

铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池

尹康^{1,2} 李冬梅^{1,2} 孟庆波^{1,2,3,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190)

(2 中国科学院大学物理科学学院 北京 100049)

(3 中国科学院大学材料科学与光电技术学院 北京 100049)

2021-10-05 收到

† email: qbmeng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20220604

Copper-zinc-tin-sulfur-selenium thin film solar cells

YIN Kang^{1,2} LI Dong-Mei^{1,2} MENG Qing-Bo^{1,2,3,†}

(1 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 College of Materials Sciences and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 光伏发电是将“取之不尽、用之不竭”的清洁能源太阳能直接转化为电能的一种新能源技术。大力发展光伏技术并促进其大规模应用是推进能源结构转型的重要途径。光伏发电是通过太阳能电池实现的,经过60多年的发展,涌现了各类太阳能电池,其中硅太阳能电池一直占据主导地位,极大地推动了光伏产业的大规模应用。但硅太阳能电池进一步降低成本愈发困难,而新型薄膜太阳能电池拥有低成本、高效率,且适于多场景应用的优点,成为明日之星。铜锌锡硫硒太阳能电池作为一种新型薄膜太阳能电池,其吸光系数高、弱光响应好、稳定性高、环境友好、组成元素储量丰富且价格低廉,具有很大的发展潜力,近年来受到越来越多的关注。文章重点介绍铜锌锡硫硒太阳能电池的工作原理、关键材料与器件的研究进展以及未来的发展前景。

关键词 可再生能源, 光伏发电, 薄膜太阳能电池, 铜锌锡硫硒

Abstract Photovoltaic technology can convert inexhaustible clean solar energy into electrical energy, so its large-scale application is a significant way to realize the transformation of our energy structure. Photovoltaics have undergone more than sixty years of development, and different kinds of solar cells have emerged so far. Although silicon solar cells have always occupied a dominant position in photovoltaic market, it is now becoming more and more difficult to further reduce costs. New thin-film solar cells have the advantages of low cost, high efficiency, and suitability for multi-scenario applications, so they have broad prospects and have received more attention. Typically, copper-zinc-tin-sulfur-selenium (CZTSSe) solar cells have become a potential competitor among the new generation thin-film cells, due to their excellent photoelectric properties and low-cost, plentiful raw material resources. In this review we will focus on CZTSSe solar cells and describe the principle of their operation, current research, and future development prospects.

Keywords renewable energy, photovoltaic power generation, thin-film solar cell, CZTSSe

1 引言

能源危机和环境问题是人类社会需要共同面对和解决的关键问题。一方面,随着人类社会的不断发展,能源消耗日益增多,能源紧缺状况日趋严重,另一方面化石燃料的使用造成了大量污染物和温室气体的排放,导致生态环境恶化、全球变暖等世界性环境问题。2020年9月,中国在联合国大会上宣布了“碳达峰”、“碳中和”的目标,并将“双碳”目标纳入生态文明建设的整体布局中。可再生清洁能源的开发利用是应对能源与环境问题的重要手段,而太阳能作为地球上几乎所有能量的源头,“取之不尽,用之不竭”,如何开发利用太阳能是全世界的研究热点。其中,将太阳能直接转化成电能的发电方式(太阳能电池)具有诱人的应用前景,受到广泛关注。预计到2040年,世界范围内光伏发电量将占总发电量的近1/5,光伏发电将成为全球可再生能源利用的重要组成部分^[1]。我国的光伏发电系统装机容量2015年已经达到世界第一,之后每年新增的装机容量持续领跑世界,到2020年底全国光伏并网发

电总容量已超过253.4 GW^[2]。近期,美国能源部提出了到2035年光伏发电将占全美发电的40%以上,未来十年光伏发电成本下降一半以上的新目标。在此背景下,开发廉价、高效、环境友好的薄膜太阳能电池具有重大意义,是改善能源结构,实现能源转型和“碳达峰”、“碳中和”双碳目标的重要途径。

2 太阳能电池原理及发展简介

从太阳表面射出到达地球大气层上方的太阳光谱接近于一个5250 °C的黑体辐射谱,如图1(a)所示^[3]。在太阳光透过大气层到达地面的过程中,会被各种分子如水蒸气、二氧化碳、氮气、甲烷吸收和散射,光谱分布出现一些断层和削弱。根据太阳光谱的分布,主要吸收可见光和近红外光的半导体材料适用于太阳能电池的光吸收层。光伏发电技术最早可以追溯到1839年法国物理学家E. Becquerel发现液体的光生伏特效应开始,即光照条件下溶液的两个电极之间会出现电压。两个带隙合适的p型和n型半导体材料相互接触构成pn结,两端接上金属电极,就形成了一个简单的光伏器件。pn结结区由于载流子浓度不同导致载流子重新分布形成载流子耗尽区和内建电场,当受到大于带隙的光子照射时激发出电子-空穴对,在内建电场的作用下空穴分离到p型区,电子分离到n型区并分别被电极收集,即可对外接负载进行供电,如图1(b)所示。

1954年美国贝尔实验室三位研究人员D. M. Chapin, C. S. Fuller和G. L. Pearson制备了第一块单晶硅太阳能电池,转换效率为4.5%^[4]。从此,硅作为太阳能电池吸收层材料正式进入大众视野。经过60多年的发展,硅基太阳能电池效率已经达到26.7%^[5],并且非硅基电池也快速发展起来^[6]。目前,硅基太阳能电池占据着光伏市场的主导地位,是光伏产业迅猛发展的主力军,但是硅太阳能电池制备工艺复杂,能耗大,进一步降低成本困难,大规模应用将受到限制。薄膜太阳能电池采用具有高吸光系数的直接带隙半导体材料,在电池成本和多场景应用方面与硅基太阳能电池优

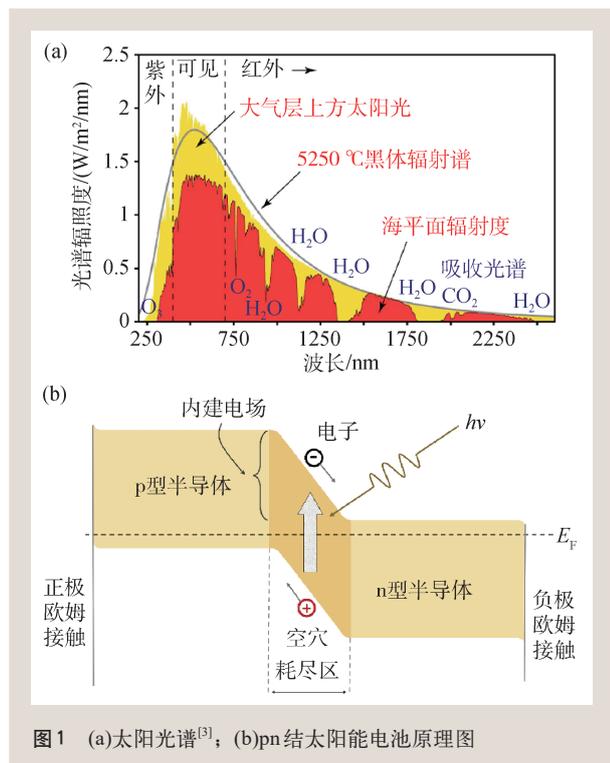


图1 (a)太阳光谱^[3]; (b)pn结太阳能电池原理图

势互补,对太阳能电池大规模应用起到推动作用。目前已经商业化应用的有砷化镓(GaAs)、碲化镉(CdTe)和铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池,但也存在不足,如,GaAs性能好,但材料贵,多用于军工领域;CdTe和CIGS实验室效率都大于22%,但Cd有毒,Te、In、Ga都是稀有元素,导致产能受限难以满足日益增长的光伏年发电量需求。为了弥补硅太阳能电池和传统薄膜太阳能电池存在的问题,各类新型薄膜太阳能电池近年来发展迅猛,如钙钛矿(PVSK)太阳能电池、染料敏化太阳能电池(DSC)、有机太阳能电池(OPV)、量子点太阳能电池(QDSC)、铜锌锡硫硒(copper-zinc-tin-sulfur-selenium, CZTSSe)太阳能电池等。其中,CZTSSe电池是在铜铟镓硒太阳能电池基础上,以锌和锡替代铜和镓发展而来的,目前实验室认证效率已经达到13%^[5]。此外,CZTSSe材料还具备带隙可调(1—1.5 eV)、吸光系数高(10^4 cm^{-1})的优点,且原料价格低廉、元素在地壳中储量丰富,是目前光伏领域的研究热点之一。

3 CZTSSe材料性质

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe)是一种四(五)元半导体材料,具有与铜铟镓硒相似的晶体结构和原子配位方式。我们可以通过硫族半导体材料组分演化过程来进一步理解CZTSSe材料的性质,如图2(a)所示。ZnS是一种宽禁带半导体材料,具有闪锌矿(zinc blende)结构(立方结构,S原子采用 sp^3 杂化,Zn原子与最邻近的四个S原子配位形成正四面体结构,Zn-S之间形成共价键)。通过原子替换的方式来调整材料的晶格尺寸等参数,进而调节带隙。在保证原子配位和8电子结构的前提下,+1价的Cu和+3价的In分别替代两个Zn原

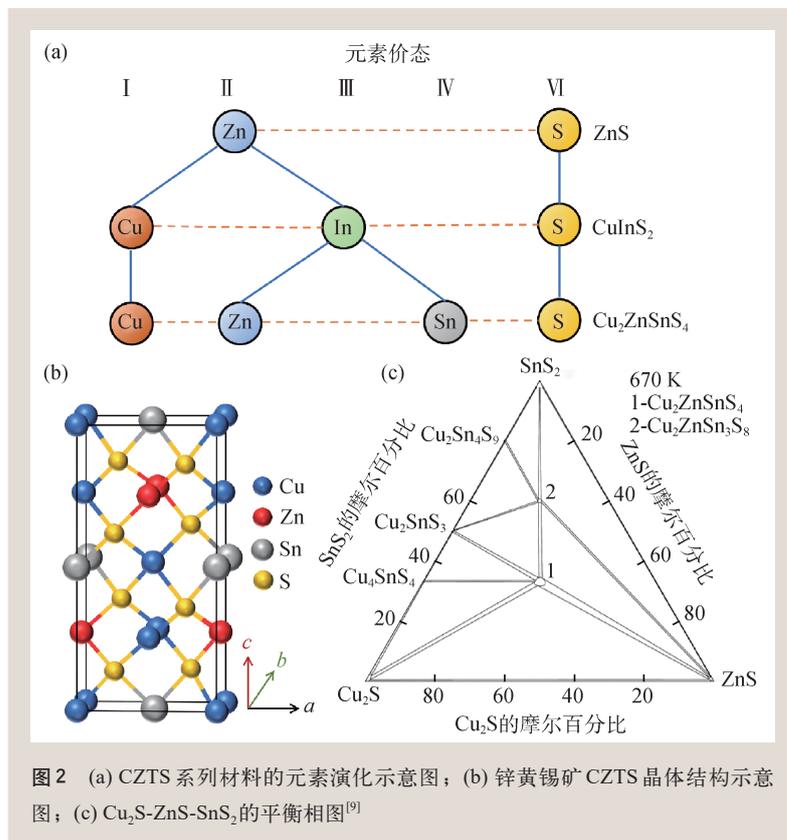


图2 (a) CZTS系列材料的元素演化示意图; (b) 锌黄锡矿 CZTS 晶体结构示意图; (c) Cu_2S -ZnS- SnS_2 的平衡相图^[9]

子,形成 CuInS_2 。在 CuInS_2 中,S原子与周围两个Cu和两个In原子仍然采用四配位方式进行配位,而Cu和In原子也分别与邻近的四个S原子配位。根据替换后的金属原子所占据的位置, CuInS_2 可以具有两种晶体结构——黄铜矿型(chalcopyrite)和铜金合金型(CuAu-like)结构,二者在材料形成能、稳定性及半导体性质方面均有一定的差异。目前,铜铟镓硒(CIGS)电池材料普遍采用黄铜矿结构。进一步利用等价态原子对替换的方式演变成CZTSSe材料,即将两个In原子替换为一个Zn和一个Sn原子。这样,在 CuInS_2 两种晶体结构的基础上可以演化出三种类型的铜锌锡硫(CZTS)晶体。其中,基于黄铜矿 CuInS_2 ,在保持原Cu原子占位的前提下,以间隔的方式分别将In原子层替换为Zn和Sn原子层,得到热稳定的锌黄锡矿结构(空间群为 $I\bar{4}$),这种结构可以看成是闪锌矿结构的四方超结构,CuSn、CuZn、CuSn和CuZn交替排列在 $z=0, 1/4, 1/2, 3/4$ 的平面,晶格常数 $c/2a$ 接近于1^[7],如图2(b)所示。

CZTS的带隙为1.5 eV,当S部分被Se取代

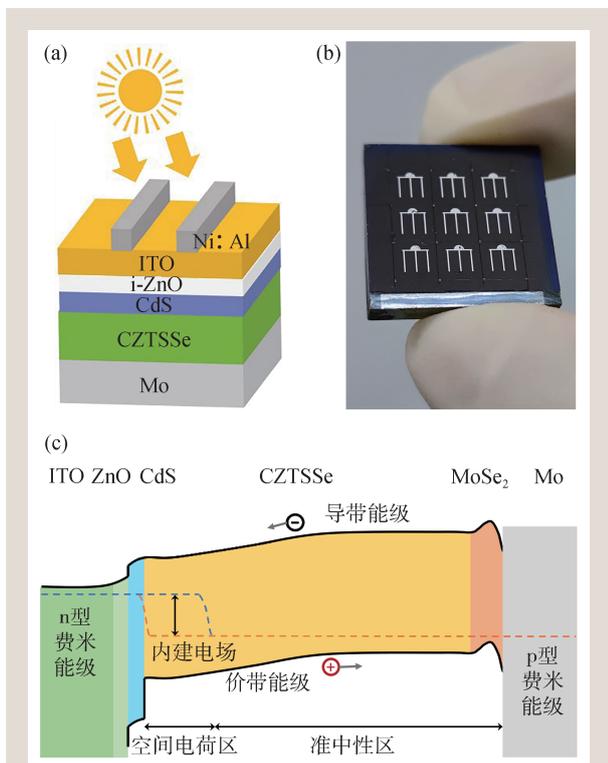


图3 (a) CZTSSe太阳能电池器件的结构示意图；(b) CZTSSe太阳能电池的实物图；(c) CZTSSe太阳能电池的电荷传输过程示意图

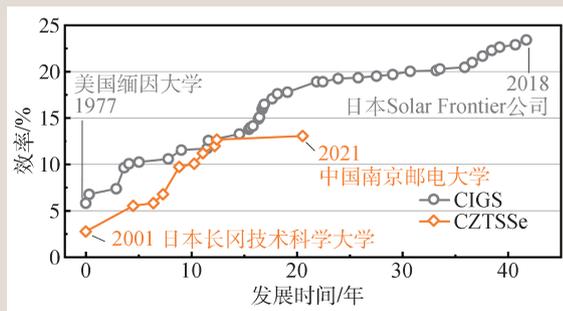


图4 铜锌锡硫硒(CZTSSe)和铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池最高效率的发展图

(CZTSSe)时,随着Se比例升高,带隙1.0—1.5 eV可调。计算和实验都表明,CZTS成相区间非常窄(图2(c))^[8, 9]。因此,CZTS的合成条件要求十分苛刻,并且在制备过程中容易出现二次相(如Cu₂S, CuS₂, SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Cu_xSn_y, Cu₂SnS₃和Cu₂ZnSn₃S₈等)。Cu₂SnS₃类的二次相的存在将会降低电池的开路电压,而ZnS类二次相的存在则会降低电池的光电流,因此,制备无有害二次相的高质量锌黄锡矿 CZTSSe 薄膜是本研究领域面临的严峻挑战。

4 CZTSSe太阳能电池的研究进展

4.1 CZTSSe 电池结构和发展历史

铜锌锡硫硒(CZTSSe)太阳能电池沿用了铜铟锡硒(CIGS)太阳能电池的结构,如图3(a)所示。具体来讲,CZTSSe电池一般采用Mo作为背接触电极,主要是由于Mo的高温稳定性好,可满足吸收层的高温制备条件。Mo电极之上是CZTSSe吸收层,其厚度一般为1.5 μm。随后,CdS为缓冲层,采用化学浴沉积方法(CBD)获得。n型的CdS与p型吸收层形成pn结,二者不仅晶格比较匹配,能带也匹配。当出现正的导带带阶时,CdS能抑制界面处的载流子复合,也能防止后续溅射ZnO对CZTSSe表面的损伤。本征氧化锌(i-ZnO)承担了一部分n型区的作用,而且本身高电阻能防止电池漏电,提高电池的开压和填充因子。透明导电层掺锡氧化锡(ITO)起到透光和收集电子的作用,ITO上层是Ni:Al电极,图3(b)是实验室CZTSSe太阳能电池的实物展示图。

首先简单介绍一下CZTSSe电池的光电物理过程(图3(c))。太阳光从电池前表面入射,穿过窗口层和缓冲层,光子被CZTSSe吸收而产生电子—空穴对。在内建电场的作用下,耗尽区(即空间电荷区)的光生电子—空穴被迅速分离,电子漂移进入CdS、ZnO层,并在ITO或铝掺杂氧化锌(AZO)层内横向传输,最终被栅电极收集而进入外电路。在上述过程中,耗尽区与中性区界面处的电子浓度较低,因此,中性区的光生电子先扩散到达耗尽区界面,再在内建电场作用下漂移进入n区。对于空穴来讲,空穴在内建电场作用下以漂移的方式在耗尽区界面堆积,进而使得中性区非平衡空穴扩散到背表面。最终,流经外电路的电子到达背电极,与非平衡空穴复合(多子复合),实现电荷守恒。

CZTSSe材料于1960年左右被提出来,但直到1988年,日本信州大学的Kentarō Ito教授才首次制备出了铜锌锡硫薄膜,证实了这种材料优异的光学性质和作为太阳能电池材料的潜力。2000年以后,IBM公司的Mitzi团队使用肼溶液法制备

了效率为12.6%的CZTSSe电池^[10]，同时也带来了此类电池的高速发展。但是2013年后，电池效率一直徘徊不前，直至2021年，中国南京邮电大学的辛颖团队再次基于溶液法，实现了13%的新电池效率记录^[5]。图4展示了CZTSSe和CIGS太阳能电池效率的进展图。从图中可以看出，CZTSSe太阳能电池目前正处于效率突破的关键期。

4.2 CZTSSe 电池制备工艺

CZTSSe 电池发展是一个对前驱膜、硒化过程、界面调控等不断认识、理解的过程。其中，高质量 CZTSSe 薄膜的制备是决定电池性能的最关键因素。目前，CZTSSe 薄膜通常采用两步工艺制备，首先是含有 Cu、Zn、Sn、S(Se) 四种元素的前驱体薄膜的制备，然后对前驱体薄膜进行硒化或者硫化最终形成 CZT(S, Se) 吸收层薄膜。前驱膜的制备方法包括真空溅射^[11, 12]、多步蒸发^[13, 14]、纳米晶合成一分散一旋涂^[15, 16]、溶胶凝胶法^[17, 18]等。下面将简要介绍这几种制备工艺。

溅射法和蒸发法均属于真空法制膜工艺。溅射法是应用磁控溅射法将不同金属原子沉积到同一基底表面直接成膜，是一种可以大面积工业化生产的制备工艺。运用该方法制备的 CZTS 器件最高效率可达到 12.6%^[12]。一般来说，为了增强溅射前驱体薄膜元素的互扩散和均匀性，常使用带退火腔室的共溅射系统。一般选用 Cu 靶、ZnS 靶和 SnS 靶进行溅射，溅射时前驱体薄膜在溅射室和退火室直接往返传送，退火处理能促进成膜和元素的均匀分布。而通过控制腔室气压、溅射功率和时间可以得到组分不同的 CZTS 前驱体薄膜。此外，近年来 CZTS 化合物靶材的不断发展，以及单源溅射技术的实现，也有利于未来的工业化生产。多步共蒸发是 CIGS 制备中的关键步骤，能够原位地改变元素的分布位置，实现梯度带隙。在早期发展阶段，蒸发法也被应用于 CZTSSe 薄膜的制备。蒸发沉积包括三个基本过程：原材料的蒸发、原子或分子向基底的传输、蒸发原子或分子在基底上的凝聚。在共蒸发法中，通过调节元素流量、基底温度和原材料纯度来控制薄膜质量。在单步共蒸发工艺中，所有元

素同时凝聚在基底上生长成膜，而多步共蒸发法则利用不同的蒸发顺序实现薄膜成分的梯度变化，能够影响生长过程中元素反应的路径，可以用于梯度带隙或缺陷工程。

相对于真空工艺，溶液法制备半导体薄膜具有能耗小、价格低、可大面积制备等优势，有很大的发展潜力。目前实验室的最高效率 13% 是基于溶液法获得的^[5]。下面介绍两种常见的 CZTSSe 薄膜的溶液法制备工艺。

纳米晶墨水法是一种常见的制备多元金属硫化物薄膜的方法。常见的 CZTS 纳米晶墨水包括基于金属硫族化合物的纳米晶，基于水合肼前驱体的纳米晶以及胶体纳米晶。CZTS 胶体纳米晶是通过非水相共沉淀法获得的，典型的反应体系是由阴离子/阳离子前驱体和表面活性剂/溶剂组成，油胺不仅作为溶剂，还起到表面活性剂的作用。将得到的纳米晶分散到溶剂中(如乙醇)，形成纳米晶墨水，再旋涂成膜。纳米晶薄膜硒化后的一个主要特征是在 CZTSSe 和 Mo 层之间直接形成一层富 Se 小晶粒层。如何消除或者利用小晶粒层是纳米晶法制备 CZTSSe 前驱膜的一个重要挑战。

直接配制含有三种金属离子的前驱溶液，再通过旋涂、刮涂等方法制备前驱膜，逐渐成为制备高质量 CZTSSe 吸收层的主要方法。2009 年，IBM 公司 Mitzi 团队提出了通过纯溶液体系(肼溶液)制备 CZTSSe 薄膜的方法，使得电池效率从 9.6% 快速提升至 12.6%^[10]。CZTSSe 作为光伏材料的潜力股开始受到研究人员的广泛关注。考虑到肼的剧毒性，研究者们相继开发了众多溶剂体系，比如：乙二醇甲醚(EGME)、二甲基亚砜(DMSO)/二甲基甲酰胺(DMF)、硫醇/胺、巯基乙酸(TGA)/水体系等。图 5 展示了不同溶液体系制备的 CZTSSe 吸收层薄膜的形貌，其特点是晶粒大、表面平整无孔洞。近年来，随着研究人员对于溶液法的深耕，在溶剂工程方面取得了重要突破。中国科学院长春应用化学研究所潘道成团队开发了基于离子液体(丁酸铵)的前驱溶液体系^[19]，中国科学院物理研究所孟庆波团队发展了基于环境友好

水溶液(巯基乙酸/氨水)的前驱溶液体系,探索了有机小分子与金属离子相互作用对前驱膜、硒化膜晶体生长、薄膜微结构及器件性能的影响,获得了12.8%的电池认证效率,如图6所示^[17, 20]。南京邮电大学辛颢团队基于DMSO开发了Cu⁺/Sn⁴⁺前驱溶液体系,并实现了转换效率13%的新世界纪录^[5, 21]。辛颢的工作指出,前驱溶液中金属离子的价态与配位环境对于硒化过程中生成锌黄锡矿CZTSSe的路径有直接影响。当前驱溶液中含有Cu⁺、Sn⁴⁺时,能够一步合成CZTS相,进而在硒化中直接形成纯的CZTSSe锌黄锡矿相,避免了不良二次相的生成,提升了CZTSSe薄膜的均匀性,改善了吸收层的光电性质,获得了开路电压损失小的高效器件^[22]。同样的实验现象在真空法制备CZTSSe薄膜中也有报导^[14]。可见,硒化过程中的反应路径尤为重要,直接实现相转化避免二次相的形成是获得高质量吸收层的有效手段。此外,调控前驱溶液的元素价态与配位,探究各个元素的组成和分布,深入理解不同体系CZTSSe的硒化结晶过程,包括硒化过程中前驱膜的元素分布、硒化反应动力学调控等都是行之有效的策略。

4.3 电池效率损失机制与解决方案

非化学计量比贫铜富锌(元素之间的摩尔比Cu/(Zn+Sn)=0.8, Zn/Sn=1.1)的CZTS吸收层往往具备更好的光电性能^[10, 20],其原因在于,贫铜能够增强铜空位的形成,从而在CZTS中产生浅受主;而富Zn则可抑制Cu取代Zn反位缺陷的形成,减少深受主缺陷。目前,CZTSSe电池已经实现了13%的转换效率,但与铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池相比,其转换效率仍然偏低,更远低于理论极限效率(Shockley—Queisser极限,约32%)^[23],究其原因主要在于开路电压损失过大(大于0.5 V)。开压损失就是复合损失,分析变温电流—电压曲线,有助于我们认识和理解主要的复合途径。太阳能电池可以用一个理想的单二极管模型来描述,寄生电阻可忽略,开路电压可由下式给出:

$$V_{oc} \approx \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0}\right),$$

其中, A 是二极管品质因子, k 是玻尔兹曼常数, q 是单位电荷, T 是温度, J_0 是饱和电流密度, J_L 是光电流密度。饱和电流密度定义为

$$J_0 = J_{00} \exp\left(-\frac{\Phi_B}{AkT}\right),$$

其中, J_{00} 表示饱和电流密度的前置因子, Φ_B 是光生载流子产生/复合过程的能量差(势垒高度)。以上两式结合可以得到开路电压与温度的关系:

$$V_{oc} = \frac{\Phi_B}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_L}\right).$$

根据开路电压和温度的关系可以知道,将变温的开路电压外推到0 K就可以得出势垒高度 Φ_B ,势垒高度对应于吸收层带隙。在吸收层内的准中性区和空间电荷区,缺陷的存在会导致带一带复合;而一些深能级缺陷或者二次相形成的局域作为复合中心,都会降低势垒高度。对于缓冲层/吸收层/窗口层的界面复

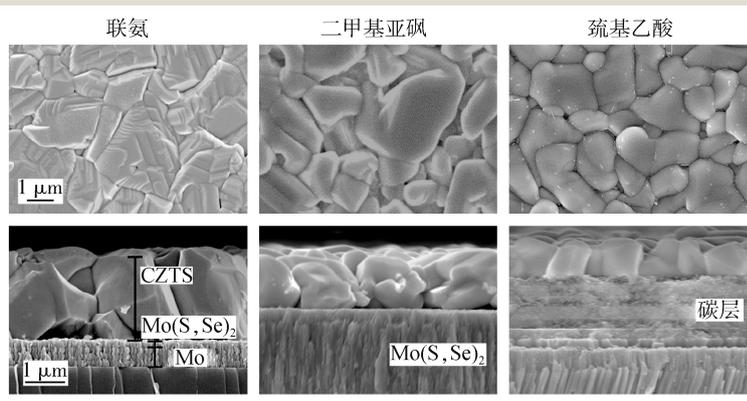


图5 不同溶液体系(联氨^[10]、二甲基亚砜、巯基乙酸)制备的铜锌锡硫硒薄膜的形貌

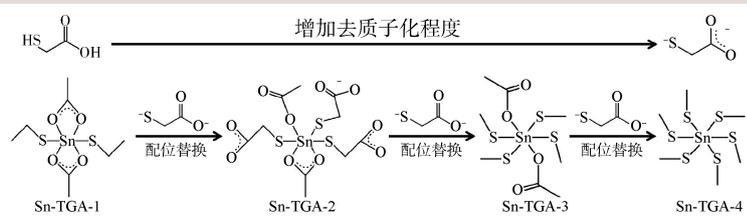


图6 巯基乙酸/氨水前驱溶液体系的配位调控:通过去质子化增强巯基与Sn的配位实现稳定的锡-巯基乙酸(Sn-TGA)水溶液^[17]

合, 势垒高度可能会小于带隙。一种原因是费米能级钉扎在界面上, 势垒高度对应于界面处费米能级与价带带边的能量差^[24]; 另一种是由于导带连接存在带阶跃变, 即缓冲层的导带低于吸收层的导带带边^[25]。势垒高度和带隙的对比能够反映出太阳能电池复合损失的程 度。图 7 展示了 IBM 制备的 CZTSSe 器件和 CIGS 器件的开路电压随温度变化的实验数据^[26], 可以看到, 高质量 CIGS 电池的势垒高度与其带隙基本接近, 而 CZTS 电池的势垒高度低于其带隙。这说明 CZTS 的复合损失较严重, 而造成这种高复合的原因需要从体相和界面两个方面来解决。

由于 CZTSSe 是一个多元化合物, 第一性原理计算表明纯的 CZTS 和 CZTSe 就存在本征的晶格缺陷^[27, 28], 无论是化学计量比还是非化学计量比的化合物都有多种孤立的缺陷和缺陷簇。形成能比较低的缺陷, 比如 V_{Cu} 、 Cu_{Zn} 、 $[Cu_{Zn}+Zn_{Cu}]$, 一方面使 CZTS 具有 p 型导电性, 另一方面会增加材料的带尾态。铜锌无序也被认为是限制 CZTS 太阳能电池效率的一个重要原因。而另一类深能级缺陷, 比如 Sn_{Zn} 、 V_S 、 $[2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}]$, 则作为光生电子-空穴对的非辐射复合中心。无论是带尾态还是非辐射复合中心都对电池效率有负面影响, 尤其体现在开压的降低上^[29]。

针对体相缺陷的问题, 新南威尔士大学郝晓静团队近期报道了通过控制 CZTSSe 生长过程的局部化学环境来调控晶体缺陷的方式, 获得了超过 12.5% 的器件效率^[14]。而很多工作则着眼于引入其他元素进行掺杂或者替位(如 $Ge^{[30, 31]}$, $Cd^{[32, 33]}$, $Ag^{[34]}$ 等), 来抑制有害的深能级缺陷的形成, 提升器件性能。碱金属掺杂是 CIGS 和 CZTSSe 电池中最常用的材料调控方法。除了直接采用钠钙玻璃衬底适量引入 Na^+ , 提升吸收层结晶质量和器件性能, 在前驱膜或硒化膜中引入碱金属也是目前常用的方法, 碱金属掺杂方式包括引入前驱溶液、旋涂、溅射、蒸镀等。 Li^+ 或 Na^+ 引入后, CZTSSe 的晶粒尺寸明显增大, 并且薄膜均匀性明显提升^[35, 36]。 Na^+ 对 CZTS 结晶所起到的作用主要从以下两个方面考虑: (1)Na 与 Se 蒸气反应生成 Na_2Se_x , 由于 Na_2Se_x 的熔点较低, 在硒化温度下以液相存在, 辅助 CZTSSe 晶体生长。第一性原理

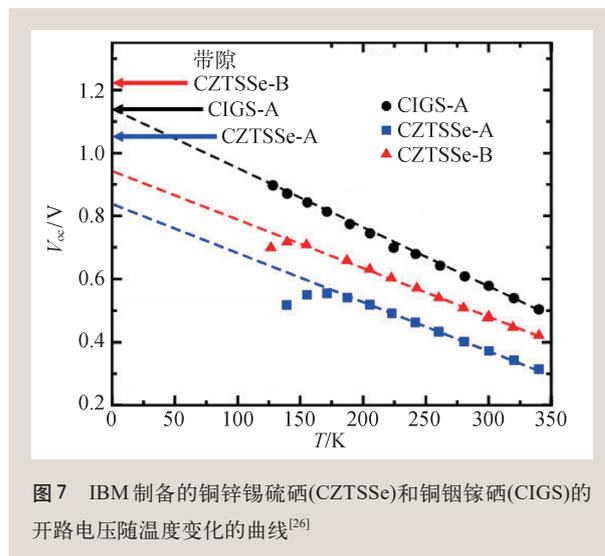


图 7 IBM 制备的铜锌锡硫硒(CZTSSe)和铜铟镓硒(CIGS)的开路电压随温度变化的曲线^[26]

计算表明, Na^+ 可以替换 Cu 或 Zn 离子, 并在薄膜内迁移, 这种迁移诱导的物质交换对薄膜结晶也起到促进作用; (2)Na 掺杂还可能提高 CZTSSe 薄膜的空穴浓度, 提升电荷传输能力。这些结果表明, 体相缺陷将有望通过其他元素的辅助进一步改善甚至是解决。

非理想的界面性质当然也是限制 CZTSSe 太阳能电池性能提升的另一个主要因素^[37, 38]。CZTSSe 电池有两个非常重要的界面: CZTSSe/CdS 前界面和 CZTSSe/Mo 背界面。对于前界面, 当 CZTSSe 中 S 含量高时, 尤其是纯 CZTS 体系(带隙 1.5 eV), CdS 的导带位置要低于 CZTS 的导带位置, 形成“悬崖”型的导带带阶^[39], 这将导致电子注入到缓冲层时与 CZTS 的空穴产生较强的复合, 降低复合激活能。而对于纯 CZTSe(带隙 1.0 eV), CdS 的导带位置高于 CZTSe 的导带位置, 倾向于形成良性的“尖峰”型导带带阶。研究者也在寻求与 CZTSSe 能带更加匹配的缓冲层材料^[40, 41]。在最近的报道中, In 掺杂的 CdS 缓冲层展现出了更加优异的性能^[42, 43]。对于背界面, CZTSSe 制备过程中高温硒化过程会使背界面生成一层 $Mo(S, Se)_2$ 薄膜。 $Mo(S, Se)_2$ 层是一把双刃剑, 可以作为缓冲层改善背面接触, 但过厚则会引入高串联电阻, 降低电池效率^[44, 45]。在 CZTSSe 吸收层的生长过程中, 一些二次相非常容易沉积在背界面给电池效率造成不利影响。目前主要通

过在背界面引入一些界面钝化层,抑制Mo(S, Se)₂的形成,例如TiN、MoO_x和Al₂O₃等^[46]。IBM的Supratik Guha等2012年率先在CZTS背界面引入了20 nm的TiN层,将MoSe₂厚度从1300 nm降低至220 nm,显著降低了器件的串联电阻,最终获得了8.9%的器件效率^[47]。中国科学院物理研究所孟庆波团队采用空气中原位煅烧的方式,在Mo基底上引入了50 nm厚的MoO₃,抑制了MoSe₂的形成,器件效率从10%提升到10.6%^[48]。此外,引入背界面钝化层的方法也是多种多样的,并且对上层CZTSSe晶体生长也能起到调控作用。

5 结语和展望

CZTSSe太阳能电池具有材料廉价、光电性质优异和制备工艺简单等优点,是具备市场竞争力的新型薄膜光伏材料。目前,CZTSSe太阳能电池仍处于实验室研发阶段,只有把吸收层质量、功能层界面和器件能带结构等方面存在的一系列问题解决,才能实现高效率CZTSSe太阳能电池市场应用。

参考文献

- [1] 李洪言,赵朔,刘飞等. 天然气与石油,2019,37(6):1
- [2] Renewables 2021 Global Status Report, <https://www.ren21.net/ghsr-2021/>
- [3] Duffie J A *et al.* Solar Energy Thermal Processes (3rd Ed.), Hoboken, 2006
- [4] Chapin D M *et al.* J. Appl. Phys., 1954, 25: 676
- [5] National Renewable Energy Laboratory, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev210726.pdf>. 2021
- [6] Jayawardena K D G I *et al.* Nanoscale, 2013, 5: 8411
- [7] Schäfer W *et al.* Mater. Res. Bull., 1974, 9: 645
- [8] Chen S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 96(2): 021902
- [9] Olekseyuk I D *et al.* J. Alloy. Compd., 2004, 368(1-2): 135
- [10] Wang W *et al.* Adv. Energy Mater., 2014, 4(7): 2000564
- [11] Li J *et al.* Adv. Mater., 2020, 32(52): e2005268
- [12] Son D H *et al.* J. Mater. Chem. A, 2019, 7(44): 25279
- [13] Weber A *et al.* Thin Solid Films, 2009, 517(7): 2524
- [14] Yin X *et al.* Chem. Mater., 2014, 26(6): 2005
- [15] Yang W C *et al.* Chem. Mater., 2014, 26(11): 3530
- [16] Hages C J *et al.* Chem. Mater., 2016, 28(21): 7703
- [17] Guo L *et al.* Science Bulletin, 2020, 65(9): 738
- [18] Yu Q *et al.* Nano Energy, 2020, 76: 105042
- [19] Shi X *et al.* J. Power Source, 2020, 473: 228529
- [20] Xu X *et al.* Adv. Energy Mater., 2021, 11: 2102298
- [21] Gong Y *et al.* Sci. China Mater., 2020, 64(1): 52
- [22] Gong Y *et al.* Energy Environ. Sci., 2021, 14(4): 2369

在CZTSSe吸收层方面,首先要解决的是结晶和物相问题,理解并调控不同体系的薄膜生长过程;其次,进一步调控材料的物理性质,特别是缺陷态性质,包括精确控制元素的分布与组成、抑制非辐射复合、降低电荷传输势垒等。这些都是行之有效的制备高质量吸收层的策略。

在界面工程方面,有两个重要的界面问题需要攻克。一是CZTSSe/CdS前界面问题,可以对CdS进行掺杂改性,引入钝化层或者直接换用带隙更加匹配的无Cd缓冲层。二是CZTSSe/Mo背界面问题,CZTSSe制备过程中的高温步骤使得背界面调整更加困难,因此,背界面改性尤为重要。增加一层稳定性好的中间层作为电子阻挡层,或者直接对Mo进行p型掺杂以获得更高的电子势垒等,都是有效的解决方案。

相信在不久的将来,随着研究人员对于CZTSSe材料与器件研究的越来越深入,对本领域的关键问题的认识和理解越来越透彻,结合新材料、新技术和新工艺的发展,制备CZTSSe太阳能电池效率的瓶颈将会被突破,最终迈向市场。

- [23] Rühle S. Solar Energy, 2016, 130: 139
- [24] Rau U *et al.* Thin Solid Films, 2000, 361: 298
- [25] Wilhelm H *et al.* J. Appl. Phys., 2011, 109(8): 084514
- [26] Gunawan O *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 97(23): 233506
- [27] Chen S *et al.* Adv. Mater., 2013, 25(11): 1522
- [28] Chen S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 96(2): 021902
- [29] Duan B *et al.* Sci. China Mater., 2020, 63(12): 2371
- [30] Giraldo S *et al.* Energy Environ. Sci., 2018, 11(3): 582
- [31] Xu X *et al.* Chinese Sci. Bull., 2020, 66(17): 2202
- [32] Romanyuk Y E *et al.* J. Phys.: Energy, 2019, 1(4): 044004
- [33] Su Z *et al.* Adv. Mater., 2020, 32(32): e2000121
- [34] Zhou J *et al.* Acta Chimica Sinica, 2021, 79(3): 303
- [35] Duan B *et al.* J. Energy Chem., 2020, 40: 196
- [36] Zhou J *et al.* Nano Energy, 2021, 89: 106405
- [37] Karade V *et al.* Sol. Energy Mat. Sol. C, 2019, 200: 109911
- [38] Gao S *et al.* Chin. Phys. B, 2018, 27: 018803
- [39] Walsh A *et al.* Adv. Energy Mater., 2012, 2: 400
- [40] Sun K *et al.* Chem. Mater., 2018, 30: 4008
- [41] Gour K S *et al.* J. Nanosci. Nanotechnol., 2020, 20: 3622
- [42] Kim J *et al.* Adv. Mater., 2014, 26: 7427
- [43] Yu J *et al.* Chin. Phys. B, 2017, 26: 046802
- [44] Li J *et al.* Adv. Energy Mater., 2015, 5: 1402178
- [45] Gao S *et al.* Sol. Energy Mat. Sol. C, 2018, 176: 302
- [46] Kim J *et al.* Prog. Photovoltaics Res. Appl., 2017, 25: 308
- [47] Shin B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2012, 101: 053903
- [48] Min X *et al.* Sci. China Mater., 2018, 62(6): 797