

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2023.04.004

# 纳米颗粒墨水法制备的 CIGSSe 太阳能电池 Cu 含量调控与仿真模拟\*

吴文烛, 韩然然, 杨增周, 韩晋琛, 夏栌杰, 赵虹, 姚鑫,  
董前民, 刘祖刚\*\*

(中国计量大学 光学与电子科技学院, 杭州 310018)

**摘要:** 利用实验加仿真模拟的方法探究了纳米颗粒墨水中 Cu 含量 (Cu/In+Ga, CGI) 对铜铟镓硒 (CIGSSe) 太阳能电池性能的影响。首先, 通过不同 CGI 墨水制备了 CIGSSe 太阳能电池器件, 并对其吸收层进行了 SEM, 霍尔效应, 以及拉曼光谱表征。表征结果表明: 随着铜含量上升, 吸收层晶体生长状况逐渐改善, 且载流子浓度也逐步增大, 但吸收层表面却存在越发明显的  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂相。实验得出当吸收层的 CGI 为 1.03 时, 器件的能量转换效率 (PCE) 最高, 达 10.09%。随后建立了对应的器件仿真模型, 获得了具有不同 CGI 的 CIGSSe 器件的能量转换效率、器件能带与复合率分布情况, 模拟结果表明: 随着铜含量提高, 载流子浓度上升, 器件的开路电压有所提升, 但当载流子浓度超过  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时, 吸收层表面出现了陡峭的能带弯曲现象, 这增大了隧穿界面复合的发生, 从而影响了器件的能量转换效率。因此, 由实验与仿真模拟表明: 制备 CIGSSe 薄膜太阳能电池时, 有必要对 Cu 含量进行调控, 从而达到促进晶体生长, 减少界面复合, 提升器件能量转换效率的目的。

**关键词:** 铜铟镓硒; 纳米颗粒墨水法; 铜含量; 仿真模拟; 界面复合

中图分类号: TN304.9; TK513.5 文献标志码: A 文章编号: 1005-488X(2023)04-0298-07

## Regulation of Copper Content and Simulation of CIGSSe Solar Cells Prepared by Nanoparticles Ink Method

WU Wenzhu, HAN Ranran, YANG Zengzhou, HAN Jinchen, XIA Zhijie, ZHAO Hong, YAO Xin, DONG Qianming, LIU Zugang

(College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, CHN)

**Abstract:** An experimental and simulation approach was used to investigate the impact of copper (Cu) content (Cu/In+Ga, CGI) in nanoparticles ink on the performance of copper indium gallium selenide selenium (CIGSSe) solar cells. Firstly, CIGSSe solar cell devices was prepared using differ-

收稿日期: 2023-04-07

\* 基金项目: 国家自然科学基金 (52072355)

作者简介: 吴文烛 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为铜铟镓硒太阳能电池纳米材料的制备与器件应用研究;  
(E-mail: s20040803041@cjlu.edu.cn)

韩然然 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为铜铟镓硒太阳能电池;

杨增周 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为铜铟镓硒太阳能电池。

\*\* 通讯作者: 刘祖刚 (1961—), 男, 教授, 博导, 主要从事印刷光电器件方面的研究。(E-mail: zgliu78@cjlu.edu.cn)

ent CGI inks and their absorber layers were characterized using scanning electron microscopy (SEM), Hall effect measurements, and Raman spectroscopy. The results showed that as the copper content increased, the crystal growth of the absorber layer gradually improved, and the carrier concentration increased. However, the  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  phase became more prominent on the surface. The best experimental conversion efficiency was achieved with CGI of 1.03, and a photovoltaic conversion efficiency of 10.09%. Then a corresponding device simulation model was established to obtain the photoelectric conversion performance, device band structure, and recombination rate distribution of CIGSSe devices with different CGI. The simulation results showed that as the copper content increased and the carrier concentration increased, the open-circuit voltage of the device increased. However, when the carrier concentration exceeded  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a steep band bending phenomenon appeared on the absorber layer surface, which increased the occurrence of tunneling interface recombination, thereby affecting the device efficiency. Therefore, both the experimental and simulation results suggested that it could be necessary to control the Cu content when preparing CIGS thin-film solar cells to promote crystal growth, reduce interface recombination, and improve device efficiency.

**Key words:** CIGS; nanoparticles ink method; CGI; analogue simulation; interface recombination

## 引 言

铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池因其光谱响应范围宽、光吸收系数大、工作稳定性强等优点,而广泛应用于光伏建筑一体化及柔性可穿戴设备,成为最具有潜力的太阳能电池之一<sup>[1]</sup>。CIGS同时存在施主与受主缺陷,属于自掺杂型的黄铜矿系材料,对化学计量比偏离具有良好的容忍性,因此CIGS吸收层的组分调控成为研究热点。吸收层组分的调控主要为Ga与Cu组分的调控,Ga组分的调控通常用于CIGS太阳能电池的能带调控工程,不同含量的Ga可以使CIGS的带隙在1.04~1.65 eV间可调<sup>[2]</sup>,这一方面可以减少吸收层与缓冲层之间的能带失调,另一方面可以提高光子的利用率,从而提高器件效率,目前实验最优的GGI(Ga/(Ga+In))为0.3左右<sup>[3]</sup>。Cu组分的调控主要用于实现吸收层大晶粒生长<sup>[4]</sup>与有序空位缺陷(OVC)的形成<sup>[5]</sup>。研究表明:CIGS太阳能电池Cu的化学计量比的偏离<sup>[6]</sup>影响着CIGS材料的内部缺陷浓度,对于贫铜材料的偏离可以达到2%以上<sup>[7]</sup>。有报道:CGI的值处于0.8~0.92范围内的材料,均可以获得较高性能的CIGS太阳能电池器件<sup>[8]</sup>。刘芳芳<sup>[7]</sup>等人利用共蒸法制备了不同Cu含量的CIGS器件,其研究表明富Cu表面的薄膜结晶质量高,电学性质较好,但却存在较为严重的吸收层与缓冲层的界面复合,影响了器件性能。因此,不仅需要在结晶性与电池效率之间找到最佳的CGI平衡点,也需要探究铜含量引起器

件效率变化的微观机理。

文章利用纳米颗粒墨水法<sup>[9]</sup>制备了具有不同铜含量的CIGSSe吸收层并将其应用于CIGSSe薄膜太阳能电池器件;除此之外,文章建立了具有不同铜含量的CIGSSe薄膜太阳能电池器件模型<sup>[10]</sup>,利用wxAMPS仿真软件从微观角度分析了铜含量变化对器件性能的影响<sup>[11]</sup>,并且模拟仿真规律与实际实验规律具有一致性。

## 1 实 验

### 1.1 主要试验试剂

一水合乙酸铜( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (98%+, Adamas), 乙酸铟( $\text{In}(\text{OAc})_3$ ) (99.99%, Adamas), 乙酰丙酮镓( $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ) (99.99%, Adamas), 硫(S) (99.99%, 上海凌峰化学试剂有限公司), 1-辛硫醇( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$ ) (98%+, Adamas), 二苄醚( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ ) (99%+, Adamas), 油胺( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ ) (Adamas)。实验所使用的材料均未进一步提纯,直接使用。

### 1.2 铜铟镓硫 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ 纳米颗粒合成

文章利用热注入法<sup>[9]</sup>合成 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ 纳米颗粒。首先固定Ga含量(Ga/In+Ga, GGI), 根据设计的实验配方, 分别将 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{OAc})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 和S粉溶于油胺(OLA)溶液中得到预溶液。然后将预溶液与二苄醚放入三颈烧瓶中连接Schlenk装置, 使混合溶液在氮气氛围下加热搅拌, 当温度达到

100 °C后抽真空反应 1 h, 1 h后向装置回填氮气并快速注入硫醇溶液, 保持氮气的氛围下 200 °C反应 4 h, 反应结束后冷却至室温。将反应液与清洗液(环己烷:乙酸乙酯=4:1)等体积混合搅拌, 离心清洗三次, 并将清洗后的固体放入干燥箱内 55 °C真空干燥 12 h。将得到的固体颗粒分散至甲苯溶液中配置成 250 mg/mL的墨水并制备成铜铟镓硫薄膜。纳米颗粒各元素组分的表征采用 Aglient 7800 型号的电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)。

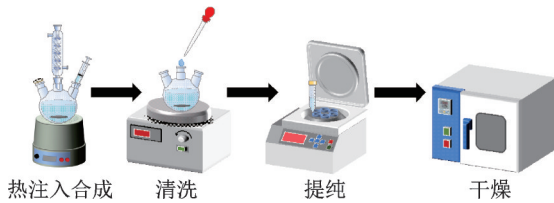


图 1 纳米颗粒合成流程示意图

Fig.1 The synthesis route of nanoparticles

### 1.3 器件制备

器件按照 SLG/Mo/CIGSSe/CdS/i-ZnO/ITO/Ag-Al 的结构进行制备, 首先进行钠钙玻璃衬底的清洗, 然后将背电极 Mo 采用直流溅射的镀膜方式镀于钠钙玻璃上。随后将制备得到的铜铟镓硫墨水利用旋涂方式涂覆于 Mo 层上, 旋涂转速为 2 000 转/min, 旋转时间为 40 s, 旋涂后的薄膜需要在 415 °C 的热台上进行 90 s 的退火处理, 重复旋涂与退火步骤, 直至薄膜厚达到 1 000 nm, 随后将薄膜在 Br<sub>2</sub>-甲醇溶液中刻蚀 15 s。将刻蚀得到的薄膜放置装有 Se 的石墨盒中在管式炉中 550 °C 条件下硒化 30 min 得到 CIGSSe 吸收层薄膜。接着在吸收层薄膜上沉积 CdS 缓冲层, 沉积方法为化学水浴沉积法, 沉积温度为 75 °C, 沉积时长为 10 min, 沉积厚度为 50 nm。i-ZnO 与 ITO 窗口层采用射频溅射的镀膜方式镀于缓冲层之上, 厚度分别为 30 nm 与 300 nm。最后, 采用热蒸发的方式进行顶电极 Ag 的蒸镀, 蒸镀厚度为 100 nm, 采用电子束蒸镀 1 000 nm 的 Al, 最终实现完整器件的制备。其器件结构如图 2 所示。

CIGSSe 吸收层薄膜的形貌表征采用场发射扫描电子显微镜(Hitachi SU8010, voltage 10 kV), 物相表征采用显微拉曼光谱仪(Renishaw SPEXRA-MALOG, 激发波长 532 nm), 载流子浓度与迁移率表征采用高低温霍尔效应测试系统(DX-100, 磁场 500 mT, 电流 20 mA), 器件测试采用太阳能电池 IV

测试系统(赛凡光电 SCS020), 测试条件为 AM1.5G, 1 000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C。

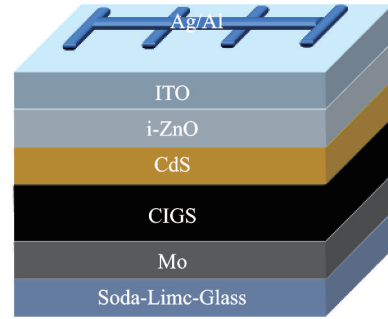


图 2 器件结构示意图

Fig.2 Schematic of the device structure

### 1.4 仿真原理

wxAMPS 软件通过求解一维条件下的泊松方程, 电子空穴连续性方程可以解出电池各个位置的真空能级, 电子空穴准费米能级, 复合面和载流子输运等物理量。方程(1)~(3)分别为该软件所涉及的泊松方程<sup>[12]</sup>和电子空穴连续性方程。

$$F_1(\varphi, E_{fn}, E_{fp}) = \frac{d}{dx} \left( \epsilon \frac{d\varphi}{dx} \right) - q(p - n + N_a^- - N_d^+ + p_t - n_t) = 0 \quad (1)$$

$$F_2(\varphi, E_{fn}, E_{fp}) = \frac{dJ_n}{dx} - q(R - G) = 0 \quad (2)$$

$$F_3(\varphi, E_{fn}, E_{fp}) = \frac{dJ_p}{dx} - q(R - G) = 0 \quad (3)$$

其中,  $\varphi$ : 电子真空能级;  $E_{fn}, E_{fp}$ : 电子与空穴的准费米能级; 此三个变量为待求解变量。  $p, n$ : 自由空穴与电子浓度;  $p_t, n_t$ : 捕获空穴与电子浓度;  $N_a^-, N_d^+$ : 电离的类受主与施主掺杂浓度;  $\xi$ : 电场;  $J_n, J_p$ : 电子与空穴电流项;  $G$ : 载流子产生速率;  $R$ : 载流子复合速率。这些参数均与在 CIGSSe 太阳能电池中的坐标位置  $x$  有关系。  $q$ : 电子带电量。其中, 电流项可以看成是电场作用下的定向漂移与浓度梯度所形成的扩散效果之和, 即可以通过扩散-漂移机制, 假设器件温度处处相等, 没有热流, 电流项可以用电子空穴的准费米能级表示为:

$$J_n = q\mu_n n \frac{dE_{fn}}{dx} \quad (4)$$

$$J_p = q\mu_p p \frac{dE_{fp}}{dx} \quad (5)$$

其中,  $\mu_n$ : 电子迁移率;  $\mu_p$ : 空穴迁移率。求解出关于以上变量的二阶微分方程(1)~(3), 即可得到关于半导体器件的电场、能级分布、电流等物理量。

1.5 仿真参数

仿真模型采用了如图2所示实验制备的CIGSSe器件结构模型,各个半导体功能层的材料

参数均来自于文献数据或者实验数据,金属电极的性质通过金属材料的功函数、载流子表面复合率<sup>[10]</sup>以及光子表面反射率等来表示。表1为所用半导体功能层的详细参数设置。

表1 器件功能层材料参数<sup>[12, 13]</sup>

Tab.1 Material parameters of functional layers of device

参数	ITO	i-ZnO	CdS	CIGS
厚度/ $\mu\text{m}$	0.3	0.03	0.05	1.5
电子亲和势/eV	4.43	4.4	4.2	4.5
介电常数	9	9	10	13.6
$N_c$ 电子有效能级密度/ $(\text{cm}^{-3})$	$3 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$
$N_v$ 电子有效能级密度/ $(\text{cm}^{-3})$	$1.7 \times 10^{19}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{19}$
带隙/eV	3.3	3.3	2.4	1.15
电子迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	100	100	100	100
空穴迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	30	30	25	可调节
$N_d$ 施主缺陷浓度/ $(\text{cm}^{-3})$	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{20}$	$1.1 \times 10^{18}$	0
$N_a$ 受主缺陷浓度/ $(\text{cm}^{-3})$	0	0	0	可调节
$N_t$ 缺陷态密度/ $(\text{cm}^{-3})$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{15}$
缺陷类型	施主	施主	施主	受主
能级/eV	1.65	1.65	1.2	0.6
偏差/eV	0.1	0.1	0.1	0.1
捕获电子/ $\text{cm}^2$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-17}$	$5 \times 10^{-13}$
空穴浓度/ $\text{cm}^2$	$1 \times 10^{-15}$	$1 \times 10^{-15}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-15}$

2 实验结果与分析

2.1 纳米颗粒与薄膜吸收层

利用热注入法合成得到的 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ 纳米颗粒的各组分含量ICP结果如表2所示。所制备得到的 $CGI=0.77$ 的纳米颗粒其 $GGI$ 含量为0.302; $CGI=0.89$ 纳米颗粒的 $GGI$ 为0.303; $CGI=1.03$ 的 $GGI$ 为0.305; $CGI=1.14$ 的 $GGI$ 为0.304, $CGI=1.24$ 的 $GGI$ 为0.298。由此可知不同 $CGI$ 纳米颗粒的 $GGI$ 含量基本为0.30。

对不同 $CGI$ 组分的纳米颗粒墨水制备成的CIGSSe吸收层薄膜进行表面SEM表征,其结果如图3所示。结果表明:随着铜含量上升,吸收层的晶

粒尺寸逐渐增大,晶界数目变少,说明晶体生长状况得到了持续改善,虽然铜含量的增加有助于结晶性的改善。随后,对不同 $CGI$ 墨水制备的吸收层薄膜进行了霍尔与拉曼光谱测试,以观察具有薄膜吸收层的载流子浓度与薄膜物相变化。

图4为不同 $CGI$ 纳米颗粒墨水制备的CIGSSe

表2 纳米颗粒的ICP结果

Tab.2 The ICP results of nanoparticles

CGI	Cu Wt/(%)	In Wt/(%)	Ga Wt/(%)	S Wt/(%)
0.77	16.47	26.69	7.03	16.40
0.89	15.26	21.49	5.68	15.94
1.03	18.16	22.09	5.88	18.12
1.14	17.04	18.74	4.98	17.86
1.22	19.73	20.46	5.28	20.53

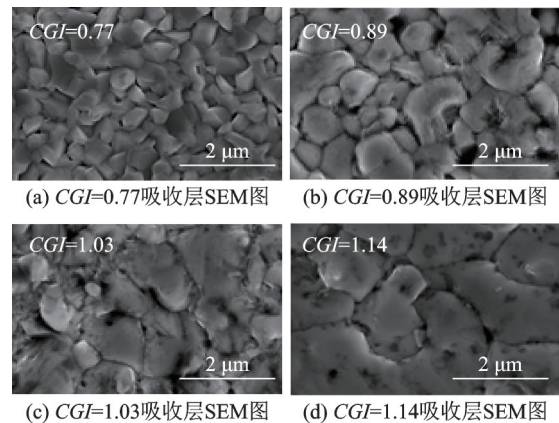


图3 不同 $CGI$ 纳米颗粒墨水制备的CIGSSe薄膜吸收层表面SEM图

Fig.3 The SEM images of the surface of absorption layers of CIGSSe films prepared with different  $CGI$  nanoparticles ink

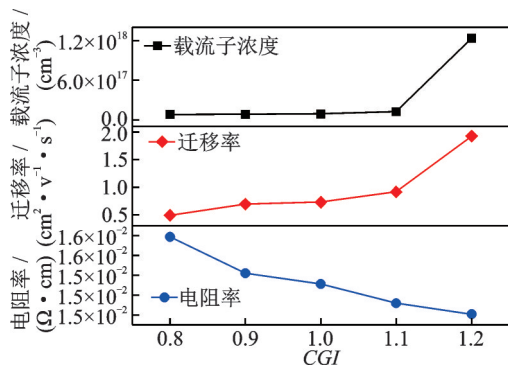


图4 不同 CGI 纳米颗粒墨水制备的 CIGSSe 薄膜吸收层霍尔效应测试结果

Fig.4 The Hall Effect test results of CIGSSe absorption layers prepared from nanoparticles inks with different CGI

薄膜吸收层的霍尔测试结果。结果表明随着 CGI 的增大,载流子浓度呈上升趋势,当 CGI 为 1.2 时,载流子浓度出现了骤增,且载流子迁移率也显著增大,但是 CGI 为 1.2 的器件未能有效工作,为了分析其原因借助拉曼光谱测试结果进一步分析。

图 5 为不同 CGI 纳米颗粒墨水制备的 CIGSSe 薄膜的拉曼光谱测试结果。结果表明:不同铜含量的吸收层薄膜均在  $174\text{ cm}^{-1}$  处显示出了黄铜矿 CIGS 的物相特征峰,且随着铜含量的上升,位于  $258\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂质峰逐渐增大,说明此时吸收层的物相组成为黄铜矿 CIGSSe- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  相,即富铜薄膜虽然呈现出良好的晶体生长情况,但是薄膜表面往往也会产生  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂质,这种电阻率极低的物质降低了薄膜的电阻率,所以会出现载流子浓度与迁移率显著上升的情况,当表面  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂质过多时,可能会引起短路现象,导致器件无法正常工作。

图 6 为不同 CGI 制备的电池器件  $J$ - $V$  曲线,具体的  $J$ - $V$  结果如表 3 所示。结果表明:随着铜含量

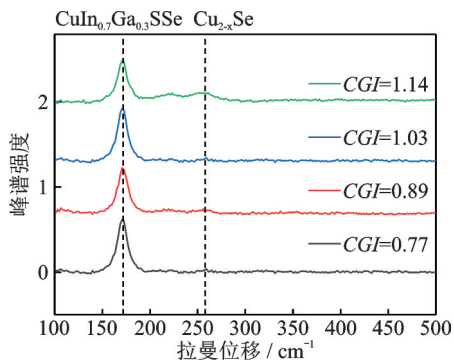


图5 不同 CGI 纳米颗粒墨水制备的吸收层薄膜拉曼光谱  
Fig.5 Raman spectra of absorption layer films prepared from the inks with different CGI

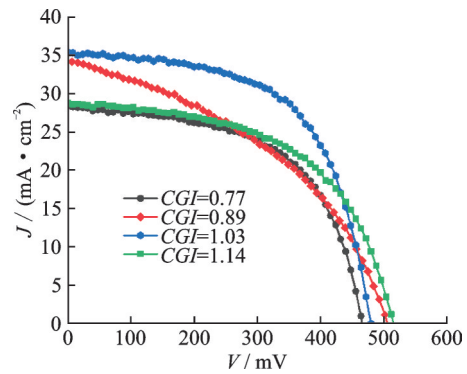


图6 不同 CGI 纳米颗粒制备的器件  $J$ - $V$  曲线

Fig.6 The  $J$ - $V$  curves of devices prepared from inks with different CGI

的上升,器件的开路电压得到改善,这是因为富铜 CIGSSe 吸收层薄膜具有较高的载流子浓度以及较低的缺陷态密度,因此富铜薄膜有着实现更高开压的潜力,但当富铜薄膜表面过多的  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂质无法得到有效处理时,会影响电池的短路电流密度与填充因子,恶化器件性能。实验制备的性能最优器件的 CGI 为 1.03,其开路电压与短路电流密度性能都较优,是因为其较高的铜含量导致吸收层体内载流子浓度较高,有利于开压的提升,同时较高的铜含量促进了晶体的生长,减少了晶界缺陷,改善了载流子的运输,因此提高了短路电流密度,最终得到了 10.09% 的转换效率。

表 3 不同 CGI 墨水制备的器件  $J$ - $V$  参数

Tab.3 The  $J$ - $V$  parameters of devices prepared from the inks with different CGI

CGI	开路电压 / mV	短路电流密度 / ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	填充因子 / (%)	转换效率 / (%)
0.77	465.58	28.36	56.77	7.05
0.89	505.98	34.16	51.99	7.56
1.03	479.96	35.44	59.31	10.09
1.14	512.52	28.82	54.60	8.11

## 2.2 器件仿真

由以上实验测试数据可知,不同铜含量对应了不同的载流子浓度与载流子迁移率,利用现有的实验成果<sup>[14]</sup>与实验数据为依据,建立了具有不同 CGI 纳米颗粒墨水制备的 CIGSSe 太阳能电池器件模型,其中,不同 CGI 纳米颗粒墨水制备的 CIGS 器件对应的载流子浓度与载流子迁移率参数如表 4 所示,得到的  $J$ - $V$  仿真结果如图 6 所示。

图 7 为利用仿真软件得到的不同 CGI 器件的  $J$ - $V$  曲线。由仿真结果可知,随着铜含量上升,器件

表4 不同CGI制备的吸收层薄膜的空穴浓度与迁移率  
Tab.4 Hole concentration and mobility of absorber films prepared with different CGI

CGI	空穴浓度/( $\text{cm}^{-3}$ )	空穴迁移率/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
0.77	$3.2 \times 10^{16}$	0.92
0.89	$8.5 \times 10^{16}$	0.44
1.03	$8.2 \times 10^{16}$	0.75
1.14	$1.2 \times 10^{17}$	0.50

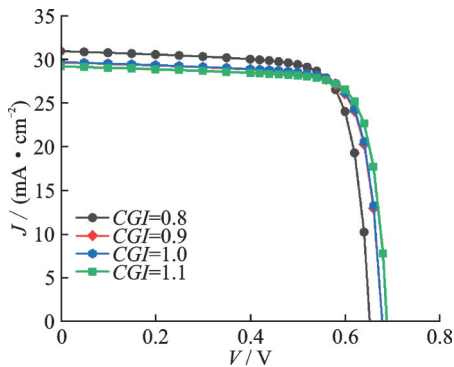


图7 不同CGI的器件的仿真J-V曲线

Fig.7 Simulated J-V curves of the device with different CGI

的开路电压逐渐增大,这与实验得出的结论一致,即载流子浓度的增大有助于开路电压的提高,但是器件的短路电流密度有所下降,可能是载流子未能实现较好的分离,从而导致严重的复合现象,影响短路电流密度。

图8为器件不同位置的载流子复合率仿真图,从图中可以得出:0.4  $\mu\text{m}$  处的复合率具有最强的峰值,而0.4  $\mu\text{m}$  处为缓冲层CdS与吸收层CIGSSe的交界处,说明CdS缓冲层与CIGSSe吸收层的异质结界面具有较强的复合,随着铜含量的上升,异质结附近的复合率也呈现上升趋势,这说明异质结复合是影响富铜CIGSSe太阳能电池性能的重要因素之一。

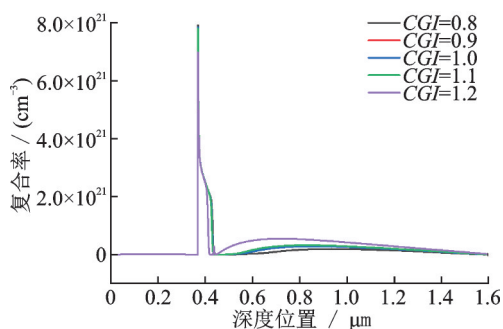


图8 不同CGI的器件载流子复合率仿真结果图

Fig.8 Simulation results of carrier recombination rate of the devices with different CGI

为了探究其界面复合产生的原因,进一步对CGI为0.8,1.0,1.2的器件能带分布的仿真结果进行了分析,能带分布仿真结果如图9所示。

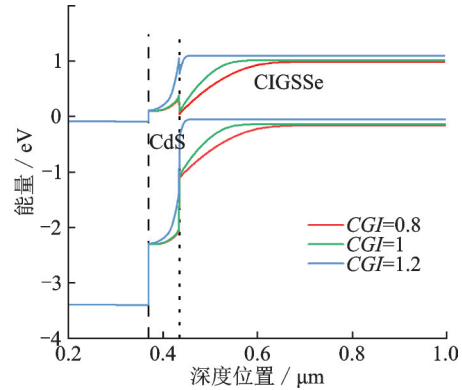


图9 不同CGI器件能带分布仿真结果图

Fig.9 Simulation results of energy band distribution of the devices with different CGI

由具有不同CGI吸收层的CIGSSe太阳能电池器件能带分布仿真结果可知,随着铜含量上升,载流子浓度增大,在CIGSSe光吸收层表面出现了陡峭的能带弯曲现象,这种现象会导致CIGSSe光吸收层与CdS缓冲层之间发生隧穿效应,从而引起隧穿辅助界面复合,增大异质结界面的复合率,影响器件的短路电流密度与转换效率。因此,需要合理控制铜含量,保证较高开压的同时尽可能降低由复合带来的短路电流密度下降的影响。

### 3 结论

从实验制备与仿真模拟相结合的方法对不同CGI纳米颗粒墨水制备的太阳能电池器件的性能进行了探究,利用热注入法合成了具有不同铜含量CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>S<sub>2</sub>纳米颗粒吸收层,并将其应用于器件的制备。实验证明CIGSSe吸收层薄膜的铜含量可以通过影响其成膜质量与光电特性进而对CIGSSe太阳能电池器件的转换效率产生影响,当铜含量上升时,CIGSSe吸收层的载流子浓度和迁移率呈现上升趋势,且随着CGI的不断增大,吸收层的晶界数目减少,这有利于提高载流子的运输能力和器件开路电压。但当铜含量过多时,CIGSSe吸收层表面会产生过多的Cu<sub>2-x</sub>Se二元相,导致严重的界面复合现象,从而恶化器件性能。除此之外,仿真结果说明,随着铜含量上升,载流子浓度增大,光吸收表面会出现陡峭的能带弯曲,从而引起隧穿辅助界面复合的产生,影响器件性能。因此,需要在CGI为0.9~1的范围内合理调控铜的含量,在保证较好

结晶性的情况下尽可能减少界面复合的产生,以获得性能较优的 CIGSSe 太阳能电池器件。

## 参 考 文 献

- [1] Han R, Liu Z, Dong Q. Study of CIGS absorber thickness and gradient bandgap effect on device performance[C]. 2021 19th International Conference on Optical Communications and Networks (ICOON), Qufu, 2021: 1-3.
- [2] Diaz R, Merino J M, Leon M, et al. Effect of stoichiometric deviations on the structural properties of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(S1): 339.
- [3] Kamikawa Y, Nishinaga J, Shibata H, et al. Efficient narrow band gap Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  solar cells with flat surface[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(40): 45485-45492.
- [4] Monsefi M, Kuo D H. Influence of Cu content on the n-p transition of 15% Sn-doped  $\text{Cu}_x$  (In, Ga)  $\text{Se}_2$  bulk materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: 348-353.
- [5] Zhao Y, Yuan S, Chang Q, et al. Controllable formation of ordered vacancy compound for high efficiency solution processed Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(10): 2007928.
- [6] Siebentritt S, Gutay L, Regesch D, et al. Why do we make Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  solar cells non-stoichiometric? [J] Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 119: 18-25.
- [7] 刘芳芳, 何青, 周志强, 等. Cu元素对 Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  薄膜及太阳能电池的影响[J]. 物理学报, 2014, 6: 235-240.
- [8] Sun L, Ma J H, Yao N J. et al. Influence of various Cu contents on the microstructure of Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  thin films[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2017, 36(1): 1-6.
- [9] Pan D, An L, Sun Z, et al. Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(17): 5620-5621.
- [10] Çetinkaya S. Study of electrical effect of transition-metal dichalcogenide- $\text{MoS}_2$  layer on the performance characteristic of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  based solar cells using wxAMPS[J]. Optik, 2019, 181: 627-638.
- [11] 刘一鸣. 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的器件仿真[D]. 天津: 南开大学, 2012.
- [12] Fonash S. Solar cell device physics[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [13] Et-taya L, Oudlimane T, Benami A. Numerical analysis of earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solar cells based on Spectroscopic Ellipsometry results by using SCAPS-1D[J]. Solar Energy, 2020, 201: 827-835.
- [14] Uhl A R, Katahara J K, Hillhouse H W. Molecular-ink route to 13.0% efficient low-bandgap  $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$  and 14.7% efficient  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$  solar cells[J]. Energy and Environmental Science, 2016, 9(1): 130-134.
- [15] coffee-ring-free quantum dot film[J]. Adv Mater Technolngies, 2020, 5(10): 2000401.
- [16] Choi M K, Yang J, Kang K, et al. Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing[J]. Nat Commun., 2015, 6: 7419.
- [17] Zhang Min, Hu Binbin, Meng Lili, et al. Ultrasoother quantum dot micropatterns by a facile controllable liquid-transfer approach: Low-cost fabrication of high-performance QLED[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(28): 8690-8695.
- [18] Cho H, Kwak J, Lim J, et al. Soft contact transplanted nanocrystal quantum dots for light-emitting diodes: Effect of surface energy on device performance [J]. Acs Appl. Mater. Inter, 2015, 7(20): 10828-10833.
- [19] Kim B H, Onses M S, Lim J B, et al. High-resolution patterns of quantum dots formed by electrohydrodynamic jet printing for light-emitting diodes[J]. Nano Lett, 2015, 15(2): 969-973.
- [20] Kim T H, Cho K S, Lee E K. et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing [J]. Nat Photonics, 2011, 5(3): 176-182.
- [21] Fang Y S, Ding K, Wu Z C, et al. Architectural engineering of nanowire network fine pattern for 30  $\mu\text{m}$  wide flexible quantum dot light-emitting diode application[J]. Acs Nano, 2016, 10(11): 10023-10030.
- [22] Han J, Ko D, Park M, et al. Toward high-resolution, inkjet-printed, quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays[J]. J Soc Inf Display, 2016, 24(9): 545-551.
- [23] Roh H, Ko D, Shin D Y, et al. Enhanced performance of pixelated quantum dot light-emitting diodes by inkjet printing of quantum dot-polymer composites[J]. Adv. Opt. Mater., 2021, 9(11): 2002129.
- [24] Chai Z M, Korkmaz A, Yilmaz C, et al. High-rate printing of micro/nanoscale patterns using interfacial convective assembly [J]. Adv. Mater., 2020, 32(22): 2000747.
- [25] Li H G, Duan Y Q, Shao Z L, et al. High-resolution pixelated light emitting diodes based on electrohydrodynamic printing and

## (上接第 292 页)