

Stage2 沉积速率对低温生长 CIGS 薄膜特性及器件的影响*

李志国 刘玮[†] 何静婧 李祖亮 韩安军 张超 周志强 张毅 孙云[‡]

(天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 南开大学信息技术科学学院, 天津 300071)

(2012年4月29日收到; 2012年9月4日收到修改稿)

研究了三步法第二步沉积速率对低温生长 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜结构、电学特性和器件特性的影响. 通过改变第二步沉积速率发现, 提高沉积速率可以显著促进薄膜晶粒生长, 提高晶粒紧凑程度降低晶界复合, 同时有效改善两相分离现象, 提高电池的开路电压和短路电流, 有助于 Cu(In,Ga)Se₂ 电池光电转换效率的提高. 但同时研究表明, 随着第二步沉积速率的增加, 会促进暂态 Cu_{2-x}Se 晶粒的生长, 引起 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜表面粗糙度增大, 并阻碍 Na 向 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜表面的扩散, 造成施主缺陷钝化效应降低, 薄膜载流子浓度下降和电阻率升高, 且过高的沉积速率会引起电池内部复合增加并产生分流路径, 造成开路电压下降进而引起电池效率恶化. 最终, 通过最佳化第二步沉积速率, 在衬底温度为 420 °C 时, 得到最高转换效率为 11.24% 的 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太阳能电池.

关键词: Cu(In,Ga)Se₂(CIGS), 太阳能电池, 沉积速率, 低温生长

PACS: 88.40.jn, 88.40.H-, 81.10.Bk, 68.55.Ln

DOI: 10.7498/aps.62.038803

1 引言

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 薄膜太阳能电池具有高转换效率、抗辐照能力强, 不衰减等性能优点, 是最具发展前景的薄膜太阳能电池之一. 美国可再生能源实验室 (NERL) 采用三步共蒸发法在玻璃衬底上制备的 CIGS 薄膜太阳能电池最高效率为 20%^[1], 德国太阳能和氢能研究中心 (ZSW) 在玻璃衬底上取得转换效率为 20.3% 的世界纪录^[2]. 瑞士联邦材料与技术实验室 (EMPA) 在聚酰亚胺 (PI) 衬底上制备的 CIGS 薄膜太阳能电池转换效率达 18.7%^[3]. 玻璃衬底高效 CIGS 薄膜太阳能电池制备温度都在 550 °C 以上, 而 PI 衬底最高可承受温度不超过 450 °C. 低衬底温度制备的 CIGS 薄膜具有结晶质量差、成分分布不均匀、薄膜表面粗糙等缺点, 导致较差的转换效率^[4], 因此研究低温制备 CIGS 薄膜工艺非常重要. 沉积速率是影响 CIGS 薄膜结构特性、电学特

性及电池效率的关键因素^[5], 一般情况下高转换效率 CIGS 电池的吸收层是低沉积速率制备的, 而产业化要求高沉积速率, 因此研究不同沉积速率对薄膜结构电学等特性的影响具有重要意义. 三步法工艺第二步过程中 CIGS 薄膜发生一系列的相变, 预制层 (In,Ga)₂Se₃ 先后经过 γ -CIGS 和 β -CIGS, 最终形成 α -CIGS, 因此第二步沉积速率对薄膜的生长机制有重要影响. 三步法沉积速率对 CIGS 薄膜结晶质量和成分分布的研究已经有所报道^[5-8], 然而第二步沉积速率对 CIGS 薄膜表面形貌和电学特性的影响及其与电池效率之间的关系仍有待进一步研究.

本文采用三步法沉积 CIGS 薄膜, 衬底温度为 420 °C, 第二步沉积速率从 40 nm/min 升高到 300 nm/min, 系统研究了第二步速率变化对 CIGS 薄膜表面粗糙度、结晶质量、择优取向和器件性能的影响.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076061, 60906033)、天津市自然科学基金 (批准号: 11JCYBJC01200) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2004AA513020)

[†] 通讯作者. E-mail: ww1@nankai.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: suny@nankai.edu.cn

2 实验细节

实验采用三步共蒸发法^[9]在玻璃/Mo衬底上沉积制备多晶 CIGS 吸收层, Cu, In 和 Ga 源采用普通快速蒸发舟, Se 源是高温裂解活化 Se 源, 根据 PID 自动温度控制仪检测各源的温度控制蒸发速率, 最终通过沉积薄膜厚度和时间换算成沉积速率. 三步法中第一步衬底温度为 350 °C, 共蒸发 In, Ga 和 Se 形成 (In,Ga)₂Se₃ 预制层; 第二步衬底温度升高到 420 °C, 共蒸发 Cu 和 Se, 直至薄膜富铜; 第三步衬底温度保持不变, 蒸发少量 In, Ga 和 Se, 最终形成贫铜 CIGS 薄膜. 其中第二步只沉积 Cu 和 Se, 一般情况下 Se 蒸发速率不变, 但第二步 Cu 蒸发速率过快时, 需要适当提高 Se 源的蒸发速率, 以实现 Se 的足量供应. 衬底温度用直接接触衬底背面的热偶测量. 通过末点探测法^[10]检测薄膜的成分, 温度变化范围为 1—2 °C. 最终得到的 CIGS 薄膜的厚度范围为 1.6—1.8 μm, Ga/(In+Ga) 范围为 0.26—0.29, Cu/(In+Ga) 范围为 0.91—0.95.

CIGS 薄膜太阳能电池采用的结构为: 玻璃/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/Al-ZnO/Ni-Al. 背电极 Mo 层采用直流磁控溅射工艺在普通钠钙玻璃上沉积, 厚度大约为 1 μm; CdS 缓冲层采用化学水浴法 (CBD) 制备, 厚度 50—100 nm; 然后溅射 i-ZnO 和 Al-ZnO 窗口层, 厚度分别为 50 nm 和 350 nm, 最后蒸发 Ni/Al 栅线.

采用荷兰 Panalytical 公司的 MagixPW2403 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测量薄膜的厚度和成分, 法国 CAMECA 公司的 IMS-4F 型二次离子质谱仪 (SIMS) 分析 CIGS 薄膜元素纵向分布, 薄膜物相结构和结晶质量通过 Philips 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 测量, 利用美国 Ambios 公司的 XP-2 型台阶仪测量薄膜的表面粗糙度, 英国 Accent 公司的 HL5550 型霍尔测试仪 (Hall) 测量薄膜电学特性 (电阻率、载流子浓度等). 测试所用 CIGS 薄膜均为三步法沉积结束后得到的, 其中用于 Hall 测量的 CIGS 薄膜直接沉积在没有 Mo 的普通玻璃上. CIGS 薄膜电池的 *J-V* 特性均在室温、标准光谱为 AM1.5、辐照强度为 1000 W/m² 的条件下进行测试, 太阳光模拟器的光源由单晶硅标准电池进行校准.

3 结果与讨论

3.1 薄膜表面粗糙度分析

CIGS 薄膜的表面粗糙度过大导致 CdS 层不能完全覆盖 CIGS 薄膜的尖峰位置, CIGS 薄膜和 i-ZnO 层直接接触增加界面态密度, 进而引起电池效率恶化, 因此研究低温条件下 CIGS 薄膜的表面粗糙度非常重要. 实验发现改变第二步沉积速率对薄膜表面粗糙度有很大影响, 如图 1 所示. 提高第二步沉积速率, 薄膜表面粗糙度增加. 三步法中第二步结束时, 薄膜中形成两种晶相: CIGS 黄铜矿相和存在于表面的 Cu_{2-x}Se 相^[11]. 衬底温度高于 523 °C 时, 液相 Cu_{2-x}Se 高温烧结作用使溶于其中的 CIGS 晶粒生长速率大大加快, 易于形成光滑致密的大晶粒^[12]. 而衬底温度低于 523 °C 时, 由 Cu-Se 二元相图可知, 表面的 Cu_{2-x}Se 相是固态的^[13]. 升高 Cu 温提高第二步蒸发速率, 到达衬底表面的 Cu 原子的迁移率和活性增强. CIGS 薄膜表面的 Cu_{2-x}Se 晶粒生长速度加快, 易于形成固态 Cu_{2-x}Se 大颗粒. 第三步蒸发的 In, Ga, Se 在 Cu_{2-x}Se 晶粒上外延生长^[12,14], 因此比较大的 Cu_{2-x}Se 晶粒导致相对粗糙的薄膜表面. 衬底温度为 420 °C, 保持第二步沉积速率不变, 提高 CIGS 薄膜的 Cu/(In+Ga), 发现薄膜表面粗糙度增大^[15,16], 这也说明了薄膜表面粗糙度确实与第二步结束时的 Cu_{2-x}Se 晶粒有关.

3.2 薄膜形貌分析

图 2 所示为衬底温度 420 °C 时不同第二步速率 CIGS 薄膜的断面和表面 SEM 图. 薄膜表面形貌没有明显的变化, 但结晶质量有显著改善. 加快第二步沉积速率, 薄膜结晶质量提高, 尤其是近表面的晶粒尺寸明显变大, 晶粒之间晶界变小, 薄膜晶粒更加致密. 晶粒紧凑程度的提高对薄膜的电学性能有很大影响, 有利于载流子的运输, 降低晶界的界面复合. 薄膜结构性能改善的原因是: 1) 通过升高 Cu 温提高第二步蒸发速率, Cu 原子活性增强, 对薄膜表面有原位加热作用, 促进元素之间互扩散, 改善了薄膜结晶质量^[17]; 2) 为实现不同蒸发速率, Cu 源的温度会相差 100 °C 以上, 而蒸发源采用开口的普通快速蒸发舟, 对真空室有热辐射作用. 蒸发源更多的热辐射意味着更高的 CIGS 薄膜生长温度^[6], 因此提高第二步沉积速率有助于改善薄膜的结晶质量.

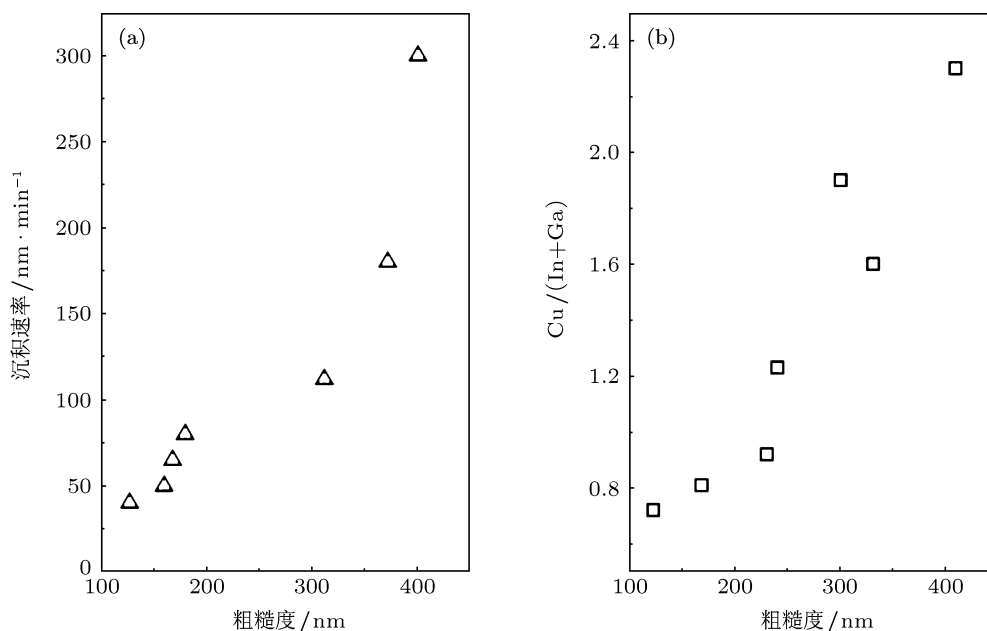


图 1 (a) 表面粗糙度与 Stage2 沉积速率的关系, 薄膜 Cu/(In+Ga) = 0.91–0.95; (b) 表面粗糙度与 Cu/(In+Ga) 的关系, 衬底温度为 420 °C, Stage2 沉积速率为 80 nm/min

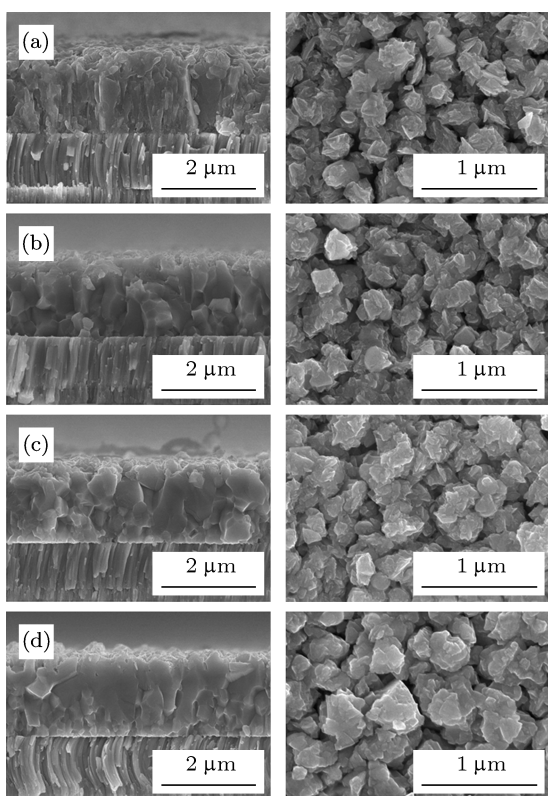


图 2 不同 Stage2 沉积速率 CIGS 薄膜 SEM 图, 左侧为断面图, 右侧为表面图 (a) $T_{s2} = 22$ min; (b) $T_{s2} = 11$ min; (c) $T_{s2} = 8$ min; (d) $T_{s2} = 3$ min

3.3 薄膜结构分析

图 3 所示为不同第二步沉积速率制备的符

合化学计量比的 CIGS 薄膜 ($Ga/(In+Ga) \approx 0.3$, $Cu/(In+Ga) \approx 0.92$) 的 XRD 图, 发现 CIGS 薄膜均存在多晶化合物的 (112) 和 (220/204) 衍射峰, 且 (112) 与 (220/204) 的峰强比均小于 2.5, 即 $x = (112)/(220/204)$ 小于 2.5. 由 XRD 标准卡片 (JCPDS 35—1102) 可知, CIGS 薄膜为 (220/204) 择优^[18], 改变第二步沉积速率对薄膜的择优取向没有影响. 对 (220/204) 衍射峰放大后进行高斯拟合, 发现四种样品均出现明显的双峰分裂现象, 提高第二步速率该现象没有消失, 如图 4 所示. 实验中衬底最高温度为 420 °C, 相对高温条件而言, 元素互扩散速度比较慢, 同时 In 比 Ga 的扩散速度快, 造成薄膜的背部和表面富 Ga^[19]. CIGS 薄膜随着 $Ga/(In+Ga)$ 比值的增大, 晶轴比 c/a 变小, 薄膜衍射峰向高角偏移, 因此双峰分裂现象说明薄膜中存在高 Ga 和低 Ga 两种 CIGS 相^[20]. 通过对 CIGS 薄膜 (220/204) 峰高斯拟合得出分裂双峰位置, 计算得到衍射角度差列于表 1, 发现提高第二步速率, 衍射角度差逐渐缩小, 说明两相分离现象得到改善, 但继续提高速率, 双峰衍射角度差反而变大. 这是因为第二步沉积速率过快, 元素迅速堆积造成互扩散时间缩短, 反而又加剧了两相分离. 从 SEM 图中可以看出, 沉积时间为 3 min 时, 薄膜背面的晶粒更加细碎, 说明存在比较多的高 Ga 相 CIGS, 和 XRD 图的

分析相符合。

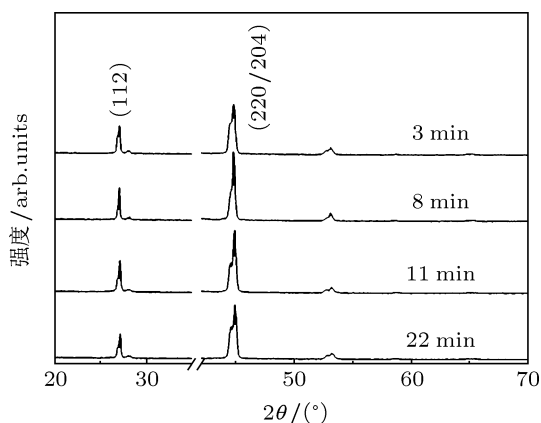


图3 改变 Stage2 沉积速率 CIGS 薄膜 XRD 对比

3.4 薄膜电学特性分析

采用范德堡法测量不同第二步速率沉积 CIGS 薄膜的自由载流子浓度 (N_p) 和电阻率 (ρ), 薄膜厚度用 XRF 标定. 结果显示不同第二步速率沉积的符合化学计量比的 CIGS 薄膜均呈现 P 型的导电机制, 载流子浓度在 10^{15} — $10^{16}/\text{cm}^3$ 范围内, 比高

温制备的 CIGS 薄膜的载流子浓度低一个数量级, 这是由于低温条件下从玻璃向 CIGS 吸收层扩散的 Na 比较少造成的^[21]. 如图 5 所示, 升高 Cu 温提高第二步蒸发速率, CIGS 薄膜电阻率逐渐增大, 载流子浓度下降, 这与 CIGS 薄膜中 Na 的扩散机制有关^[22]. 研究表明 Na 主要存在于 CIS 薄膜的晶界处, 且不能有效地驻存在单晶 CIS 晶粒内部^[23], 但 Na 可以通过占据 V_{Cu} 进入 β -CIGS 或者 γ -CIGS 的晶粒中^[24]. 三步法中第二步 α -CIGS 开始形成时, Na 逐渐从 β -CIGS 和 γ -CIGS 晶粒中迁移到晶界处并最终到达薄膜表面. Na 的扩散方向是从衬底向薄膜表面的, 所以 Na 首先占据背部 CIGS 晶粒中的 V_{Cu} . 低温条件下薄膜背面的 Na 不能足够快地迁出晶粒并向表面扩散, 阻碍了薄膜背部晶粒的生长^[25] (薄膜 SEM 图背面晶粒细碎). 而细碎的晶粒又增加了 Na 向薄膜表面的扩散路径^[22], 尤其是第二步速率升高后, 顶部薄膜生长速率加快, 迅速成核形成 α 相 CIGS 大晶粒 (薄膜 SEM 图表面晶粒紧凑致密), Na 更难以向薄膜表面迁移, 造成三步法结束后吸收层表面的 Na 含量减少. 图 6 所示为两种

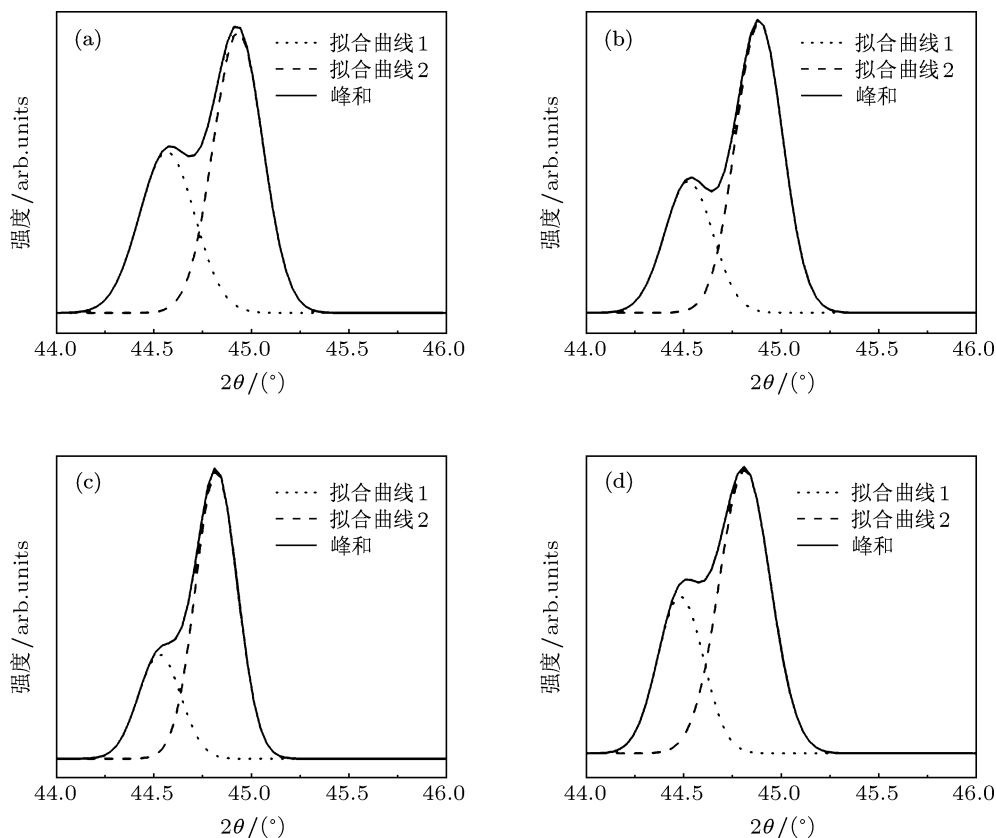


图4 高斯拟合 (220/204) 峰 (a) $T_{s2} = 22 \text{ min}$; (b) $T_{s2} = 11 \text{ min}$; (c) $T_{s2} = 8 \text{ min}$; (d) $T_{s2} = 3 \text{ min}$

表1 劈裂双峰衍射角度差

沉积时间	低 Ga 相衍射峰位	高 Ga 相衍射峰位	衍射峰角度差
22 min	44.538	44.932	0.394
11 min	44.525	44.886	0.361
8 min	44.529	44.819	0.290
3 min	44.485	44.813	0.328

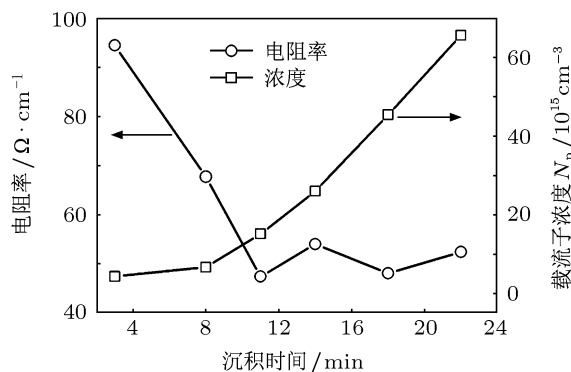


图5 Stage2 沉积速率与薄膜电阻率和载流子浓度的关系

第二步速率制备的 CIGS 薄膜 Na 元素纵向分布对比图,发现第二步采用高速率制备的 CIGS 薄膜表面的 Na 含量明显低于低速率制备的 CIGS 薄膜,这与上述分析相吻合. Na 可以有效钝化 CIGS 薄膜表面富 In 层中的 In_{Cu} 施主缺陷,提高有效空穴密度^[26,27],因此 CIGS 薄膜表面 Na 含量的减少造

成了薄膜的载流子浓度下降和电阻率升高.

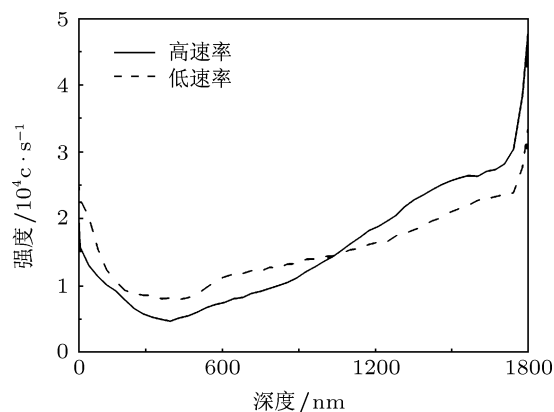


图6 CIGS 薄膜中 Na 元素纵向分布图

3.5 电池器件结果

图7所示是 CIGS 薄膜太阳电池的 $J-V$ 特性参数与第二步沉积时间的关系,数据是对相同条件下制备的 12—16 块电池的平均值,舍去了偏差比较大的参数. 参见表 3 随着沉积速率的提高,电池短路电流 J_{sc} 和填充因子 FF 变化幅度不大,影响电池效率的主要因素是开路电压,电池效率 E_{ff} 和开路电压 V_{oc} 的变化趋势相同. 提高第二步速率电池效率得到改善,最高效率从 9.29% 上升到 11.24%,继续提高沉积速率到 300 nm/min 时,电池效率开始略微回落.

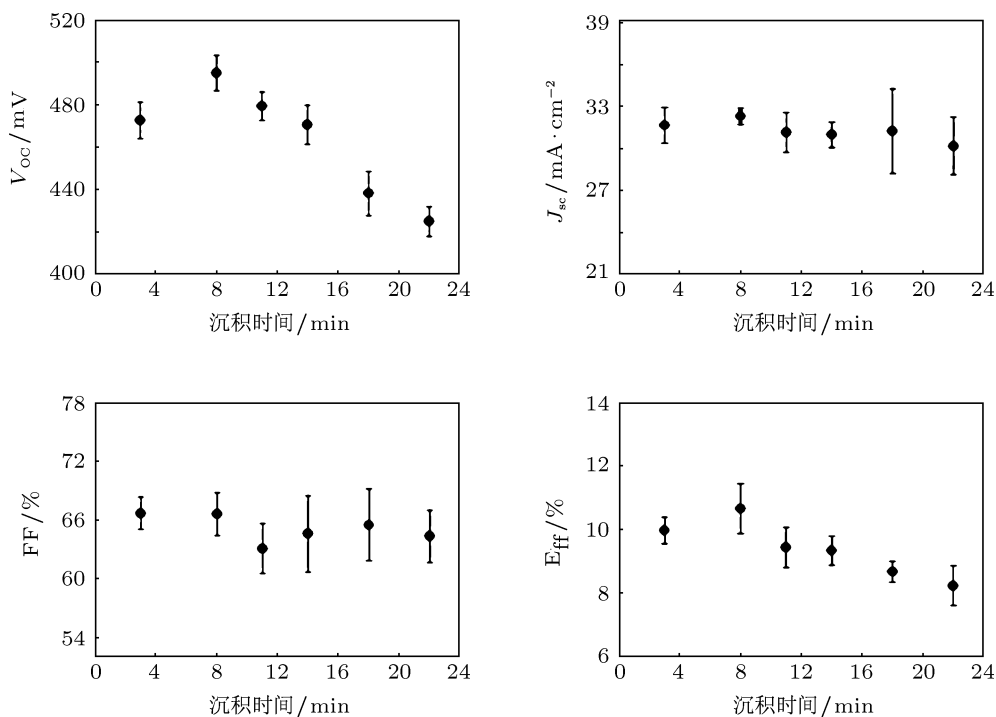


图7 电池器件特性与 Stage 沉积速率的关系, T_{rms2} 分别为 22, 11, 8 和 3 min, 数据是相同速率下 12—16 块电池参数的平均值

表 2 改变 Stage2 沉积速率 CIGS 薄膜电池的电学参数

t/min	$E_{\text{eff}}/\%$	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF/%	$G/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R/\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$	A	$j_0/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
22	8.26	0.422	29.98	65.32	2.20	1.0	1.92	4.00×10^{-04}
11	9.68	0.477	30.76	65.92	2.24	0.5	1.92	1.00×10^{-04}
8	11.24	0.495	32.91	69.00	1.50	0.5	1.69	6.00×10^{-05}
3	10.19	0.465	32.45	68.13	2.30	0.5	1.85	1.00×10^{-04}

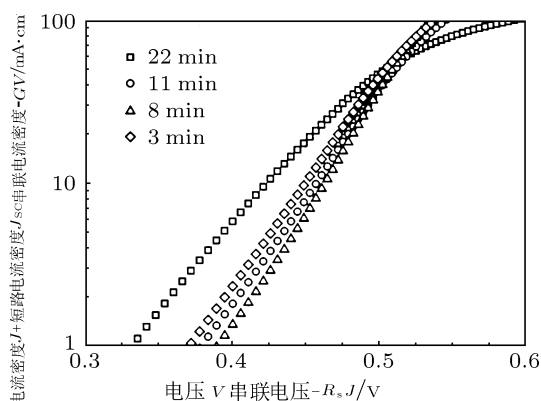


图 8 通过暗态参数计算电池反向饱和电流密度和品质因子

沉积速率在 40—110 nm/min 范围内时, 提高沉积速率, Cu 原子活性增强, 到达衬底表面的原子扩散迅速、均匀, 薄膜的结晶质量提高, 晶界减少界面态密度降低, 这些都有利于降低光生载流子复合, 提高电池的短路电流和开路电压, 电池最高效率达到 11.24%. 沉积速率大于 110 nm/min 时, 开路电压下降引起电池效率回落. 测量电池暗态 $J-V$ 特性, 根据 Hegedus 和 Shafarman^[28] 提出的方法如图 8 所示, 计算得到电池的二极管参数 A 和 J_0 , 发现: 提高 Stage2 速率, 电池的品质因子 A 和反向饱和电流 j_0 呈下降趋势, 但沉积时间为 3 min 时, 电池并联电导增大, 电池内部存在分流路径, A 和 j_0 均有一定幅度的升高, 说明电池内部复合增加^[29,30], 这都会造成电池开路电压的下降. 低温条件下第二步沉积速率过高造成元素堆积和化合不充分, 增加电池的分流路径进而引起并联电导的升高. 同时沉积速率过高引起 CIGS 薄膜表面粗糙度增大, 增加了 CIGS 薄膜太阳能电池的有效结面积, 引起 CIGS 层和窗口层材料之间每单位投影面积的界面态数量增加, 加剧空间电荷区内的间接复合^[20]. 由图 1(a) 可知, Stage2 沉积速率大于 110 nm/min 时, CIGS 薄膜表面粗糙度远大于 CdS 缓冲层厚度, 这会造成 CdS 层不能完全覆盖 CIGS 薄膜的尖峰位置, 使 CIGS

与后续溅射沉积的 ZnO 直接接触, 形成 ZnO/CIGS 界面. ZnO/CIGS 的能带失调值为 -0.2 eV ^[31], 在 ZnO/CIGS 界面出现导带断续, 形成尖峰. 在正向偏压下, 导带断续形成注入电子的势垒, 界面处多数载流子在这个势垒作用下经由缺陷进行复合. 同时 ZnO/CIGS 的晶格失配比远高于 CdS/CIGS, 在界面处引入大量的界面态, 并在禁带中形成陷阱或复合中心, 增加了隧道复合的概率, 造成电池暗态电流和品质因子增加. 由 (1) 和 (2) 式可知^[30,32], 电池暗态电流和品质因子增大会造成开路电压下降, 进而引起电池效率的恶化.

$$V_{\text{oc}} = \frac{E_{\text{g}}}{q} - \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{j_{00}}{J_{\text{L}}} \right), \quad (1)$$

$$j_{00} = j_0 e^{E_{\text{g}}/AkT}. \quad (2)$$

4 结论

本文研究了第二步沉积速率对低温条件下制备 CIGS 薄膜材料和器件的影响. 通过提高 Cu 源温度, 加快沉积速率, 使 Cu 元素反应活性增加, 形成结晶质量较好的 CIGS 薄膜, 同时证实第二步结束时生成的暂态 Cu_{2-x}Se 层会引起 CIGS 薄膜的粗糙度增大; 而 Na 向薄膜表面扩散量减少, 不能有效地钝化 CIGS 薄膜富 In 层中的施主缺陷, 引起 CIGS 薄膜载流子降低电阻率升高. 并且实验结果表明: 随着第二步沉积速率的提升, CIGS 薄膜中的两相分离现象会得到改善, 但持续增加该速率则引起元素堆积, 从而影响元素互扩散, 导致两相分离及电学特性的恶化. 过高沉积速率下, 由薄膜粗糙度增大引起的电池内部复合增加和化合不充分引入的分流路径, 造成电池开路电压下降, 进而引起 CIGS 薄膜太阳能电池光电转换效率恶化. 最终, 根据本研究的实验结果, 得到制备 CIGS 薄膜的最优沉积速率, 在衬底温度 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下得到 CIGS 薄膜电池的转化效率为 11.24%.

- [1] Repins I, Glynn S, Duenow J, Coutts T J, Metzger W K, Contreras M A 2009 *Proceedings of Society of Photographic Instrumentation Engineers* San Diego, California August 2–6, 2009 p74090M
- [2] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19** 894
- [3] Chirilă A, Buecheler S, Pianezzi F, Bloesch P, Gretener C, Uhl A R, Fella C, Kranz L, Perrenoud J, Seyrling S, Verma R, Nishiwaki S, Romanyuk Y E, Bilger G, Tiwari A N 2011 *Nat. Mater.* **10** 857
- [4] Sharaman W N, Birkmire R W, Marsillac S, Marudachalam M, Orbey N, Russell T W F 1997 *Proceedings of Photovoltaic Specialists Conference* Anaheim, CA, September 29–October 3, 1997 p331
- [5] Lundberg O, Bodegrd M, Stolt L 2003 *Thin Solid Films* **431** 26
- [6] Chirila A, Seyrling S, Buecheler S, Guettler D, Nishiwaki S, Romanyuk Y E, Bilger G, Tiwari A N 2011 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20** 209
- [7] Chirila A, Guettler D, Bremaud D 2009 *Proceedings of Photovoltaic Specialists Conference* Philadelphia, PA, June 7–12 2009 p812
- [8] Kessler J, Scholdstrom J, Stolt L 2000 *Proceedings of Photovoltaic Specialists Conference* Anchorage, AK, 2000 p509
- [9] Gabor A M, Tuttle J R, Bode M H, Franz A, Tennant A L, Contreras M A, Noufi R, Jensen D G, Hermann A M 1996 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41–42** 247
- [10] Kohara N, Negami T, Nishitani M, Wada T 1995 *Japanese Journal of Applied Physics* **34** L1141
- [11] Nishiwaki S, Satoh T, Hayashi S, Hashimoto Y, Negami T, Wada T 1999 *Journal of Materials Research* **14** 4514
- [12] Tuttle J R, Contreras M, Bode M H, Niles D, Albin D S, Matson R, Gabor A M, Tennant A, Duda A, Noufi R 1995 *Journal of Applied Physics* **77** 153
- [13] Ao J P, Yang L, Yan L, Sun G Z, He Q, Zhou Z Q, Sun Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1870 (in Chinese) [敖建平, 杨亮, 闫礼, 孙国忠, 何青, 周志强, 孙云 2009 物理学报 **58** 1870]
- [14] Noufi R, Yanfa Y, Abu-Shama J, Jones K, Al-Jassim M, Keyes B, Alleman J, Ramanathan K 2002 *Proceedings of Photovoltaic Specialists Conference* New Orleans LA, ETATS-UNIS May 19–24, 2002 p508
- [15] Zhang L, He Q, Jiang W L, Liu F F, Li C J, Sun Y 2009 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** 114
- [16] Zhang L, He Q, Xu C M, Xue Y H, Li C J, Sun Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3138
- [17] Li Z, Nishijima M, Yamada A, Konagai M 2009 *Physica Status Solidi (c)* **6** 1273
- [18] Contreras M A, Jones K M, Gedvilas L, Matson R 2000 *Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* Glasgow, U.K., May 1–5, 2000 p732
- [19] Nishiwaki S, Satoh T, Hashimoto Y, Negami T, Wada T 2001 *Journal of Materials Research* **16** 394
- [20] Shafarman W N, Klenk R, McCandless B E 1996 *Journal of Applied Physics* **79** 7324
- [21] Ruckh M, Schmid D, Kaiser M, Schäffler R, Walter T, Schock H W 1996 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41–42** 335
- [22] Rudmann D, Kaelin M, Haug F J, Kurdesau F, Zogg H, Tiwari A N 2003 *Proceedings of Photovoltaic Energy Conversion* Osaka, Japan, May 18 2003 p376
- [23] Niles D W, Al-Jassim M, Ramanathan K 1999 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17** 291
- [24] Lundberg O, Lu J, Rockett A, Edoff M, Stolt L 2003 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** 1499
- [25] Guttler D, Chirila A, Seyrling S, Bloesch P, Buecheler S, Fontane X 2010 *Proceedings of Photovoltaic Specialists Conference* Honolulu, HI, June 20–25, 2010 p3420
- [26] Wei S H, Zhang S B, Zunger A 1999 *Journal of Applied Physics* **85** 7214
- [27] He J J, Liu W, Li Z G, Li B Y, Han A J, Li G M, Zhang C, Zhang Y, Sun Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 198801 (in Chinese) [何静婧, 刘玮, 李志国, 李博研, 韩安军, 李光旻, 张超, 张毅, 孙云 2012 物理学报 **61** 198801]
- [28] Hegedus S S, Shafarman W N 2004 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12** 155
- [29] Repins I, Contreras M A, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C L, To B, Noufi R 2008 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16** 235
- [30] Contreras M A, Ramanathan K, AbuShama J, Hasoon F, Young D L, Egaas B, Noufi R 2005 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **13** 209
- [31] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, Hamakawa Y, Negami T, Hashimoto Y, Uenoyama T, Kitagawa M 2001 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67** 83
- [32] Dullweber T, Rau U, Contreras M A, Noufi R, Schock H W 2000 *Electron Devices* **47** 2249

Influences of deposition rate in second stage on the Cu(In,Ga)Se₂ thin film and device prepared by low-temperature process*

Li Zhi-Guo Liu Wei[†] He Jing-Jing Li Zu-Liang Han An-Jun Zhang Chao
Zhou Zhi-Qiang Zhang Yi Sun Yun[‡]

(Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique, College of Information Technical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 29 April 2012; revised manuscript received 4 September 2012)

Abstract

Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films are deposited onto soda-lime glass substrates by the low-temperature three-stage process (below substrate temperature of 420 °C). The influences of growth rate in the second stage on structural and electrical properties of CIGS thin film and device performance are investigated. With the increase of deposition rate during the second stage, the crystallinity and grain compactness of CIGS thin film are promoted, and the double-peak reflection pattern is reduced obviously, which can reduce the recombination in the grain boundary and help to improve the conversion efficiency of the CIGS solar cell significantly. However, according to the experimental results, higher growth rate during the second stage leads to rough surface and low carrier concentration. The larger surface roughness can be attributed to the larger grain size of secondary-phase Cu_{2-x}Se, and the lower carrier concentration results from the reduction of passivation donor defect effect which is induced by the hindrance of Na diffusion from the glass substrate. High growth rate in the second stage is found to be able to increase the interface recombination and induce shunt paths in the solar cell and then the open circuit voltage and the cell parameters are deteriorated. Finally, a high conversion efficiency of 11.24% is achieved by optimizing the growth rate in the second stage.

Keywords: Cu(In,Ga)Se₂(CIGS), solar cells, deposition rates, low-temperature growth

PACS: 88.40.jn, 88.40.H-, 81.10.Bk, 68.55.Ln

DOI: 10.7498/aps.62.038803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61076061, 60906033), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 11JCYBJC01200) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2004AA513020).

[†] Corresponding author. E-mail: ww1@nankai.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: suny@nankai.edu.cn