *New J. Chem.* **47** 8602
- [45] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [46] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [47] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [48] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [49] Pindolia G, Shinde S M, Jha P K 2022 *Sol. Energy* **236** 802
- [50] Choudhary K, Berex M, Jiang J, Pachter R, Lamoén D, Tavazza F 2019 *Chem. Mater.* **31** 5900
- [51] Minbashi M, Ghobadi A, Ehsani M H, Dizaji H R, Memarian N 2018 *Sol. Energy* **176** 520
- [52] Madan J, Shivani, Pandey R, Sharma R 2020 *Sol. Energy* **197** 212
- [53] Gupta G K, Dixit A 2018 *Opt. Mater.* **82** 11
- [54] Islam Md T, Jani Md R, Islam A F, Shorowordi K Md, Chowdhury S, Nishat S S, Ahmed S 2021 *IEEE Trans. Electron Devices* **68** 618
- [55] Houck D W, Siegler T D, Korgel B A 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 1494
- [56] Wang R, Dou B Y, Zheng Y F, Wei S H 2022 *Sci. China: Phys., Mech. Astron.* **65** 107311
- [57] Liu X H, Hu Y 2022 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** 6253
- [58] Persson C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 072106
- [59] Chowdhury M S, Shahahmadi S A, Chelvanathan P, Tiong S K, Amin N, Techato K, Nuthammachot N, Chowdhury T, Suklueng M 2020 *Results Phys.* **16** 102839
- [60] Simya O K, Mahaboobatcha A, Balachander K 2015 *Superlattice Microstruct.* **82** 248
- [61] Gupta G K, Dixit A 2020 *Int. J. Energy Res.* **44** 3724
- [62] Ahmed S, Jannat F, Khan Md A K, Alim M A 2021 *Optik* **225** 165765
- [63] Saad M, Kassia A 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1927
- [64] Saad M, Kassia A 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77** 415
- [65] Aida Y, Depredurand V, Larsen J K, Arai H, Tanaka D, Kurihara M, Siebentritt S 2015 *Prog. Photovoltaics* **23** 754
- [66] Wang J Q, Wang Z H, Wang W, Wang Y, Hu X L, Liu J X, Gong X Z, Miao W L, Ding L L, Li X B, Tang J G 2022 *Nanoscale* **14** 6709
- [67] Abdelaziz S, Zekry A, Shaker A, Abouelatta M 2020 *Opt. Mater.* **101** 109738
- [68] Azri F, Meftah A, Sengouga N, Meftah A 2019 *Sol. Energy* **181** 372
- [69] Ganose A M, Scanlon D O 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 1467
- [70] Bencherif H, Meddour F, Elshorbagy M H, Khalid Hossain M, Cuadrado A, Abdi M A, Bendib T, Kouada S, Alda J 2022 *Micro Nanostruct.* **171** 207403
- [71] Alsalmi A, Alsaeedi H 2022 *Nanomaterials* **13** 96
- [72] Moiz S A, Alzahrani M S, Alahmadi A N M 2022 *Polymers* **14** 3610
- [73] Dai C M, Xu P, Huang M L, Cai Z H, Han D, Wu Y N, Chen S Y 2019 *APL Mater.* **7** 081122
- [74] Huang D, Persson C, Ju Z P, Dou M F, Yao C M, Guo J 2014 *EPL* **105** 37007
- [75] Ju Z P, Lin C Q, Xue Y, Huang D, Persson C 2023 *J. Phys. Chem. Solids* **183** 111655
- [76] Green M A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 2944
- [77] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [78] Lany S, Zunger A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235104
- [79] Huang D, Lin C Q, Xue Y, Chen S Y, Zhao Y J, Persson C 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 25258
- [80] Van De Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [81] Chu W B, Zheng Q J, Prezhdo O V, Zhao J, Saidi W A 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaw7453
- [82] Wei J C, Jiang L L, Huang M L, Wu Y N, Chen S Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2104913
- [83] Huang M L, Zheng Z N, Dai Z X, Guo X J, Wang S S, Jiang L S, Wei J C, Chen S Y 2022 *J. Semicond.* **43** 042101
- [84] Huang M L, Cai Z H, Wang S S, Gong X G, Wei S H, Chen S Y 2021 *Small* **17** 2102429
- [85] Ma J, Wei S H, Gessert T A, Chin K K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245207
- [86] Wang C L, Zhao Y, Ma T S, An Y D, He R, Zhu J W, Chen C, Ren S Q, Fu F, Zhao D W, Li X F 2022 *Nat. Energy* **7** 744
- [87] Wei S H, Zhang S B 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1994
- [88] Fan S W, Chen Y, Yang L 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 19446
- [89] Choi J W, Shin B, Gorai P, Hoyer R L Z, Palgrave R 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 1553
- [90] Patel P K 2021 *Sci. Rep.* **11** 3082
- [91] Deepthi Jayan K, Sebastian V 2021 *Sol. Energy* **217** 40
- [92] Hossain M K, Uddin M S, Toki G F I, Mohammed M K A, Pandey R, Madan J, Rahman Md F, Islam Md R, Bhattarai S, Bencherif H, Samajdar D P, Amami M, Dwivedi D K 2023 *RSC Adv.* **13** 23514
- [93] Liang H M, Feng J G, Rodríguez-Gallegos C D, Krause M, Wang X, Alvianto E, Guo R J, Liu H H, Kothandaraman R K, Carron R, Tiwari A N, Peters I M, Fu F, Hou Y 2023 *Joule* **7** 2859
- [94] Jafarzadeh F, Aghili H, Nikbakht H, Javadpour S 2022 *Sol. Energy* **236** 195
- [95] Xu Q J, Zhao Y, Zhang X D 2020 *Sol. RRL* **4** 1900206
- [96] Singh V K, Srivastava S, Singh A K, Chauhan M S, Patel S P, Singh R S 2023 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **30** 98747
- [97] Zhang M R, Zhu Z W, Yang X Q, Yu T X, Yu X Q, Lu D, Li S F, Zhou D Y, Yang H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 058801 (in Chinese) [张美荣, 祝曾伟, 杨晓琴, 于同旭, 郁晓琦, 卢获, 李顺峰, 周大勇, 杨辉 2023 物理学报 **72** 058801]

Top cell design and optimization of all-chalcopyrite CuGaSe₂/CuInSe₂ two-terminal tandem solar cells*

Zhong Jian-Cheng¹⁾ Zhang Xiao-Tian¹⁾ Lin Chang-Qing¹⁾
Xue Yang¹⁾ Tang Huan¹⁾ Huang Dan^{1)2)†}

¹⁾ (School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

²⁾ (Guangxi Key Laboratory of Precision Navigation Technology and Application,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(Received 28 January 2024; revised manuscript received 17 March 2024)

Abstract

Solar cells have attracted much attention, for they can convert solar energy directly into electric energy, and have been widely utilized in manufacturing industry and people's daily life. Although the power conversion efficiency (PCE) of single-junction solar cells has gradually improved in recent years, its maximum efficiency is still limited by the Shockley-Queisser (SQ) limit of single-junction solar cells. To exceed the SQ limit and further obtain high-efficiency solar cells, the concept of tandem solar cells has been proposed. In this work, the chalcopyrite CuGaSe₂/CuInSe₂ tandem solar cells are studied systematically in theory by combining first-principle calculations and SCAPS-1D device simulations. Firstly, the electronic structure, defect properties and corresponding macroscopic performance parameters of CuGaSe₂ (CGS) are obtained by first-principles calculations, and are used as input parameters for subsequent device simulations of CGS solar cells. Then, the single-junction CGS and CuInSe₂ (CIS) solar cells are simulated by using SCAPS-1D software, respectively. The simulation results for the single junction CIS solar cells are in good agreement with the experimental values. For single-junction CGS cells, the device simulations reveal that the CGS single-junction solar cells have the highest short-circuit current (J_{sc}) and PCE under the Cu-rich, Ga-rich and Se-poor chemical growth condition. Further optimization in the growth environment with the highest short circuit current (J_{sc}) shows that the open-circuit voltage (V_{oc}) and PCE of CGS solar cells can be improved by replacing the electron transport layer (ETL) with ZnSe. Finally, after the optimized CGS and CIS solar cells are connected in series with two-terminal (2T) monolithic tandem solar cell, the device simulation results show that under the growth temperature of 700 K and the growth environment of Cu-rich, Ga-rich, and Se-poor, with ZnSe serving as the ETL, the CGS thickness of 2000 nm and the CIS thickness of 1336 nm, the PCE of 2T monolithic CGS/CIS tandem solar cell can reach 28.91%, which is higher than the ever-recorded efficiency of the current single-junction solar cells, and shows that this solar cell has a good application prospect.

Keywords: first-principles calculations, SCAPS-1D, p-type absorber CuGaSe₂, tandem solar cells

PACS: 31.15.A-, 02.60.Cb, 61.82.Fk, 88.40.jp

DOI: 10.7498/aps.73.20240187

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61964002), the Natural Science Foundation of Guangxi Province, China (Grant No. ZY23055002), and the Opening Project of Guangxi Key Laboratory of Precision Navigation Technology and Application, China (Grant No. DH202316).

† Corresponding author. E-mail: danhuang@gxu.edu.cn

全黄铜矿 $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ 两端叠层太阳能电池的顶端设计与优化

钟建成 张笑天 林常青 薛阳 唐欢 黄丹

Top cell design and optimization of all-chalcopyrite $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ two-terminal tandem solar cells

Zhong Jian-Cheng Zhang Xiao-Tian Lin Chang-Qing Xue Yang Tang Huan Huang Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 103101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240187

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240187>

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

CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

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>

Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er^{3+} -doped TiO_2

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

Fe_mB_{20} ($m = 1, 2$)团簇中超快自旋动力学的第一性原理研究

First-principles study of ultrafast spin dynamics in Fe_mB_{20} ($m = 1, 2$) clusters

物理学报. 2021, 70(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210056>

低温制备 SnO_2 电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO_2 electron transport layer for perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>