

铜铟镓硒太阳能电池多层膜的结构分析*

潘惠平¹⁾²⁾ 薄连坤¹⁾ 黄太武¹⁾ 张毅³⁾ 于涛³⁾ 姚淑德^{1)†}

1) (北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871)

2) (黔南民族师范学院物理与电子科学系, 都匀 558000)

3) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2012年5月3日收到; 2012年6月12日收到修改稿)

对于溅射后硒化和共蒸发等方法制备的铜铟镓硒 (CIGS) 太阳能电池薄膜, 利用多种分析方法研究了 CIGS 多层膜的复杂结构等. 研究表明: 卢瑟福背散射 (RBS) 在分析 CIGS 多层膜方面具有其独特优势和可靠的结果; 溅射后硒化方法制备的 CIGS 薄膜中, Ga 和 In 在 CIGS 薄膜中呈梯度分布, 这种 Ga 表层少而内层多的不均匀分布与 Mo 层没有必然关系; RBS 和俄歇电子能谱分析 (AES) 均显示 CIGS 太阳能电池器件多层膜界面处存在扩散, 尤其是 CdS 与 CIGS, Mo 与 CIGS 的界面处; X 射线荧光 (XRF) 结果表明, 电池效率最高的 CIGS 层中 In, Ga 比例为 In:Ga=0.7:0.3; X 射线衍射 (XRD) 结果显示: 退火后的 CIGS/Mo 薄膜结晶品质得到了优化.

关键词: 铜铟镓硒太阳能电池, 卢瑟福背散射, X 射线荧光分析, 扩散

PACS: 88.40.jn, 29.30.Ep

1 引言

在化石能源日趋紧缺的形势下, 寻找和发展新型洁净能源是保持国民经济持续发展和关系人民生活的极为重要的大事, 各国投入了大量的人力和物力研究寻找各种新型能源. 太阳能是人类取之不尽, 用之不竭的最洁净的能源, 发展利用太阳能将对人类生存发展进入一个崭新的时代. 学术界和产业界普遍认为太阳能电池的研究、发展目前已经进入了第三代. 第一代单晶硅太阳能电池; 第二代为多晶硅、非晶硅等太阳能电池.

铜铟镓硒 (下面统一用 CIGS 表示) 薄膜太阳能电池具有转化效率高、成本低、抗辐射能力强、稳定性高、适合规模化生产等特点, 在地面上的光伏产业和空间卫星动力供应方面具有广阔的应用前景^[1]. 被称为下一代非常有前途的新型薄膜太阳能电池, 是近几年研究开发的热点. 随着研究的深入, 目前真空法制备 CIGS 薄膜方法主要有溅射

后硒化法^[2]和共蒸发方法, 文献报道的 CIGS 电池的效率有的已经超过 20%^[3], 而且还有进一步发展的空间. 基于 CIGS 太阳能电池的性能优越, 澄清电池的微结构以及结构与性质之间的关系对研制高效 CIGS 太阳能电池是非常必要的. 目前国内外已经有了一些对 CIGS 薄膜的性质进行研究的成果^[4,5], 但对其结构的研究的报道并不多见, 特别是这些用常规测试手段进行的结构研究不能准确地给出 CIGS 这类复杂多层薄膜中元素的分布和扩散等微观结构的确切信息. 而卢瑟福背散射 (下面统一用 RBS 表示) 技术是一种十分有效且快捷无损研究薄膜的分析手段, 可以利用它获得薄膜的组分、层厚、元素分布等重要结构信息, 特别适合分析膜厚为 μm 量级的薄膜样品^[6]. 本文主要利用离子束技术研究分析了多种 CIGS 太阳能电池的薄膜微观结构. 测试的样品是玻璃衬底上不带 Mo 层的 CIGS 薄膜及相应器件, 并结合 X 射线荧光分析技术, 主要分析 Ga 和 In 元素分布、薄膜界面层的扩散等微结构信息.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10875004) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB832904) 资助的课题.

† E-mail: sdyao@pku.edu.cn

2 实验

本文所测试的 CIGS 薄膜样品是采用溅射后硒化的方法制备的. 在样品制备前, 衬底经过严格清洗, 并用高纯氮气吹干. 玻璃衬底上的 Mo 电极采用磁控溅射方法制备. CIGS 薄膜制备首先在衬底上溅射 Cu, In, Ga 金属元素形成 Cu-In-Ga 金属预置层, 随后在 H₂, Ar 混合气环境中分别经过低温硒化和高温硒化两个阶段生成 CIGS 薄膜. 本文中制备 CIGS 采用的低温硒化温度不同, 高温硒化阶段的温度均为 550 °C. CIGS 太阳能电池器件是在带 Mo 电极的玻璃基底上制备 CIGS 吸收层, 然后采用化学浴沉积法 (chemical bath deposition, CBD) 的方法制备 CdS 缓冲层, 再用溅射法制备 ZnO 和 Al(质量 2%) 掺杂的 ZnO 层, 最后蒸镀 Ni-Al 栅电极, 具体制备过程见文献 [7]. CIGS 层是太阳能电池的最关键核心部分, 我们分析的也主要是这一部分薄膜. CIGS 太阳能电池器件样品的结构如图 1 所示.

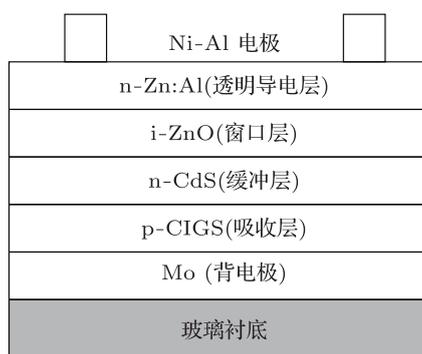


图 1 CIGS(铜铟镓硒) 太阳能电池结构示意图

薄膜的成分采用 Panalytical PW2403 型 X 荧光光谱仪进行测试, 退火后 CIGS/Mo 薄膜的 XRD 实验是在合肥的同步辐射国家实验室进行的, X 射线波长为 $\lambda = 0.153981 \text{ nm}$. CIGS 薄膜太阳能电池的效率是在室温下、标准光谱为 AM1.5、辐照强度为 1000 W/m^2 的条件下进行测试的.

CIGS 薄膜样品的 RBS 测试是在北京大学核物理与核技术国家重点实验室的 $2 \times 1.7 \text{ MV}$ 的串列加速器上进行的. 我们对带有 Mo 电极层的 CIGS 薄膜、以及经后续工艺制成的太阳能电池器件和玻璃上直接溅射后硒化的 CIGS 薄膜分别进行了 RBS 测试. 散射粒子为 α , 入射能量为 2.023 MeV , 背散射角度为 165° , 用 Au-Si 面垒半导体探测器进行探测, 探测器的能量分辨率为 18 keV . 样品被固定在真空靶室 (真空度为约为 10^{-5} Torr) 中的三轴定角器上, 可以进行三维任意旋转和一维平移, 精确度为 0.01° , 可以精确控制离子束与待测样品的角度和位置关系. 测试后用 RUMP^[8] 程序对实验谱进行模拟和处理, 得到样品的各层膜厚、各元素的分布及扩散等信息.

3 实验结果分析

3.1 玻璃基底 CIGS 太阳能电池结构分析

3.1.1 玻璃基底 CIGS/Mo 薄膜的 XRF 分析与薄膜电池效率

金属预置层和其被硒化后生成的 CIGS/Mo 薄膜的 XRF 实验的结果如表 1 所示.

表 1 金属预置层与硒化后的 CIGS 吸收层的 XRF 实验的结果 (预置层 XRF 数据未归一化)

样品编号	金属预置层 XRF 数据/mol%			硒化后 XRF 数据/mol%			
	Cu	In	Ga	Cu	In	Ga	Se
111b-M(270 °C)	46.0833	38.1300	15.7342	25.6924	15.7348	8.1742	50.3987
122d-M(300 °C)	46.3209	37.9116	15.7175	25.4532	16.6392	8.0146	49.8930
131a-M(330 °C)	46.7111	37.8681	15.3785	24.6539	17.7036	7.8106	49.8320
133b-M(390 °C)	46.8122	37.5198	15.6049	24.2759	18.1229	7.7651	49.8361
133d-M(420 °C)	45.8475	38.5224	15.5634	23.7047	18.1440	7.7236	50.4278

XRF 给出的组分含量精度较高. 结果显示: 硒化前的金属预置层中各样品的 Cu, In, Ga 元素的含量没有明显的差别, 三种元素的比例大致

为 $\text{Cu} : \text{In} : \text{Ga} = 1 : (0.81-0.84) : 0.34$; 而硒化后的 CIGS 吸收层中, In 元素的含量随着低温硒化温度的升高 (高温硒化阶段的温度都为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$) 而逐

渐增大,从 15.73%逐渐增大到 18.14%;而 Cu 和 Ga 元素则是相反,随着低温硒化温度的升高而逐渐降低, Cu 元素含量从 25.69%逐渐减小到 23.70%, Ga 元素含量从 8.17%逐渐减小到 7.72%.但是,需要指出的是, XRF 给出的组分含量是 CIGS 吸收层的平均含量,不能反映薄膜中各元素随薄膜深度分布的动态情况.

根据表 1 中的数据,计算得到的预置层中的 Ga/(In+Ga) 与 Cu/(In+Ga) 和预置层被硒化后的 CIGS 吸收层中 Ga/(In+Ga) 与 Cu/(In+Ga) 的比例如表 2 所示,表中同时给出了在标准光谱为 AM1.5 条件下测试的薄膜电池的转换效率.图 2 是经不同温度的低温硒化阶段前后元素比例和薄膜电池效率的直观变化图.

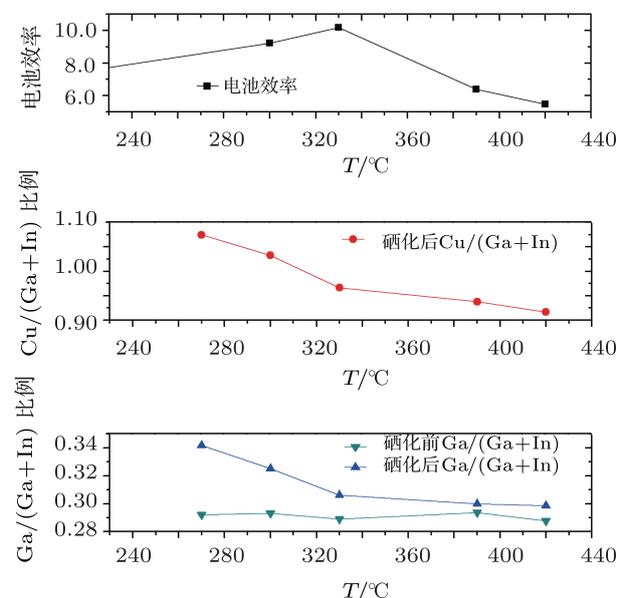


图 2 硒化前后薄膜中 Ga/(In+Ga) 和硒化后 Ga/(In+Ga) 以及电池效率(不同低温硒化温度)

图 2 显示:各样品硒化前的金属预置层中 Ga/(In+Ga) 与 Cu/(In+Ga) 的比例基本一致,而硒化后 Ga/(In+Ga) 和 Cu/(In+Ga) 的比例随低温硒化温度升高而下降, In/(In+Ga) 的比例随低温硒化温度升高而升高;硒化后的 Ga/(In+Ga) 的比例要大于硒化前,而且低温硒化温度越低,硒化前后的 Ga/(In+Ga) 比例差值越大.在金属预置层被硒化生成 CIGS 薄膜的过程中,元素含量的变化主要来自元素 Ga 和 In^[9],硒化后的 Ga/(In+Ga) 比例大于硒化前金属预置层中原始比例,说明硒化过程中元素 In 的减少要大于 Ga,并且低温硒化温度越低,

In 元素比 Ga 元素减少得越多.在低温硒化温度为 420 °C 时,硒化前后 Ga/(In+Ga) 的比例非常接近了,可认为此温度下,硒化过程中 In 元素的减少与 Ga 元素的减少相差不大.

文献 [10] 指出:当 CIGS 薄膜中元素比例达到 CuIn_{0.7}Ca_{0.3}Se₂ 时,薄膜电池的效率 and 性能为最理想.在 CIGS 薄膜电池中, CIGS 吸收层应符合 p 型半导体的条件,制备出 p 型 CIGS 的必要条件^[11]有: In 和 Ga 的元素含量要满足 0.1 < Ga/(In + Ga) < 0.3; Cu 元素含量要求为 Cu/(In + Ga) < 1, 其比值必须只是略小于 1. XRF 实验给出:当低温硒化温度为 330 °C 时,薄膜电池的效率达最高,为 10.17%,此时 CIGS 吸收层中四种元素比为 CuIn_{0.7}Ca_{0.3}Se₂,是符合上述条件与要求的,这充分说明我们的实验结果是与理论预言是一致的.

3.1.2 玻璃基底 CIGS/Mo 薄膜的 RBS 分析

图 3 是玻璃基底上 CIGS/Mo 薄膜的 RBS 随机谱和模拟谱结果,该样品的低温硒化阶段的温度为 300 °C,圆圈表示实验谱,曲线表示实验谱的模拟谱,横坐标为道址,对应散射粒子能量,纵坐标为归一化的散射产额.道址越大,散射粒子能量越高,对应于薄膜的近表面位置.图中小图为背散射的入射束与散射束的几何关系.除了整个薄膜的模拟谱外,图中从右至左依各元素的序数高低分别画出了 In, Ga 和 Mo 元素的分立谱. RBS 谱中从右到左的台阶分别为元素 In, Se, Ga 和 Cu 的散射信号前沿.

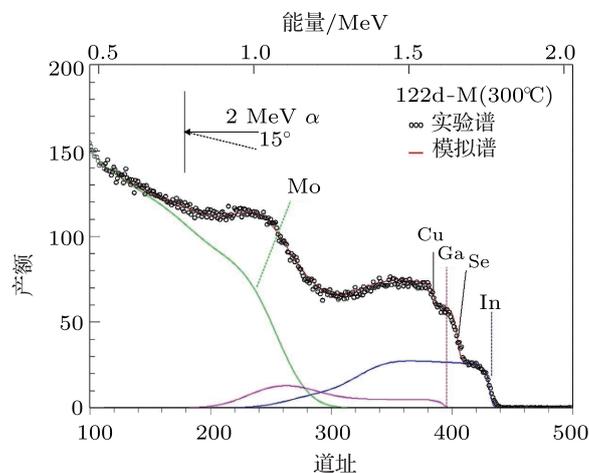


图 3 CIGS/Mo 薄膜样品的 RBS 随机谱

从 In 和 Ga 元素的分立谱中可以看出, In 和 Ga 在整个 CIGS 吸收层中呈不均匀分布: In 在 CIGS 的近表面层均匀而在膜的较深处分布较少, 而 Ga 在 CIGS 近表面层相对内层与 Mo 的界面处含量较小^[12]. RBS 谱中间很明显的坑洼即为 In 元素减少所致. 由于 In 的原子序数比 Ga 大, 因而 In 原子的散射截面比 Ga 原子大, 在 CIGS 黄铜矿结构中, In 和 Ga 处于晶格的相同位置, In 的减少会导致相应的 Ga 增多, 而总的散射截面会减小, 背散射产额会下降, 导致总的 RBS 散射谱在 300 道址处会出现计数的下降. RBS 随机谱中 Mo 的散射从右至左呈缓慢上升趋势, 说明 Mo 不只存在电极, 也在 CIGS 层中有寄长, 即说明 Mo 电极和 CIGS 吸收层之间存在扩散, 而且有部分 Mo 被硒化^[13]. Mo 被硒化成 MoSe₂ 也有利于 Mo 层和 CIGS 吸收层之间的欧姆接触^[14], 对提高电池的效率有帮助.

鉴于 CIGS 中 Ga 和 In 的不均匀分布, 用 RUMP 程序进行模拟的时候, 将 CIGS 分成两层或多层来处理, 分别对应于表层的 Ga 含量少和内层的 Ga 含量多, 体现元素分布渐变过程, 模拟结果为 600 nm Cu_{0.250}In_{0.200}Ga_{0.090}Se_{0.460}/320 nm Cu_{0.260}In_{0.055}Ga_{0.225}Se_{0.460}/MoSe_x (Mo), CIGS 吸收层的厚度约为 920 nm. RBS 具有很高的分辨率^[15], 厚度的误差在 10 nm 以下, 元素含量的绝对误差在 1% 以内; 由于 Ga 和 Cu 的原子量较为接近, 测得两元素的散射谱前沿也靠得很近, 模拟过程中清楚分辨这两个元素会有一定难度, RBS 模拟结果给出该两元素的含量误差可能相对大一些^[16]. 但我们用 XRF 实验分析了整个薄膜中组分, 得到平均含量结果为 Cu_{0.255}In_{0.166}Ga_{0.080}Se_{0.499}. 这说明 RBS 给出的组分含量结果与 XRF 的结果基本一致, RBS 给出的结果更精确些, 且有各元素随深度分布的变化细节. 说明了 RBS 对于 CIGS 多层膜太阳能电池分析的可行性和优越性, 这是以前未见报道的. RBS 和 XRF 结果显示, CIGS 中各元素含量之比接近 Cu : In : Ga : Se = 1 : 0.7 : 0.3 : 2, 而该比例是制备 CIGS 薄膜太阳电池吸收层的理想比例^[17]. 这个结论对太阳能电池薄膜制备者极为重要.

3.1.3 玻璃基底 CIGS 薄膜的 RBS 分析

图 4 展示的是玻璃衬底上的 CIGS 薄膜 (低温

硒化阶段温度为 390 °C) 的 RBS 实验谱与模拟谱. 图中圆圈表示实验谱, 贯穿圆圈的曲线为模拟谱, 实验谱下面分别为 In 和 Ga 元素的背散射分立谱. 由于 CIGS 吸收层下面没有 Mo 层, 在 CIGS 散射谱左面出现一个明显的下降台阶, 这是因为玻璃中 Si, O, Na 等均为较轻元素, 散射截面小, 散射产额低. 在不含有 Mo 的 CIGS 薄膜中同样出现了 Ga 和 In 梯度分布的情形, 如图 4 所示的 320 道附近略微下降的台阶即为 In 元素减少的信号, 说明 Ga 和 In 的这种分布与 Mo 层没有必然关系, 是溅射后硒化方法制备 CIGS 薄膜的一种结果. 一方面 CuGaSe₂ 和 CuInSe₂ 表面自由能有差别, CuInSe₂ 具有相对较低的表面自由能, 会趋向于在表层分布^[9]; 另一方面, In 的扩散更容易, 而 Ga 的扩散比较慢. Cu-Ga 合金被硒化生成 CuGaSe₂ 的反应时间要大于 Cu-In 合金被硒化生成 CuInSe₂ 的时间, 并且前者需要更高的温度. 而 CIGS 晶格中 In 和 Ga 处于相同的位置, 两者之间存在竞争关系, 因此金属预置层中的 In 原子趋向于扩散到表面以增大与 Se 反应的几率, 迫使表层的 Ga 元素相应地减小^[12,18]. RBS 模拟的结果见表 2 所示.

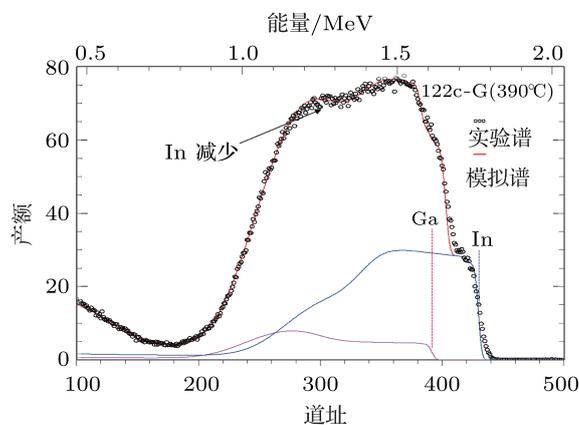


图 4 CIGS 薄膜样品的 RBS 实验随机谱

图 5 所示为低温硒化温度分别为 270 °C 和 390 °C 的 CIGS 薄膜样品的 RBS 实验谱比较图, 两个样品均为不含 Mo 层的, 在玻璃上直接溅射后硒化制备的 CIGS 薄膜. 两个样品的 RBS 实验谱均呈现了 In 元素在 CIGS 吸收层内层减少的信号, 并且低温硒化温度为 390 °C 的样品的 RBS 谱的 In 原子散射台阶相对较高, 说明该样品中表层 In 含量更多, 具体结果见表 2 所示的两个样品 RBS 实验谱

表 2 低温硒化温度 270 °C 和 390 °C 制备的玻璃衬底 CIGS 薄膜样品的 RBS 模拟结果

层数	132c-G(390 °C)	121a-G(270 °C)
1	530 nm $\text{Cu}_{0.250}\text{In}_{0.215}\text{Ga}_{0.085}\text{Se}_{0.450}$	550 nm $\text{Cu}_{0.250}\text{In}_{0.170}\text{Ga}_{0.080}\text{Se}_{0.500}$
2	325nm $\text{Cu}_{0.250}\text{In}_{0.115}\text{Ga}_{0.135}\text{Se}_{0.500}$	245 nm $\text{Cu}_{0.250}\text{In}_{0.110}\text{Ga}_{0.110}\text{Se}_{0.530}$
衬底	玻璃	玻璃

的模拟结果,厚度的误差约为 10 nm, In 元素含量的绝对误差在 1%之内,而 Cu 和 Ga 的含量误差稍大.表 2 中的结果也支持了上述关于 Ga 和 In 元素不均匀分布的解释,低温硒化温度越高(高温硒化温度相同),In 原子扩散到表层与 Se 反应的速率更快,表层的 In 更多 [18].

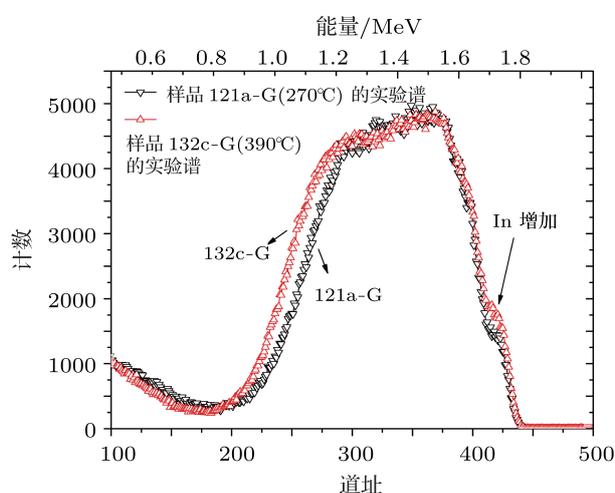


图 5 不同低温硒化温度制备的玻璃衬底上 CIGS 薄膜样品的 RBS 实验随机谱比较

3.1.4 玻璃基底 CIGS 太阳能电池器件的 RBS 分析

图 6 所示为 ZnO/CdS/CIGS/Mo/玻璃基底多层膜太阳能电池的 RBS 结果.图中圆圈所示为 RBS 实验谱,曲线所示为模拟谱,两者符合较好.RBS 实验谱中最右边的台阶为 Zn 原子背散射信号前沿,随后是 Cd 原子散射谱.从模拟的结果可以看出,CIGS 多层膜中除了 Mo 层与 CIGS 吸收层之间存在扩散外,化学水浴法制备的 CdS 层也存在向 CIGS 薄膜中严重的扩散 [19].如果没有 Cd 向 CIGS 中的扩散,原子量较大的 Cd 的背散射信号如图中高瘦的高斯形状所示(虚线表示),叠加在总的 RBS 谱上即为图中实验谱上尖锐的峰.而模拟结果显示,实际的 Cd 原子散射信号如图中矮胖的高斯峰(实线)所示,这是因为 CdS 的扩散导致的.结果显示,扩散深度

约为 80 nm. Cd 原子向 CIGS 吸收层中扩散,将导致 CIGS 薄膜表面反型成 n 型,与 p 型 CIGS 薄膜自身形成一浅埋 p-n 结,利于电池性能提高 [20].总的 RBS 模拟结果为 490 nm ZnO/80 nm CdS/670 nm $\text{Cu}_{0.24}\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.08}\text{Se}_{0.46}$ /230 nm $\text{Cu}_{0.25}\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.13}\text{Se}_{0.50}$ /Mo. CIGS 总的厚度约为 900 nm, Ga 和 In 在 CIGS 吸收层中呈梯度分布, Ga 靠近 Mo 界面处较多,而 In 在表面层含量较多.与前面玻璃上 CIGS/Mo 薄膜和 CIGS 薄膜(不含 Mo 层)中 Ga 和 In 的不均匀分布一致.

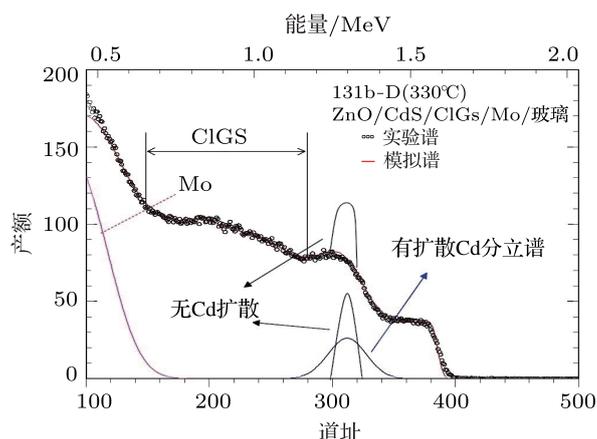


图 6 CIGS(铜铟镓硒)太阳能电池器件样品的 RBS 实验随机谱

3.2 退火对 CIGS/Mo 薄膜结构的影响

通过退火前后 CIGS/Mo 薄膜的常规 XRD 实验来分析退火对 CIGS 多晶结构品质的优化作用.实验中,对 CIGS/Mo 薄膜采用常规退火方法,分别在 530 °C 和 450 °C 温度下退火 20 min.薄膜的 X 射线衍射实验是在合肥的同步辐射国家实验室进行的,X 射线波长为 $\lambda = 0.153981$ nm.图 7 所示为退火前后 CIGS/Mo 薄膜的上述一组薄膜的 X 射线衍射图.

由图 7 可见:经过退火处理后,CIGS 各晶面的衍射峰更加明显,而且有些在退火前未出现的衍射峰在退火后出现,比如 CIGS(103),

CIGS(211) 和 CIGS(301) 晶面的衍射峰等. 退火前衬底 Mo(110) 衍射峰未出现, 说明未退火时, Mo 层几乎处于非晶化的状态. 退火后, Mo 层才有 (110) 晶面衍射的择优取向. 在 530 °C 实验温度范围内, 退火过程对于 CIGS/Mo 薄膜的优化作用随着温度的升高而增强, 经 530 °C 退火 20 min 后薄膜的各晶面 XRD 衍射峰明显强于 450 °C 退火 20 min 后薄膜的衍射峰.

图 7 所示, CIGS/Mo 薄膜经过 530 °C 和 450 °C 退火后, CIGS 的各晶面所对应的衍射峰位置 2θ 均

比退火前有所增大. 图中右上角插图所示为退火前后 CIGS 的 (112) 晶面所对应的衍射峰位置 2θ 的比较图. 在 CIGS 晶格中 Ga 和 In 原子处于相同位置, Ga 的原子半径要小于 In 的原子半径. 因此, 如果 Ga 的含量提高, Ga 就会取代部分 In 的位置, 从而导致 CIGS 晶格常数变小^[21]. 根据布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 可知, 晶格常数 d 变小使得衍射角 θ 变大. 因此, 退火使得 CIGS 薄膜中 Ga 的含量升高, 而 In 含量下降. 这主要是因为退火过程中, In 的损失量要比 Ga 的损失更大.

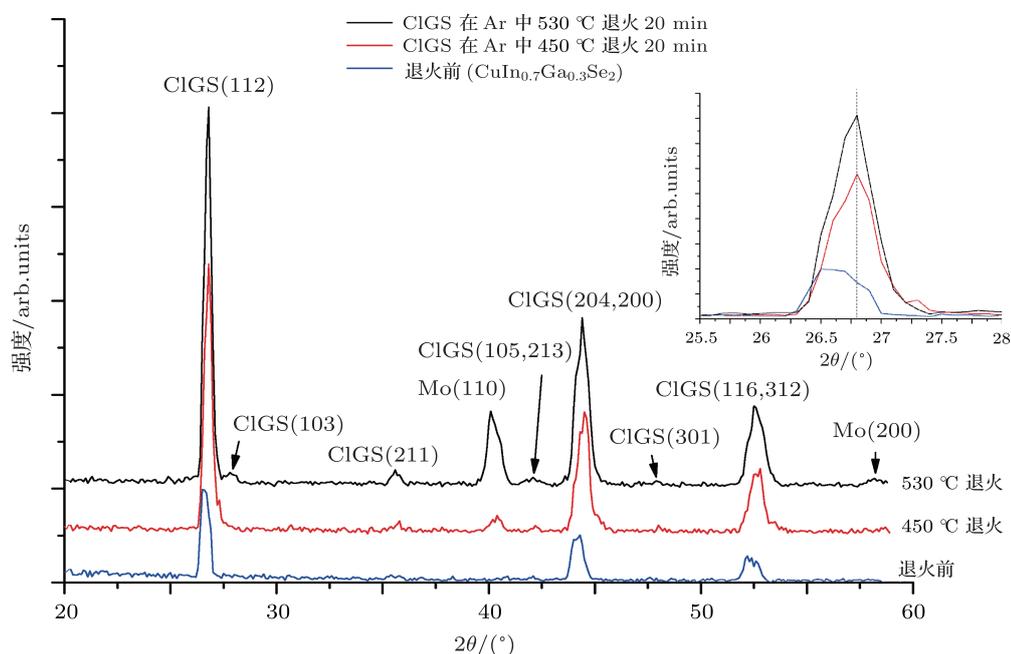


图 7 退火前后 CIGS/Mo 薄膜的常规 X 射线衍射图

4 结论

通过对以上实验结果分析, 得到如下结论:

1. CIGS/Mo 薄膜的 XRF 测试结果显示, 硒化过程中 In 元素的含量要大于 Ga 元素, 经过不同温度的低温硒化阶段, In 和 Ga 的相对含量不同, 温度越高, In 和 Ga 的含量越接近. 不同低温硒化温度制备的薄膜电池的效率曲线显示, 低温硒化阶段的温度为 330 °C 时, 电池效率最大, 此时 CIGS 中元素比例约为 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

2. 玻璃基底 Mo 衬底上的 CIGS 薄膜的 RBS 测试, 得出薄膜的组分和厚度信息, 与 XRF 结果基本一致, 说明 RBS 能有效测试分析 CIGS 这类不规

则多层膜太阳能电池的组分和元素分布、扩散等信息, 结果可靠准确, 并具有分析元素深度分布的优势.

3. RBS 结果显示玻璃衬底上的 CIGS/Mo 薄膜和 CIGS(不含 Mo 层) 薄膜的 CIGS 吸收层中均呈现 Ga 在内层含量相对较少而 In 在表层含量相对较多的梯度分布情况, 说明 Ga 和 In 的这种梯度分布与 Mo 层没有必然关系, 是溅射后硒化方法制备 CIGS 薄膜的结果.

4. ZnO/CdS/CIGS/Mo/玻璃多层膜电池的 RBS 结果显示, CdS 一层存在严重的扩散. CIGS 吸收层与 Mo 层之间存在扩散和 Mo 被硒化的情况, CIGS/Mo 薄膜的 RBS 结果也说明了这一点.

5. 退火前后 CIGS/Mo 薄膜的常规 XRD 测试结果显示, 450 °C 和 530 °C 退火优化了薄膜的结

晶品质, 但也增大了 In 元素的损失.

- [1] Sun Y, Wang J Q, Du Z F, Shu B J, Yu G, Wen G Z, Zhou Z H, Sun J, Zhang C J, Zhang L Z 2001 *Acta Energetica Sol. Sin.* **22** 192 (in Chinese)
- [2] Xie D T, Zhao K, Wang L F, Zhu F, Quan S W, Meng T J, Zhang B C, Chen J E 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1377 (in Chinese)
- [3] Repins I, Contreras M A, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C L, To B, Noufi R 2008 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16** 235
- [4] Hayashi T, Minemoto T, Zoppi G, Forbes I, Tanaka K, Yamada S, Araki T, Takakura H 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 922
- [5] Shi C Y, Sun Y, He Q, Li F Y, Zhao J C 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 654
- [6] Ding Z B, Wang Q, Wang K, Wang H, Chen T X, Zhang G Y, Yao S D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2873 (in Chinese) [丁志博, 王琦, 王坤, 王欢, 陈田详, 张国义, 姚淑德 2007 物理学报 **56** 2873]
- [7] Doolittle L R 1985 *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* **9** 344
- [8] Wuerz R, Eicke A, Frankenfeld M, Kessler F, Powalla M, Rogin P 2009 *Thin Solid Films.* **517** 2415
- [9] Liu W, Sun Y, He Q, Li F Y, Qiao Z X, Liu F F, Li C J, Tian J G 2008 *Proceeding of 10th China Solar Photovoltaic Conference [C]* 550–553 (in Chinese) [刘玮, 孙云, 何青, 李凤岩, 乔在祥, 刘芳芳, 李长健, 田建国第十届中国太阳能光伏会议论文集. 中国, 常州, 2008 年 09 月 19 日, 550—553]
- [10] Scheer R *Thin Solid Films.* 2011, doi:10.1016/j.tsf.2011.01.092
- [11] Han D L, Zhang G, Zhuang D M, Yuan J S, Song J 2007 *Vacuum* **44** 30 (in Chinese) [韩东麟, 张弓, 庄大明, 元金石, 宋军, 2007 真空科学与技术学报 **44** 30]
- [12] Marudachalam M, Birkmire R W, Hichri H, Schultz J M, Swartzlander A, Al-Jassim M M 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 2896
- [13] Wada T, Kohara N, Nishiwaki S, Negami T 2001 *Thin Solid Films* **387** 118
- [14] Assmann L, Bernède J C, Drici A, Amory C, Halgand E, Morsli M 2005 *Appl. Surf. Sci.* **246** 159
- [15] Wang H, Yao S D, Pan Y B, Zhang G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3350 (in Chinese) [王欢, 姚淑德, 潘尧波, 张国义 2007 物理学报 **56** 3350]
- [16] Gossla M, Shafarman W N 2005 *Thin Solid Films* **480-481** 33
- [17] Jackson P, Würz R, Rau U, Mattheis J, Kurth M, Schlötzer T, Bilger G, Werner J H 2007 *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **15** 507
- [18] Dittrich H, Prinz U, Szot J, Schock H W, 1989 *Proceedings of the 9th European Communities Photovoltaic Solar Energy Conference* Freiburg, Fed. Rep. of Germany 25–29 September 1989 p163
- [19] Nakada T, Kunioka A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2444
- [20] Liao D X, Rockett A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9380
- [21] Zheng Q L, Zhuang D M, Zhang G, Li Q F 2006 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **26** 36 (in Chinese) [郑麒麟, 庄大明, 张弓, 李秋芳 2006 真空科学与技术学报 **26** 36]

Structural analysis of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ multi-layer thin film solar cells*

Pan Hui-Ping¹⁾²⁾ Bo Lian-Kun¹⁾ Huang Tai-Wu¹⁾ Zhang Yi³⁾
Yu Tao³⁾ Yao Shu-De^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Department of Physics and Electronic Science, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China)

3) (Institute of Photoelectronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 3 May 2012; revised manuscript received 12 June 2012)

Abstract

In this paper, the complex structure of CuInGaSe (CIGS), which is fabricated by a two-step progress (the deposition step and the salinization) or co-evaporation method, is analyzed in detail by several methods. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) shows unique advantage for investigating CIGS multi-layer. For the two-step CIGS thin films, both Ga and In atoms reveal a gradient distribution. Such a distribution that Ga atoms are more likely to be localized in a deeper layer of surface than in a shallow layer of surface, has no relation with the Mo layer. RBS and Auger electron spectroscopy (AES) prove that there appears diffusion in the interfaces of multi-layers, especially the interfaces of CdS and CIGS, Mo and CIGS. X-ray fluorescence (XRF) indicates that CIGS thin film presents the highest efficiency when the content ratio of In and Ga atoms is 0.7:0.3. Structural investigation by X-ray diffraction reveals the improved crystalline quality after annealing.

Keywords: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells, RBS (Rutherford back scattering), XRF (X-Ray Fluorescence), diffusion

PACS: 88.40.jn, 29.30.Ep

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10875004), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB832904).

† E-mail: sdyao@pku.edu.cn