

低温超薄高效 Cu(In, Ga)Se₂ 太阳电池的实现*韩安军 孙云[†] 李志国 李博研 何静靖 张毅 刘玮

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2012年7月27日收到; 2012年9月25日收到修改稿)

衬底温度保持恒定, 在 Se 气氛下按照一定的元素配比顺序蒸发 Ga, In, Cu 制备厚度约为 0.7 μm 的 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ (CIGS) 薄膜. 利用 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构及物相组成, 扫描电子显微镜表征薄膜形貌及结晶质量, 二次离子质谱仪测试薄膜内部元素分布, 拉曼散射谱分析薄膜表面构成, 带积分球附件的分光光度计测量薄膜光学性能. 研究发现在 Ga-In-Se 预制层内, In 主要通过晶界扩散引起 Ga/(Ga+In) 分布均匀化. 衬底温度高于 450 °C 时, 薄膜呈现单一的 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ 相; 低于 400 °C, 薄膜存在严重的 Ga 的两相分离现象, 且高含 Ga 相主要存在于薄膜的上下表面; 低于 300 °C, 薄膜结晶质量进一步恶化. 薄膜表层的高含 Ga 相 Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se₂ 以小晶粒形式均匀分布于薄膜表面, 增加了薄膜的粗糙度, 在电池内形成陷光结构, 提高了超薄电池对光的吸收. 加上带隙值较小的低含 Ga 相的存在, 使电池短路电流密度得到较大改善. 衬底温度在 550 °C—350 °C 变化时, 短路电流密度 J_{SC} 是影响超薄电池转换效率的主要因素; 而衬底温度 T_{sub} 低于 300 °C 时, 开路电压 V_{OC} 和填充因子 FF 降低已成为电池性能减退的主要原因. T_{sub} 为 350 °C 时制备的 0.7 μm 左右的超薄 CIGS 电池转换效率达到了 10.3%.

关键词: Cu(In, Ga)Se₂ 薄膜, 衬底温度, 超薄, 太阳电池

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.jn, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.62.048401

1 引言

Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 电池是一种非常有前途的薄膜太阳能电池, 其最高光电转换效率已达到 20.3%, 是所有薄膜电池中效率最高的^[1]. 但是由于制备 CIGS 薄膜的 In, Ga 为稀有元素, 地球上含量有限且价格昂贵, 在一定程度上限制了 CIGS 薄膜电池的发展. 幸运的是 CIGS 薄膜具有较高的光吸收系数, 最高可达 10^5 cm^{-1} ^[2]. 利用此特点, 可以在电池性能减退不太多的情况下, 把 CIGS 吸收层厚度从常规的 1.5—2.5 μm^[1,3] 降低到 1 μm 以下, 达到减少沉积时间和原材料消耗, 进而降低生产成本的目的. 更重要的是, 通过减薄吸收层, 可以有效减少 In, Ga 等稀有金属的用量, 利用有限的资源生产更多的电池产品.

此外, 减少 CIGS 电池生产成本的另一个有效方法就是降低制备薄膜时的衬底温度 (T_{sub}). 研究

发现, CIGS 厚度降低后, 薄膜的结晶质量将会改善, 如构成薄膜的晶粒由细碎变为在垂直于薄膜表面方向上贯穿整个薄膜^[4]. 因此, 对于相同的结晶状况, 超薄 CIGS 吸收层可以采用更低的衬底温度, 这就为发展低温超薄 CIGS 电池提供了一种可能性. 另外, 若能适当降低衬底温度, 不但可以减少能源消耗, 同时也利于在柔性聚酰亚胺 (PI) 衬底上应用. 关于超薄^[4-6] 和低温^[7-9] CIGS 电池, 国内外已分别做了较多的工作, 但将二者结合的研究, 目前还鲜有报道. 本文即针对上述问题系统研究了衬底温度对超薄 CIGS 吸收层材料及电池性能的影响.

2 实验

在苏打玻璃 (soda lime glass, SLG) 衬底上, 采用直流磁控溅射制备双层 Mo 背电极. 恒定 T_{sub} 在 250 °C—550 °C, 采用金属元素顺序蒸发法制备 CIGS 吸收层, 即在 Se 气氛下首先蒸发元素 Ga, 一

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2004AA513020)、国家自然科学基金 (批准号: 60906033, 50902074, 90922037, 61076061) 和天津市自然科学基金 (批准号: 11JCYBJC01200) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: suny@nankai.edu.cn

定时间后关闭 Ga 源; 然后蒸发元素 In, 待获得合适的元素配比后关闭 In 源; 接着蒸发 Cu 元素, 采用查看降温点的方法确定薄膜是否富铜^[10], 薄膜富铜后关闭 Cu 源; 最后补充 In, Ga 调整薄膜的成分. 最终得到的薄膜 Ga/(Ga+In) 约为 0.30, Cu/(Ga+In) 约为 0.91, 厚度约为 0.70 μm . 电池的制备依次包括如下工艺^[11]: 在 CIGS 吸收层上, 采用化学水浴法 (CBD) 制备 50 nm 左右的 CdS 缓冲层, 采用磁控溅射制备 80 nm 的本征 ZnO 和 800 nm 左右的低阻 ZnO:Al 窗口层, 最后蒸发制备 Al/Ni 栅线电极, 所制备的子电池面积为 0.35 cm^2 .

采用 Panalytical PW2403 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析薄膜的成分; Ambios XP-2 型台阶仪确定薄膜的厚度; Philips X pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 研究薄膜的结构特性; Hitachi S-4800 型场发射电子扫描显微镜 (SEM) 观测 CIGS 薄膜的形貌和结晶状况; CAMECA IMS-4F 型二次离子质谱仪 (SIMS) 分析薄膜内的元素分布; Renishaw inVia 型拉曼散射谱 (Raman) 测量薄膜表面的构成; UV-VIS-NIR Cary5000 型分光光度计研究薄膜的光学性能 (附带积分球附件可测量 CIGS 薄膜表面漫反射). 电池的 J - V 曲线采用 SAN-EI XES-500T1 型 (AAA 标准) 模拟器在 AM1.5 标准条件下测定. 量子效率 (QE) 由 Zolix Solar Cell Scan 100 型量子效率测试仪测得.

3 结果与讨论

3.1 CIGS 薄膜的结构

图 1 给出了不同 T_{sub} 制备的 CIGS 薄膜的 (112) 衍射峰. 从图 1 中可以看出, T_{sub} 大于 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜 (112) 衍射峰呈现单一的 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 相, 而且衍射峰很强, 表明结晶状态良好. 而当 T_{sub} 低于 400 $^{\circ}\text{C}$, 衍射峰强度明显降低, 主峰向小角偏移, 而且两边不对称, 表明 CIGS 薄膜出现低含 Ga 相. T_{sub} 为 350 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 CIGS 薄膜, 低含 Ga 相有所增长, 半高宽较窄, 高含 Ga 相衍射峰明显且向高角偏移, 表明低含 Ga 相与高含 Ga 相分离更明显, 前者晶粒较大且量略多, 后者晶粒较为细小且量较少. T_{sub} 低于 300 $^{\circ}\text{C}$, 衍射峰强度继续降低, 结晶质量变差, 此时薄膜的主要成分为 CuInSe_2 (CIS), 高含 Ga 相的峰已非常小. T_{sub} 为 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 高含 Ga 相的峰已经消失, 表明此时元素之间的反应驱动力已非常小,

反应很不充分, 特别是 Ga 原子已经很难进入 CIS 晶格; 高 Ga 相的晶粒尺寸非常小, 或以非晶形式存在于薄膜上下表面.

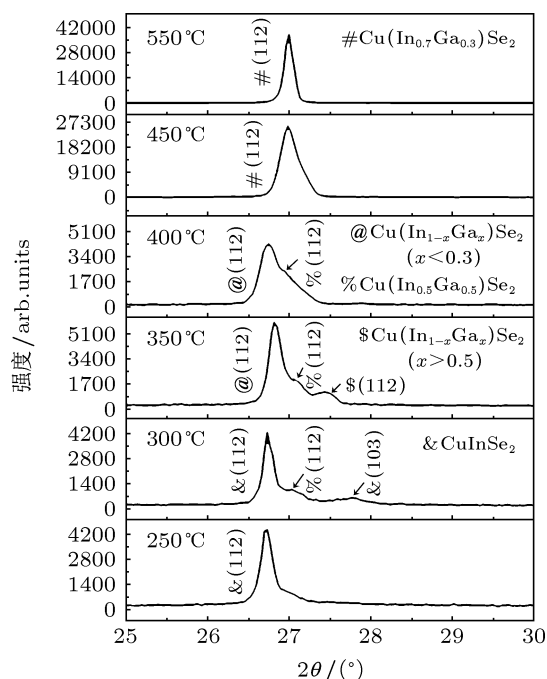


图 1 衬底温度对超薄 CIGS 薄膜 (112) 衍射峰的影响

上述结果表明, T_{sub} 的降低严重影响了 Ga/(Ga+In) 在 CIGS 薄膜内部的分布及薄膜结晶质量. 本实验中 Ga 元素的分布主要受以下几个因素影响. 首先, Ga-In-Se 预制层内元素扩散. 以 T_{sub} 为 350 $^{\circ}\text{C}$ 为例, 在 Mo/SLG 衬底上沉积 Ga-Se 化合物后, 接着沉积 In-Se 化合物, 此时薄膜的剖面如图 2(a) 所示. 薄膜分层界限明显, 且先沉积的 Ga-Se 化合物晶粒碎小, 而 In-Se 化合物的晶粒较大且致密, 没有明显的晶界. 为了确定此时 Ga, In 元素的扩散情况, 图 2(b) 给出了 SIMS 测试结果. 发现 Ga-Se 化合物内有大量 In 原子存在, 而 In-Se 化合物内 Ga 原子则很少. 在 In-Se/Ga-Se 界面左右, In 在 Ga-Se 化合物内的分布比较平缓, 而 Ga 在 In-Se 内的分布较陡. 同时 Na 在 Ga-Se 化合物内的分布明显比 In-Se 化合物内多, 且在 In-Se/Ga-Se 界面处存在突变. 造成这种现象的原因与薄膜晶界有关, Ga-Se 化合物为细碎的小晶粒, 晶界较多, 而 In-Se 化合物晶粒很大, 没有明显的晶界存在. 在原子扩散过程中, 晶界处的扩散激活能比晶粒内部小^[12], 导致晶界处的扩散系数更大, 从而使得 In 原子能更多地扩散到 Ga-Se 化合物中, 而 Ga 原子则很难进入 In-Se 化合物.

其次, CIGS 晶粒建立过程中元素间化学反应对 Ga 分布的影响. 关于这方面的研究已有很多^[12-14], 在 Ga-In-Se 预制层与蒸发的 Cu, Se 原子反应过程中, 三个 IB 族的 Cu 原子向薄膜内部扩散, 会有一个 IIIA 族 Ga 或 In 原子向外扩散, 以维持电荷中性. 在这个过程中 In 的扩散速率比 Ga 大^[13,14], In 更有利于向外扩散, 这就造成了较多的 In 原子聚集在薄膜表面, 而 Ga 原子被排挤到 Mo 背电极附近. 当薄膜富 Cu 后补充 In, Ga 时, 由于同样的原因, Cu 原子向外扩散, 较多的 In 原子向内扩散, 导致 Ga 原子被留在薄膜表面形成高含 Ga 相. 此外, 较多的 In 向内扩散, 在低 Ga 含量 CIGS 晶面上外延生长, 还可以减少晶格失配, 降低缺陷和应力^[12]. 正是制备薄膜时特殊的反应过程, 引起了薄膜内部 Ga 元素分布的不均匀.

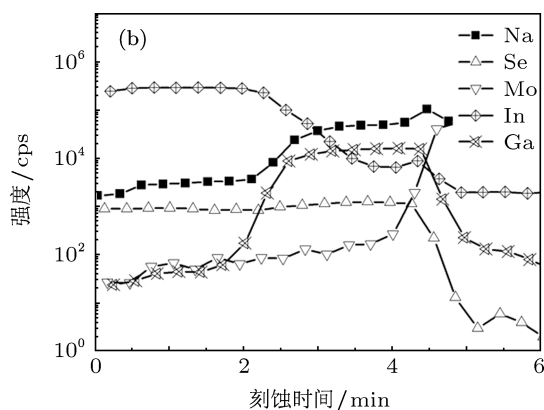
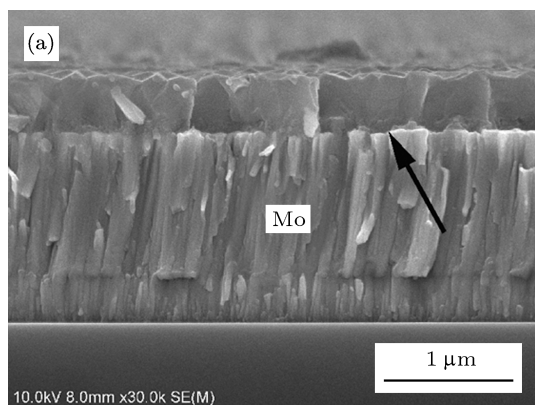


图2 衬底温度为 350 °C 制备的 Ga-In-Se 预制层 (a) 剖面图; (b) 元素分布

最后, 由于所制备的 CIGS 晶粒存在 Ga 的梯度分布, 由菲克扩散定律知道, Ga 浓度梯度作为驱动力, 将促使 In 和 Ga 原子互扩散, 从而引起 Ga 分布的均匀化^[12,13]. 但由于此时的元素扩散是在晶粒

内部^[13], 扩散系数小, 对 Ga 分布的影响也将有限.

由于扩散系数是温度的函数, 如下式所示^[12]:

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

式中 D 为扩散系数, D_0 为频率因子, E_a 为扩散激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度. 当 T_{sub} 超过 450 °C 时, Ga-In-Se 预制层内, In 在晶界处的扩散系数 D 较大, 较多的 In 原子通过晶界扩散进 Ga-Se 化合物内, 导致预制层 Ga-Se 和 In-Se 化合物充分地互熔. 同时, CIGS 晶粒内部 In, Ga 扩散系数增大, 以及较小的薄膜厚度, 减少了元素扩散路径, 都促进了元素分布均匀化. 由于 Ga, In 原子的充分扩散, 使得 Ga, In 元素顺序蒸发以及元素间化学反应引起的 Ga 分布不均匀在 XRD 中无法显现.

当 T_{sub} 低于 400 °C 时, 预制层晶界处扩散系数减小, Ga-Se 化合物和 In-Se 化合物无法充分互熔, Ga 元素被限制在 Mo 背电极附近, 而后续的反应过程则加剧了 Ga 在 Mo 背电极附近的聚集. 最后补充的 In, Ga 原子一方面与 Cu_{2-x}Se 反应, 将 Ga 原子留在薄膜表面, 另一方面, CIGS 晶粒内部的扩散系数降低, 留在薄膜表面的 Ga 无法向内部扩散, 在薄膜表面形成高含 Ga 相. Ga 原子在 CIGS 上下表面的聚集, 使得低 T_{sub} 制备的 CIGS 薄膜 Ga 存在严重的两相分离. 另外, 由于元素反应扩散不充分, 薄膜结晶质量降低; 加上将要提到的薄膜表面高含 Ga 相以小晶粒形式存在, 使得衬底温度低于 400 °C 时 XRD 衍射峰强度非常小.

3.2 CIGS 薄膜剖面及表面形貌

图 3 给出了不同 T_{sub} 下制备 CIGS 薄膜的剖面图和表面 SEM 图. 从表面 SEM 图中发现, $T_{\text{sub}} > 450$ °C 时, 晶粒尺寸较大, 随着 T_{sub} 的降低, 晶粒尺寸有所减小. $T_{\text{sub}} = 400$ °C 时, 薄膜表面开始有小晶粒开始出现, $T_{\text{sub}} = 350$ °C 时, 小晶粒布满整个薄膜. 从剖面图可以看出, $T_{\text{sub}} > 450$ °C 时, 薄膜结晶质量较好, 晶粒贯穿整个薄膜. 当衬底温度为 450 °C 时, CIGS 薄膜与 Mo 背电极接触处出现细碎的小晶粒, 结合上述分析及 XRD 测试结果, 可知这些细碎小晶粒即为高含 Ga 相, 而薄膜中间结晶较好的部分应为 Ga 含量较低的 CIGS 相. $T_{\text{sub}} = 350$ °C 时, 薄膜表面的小晶粒使得薄膜上部产生了明显的分层.

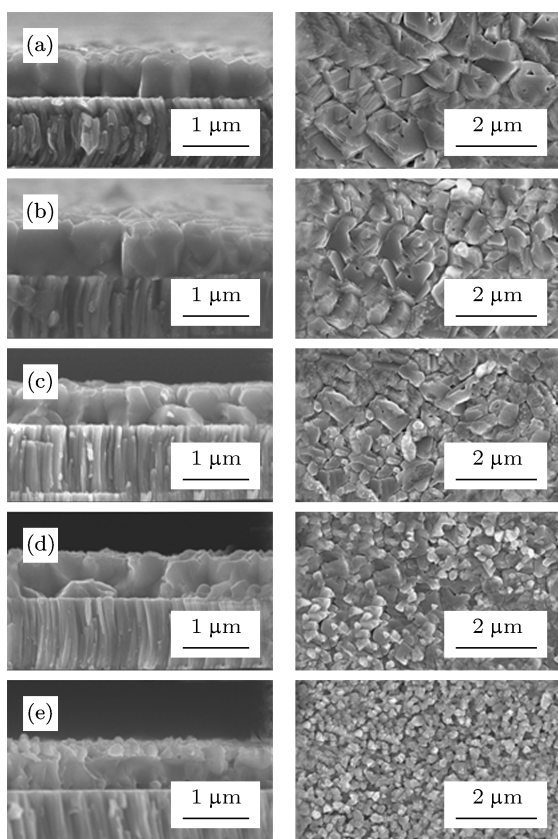


图3 不同衬底温度制备 CIGS 薄膜剖面(左)和表面形貌(右)
(a) 550 °C; (b) 500 °C; (c) 450 °C; (d) 400 °C; (e) 350 °C

为了确定薄膜表面小晶粒的构成,对 350 °C, 400 °C 和 450 °C 制备的样品进行了表面拉曼散射谱测试,并对 350 °C 的样品进行了掠射角 X 射线衍射 (GIXRD) 测试,结果如图 4 和图 5 所示.拉曼散射谱测试可以提供 CIGS 薄膜表面 10 nm 左右的结构信息^[15],且文献^[16]报道随着 Ga 含量的增加,拉曼特征峰将向高波数偏移.图 4 中标出了拉曼特征峰峰位值,可以看到 350 °C 和 400 °C 时的拉曼峰位比 450 °C 时大 1.8 cm⁻¹,表明此时薄膜表面的 Ga 含量增多.但文献^[16]报道 Ga 含量的增加会使拉曼散射峰强降低,而在图 4 中却出现相反的现象.这是由于薄膜表面小晶粒的存在使得粗糙度增加,拉曼测试时激光在表面产生漫反射,进而导致拉曼峰强增加^[17].图 5 给出了 $T_{\text{sub}} = 350\text{ °C}$ 时制备 CIGS 薄膜的 GIXRD 测试结果.入射角为 0.2° 和 0.05° 的 GIXRD 都表明薄膜表面的小晶粒为 $\text{Cu}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Se}_2$ 相,这与拉曼测试结果也是一致的.如前所述,正是由于低温下补充的 In, Ga 和 Se 与表层 Cu_{2-x}Se ^[18,19] 反应生成 CIGS 晶粒的过程中, In 向内部扩散更快,导致 Ga 聚集在表层,加

上低温减少了元素互扩散,使薄膜表面出现高含 Ga 相.而 Ga 较小的扩散速率,则导致了晶粒尺寸减小.

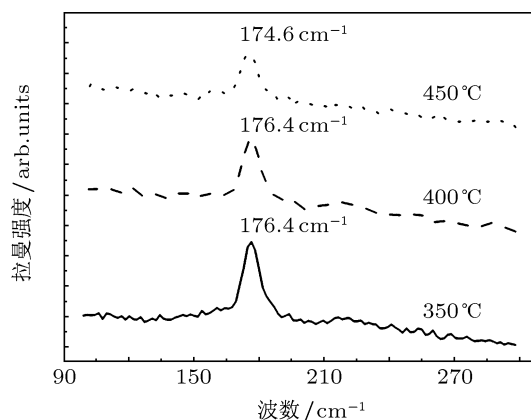


图4 CIGS 薄膜拉曼散射图谱

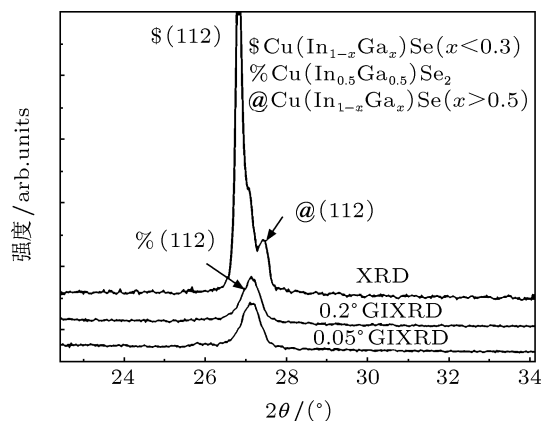


图5 衬底温度为 350 °C 时 CIGS 薄膜掠射角 X 射线衍射图谱

3.3 CIGS 薄膜的光学性能

由于 T_{sub} 较低时薄膜表面比较粗糙,会对光产生较多的散射,为了更准确地测得薄膜表面的光学特性,采用积分球附件对薄膜的全反射谱(包括镜面反射和漫反射)和吸收谱进行测量,如图 6 所示.发现薄膜光学性能受表面形貌影响较大, T_{sub} 为 350 °C 和 400 °C 时,由于薄膜表面存在较多的小颗粒,粗糙度很大,薄膜对光反射率下降,吸收增加;随着 T_{sub} 的升高,晶粒尺寸增大,薄膜表面由各个晶体学晶面构成,表面粗糙度降低,反射率增加,吸收率减少.此外,由于薄膜干涉的原因,反射率和吸收率在长波段存在较大波动,但对薄膜光学性能总的变化趋势影响不大.

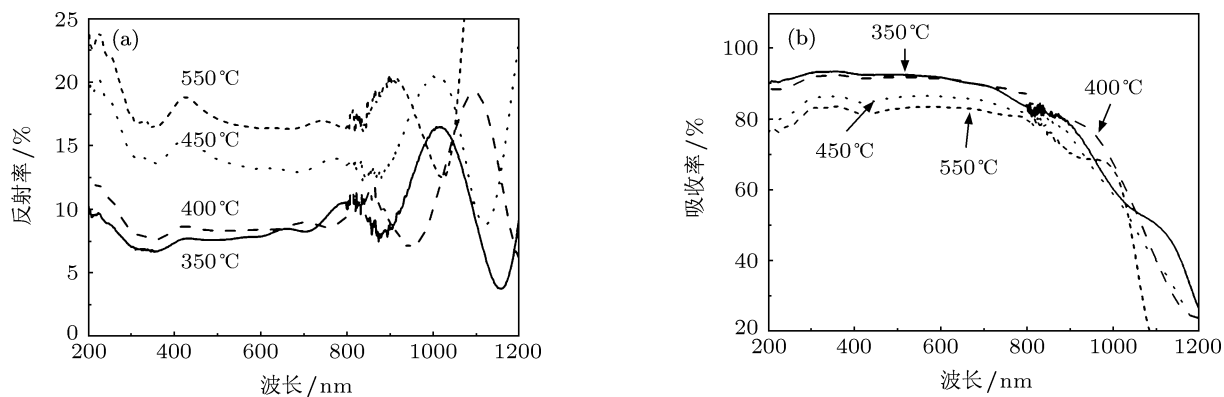


图6 衬底温度对超薄 CIGS 薄膜光学性能的影响 (a) 反射率; (b) 吸收率

3.4 电池性能

图 7 给出了不同 T_{sub} 制备的超薄 CIGS 太阳能电池器件参数 ($T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$ 时已无法制备出有效率的电池). 数据表明, 当 $T_{\text{sub}} > 450^\circ\text{C}$ 时, 开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF) 基本不变; 随着 T_{sub} 的降低, V_{oc} 和 FF 逐渐减小. 这可能是由于薄膜表面存在碎小的富含 Ga 相 $\text{Cu}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Se}_2$ 晶粒, 使得界面

态增加, 引起光生载流子在 CdS/CIGS 界面处复合增多. 另外在超薄 CIGS 电池中, 光生电子更容易扩散到吸收层背表面, 并在此处复合, 进而影响电池性能^[4]. $T_{\text{sub}} < 400^\circ\text{C}$ 时, 吸收层背部存在富含 Ga 相细小颗粒, 增加了光生载流子复合概率, 这也导致了 V_{oc} 和 FF 降低. 此外, $T_{\text{sub}} < 300^\circ\text{C}$ 时, 原子间反应不充分, 薄膜结晶质量进一步恶化, 从而引起 V_{oc} 和 FF 继续降低.

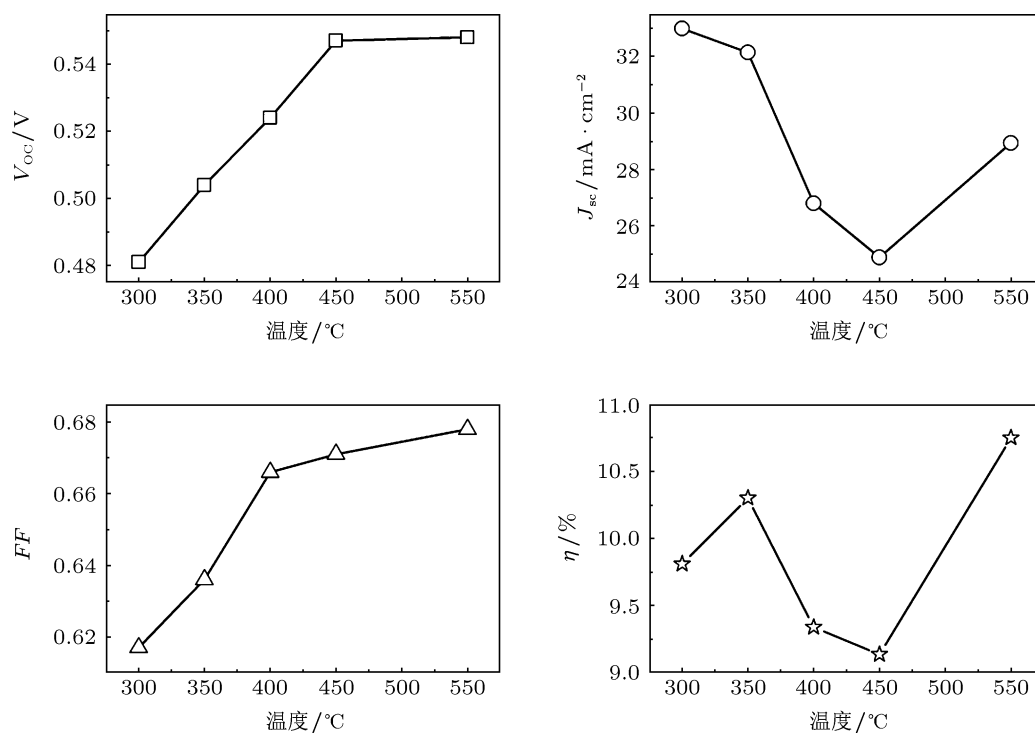


图7 衬底温度对超薄 CIGS 太阳能电池器件参数的影响

从图 7 中发现, 电池的转换效率主要取决于短路电流密度 (J_{sc}) 的变化, J_{sc} 随着 T_{sub} 的降低先降低后增加. 为了更好地反映 J_{sc} 的变化情况, 图 8

给出了电池 QE 的测试结果. $T_{\text{sub}} = 550^\circ\text{C}$ 时, J_{sc} 较大, QE 在整个光吸收波段都较高, 尤其在长波段表现更明显. 这是由于 550°C 时, 薄膜结晶较好,

晶粒尺寸大, 并且贯穿整个薄膜, 光生载流子可以得到很好的收集; 此外, 较高的衬底温度增加了 Na 向 CIGS 薄膜的扩散量, 改善了薄膜的电学性能, 从而引起高温 J_{SC} 增加. 而 $T_{sub} < 450\text{ }^\circ\text{C}$, J_{SC} 大幅度增加主要有两方面的原因: 第一, 薄膜表面存在 $\text{Cu}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Se}_2$ 小晶粒, 增加了薄膜表面粗糙度, 在 CdS/CIGS 界面形成陷光结构^[20], 增加了光在吸收层内部的光程, 有效提高了光的吸收, 使在 QE 曲线在可见光波段内有明显的增加. 第二, 由于低温时存在严重的低含 Ga 相与高含 Ga 相的分离, 低含 Ga 相的带隙值较小, 有利于对长波光的吸收, 进而引起了 CIGS 吸收限附近光谱响应的增加, 图 8 中 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 制备电池的 QE 曲线对此有明显反映. 正是这两方面的原因造成了低温超薄电池 J_{SC} 的提高. 虽然 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 电池的 J_{SC} 仍然有所升高, 但由于 V_{OC} 和 FF 降低更多, 使电池转换效率开始有所降低. 总之, $T_{sub} = 350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 左右的超薄 CIGS 电池的转换效率最高达到了 10.3%.

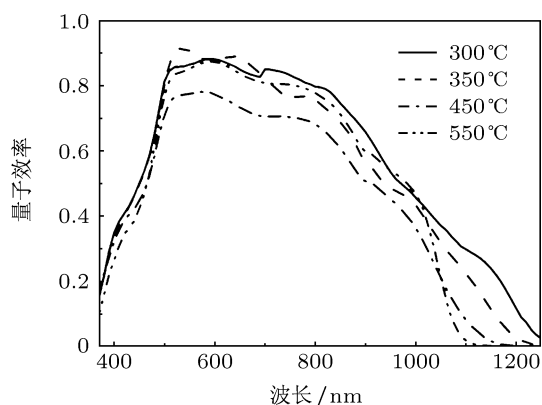


图 8 衬底温度对电池 QE 的影响

由于电池转换效率 (η) 可用下式计算得到, 式中 P_{in} 为标准测试条件下的光照强度 ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$):

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (2)$$

当 T_{sub} 降低时, 由 ΔV_{OC} , ΔJ_{SC} , ΔFF 可计算得到某一个参数变化导致的电池转化效率改变量 $\Delta\eta$, 如 (3)—(5) 式所示, 进而可分析得到 V_{OC} , J_{SC} 及 FF 对 η 影响的强弱. 图 9 给出了计算结果, 可以看到当 T_{sub} 由 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由 ΔJ_{SC} 产生的 $\Delta\eta$ 绝对值都是最大, 表明此温度范围内 J_{SC} 是影响超薄电池转换效率的主要因素; 而当 T_{sub} 由 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由 ΔV_{OC} 和 ΔFF 引起的 $\Delta\eta$ 绝对值都较大, 且为负值, 说明此时 V_{OC} 和 FF 降低已成

为电池性能减退的主要原因:

$$\Delta\eta_{V_{OC}} = \frac{\Delta V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\Delta\eta_{J_{SC}} = \frac{V_{OC} \times \Delta J_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\Delta\eta_{FF} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times \Delta FF}{P_{in}} \times 100\%. \quad (5)$$

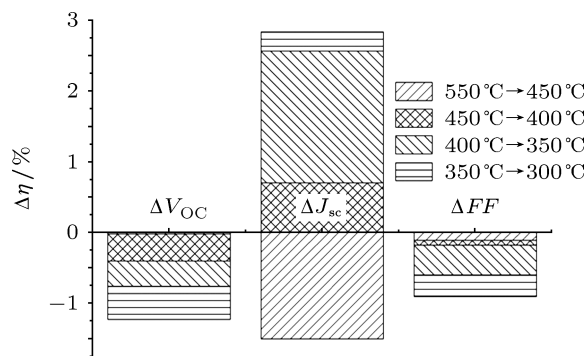


图 9 ΔV_{OC} , ΔJ_{SC} , ΔFF 对电池转换效率的影响

4 结论

采用恒定衬底温度顺序蒸发金属元素法制备超薄 CIGS 吸收层. T_{sub} 超过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜为单一均匀 CIGS 相; 低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜结晶质量变差, 且存在严重的 Ga 的两相分离现象. 在 Ga-In-Se 预制层内, In 主要通过晶界扩散引起元素分布均匀化. 低 T_{sub} 时, 晶界扩散和 CIGS 晶粒内部的元素互扩散减少, Ga 和 In 的顺序蒸发及生成 CIGS 晶粒过程中的化学反应, 引起 Ga 在 CIGS 薄膜上下表面聚集, 共同导致了 Ga 的两相分离. 低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应驱动力不足, 反应不充分, Ga 原子无法进入 CIS 晶格形成 CIGS 薄膜, 结晶质量进一步变差. T_{sub} 低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜表面高含 Ga 相 $\text{Cu}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Se}_2$ 以小晶粒的形式布满整个薄膜, 增加了薄膜表面粗糙度, 在 CIGS 表面形成陷光结构, 提高了 CIGS 吸收层对光的吸收, 加上带隙值较小的低 Ga 相的存在, 使 J_{SC} 得到很大提升. 通过分析发现, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ — $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, J_{SC} 是影响超薄电池转换效率的主要因素; 而 T_{sub} 低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, V_{OC} 和 FF 降低已成为电池性能减退的主要原因. 由于 J_{SC} 的提升, 衬底温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 左右的超薄 CIGS 电池转换效率达到了 10.3%, 实现了低温、超薄、高效.

- [1] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19** 894
- [2] Han S H, Hermann A M, Hasoon F S, Al-Thani H A, Levi D H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 576
- [3] Powalla M, Dimmler B 2000 *Thin Solid Films* **361–362** 540
- [4] Han A J, Zhang Y, Song W, Li B Y, Liu W, Sun Y 2012 *Semicond. Sci. Technol.* **27** 035022
- [5] Gloeckler M, Sites J R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 103703
- [6] Edoff M, Schleussner S, Wallin E, Lundberg O 2011 *Thin Solid Films* **519** 7530
- [7] Zhang L, Liu F F, Li F Y, He Q, Li B Z, Li C J 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **99** 356
- [8] Caballero R, Kaufmann C A, Eisenbarth T, Cancela M, Hesse R, Unold T, Eicke A, Klenk R, Schock H W 2009 *Thin Solid Films* **517** 2187
- [9] Zhang L, He Q, Jiang W L, Li C J, Sun Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 734
- [10] Schöldström J, Kessler J, Edoff M 2005 *Thin Solid Films* **480–481** 61
- [11] 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]
- [12] Djessas K, Yapi S, Massé G, Ibannain M, Gauffier J L 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4111
- [13] 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 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41/42** 247
- [14] Schleussner S M, Törndah T, Linnarsson M, Zimmermann U, Wätjen T, Edoff M 2012 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **20** 284
- [15] Otte K, Lippold G, Hirsch D, Schindler A, Bigl F 2000 *Thin Solid Films* **361–362** 498
- [16] Roy S, Guha P, Kundu S N, Hanzawa H, Chaudhuri S, Pal A K 2002 *Mater. Chem. Phys.* **73** 24
- [17] Zhang Y W, Bi D W, Gong X N, Bian H, Wan L, Tang D S 2011 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **41** 845 (in Chinese) [张有为, 毕大炜, 公祥南, 边惠, 万里, 唐东升 2011 中国科学: 物理学力学天文学 **41** 845]
- [18] Han A J, Zhang Y, Li B Y, Liu W, Sun Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 9747
- [19] Li W, Sun Y, Liu W, Li F Y, Zhou L 2006 *Chin. Phys.* **15** 878
- [20] Han A J, Zhang J J, Li L N, Zhang H, Liu C C, Geng X H, Zhao Y 2011 *Acta Energetica Sol. Sin.* **5** 698 (in Chinese) [韩安军, 张建军, 李林娜, 张洪, 刘彩池, 耿新华, 赵颖 2011 太阳能学报 **5** 698]

The high efficiency sub-micrometer Cu(In, Ga)Se₂ solar cell prepared on low temperature*

Han An-Jun Sun Yun[†] Li Zhi-Guo Li Bo-Yan He Jing-Jing Zhang Yi Liu Wei

(Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Key Laboratory of Optoelectronic Information Technology, Ministry of Education, Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071 China)

(Received 27 July 2012; revised manuscript received 25 September 2012)

Abstract

In the presence of Se, Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ (CIGS) thin films are prepared by the sequential evaporation of Ga, In, Cu at a constant substrate temperature between 250 °C and 550 °C on the Mo/soda lime glass substrates. The thickness values of films are about 0.7 μm. The structural and phase properties of CIGS films are studied by an X-ray diffractometer, the morphology and crystalline quality are characterized by a scanning electron microscope, the depth profiles of elements are measured by a secondary ion mass spectroscopy, the surface compositions are analyzed by a Raman spectrometer, and the optical properties of CIGS films are measured by a spectrophotometer with an integrating sphere. It is found that the films prepared at substrate temperature above 450 °C each exhibit a single Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ phase, and the homogenization of Ga/(Ga+In) distribution in the Ga-In-Se precursor is achieved by the diffusion of In atoms through grain boundaries. As the substrate temperature is less than 400 °C, a serious Ga phase separation is observed and the high content of Ga phase mainly exists at the top and bottom of CIGS films. Below 300 °C, a serious deterioration of crystalline quality is found, and Ga atoms cannot effectively enter into the CIS lattice position to form CIGS. The films prepared at the substrate temperature less than 400 °C are covered with lots of Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se₂ small grains, which results in the enhancement of the surface roughness and the formation of a light trapping structure at the interface of Cd/CIGS. Thus, the light absorption of solar cell is improved. In addition, the smaller gap value of the low Ga content phase also facilitates the light absorption, then the short-circuit current density of thinned solar cell is greatly improved. The analysis shows that the short-circuit current density is the main factor affecting the conversion efficiency of thinned solar cell prepared between 550 °C–350 °C. However, when the substrate temperature is below 350 °C, the reduction of V_{OC} and FF has become the main reason for the deterioration of solar cell. In conclusion, the efficiency of solar cell with 0.7 μm CIGS absorber prepared at substrate temperature of 350 °C reaches 10.3% due to the improvement of short-circuit current density.

Keywords: Cu(In, Ga)Se₂ film, substrate temperature, thinned, solar cell

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H–, 88.40.jn, 68.55.–a

DOI: 10.7498/aps.62.048401

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2004AA513020), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60906033, 50902074, 90922037, 61076061), and the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 11JCYBJC01200).

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