光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024010302

CIGS薄膜太阳电池的数值模拟研究

陈金福[1]，王　莉[1]，董志虎[1]，蔡　阳[2]，覃新宇[2]，何春清[1]*

（1. 武汉大学 物理科学与技术学院，武汉 430074；2. 湖北省电力规划设计研究院有限公司，武汉 430040）

摘　要： 建立了铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池结构模型，利用SCAPS模拟计算得到CIGS薄膜太阳能电池的载流子生成率、能带排列、电场强度等，研究了CIGS薄膜太阳能电池吸收层的Ga组分含量、不同共蒸法制备的电池吸收层缺陷密度、吸收层厚度、掺杂浓度对电池输出性能的影响。结果表明，单步共蒸法制备的电池中CIGS/CdS异质结“尖峰状”的能带排列有利于载流子传输；当Ga组分含量在30%时，太阳能电池的输出性能优异。三步共蒸法制备的电池吸收层缺陷密度进一步降低，可提升电池的输出性能。吸收层厚度为2.0 μm厚的电池吸收层即可吸收大部分的光子，继续增加吸收层厚度会导致短路电流密度降低。增大吸收层掺杂浓度，提高了光生电动势、增大了开路电压，但CIGS/CdS异质结界面处势垒下降，载流子复合率上升，导致短路电流密度下降。优化CIGS薄膜太阳能电池参数后，利用SCAPS模拟得到其转换效率达到了27.67%。

关键词： SCAPS；铜铟镓硒；组分含量；掺杂浓度；输出性能

中图分类号： TK513　**文章编号：** 1001－5868(2024)03－0369－09

Numerical Simulation of CIGS Thin-Film Solar Cells

CHEN Jinfu[1], WANG Li[1], DONG Zhihu[1], CAI Yang[2], QIN Xinyu[2], HE Chunqing[1]

(1. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430074, CHN;
2. Hubei Electric Power Planning, Design and Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430040, CHN)

Abstract: This study investigates various copper-indium-gallium-selenium (CIGS) thin-film solar cells by adjusting the Ga component ratio, defect density, thickness, and doping concentration of the absorption layer in simulations using the SCAPS software. The results are correlated with the carrier generation rate, energy band alignment, and electric field. The simulations indicate that for a thin-film solar cell prepared via single-step co-evaporation, the energy-spike-like band alignment of the CIGS/CdS heterojunction facilitates carrier transport, resulting in excellent output performance when the Ga content is 30%. In contrast, the output performance of a solar cell prepared via three-step co-evaporation exceeds that of a solar cell prepared via single-step co-evaporation due to the lower defect density of its absorption layer. Increasing the thickness of the absorption layer causes the 2.0 μm-thick layer to absorb most ultraviolet-visible light photons, but further increases decrease the short-circuit current density. Moreover, the open-circuit voltage and optovoltage of the solar cell increase with doping concentration, while the short-circuit current and potential barrier of the CIGS/CdS heterojunction decrease. By optimizing the thin-film solar-cell parameters, the photovoltaic conversion efficiency of the CIGS thin-film solar cell reached a maximum of 27.67%.

Key words: SCAPS; copper-indium-gallium-selenium (CIGS); component ratio; doping concentration; output performance

收稿日期：2024－01－03.

* **通信作者：**何春清

0 引言

进入二十一世纪，随着传统化石能源的急剧消耗，能源供应已无法满足人类的需求，导致能源需求短缺和环境污染问题日益严重。而光伏太阳能作为可持续性清洁能源之一正逐渐受到各国的关注。目前，光伏太阳能电池主要为硅基电池。单晶硅电池光电转换效率高但制备高纯度单晶硅的成本高，而多晶硅电池的光电转换效率低[1]，因此研发其他新型高效薄膜太阳能电池已成为热门的研究方向。铜铟镓硒薄膜太阳能电池，其吸收层材料为铜铟镓硒(CIGS)，其吸收系数高达 10^5 cm^{-1}[2]。与硅基电池相比，CIGS 薄膜太阳能电池仅需几微米左右的吸收层即可吸收大部分的入射太阳光，其制造成本更低、光电转换效率高[4]，因而受到研究者的广泛关注。在铜铟硒(CIS)中掺杂 Ga 替换 In 制备 CIGS，通过改变掺杂浓度可调节其带隙(1.02～1.69 eV)[3]，从而实现 CIGS 太阳能电池吸收层的可吸收光与太阳光谱更好地匹配。CIGS 薄膜的制备工艺简单、成熟，利用多种方法(如磁控溅射[5]、蒸镀[6]、电化学沉积[7]等)可实现工业生产。

1974 年，Bell 实验室的研究人员 Wagner 等[8]成功制备出光电转换效率达到 5%的 CIS/CdS 异质结太阳能电池。随着对 CIS 太阳能电池研究的不断深入，研究者发现，在 CIS 吸收层中引入 Ga 元素制备 CIGS 薄膜太阳能电池，可以进一步提升其光伏输出性能。随着 CIGS/CdS 异质结薄膜太阳能电池研究的深入展开，CIGS 薄膜太阳能电池的结构设计以及制备工艺取得了一系列突破，其光电转换效率随之不断提高[9-12]。2016 年，德国 SZW 实验室利用共蒸法制备 CIGS 薄膜并掺杂碱金属(PDT)的沉积工艺，制备的 CIGS 太阳能电池的光电转换效率高达 22.6%[13]。然而，该电池的光电转换效率远低于其单结电池的理论光电转换效率极限值(约为 33%)[14]。通常情况下，CIGS 薄膜太阳能电池的 CIGS 吸收层产生了绝大部分的光生载流子，其净生成率高度依赖 CIGS 中 Ga 的含量、缺陷密度、光吸收率/薄膜厚度、掺杂浓度等薄膜特性，因而 CIGS 吸收层材料特性几乎直接决定了 CIGS 太阳能电池的短路电流密度。对于 CIGS/CdS 异质结太阳能电池，异质结界面处的光生载流子传输与界面处的能带排列情况密切相关。因此，深入研究 CIGS 吸收层材料特性、CIGS/CdS 异质结能带排列对设计研发高性能 CIGS 薄膜太阳能电池至关重要。

随着计算机技术在材料科学中的广泛应用，研究者通过理论研究，利用数值模拟开展了太阳能电池输出性能与工作温度、薄膜特性等依赖关系的研究[15-16]，极大地缩短了薄膜太阳能电池的设计研发周期。本研究工作设计了基于 CIGS/CdS 异质结的多层薄膜太阳能电池结构，通过 SCAPS 软件模拟计算了 CIGS 薄膜太阳能电池载流子生成率、CIGS/CdS 异质结的内建电场强度、CIGS/CdS/AZO 层的能带排列等 CIGS 薄膜及异质结特性，研究了 CIGS 薄膜太阳能电池吸收层的 Ga 组分含量、缺陷密度、厚度、掺杂浓度对 CIGS 薄膜太阳能电池输出性能的影响。结果表明，优化电池参数后 CIGS 薄膜太阳能电池光电转换效率高达 27.67%，本工作为优化 CIGS 薄膜太阳能电池设计及制备生产工艺提供了有益的理论指导。

1 CIGS 薄膜太阳能电池数值模拟的研究方法

1.1 SCAPS 软件的模拟仿真

SCAPS 是一维的太阳能电池数值模拟软件，由根特大学的 Burgelman 教授根据半导体物理的泊松方程和电流的连续性方程为基础开发而来[17]，一维情形下的方程如下所示：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\varepsilon\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi\right)=q(p-n+N_{\mathrm{d}}^{+}-N_{\mathrm{a}}^{-}+p_{\mathrm{t}}-n_{\mathrm{t}}) \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}x}=q(R-G) \tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}x}=q(G-R) \tag{3}$$

式中，p 为空穴载流子浓度，n 为电子载流子浓度，q 为元电荷，x 表示到底电极的距离，ψ 为静电势能，ε 为介电常数，p_{t} 为空穴陷阱的浓度，n_{t} 为电子陷阱的浓度，N_{a}^{-} 为受主浓度，N_{d}^{+} 为施主浓度，J_{n} 为电子电流密度，J_{p} 为空穴电流密度，R 为净复合率，G 为光生载流子生成率。

根据用户建立的多层薄膜太阳能电池结构模型，在 SCAPS 软件界面用户需输入每一层的厚度、带隙、电子亲和能等参数，并设置太阳能电池模拟的初始条件，如光照、温度等参数，运行 SCAPS 软件，从而获得模型太阳能电池的 J-V 特性曲线、载流子生成率、异质结的能带排列等特性。

1.2　CIGS 薄膜太阳能电池模型

本研究在钠钙玻璃(SLG)上建立了 Mo/CIGS/CdS/AZO/MgF_2/Al 的薄膜太阳能电池结构模型，如图 1 所示。SLG 材料稳定性高，连续的溅射沉积对其产生的损伤较小[18]。钼电极与 CIGS 层间可以形成良好的欧姆接触，这有助于减少薄膜太阳能电池器件的电压损失[19-20]。CIGS 吸收层可以与 CdS 缓冲层形成 pn 异质结，同时缓冲层能有效阻止 AZO 窗口层氧化物薄膜沉积过程中的高能粒子对 CIGS 吸收层的轰击损伤[21]。CIGS 吸收层吸收透过 CdS 缓冲层的大部分入射光子产生电子-空穴对，在 CIGS/CdS 异质结内建电场的作用下电子-空穴对发生有效分离，生成有效的光生载流子。电子和空穴分别由 Al 电极和 Mo 电极收集。入射光子通过 AZO 层传输到吸收层，AZO 窗口层较低的电阻也可以减少电流损失[22]。为了减少入射光的反射损失，在太阳能电池的窗口表面蒸镀减反层 MgF_2。

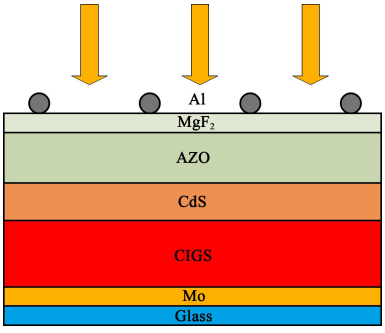


图 1　CIGS 薄膜太阳能电池结构模型

1.3　CIGS 太阳能电池材料特性参数

1.3.1　薄膜材料基本参数

模型 CIGS 薄膜太阳能电池的每一层薄膜材料特性参数取自文献[23-25]数据，如表 1 所示。表 1 中部分材料参数如厚度、带隙、亲和能、受主掺杂浓度、吸收系数和缺陷浓度并未完全给出，这些参数对太阳能电池性能的影响将在后续深入讨论。

1.3.2　吸收层中带隙、亲和能、缺陷密度等参数

一般地，Ga 含量变化会导致 CIGS 吸收层带隙、亲和能、缺陷密度的变化[3,26]。铜铟硒的带隙 E_g(CIS)=1.02 eV，铜镓硒的带隙 E_g(CGS)=1.69 eV，$CI_{1-m}G_mS$ 的带隙满足 Vagard 定律[26]，其关系式如式(4)所示。CIS 的电子亲和能为 4.5 eV，CGS 的电子亲和能为 4.3 eV，两者相差 0.2 eV，$CI_{1-m}G_mS$ 的电子亲和能满足线性关系式(5)。

$$E_g(CI_{1-m}G_mS)=1.02+0.67m+bm(m-1) \quad (4)$$

$$A(CI_{1-m}G_mS)=4.5m+4.3(1-m) \quad (5)$$

式(4)中，Ga/(Ga+In)为 m(Ga 原子含量)、b 取值为 0.1，$E_g(CI_{1-m}G_mS)$ 为 CIGS 吸收层的带隙值。式(5)中 $A(CI_{1-m}G_mS)$ 为不同 CIGS 吸收层的电子亲和能。由公式(4～5)计算得到 CIGS 薄膜太阳能电池的吸收层的电子亲和能 A、带隙 E_g 随 m 变化的关系，如表 2 所示。同时，表 2 中 CIGS 薄膜太阳能电池的吸收层缺陷密度 N_t 为文献中单步共蒸法制备厚度 2 μm 的 CIGS 薄膜缺陷密度实验结果[3]。由表 2 可知，随着 Ga 含量的增加，带隙和电子亲和能逐步增大；而随着 Ga 含量增加至 30%时，缺陷密度不断减少至最小值 1.2×10^{15} cm^{-3}；随着 Ga 含量继续增加，缺陷密度反而显著增大。基于表 1 和表 2 中的材料特性参数，在后续讨论中将利用 SCAPS 软件模拟研究 Ga 含量对 CIGS 薄膜太阳能电池性能的影响。

表 1　CIGS 薄膜太阳能电池各层薄膜材料参数

参数	CIGS	CdS	AZO
厚度/μm	various	0.05	0.05
带隙 E_g/eV	grade	2.4	3.3
亲和能 A/eV	various	4.2	4.45
介电常数 ε	13.6	10	9
导带密度 N_c/cm^{-3}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
价带密度 N_v/cm^{-3}	1.5×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
电子迁移速率 υ_e/(cm^2/Vs)	3.9×10^{7}	1×10^{7}	1×10^{7}
空穴迁移速率 υ_h/(cm^2/Vs)	1.4×10^{7}	1×10^{7}	1×10^{7}
电子热速度 μ_e/(cm/s)	100	100	100
空穴热速度 μ_h/(cm/s)	12.5	25	25
施主掺杂浓度 N_d/cm^{-3}	0	1×10^{17}	1.8×10^{20}
受主掺杂浓度 N_a/cm^{-3}	various	100	10
高斯峰值偏离导带值/eV	0.6	1.2	1.65
缺陷浓度 N_t/cm^{-3}	various	1.0×10^{14}	1.0×10^{15}
电子捕获速度 σ_e/(cm^3/s)	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}
空穴捕获速度 σ_h/(cm^3/s)	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}
缺陷分布类型	高斯	高斯	高斯
特征能级/eV	0.1	0.1	0.1

表 2　单步共蒸法制备 CIGS 薄膜太阳能电池的吸收层带隙 E_g、电子亲和能 A、缺陷密度 N_t 的关系

m	E_g/eV	A/eV	N_t/cm^{-3}
0	1.02	4.30	4.3×10^{15}
0.2	1.12	4.34	1.5×10^{15}
0.3	1.18	4.36	1.2×10^{15}
0.4	1.24	4.38	4.0×10^{15}
0.6	1.37	4.42	1.2×10^{16}
0.8	1.52	4.46	2.4×10^{16}
1	1.69	4.50	4.2×10^{16}

1.4　薄膜材料的吸收系数

吸收系数是利用 SCAPS 模拟太阳能电池性能的一个重要输入参数，其实际取值与太阳能电池输出性能结果密切相关。一般而言，薄膜的吸收系数 α 与入射光的波长 λ、椭圆偏振仪(SE)测定的薄膜

消光系数 k 满足以下方程[27]：

$$\alpha=\frac{4\pi k}{\lambda}=\frac{4\pi kE}{1\,240}\times10^{7} \tag{6}$$

式中，k 为薄膜的消光系数，λ 为入射波长，E 为光子能量。计算得到不同 CIGS 薄膜太阳能电池各层材料的吸收系数随光子能量、Ga 含量的变化规律，如图 2 所示。同时，图 2 中 CIGS 薄膜太阳能电池 CdS 层、AZO 层的吸收系数均取自文献[27]报道的实验值。由图 2 可知，CdS 层对中短波光子(300～600 nm)的吸收能力较强，而 AZO 层的吸收能力较弱。随着 Ga 含量的增加，CIGS 吸收层对中长波光子(600～1 200 nm)的吸收能力不断减弱，但中短波光子吸收能力较强。通过 SCAPS 软件输入图 2 中各层薄膜材料的吸收系数，建立模型 CIGS 多层薄膜太阳能电池的各层薄膜对光子的吸收特性。

CIGS 多层薄膜太阳电池薄膜材料特性基本参数、CIGS 层材料特性参数及薄膜吸收系数已由前面讨论给出，利用 SCAPS 输入每一层薄膜材料特性参数，设置太阳能电池的工作温度为 300 K，入射光源为 AM1.5G 太阳光谱，入射光源照射薄膜太阳能电池结构模型的顶层。窗口层 AZO 和底层 SLG 反射率分别为 0.1 和 0.9。缺陷导致的载流子复合模型采用 SCAPS 软件内置 S-R-H 缺陷模型，电池顶层 Al 电极和底层 Mo 电极的电阻可忽略不计。

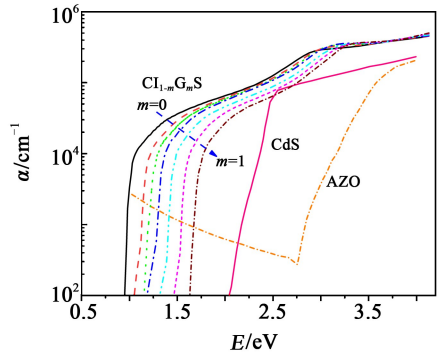


图 2 CIGS 薄膜太阳能电池各层材料的吸收系数

2 结果与讨论

2.1 吸收层 Ga 含量对 CIGS/CdS 异质结能带排列及单步共蒸制备电池输出性能的影响

对于共蒸法制备的不同 Ga 含量、吸收层厚度 2 μm 的 CIGS 薄膜太阳能电池，其禁带宽度、单步共蒸制备的吸收层缺陷密度、电子亲和能、吸收系数随不同 Ga 含量的变化由图 2 和表 2 给出。设定 CIGS 薄膜太阳能电池吸收层 Ga 含量从 m=0 增加至 m=1，CdS 缓冲层和 AZO 窗口层的材料参数见表 1，利用 SCAPS 模拟研究吸收层 Ga 含量对 CIGS 薄膜太阳能电池的 CIGS/CdS 异质结能带排列及电池输出性能的影响，从而获得电池输出性能最佳时的吸收层特性参数。

2.1.1 CIGS/CdS 异质结的能带排列

图 3 是由 SCAPS 模拟得到的 CIGS 薄膜太阳能电池的 CIGS/CdS/AZO 多层薄膜的能带图，其中，X 为不同薄膜中位置至 Mo 电极的距离。对于 CIGS 吸收层和 CdS 缓冲层在界面处形成的异质结，由图 3 可知 CdS 缓冲层的导带过渡到 CIGS 吸收层的导带发生向下的阶跃(CBO)，导致异质结界面处 CIGS 的能带略微向下弯曲而 CdS 的能带向上弯曲呈现“尖峰状”。而且，由 CIGS/CdS 异质结处能带排列的局部放大图可知，随着 Ga 含量由 m=0 增加到 m=1，CBO 偏移量由 0.1 eV 增加到 0.3 eV。一般而言，当 CIGS/CdS 异质结界面处能带排列呈“尖峰状”且 CBO 正偏移量较小为 0～0.4 eV 时，CIGS 吸收层产生的光生电子更容易跨越界面势垒向 CdS 层传输，同时 CdS 层的载流子向 CIGS 层的传输受到抑制，这有利于减少载流子的复合、提高短路电流密度和开路电压[28]。模拟结果表明，不同 Ga 含量的 CIGS/CdS 异质结的 CBO 值均小于 0.3 eV，因此在 CIGS 薄膜太阳电池结构中引入 CdS 缓冲层将有利于提高电池的输出性能。

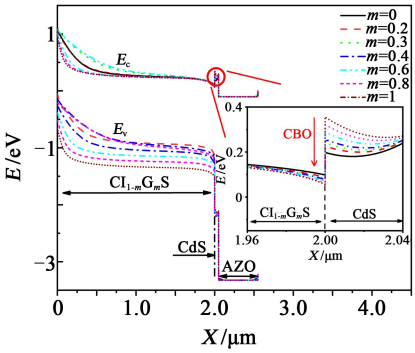


图 3 不同 Ga 含量的 CIGS/CdS/AZO 多层薄膜的能带图

2.1.2 Ga 含量对载流子复合率、载流子生成率及单步共蒸制备 CIGS 太阳能电池输出性能的影响

图 4 所示为 CIGS 薄膜太阳能电池中 CIGS/CdS/AZO 层的载流子复合率随 Ga 含量的变化曲线。由图 4 可知，随着 Ga 含量的增加(m'<0.3)，CIGS 层的载流子复合率不断下降；当 m'=0.3，CIGS 层的载流子复合率最低；随着 Ga 含量的继续增大(0.3<m'≤1)，CIGS 层的复合率显著增加。由于 CIGS 层中 Ga 含量并不影响 CdS 层、AZO 层

的缺陷特性，因而其载流子复合率无变化。CIGS 层中 Cu_{In}，Cu_{Ga} 替位，以及 V_{cu} 空位等多种缺陷为载流子的复合中心，随着缺陷密度的增多，载流子复合加剧[29]。因此，随着 CIGS 薄膜中 Ga 含量增加至 30%时，缺陷密度最少，载流子复合概率最低。但随着 Ga 含量继续增加时，缺陷密度显著增加，加剧了载流子的复合。

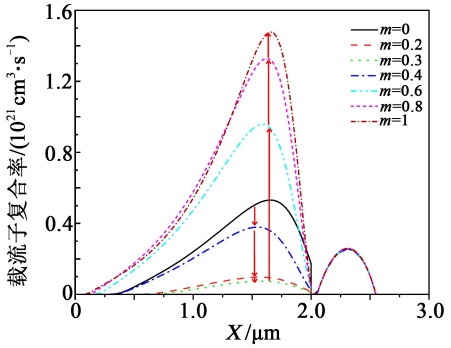


图 4　CIGS/CdS 的载流子复合率随 Ga 含量的变化

图 5 所示为 CIGS 薄膜太阳能电池中 CIGS/CdS/AZO 的载流子生成率随 Ga 含量的变化曲线，其中 X 为不同薄膜中位置至 Mo 电极的距离。由图 5 可知，AZO 层和 CdS 层的载流子生成率不受 Ga 含量的影响，Ga 含量变化对 CIGS 吸收层的载流子生成率影响较大。随着 Ga 含量的增加($m<0.3$)，吸收层的载流子生成率不断提高；当 $m=0.3$，载流子生成率最高；随着 Ga 含量的继续增大($0.3<m\leqslant 1$)，生成率迅速下降。由表 2 可知 Ga 含量的增加会导致 CIGS 层的带隙不断改变，带隙宽度由 1.02 eV 增加至 1.69 eV。随着 Ga 含量增加至 $m=0.3$ 时，其光学带隙(1.18 eV)逐渐趋于太阳光谱中的光子辐射强度极大值(光子能量约为 1.20 eV)[27]，因而 Ga 含量为 30%时，CIGS 吸收层的载流子生成率最高。随着 Ga 继续增加，其光学带隙对应的光子能量反而逐渐偏离太阳光谱中的光子辐射强度极大值，因

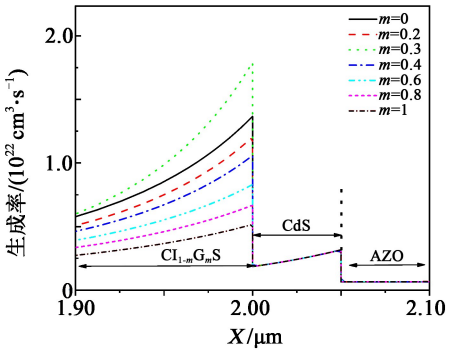


图 5　CIGS/CdS/AZO 的载流子生成率随 Ga 含量的变化

而 CIGS 吸收层的载流子生成率降低。随着光子入射距底层 Mo 电极的距离增加，太阳可见光的吸收率增加，载流子生成率增加。由于 CdS 和 AZO 为宽禁带半导体，太阳可见光的吸收率低，CdS 和 AZO 层的载流子生成率低。Ga 含量不改变 CdS 和 AZO 层的带隙，因而 CdS 和 AZO 层的光生载流子生成率不依赖于 Ga 含量。

图 6 为 SCAPS 模拟计算得到的 CIGS 薄膜太阳能电池输出性能(J_{sc}，V_{oc}，FF，PCE)对 Ga 含量的依赖关系图。由图 6 可知，随着 Ga 含量的增加($m<0.3$)，电池的 J_{sc}，V_{oc}，FF，PCE 不断提高；当 Ga 含量为 30%时($m=0.3$)，电池的输出性能最佳；随着 Ga 含量的继续增大($0.3<m\leqslant 1$)，电池的输出性能显著下降。

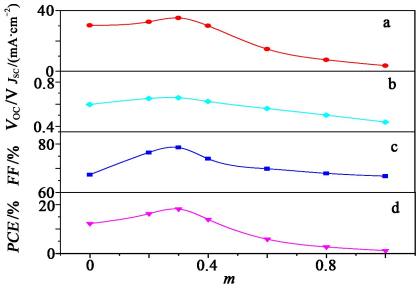


图 6　CIGS 薄膜太阳能电池的输出性能(J_{sc}，V_{OC}，FF，PCE)

薄膜太阳能电池的开路电压 V_{oc}、填充因子 FF、光电转换效率 PCE 分别满足以下公式：

$$V_{oc}=\frac{E_g}{q}-V_{loss} \tag{7}$$

$$FF=\frac{V_{oc}-\ln(V_{oc}+0.72)}{V_{oc}+1} \tag{8}$$

$$PCE=\frac{V_{oc}\times J_{sc}\times FF}{P_{in}} \tag{9}$$

式中，E_g 为吸收层光学带隙，q 为元电荷，P_{in} 为固定的光入射功率，J_{sc} 为短路电流密度，V_{loss} 为单电池内的电压损失量，其中 V_{loss} 与吸收层材料缺陷密度、光生净载流子密度等密切相关[27]。由式(7)可知，吸收层光学带隙 E_g 增大或者电压损失量 V_{loss} 减少将有效提高开路电压。由式(8)和(9)可知，填充因子 FF 和光电转换效率 PCE 随开路电压增加而增加，而 PCE 与开路电压和短路电流密度 J_{sc} 正相关。由于随着 Ga 含量增加至 $m=0.3$，单步共蒸制备的 CIGS 层缺陷密度降低至最小值，光生载流子净生成率增加至最大值、电压损失量 V_{loss} 减小至最低，导致开路电压、填充因子及短路电流密度增加[30]。

因此，当 Ga 含量 30%时，CIGS 带隙值为 1.18 eV，电子亲和能为 4.36 eV，缺陷密度为 1.2×10^{15} cm^{-3}，CIGS 薄膜太阳能电池光电转换效率增加至 18.22%，其输出性能表现优异。

2.2 吸收层缺陷密度对三步共蒸制备 CIGS 太阳能电池输出性能的影响

根据 Hanna 团队实验数据[3]可知，单步共蒸法制备的 CIGS 太阳能电池（Ga 含量为 30%）缺陷密度低，通过 SCAPS 模拟结果表明载流子复合率较低，CIGS 薄膜太阳能电池光电转换效率达到了 18.22%。实验表明采用多元素多步骤共蒸工艺能够精确调控 CIGS 薄膜生长及其缺陷密度[3]，Hanna 等利用三步共蒸工艺制备的 CIGS 太阳能电池吸收层缺陷密度可低至 5.0×10^{14} cm^{-3}。因此，利用 SCAPS 模拟研究 CIGS 吸收层的缺陷密度对 CIGS 薄膜太阳能电池输出性能的影响。模拟过程中，固定 CIGS 吸收层 Ga 含量为 30%、吸收层厚度为 2.0 μm、工作温度为 300 K，CdS 缓冲层和 AZO 窗口层的材料参数见表 1，CIGS 吸收层缺陷密度采用 Hanna 团队三步共蒸制备的 CIGS 吸收层实验数据。

图 7 所示为 SCAPS 模拟的三步共蒸制备 CIGS 太阳能电池的 J-V 特性对吸收层缺陷密度的依赖关系曲线，其 J_{sc}，V_{oc}，FF，PCE 等输出性能与单步共蒸制备 CIGS 太阳能电池的比较结果如表 3 所示。三步共蒸法制备的太阳能电池的开路电压、短路电流密度略微有所提升，而填充因子和转换效率明显提高。这是由于三步共蒸法制备的太阳能电池的 CIGS 吸收层缺陷密度减少，填充因子、光电转换效率得到有效提高。因此，通过优化 CIGS 薄膜的共蒸制备工艺减少吸收层缺陷密度，可进一步提高 CIGS 薄膜太阳能电池的光电转换效率。

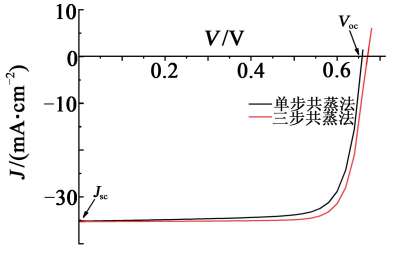


图 7 不同工艺制备的太阳能电池的 J-V 特性曲线

表 3 单步和三步共蒸法制备的 CIGS 薄膜太阳能电池的输出性能（Ga 含量为 30%）

制备工艺	J_{sc}/(mA·cm^{-2})	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
单步共蒸法	35.19	0.66	78.63	18.22
三步共蒸法	35.76	0.67	82.10	19.66

2.3 吸收层厚度 h 对三步共蒸制备 CIGS 薄膜太阳能电池输出性能的影响

一般情况下，薄膜太阳能电池吸收层的厚度既影响电池的综合性能，也决定材料的用料成本。利用 SCAPS 软件模拟优化 CIGS 薄膜太阳能电池最佳吸收层厚度 h，能够有效指导薄膜太阳能电池的工业生产、降低耗材成本。以下工作利用 SCAPS 模拟研究吸收层厚度（1.6～4 μm）对三步共蒸制备 CIGS 薄膜太阳能电池输出性能的影响。模拟过程中，设定 CIGS 吸收层的缺陷密度 $N_t=5.0\times10^{14}$ cm^{-3}，工作温度为 300 K，Ga 含量为 30%，CdS 缓冲层和 AZO 窗口层的材料参数见表 1。

图 8 与图 9 所示分别为 SCAPS 模拟的 CIGS 薄膜太阳能电池的量子转换效率（QE）随吸收层厚度的变化关系和 J-V 特性曲线。由图 8 和图 9 可知，吸收层厚度 h 几乎不影响太阳能电池的开路电压；随着吸收层厚度 h 增加至 2.0 μm，长波光子的 QE 提高，短路电流密度略微上升；随着厚度继续增加至 4 μm，长波光子的 QE 略有增加，但 400～900 nm 光子的 QE 出现明显减小，短路电流密度也出现下降，薄膜太阳能电池的输出性能降低。薄膜太阳能电池的光子吸收率与短路电流密切联系，光在薄膜中的强度 I 与入射薄膜的深度 d 的关系满足 beer-lambert 定律[31]：

$$I=I_0\exp(-\alpha d) \tag{10}$$

式中，I_0 为表面入射的光流强度。可知，长波光子的吸收系数小其入射深度更深，随着吸收层厚度增加光生载流子净生成率增加。因此，随着 CIGS 吸收层厚度由 1.6 μm 增加至 2.0 μm，长波光子的 QE 增大（见图 8）、短路电流密度 J_{sc} 也随之增大（见图 9）。然而，光生空穴的扩散长度有限，随着吸收层厚度超过 2.0 μm，空穴与光子电子复合率增加，导致电池量子转换效率 QE、短路电流密度 J_{sc} 随之下降[32]。

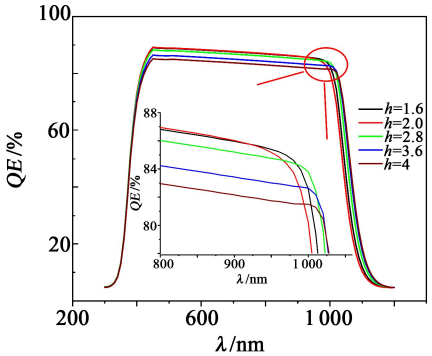


图 8 QE 随吸收层厚度的变化关系图

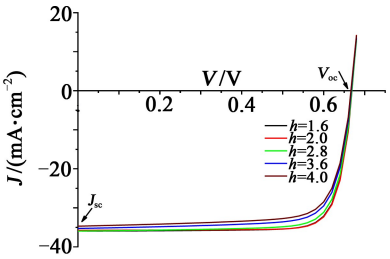


图 9　J-V 特性曲线随吸收层厚度的变化关系

2.4　掺杂浓度对 CIGS/CdS 异质结的内建电场、耗尽层、总电流密度分布及电池输出性能的影响

薄膜太阳能电池的核心结构为 pn 结，其能够有效分离光生电子-空穴对，提高太阳能电池的输出性能。CIGS 吸收层为空穴传输层，p 型掺杂空穴传输层不仅能够调控载流子浓度，而且导致内建电场强度和耗尽层宽度发生变化。因此，吸收层的元素掺杂浓度直接影响薄膜太阳能电池的输出性能。深入研究 CIGS 吸收层 p 型掺杂浓度对薄膜太阳能电池的 CIGS/CdS 异质结内建电场、耗尽层、总电流密度分布及电池输出性能的影响，有利于指导和优化薄膜太阳能电池的制备工艺。实验改变吸收层的 p 型掺杂浓度($1\times10^{14}\sim1\times10^{19}$ cm^{-3})，设定 CIGS 吸收层厚度为 2 μm、缺陷态密度为三步共蒸法、CIGS 的缺陷密度 $N_t=5.0\times10^{14}$ cm^{-3}、工作温度为 300 K、Ga 含量为 30%，CdS 缓冲层和 AZO 窗口层的材料参数见表 1，利用 SCAPS 模拟研究吸收层掺杂浓度对薄膜太阳能电池的 CIGS/CdS 异质结内建电场/耗尽层、总电流密度分布及电池输出性能的影响。

2.4.1　吸收层掺杂浓度对 CIGS/CdS 异质结内建电场和耗尽层的影响

图 10 所示为 SCAPS 模拟得到 CIGS 薄膜太阳能电池内建电场强度和耗尽层宽度与吸收层掺杂浓度的关系。可知，当 CIGS 吸收层掺杂浓度 N_A 增加，CIGS/CdS异质结内建电场强度随之增大且在异质结界面处最大，CIGS 层耗尽层宽度逐步变窄而 CdS 层的耗尽层宽度保持不变。因此，吸收层掺杂浓度的增加提高了内建电场强度，这有利于光生电子-空穴对的分离。

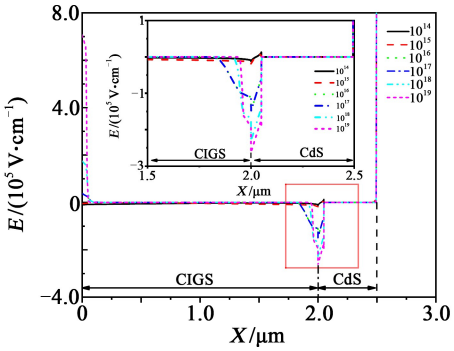


图 10　CIGS/CdS 异质结内建电场强度和耗尽层宽度与吸收层掺杂浓度的依赖关系

2.4.2　吸收层掺杂浓度对 CIGS/CdS 层中总电流密度分布的影响

如图 11 所示为 SCAPS 模拟得到 CIGS/CdS 层中总电流密度分布随吸收层掺杂浓度的变化曲线。太阳能电池的总电流密度 J_{total} 为电子电流密度 J_n 和空穴电流密度 J_p 之和，且 Mo 电极处($X=0$)的总电流密度为短路电流密度。从图 11 可知，CIGS 层的掺杂浓度几乎不影响 CIGS 层和 CdS 层的空穴电流密度；随 CIGS 层的 p 型掺杂浓度的增加，CIGS 层的少子电流密度增加而 CdS 层多子电子电流密度减少。这归因于光照射太阳能电池时，产生与内建电场方向相反的光生电动势的增加，降低了 pn 结的势垒，CdS 层的部分电子穿过耗尽层注入到 CIGS 层成为少子，增加了 CIGS 层的少子电流密度并减少了 CdS 层的多子电流密度；而 CIGS 的空穴无法越过势垒注入 CdS 层。另外，随着吸收层的掺杂浓度增加，光生电动势增大并且耗尽层变窄，导致 CdS 层的电子更容易穿过耗尽层注入到 CIGS 层。因此，CIGS 层中的少子电流密度 J_n 随其掺杂浓度的增大略微增加，总电流密度减少。

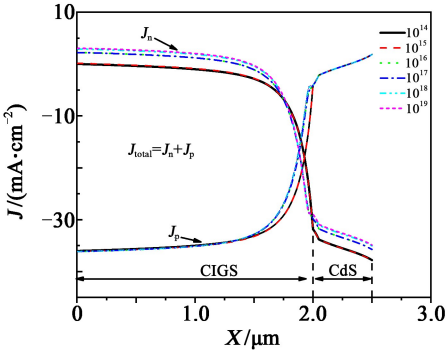


图 11　吸收层掺杂浓度对 CIGS 薄膜太阳电子电流密度、空穴电流密度的影响

2.4.3　吸收层掺杂浓度对太阳能电池输出性能的影响

图 12 所示为不同掺杂浓度的 CIGS 薄膜太阳能电池的输出性能图(J_{sc}，V_{oc}，FF，PCE)。从图中不难发现，当掺杂浓度超过掺杂浓度为 10^{15} cm^{-3} 时，短路电流密度 J_{sc} 随着吸收层掺杂浓度增大而减小，而开路电压、填充因子、转换效率随之明显增大。随着掺杂浓度的增加，耗尽层变窄，光生电动势

增加，pn 结势垒降低，这些有助于 CdS 层的部分电子穿过耗尽层注入到 CIGS 层成为少子，一定程度上增加了 CIGS 层中的少子电子与空穴的复合，因此短路电流密度减小；另一方面，光生电动势随着 CIGS 层的 p 型掺杂浓度的增加而增大，开路电压 V_{oc}、填充因子 *FF* 和转换效率 *PCE* 明显增大[33]。因此，优化 CIGS 层的 p 型掺杂浓度，有利于增大开路电压，不过 CIGS 薄膜太阳能电池的短路电流密度可能受到影响。模拟结果表明，当 CIGS 带隙为 1.18 eV、电子亲和能为 4.36 eV、缺陷密度约为 5.0×10^{14} cm^{-3}、厚度为 2 μm、掺杂浓度提高至约 1.0×10^{19} cm^{-3} 时，CIGS 薄膜太阳能电池的理想光电转换效率可高达 27.67%。

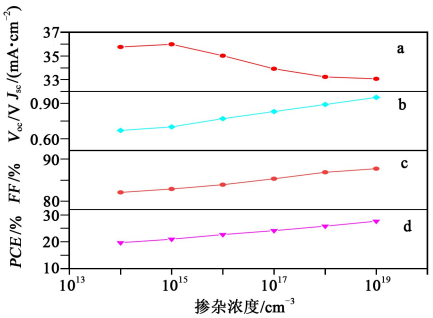


图 12 吸收层掺杂浓度对 CIGS 薄膜太阳能电池输出性能的影响（J_{sc}，V_{oc}，*FF*，*PCE*）

3 总结

本文在钠钙玻璃上设计了 Mo/CIGS/CdS/AZO/MgF_2/Al 的薄膜太阳能电池结构模型，利用 SCAPS 软件模拟得到 CIGS 薄膜太阳能电池的 CIGS 吸收层光生载流子生成率、CIGS/CdS 异质结的内建电场强度、CIGS 吸收层和 CdS 缓冲层的能带排列等，研究了 CIGS 吸收层 Ga 组分含量、吸收层的缺陷密度、厚度、掺杂浓度对 CIGS 太阳能电池输出性能的影响。研究表明，CIGS/CdS 异质结界面处 CdS 的“尖峰状”能带能够抑制界面载流子复合、促进载流子传输；当吸收层 Ga 组分含量 Ga/(Ga+In)为 30%时，吸收层的缺陷密度较低、载流子生成率较高，产生优异的太阳能电池光电转换效率。随着吸收层的缺陷密度由 1.2×10^{15} cm^{-3} 减少至 5.0×10^{14} cm^{-3}，载流子复合率、电压损失随之降低，这有利于提高电池的输出性能。另一方面，随着吸收层厚度由 1.6 μm 增加到 4 μm 时，太阳能电池的开路电压几乎不变；当吸收层厚度为 2.0 μm 时，吸收层能够吸收大部分的光子，太阳能电池的光生载流子生成效率最佳、短路电流密度增益较大。模拟结果表明，随着 p 型掺杂浓度的增加，CIGS/CdS 异质结的内建电场强度增大，耗尽层变窄；同时由于光生电动势增加导致 pn 结势垒降低，CdS 缓冲层中的部分电子更易传输到 CIGS 层并与其空穴复合，太阳能电池的开路电压增大、短路电流密度明显下降。当太阳能电池 CIGS 吸收层的 Ga 含量为 30%、缺陷密度为 5.0×10^{14} cm^{-3}、厚度为 2 μm、掺杂浓度为 1.0×10^{19} cm^{-3} 时，SCAPS 模拟结果表明 CIGS 薄膜太阳能电池光电转换效率优异，达到 27.67%。本研究工作为设计研发与生产高性能的 CIGS 薄膜太阳能电池提供了理论参考依据。

参考文献：

[1] Razykov T M, Ferekides C S, Morel D, et al. Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects [J]. Sol. Energy, 2011, 85(8): 1580-1608.

[2] Shin M J, Park S, Lee A, et al. Bifacial photovoltaic performance of semitransparent ultrathin Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with front and rear transparent conducting oxide contacts [J]. Appl. Surf. Sci., 2021, 535: 147732.

[3] Hanna G, Jasenek A, Rau U, et al. Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se_2[J]. Thin Solid Films, 2001, 387(1/2): 71-73.

[4] Guillemoles J F. The puzzle of Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) solar cells stability[J]. Thin Solid Films, 2002, 403: 405-409.

[5] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, et al. Cu_2ZnSnS_4-type thin film solar cells using abundant materials[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(15): 5997-5999.

[6] Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O, et al. A high efficiency electrodeposited Cu_2ZnSnS_4 solar cell [J]. Adv. Energy. Mater., 2012, 2(2): 253-259.

[7] Lincot D, Guillemoles J F, Taunier S, et al. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodepositicm[J]. Sol. Energy, 2004.

[8] Wagner S, Shay J L, Migliorato P, et al. $CuInSe_2$/CdS heterojunction photovoltaic detectors[J]. Appl. Phys. Lett., 1974, 25(8): 434-435.

[9] Tarrant D, Ermer J. Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ2 multinary solar cells based on $CuInSe_2$[C]// Conference Record of the Twenty Third IEEE. IEEE, 1993: 372-378.

[10] Repins I, Contreras M A, Egaas B, et al. 19.9 percent-efficient ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ solar cell with 81.2 percent fill factor[J]. Prog. Photovoltaics Res. Appl., 2008, 16(3): 235-239.

[11] Jackson P, Hariskos D, Wuerz R, et al. Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 20.8%[J]. Phys. Status. Solidi-R., 2014, 8(3): 219-222.

[12] Herrmann D, Kratzert P, Weeke S, et al. CIGS module manufacturing with high deposition rates and efficiencies

[C]// Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE, 2014: 2775-2777.

[13] Jackson, Philip, Wuerz, et al. Cover picture: Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 22.6%[J]. Phys. Status. Solidi-R., 2016, 10(8): 575-648.

[14] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. J. Appl. Phys., 1961, 32: 510-519.

[15] Ouédraogo S, Zougmoré F, Ndjaka J M. Numerical analysis of copper-indium-gallium-diselenide-based solar cells by SCAPS-1D[J]. Int. J. Photoenergy, 2013, 2013(2): 195-203.

[16] Belghachi A, Limam N. Effect of the absorber layer band-gap on CIGS solar cell[J]. Chin. J. Phys., 2017, 55(4): 1127-1134.

[17] Burgelman M, Nollet P, Degrave S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells[J]. Thin Solid Films, 2000, 361: 527-532.

[18] Reinhard P, Chirila A, Blosch P, et al. Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules[C]// 2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) PART 2. IEEE, 2012: 1-9.

[19] Assmann L, Bernede J C, Drici A, et al. Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties[J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 246(1/3): 159-166.

[20] Yun J H, Kim K H, Ahn B T, et al. Effect of Na-doped Mo/Mo bilayer on CIGS cells and its photovoltaic properties [C]// 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference. IEEE, 2006: 509-511.

[21] Schmid D, Ruckh M, Schock H W. A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures[J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 1996, 41: 281-294.

[22] Singh U P, Patra S P. Progress in polycrystalline thin-film Cu(In,Ga) solar cells[J]. Int. J. Photoenergy, 2010, 2010: 424-448.

[23] Cra B, Bh B, St A, et al. Enhancing CZTS solar cell parameters using CZTSe BSF layer and non-toxic SnS_2/In_2S_3 buffer layer[J]. Mater. Today, 2022, 66(1): 26-36.

[24] Talbi A, Khaaissa Y, Nouneh K, et al. Effects of temperature, thickness, electron density and defect density on ZnS based solar cells: SCAPS-1D simulation[J]. Mater. Today, 2022, 66(1): 116-121.

[25] Chelvanathan P, Hossain M I, Amin N. Performance analysis of copper-indium-gallium-diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS[J]. Curr. Appl. Phys., 2010, 10: S387-S391.

[26] Chen S, Walsh A, Yang J H, et al. Compositional dependence of structural and electronic properties of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ alloys for thin film solar cells[J]. Phys. Rev. B., 2011, 83(12): 113-115.

[27] Dullweber T, Rau U, Contreras M A, et al. Photogeneration and carrier recombination in graded gap Cu(In,Ga)Se_2 solar cells[J]. IEEE. T. Electron Dev., 2000, 47(12): 2249-2254.

[28] Fujiwara H, Collins R W. Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics[M]. Springer, 2018.

[29] Anderson R L. Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [J]. IBM Journal of Research and Development, 1960, 4(3): 283-287.

[30] Du H J, Wang W C, Ma B, et al. Band structure adjustment of solar cells by gradient doping[J]. Mat. SCI. Semicon. Proc., 2015, 40: 570-577.

[31] Degrave S, Burgelman M, Nollet P. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3 [C]// IEEE Proc. 3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, 2003: 487-490.

[32] Nelson J. The Physics of Solar Cells[M]. Imperial College Press, 2005.

[33] Huang B, Chen S, Deng H X, et al. Origin of reduced efficiency in Cu(In, Ga)Se solar cells with high Ga concentration: Alloy solubility versus intrinsic defects[J]. IEEE. J. Photovolt., 2014, 4(1): 477-482.

作者简介：

陈金福(1996—)，男，福建省龙岩市人，硕士生，主要研究方向为薄膜太阳能电池的数值模拟；

何春清(1973—)，男，湖北省人，教授，主要研究方向为正电子湮没谱学及在材料(薄膜、纳米、高分子)中的应用、能源材料、功能薄膜材料等。