

# 溅射后硒化法制备的CIGS薄膜中 Ga元素扩散研究\*

毛启楠<sup>1)</sup> 张晓勇<sup>2)</sup> 李学耕<sup>2)</sup> 贺劲鑫<sup>1)</sup> 于平荣<sup>1)</sup> 王东<sup>1)†</sup>

1)(北京大学工学院, 北京 100871)

2)(普尼太阳能(杭州)有限公司, 杭州 310051)

(2014年1月27日收到; 2014年2月25日收到修改稿)

溅射后硒化制备Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>吸收层工艺过程中, Ga元素在吸收层底部富集现象是较为普遍的. 本文从预制层工艺和硒化工艺两个方面研究了Ga元素在Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>吸收层中扩散的影响因素. 结果表明, 预制层中的Cu/(In+Ga)和硒化温度对Ga元素扩散的影响较为显著, 而预制层中的Ga/(In+Ga)对Ga元素扩散的影响较小, Ga元素的扩散系数制约了其在Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>吸收层表面的含量. 通过工艺优化提高吸收层表面的Ga含量, 制备获得了光电转换效率为12.42%的Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>薄膜太阳能电池.

**关键词:** CIGS, Ga扩散, 硒化, 太阳能电池

**PACS:** 88.40.jn, 81.10.St, 66.10.cg, 78.66.Li

**DOI:** 10.7498/aps.63.118802

## 1 引言

Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 薄膜太阳能电池以其转换效率高、成本低、稳定性佳等优点, 有望成为除硅太阳能电池以外的另一种广泛使用的光伏发电技术<sup>[1-5]</sup>. 在推动CIGS太阳能电池产业化过程中, 大面积CIGS薄膜制备方法始终是一个核心问题. 在众多的制备方法之中, 共蒸发法和溅射后硒化法是目前产业界的主流技术路线<sup>[6]</sup>. 其中, 溅射后硒化法被认为更有利于CIGS大面积成膜和提高原材料利用率.

不过, 溅射后硒化制备CIGS薄膜过程中普遍存在Ga元素分布的问题. 由于金属预制层中In元素和Ga元素的硒化反应活性存在巨大的差异, Ga元素易在硒化反应后富集在CIGS/Mo界面附近<sup>[7-9]</sup>, 最终不利于电池开路电压的提高. 目前, 文献报道了一些相应的解决方法<sup>[10-12]</sup>, 但尚未对CIGS薄膜中Ga元素扩散的影响因素进行较为全

面的研究.

本文从硒化工艺和预制层工艺两个方面, 系统地研究了硒化温度、Cu/(In+Ga)比例和Ga/(In+Ga)比例对CIGS薄膜中Ga元素扩散的影响, 讨论了制约Ga元素扩散的主要因素, 提出了避免Ga元素富集的有效方法.

## 2 实验

采用溅射后硒化法制备CIGS薄膜, 通过直流磁控溅射交替溅射CuGa靶材和In靶材, 制备得到厚度约为700—800 nm的CuGa/In/CuGa/In结构的金属预制层. 预制层在硒化炉中采用固态硒源进行硒化反应, 硒化反应通过一步法或两步法进行. 一步法是将预制层加热至500 °C在硒气氛中反应20 min(用500 °C/20 min表示), 接着自然冷却至室温; 两步法是将预制层加热至500 °C在硒气氛中反20 min, 接着再升温至650 °C或675 °C反应10 min(用500 °C/20 min—650 °C/10 min或500

\* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2012AA050702, 2013AA050904)、国家重大科学研究计划(批准号: 2011CB933300, 2013CB934004)、国家自然科学基金(批准号: 21371016)和国家科技支撑计划(批准号: 2011BAK16B01)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangdong@coe.pku.edu.cn

°C/20 min—675 °C/10 min表示), 最后自然冷却至室温. 硒化炉采用卤素灯对预制层进行加热, 升温速率为10 °C/s.

CIGS电池器件具有玻璃/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Ni-Al结构: 采用直流磁控溅射在玻璃上沉积800 nm的Mo背电极; 溅射后硒化法沉积1.6—1.8  $\mu\text{m}$ 的CIGS薄膜; 水浴法沉积50 nm的CdS薄膜; 射频和直流磁控溅射分别沉积80 nm的i-ZnO薄膜和400 nm的ZnO:Al薄膜; 电子束蒸发沉积Ni-Al电极.

采用X射线荧光光谱测试CIGS薄膜的元素组分; 紫外-可见分光光度计测试CIGS薄膜的光学性能; X射线衍射仪(XRD)分析CIGS薄膜的晶体结构; 台阶仪测量CIGS薄膜的厚度; 太阳能电池测试仪记录CIGS电池器件在AM1.5 (1000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C)条件下的*I-V*曲线.

### 3 实验结果

#### 3.1 硒化温度对Ga元素扩散的影响

为了研究硒化温度对Ga元素扩散的影响, 分别采用一步法和两步法对CuInGa金属预制层进行硒化. 图1为不同硒化条件下, 所制备的CIGS薄膜XRD图谱. 从图中可以看到, 一步法硒化得到的CIGS薄膜(112)衍射峰位为26.66°, 此时吸收层以结晶质量较好的CuInSe<sub>2</sub>相为主, 并存在少量富Ga的CIGS非晶相; 在一步法基础上, 增加在650 °C下硒化10 min的反应步骤, CIGS薄膜中出现两种明显的结晶相, 分别为富In的CIGS相和富Ga的CIGS相; 进一步升高第二步硒化温度到675 °C, CIGS中的两种结晶相转变为单一的CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>相. 硒化工艺造成的CIGS薄膜中结晶相的变化主要由薄膜内部Ga元素的扩散引起的. 在一步法硒化过程中, CIGS薄膜主要为CuInSe<sub>2</sub>相, Ga元素富集在薄膜底部. 而在两步法硒化过程中, 第二步中的高温促使Ga元素由薄膜底部向表面扩散, 并进入CuInSe<sub>2</sub>晶格中部分替代In原子, 形成CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. 随着第二步硒化温度上升, Ga元素的扩散速率增加, 有利于Ga元素在深度方向上均匀分布, 形成单一的CIGS相.

图2为在不同硒化条件下, 玻璃衬底上CIGS薄膜的透射谱. 透射谱所反映的CIGS薄膜光学带隙与XRD结果一致. 从图中可以观察到, 相比一步法, 两步法硒化得到的CIGS薄膜吸收边向短波

长方向移动. 通过Tauc方程<sup>[13]</sup>对透射谱拟合计算, 一步法(500 °C/20 min) 硒化得到的CIGS薄膜光学带隙为1.04 eV. 在一步法基础上增加高温硒化步骤, CIGS薄膜光学带隙分别提高至1.08 eV (500 °C/20 min—650 °C/10 min) 和1.11 eV (500 °C/20 min—675 °C/10 min). 此结果表明, 两步法中的后续高温硒化过程可以减少CIGS薄膜内Ga元素在底部富集, 促进Ga元素的扩散.

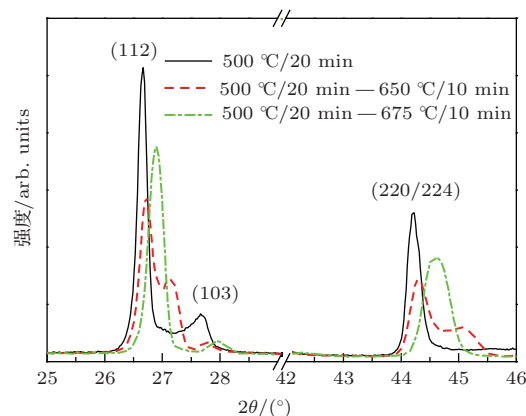


图1 (网刊彩色) 不同硒化条件下CIGS薄膜的XRD图谱

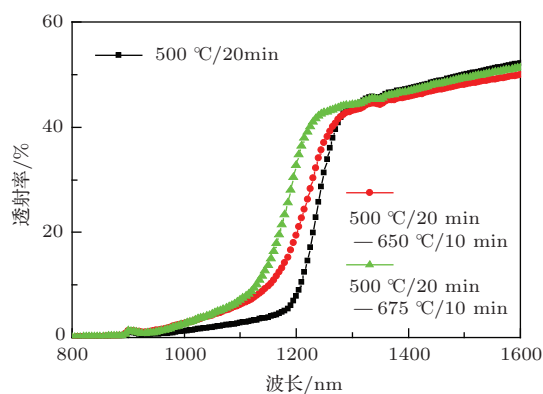


图2 (网刊彩色) 不同硒化条件下CIGS薄膜的透射谱

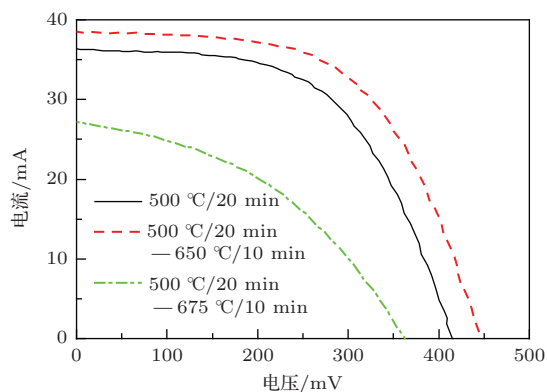


图3 (网刊彩色) 不同硒化条件下制备的CIGS吸收层所对应电池器件(面积为1 cm×1 cm)的*I-V*曲线

表1 不同硒化条件下制备的 CIGS 吸收层所对应器件的电学参数

硒化条件	转换效率 $\eta$ / %	开路电压 $V_{oc}$ / mV	短路电流 $I_{sc}$ / mA	填充因子 FF / %
550 °C/20 min	8.47	416	36	56.0
550 °C/20 min—650 °C/10 min	9.69	447	38	57.2
550 °C/20 min—675 °C/10 min	4.09	363	27	41.5

图3给出了不同硒化条件下制备的 CIGS 吸收层所对应的电池器件  $I$ - $V$  曲线. 电池器件的具体器件参数如表1所示. 与一步法硒化 (500°/20 min) 相比, 两步法硒化将电池器件的转换效率由 8.47% 提高至 9.69%, 主要归功于器件开路电压的增大. 这进一步说明了一步法硒化得到的 CIGS 吸收层表面为  $CuInSe_2$  相, 而两步法硒化 (500 °C/20 min—650 °C/10 min) 使富集在 CIGS 底部的 Ga 元素向表面扩散, 吸收层表面的 Ga 含量上升, 从而使得电池 p-n 结区附近的吸收层光学带隙增大, 有利于开路电压的提高[14]. 然而, 进一步升高两步法中的第二步硒化温度至 675 °C, 电池器件的效率却大幅下降. 通过对比硒化前后的金属元素组分, 发现预制层经 500 °C/20 min—675 °C/10 min 硒化后, 其 In, Ga 元素损失较大, 这可能造成 CIGS 薄膜中的缺陷增加, 导致器件的开路电压和短路电流明显地衰减.

3.2 预制层中 Cu/(In+Ga) 比例对 Ga 元素扩散的影响

基于两步法硒化, 通过改变预制层中 Cu/(In+Ga) 比例来研究其对吸收层中 Ga 元素扩散的影响. 图4是三种不同 Cu/(In+Ga) 预制层, 在相同硒化条件下 (500 °C/20 min—650 °C/10 min) 制备得到的 CIGS 薄膜 XRD 图谱. 从图中可以看出: 随着预制层中 Cu/(In+Ga) 含量的降低 (由 0.98 到 0.93), 硒化后吸收层中富 In 的 CIGS 相 (112) 衍射峰强度下降, 富 Ga 的 CIGS 相 (112) 衍射峰强度增大, 并且富 Ga 的 CIGS 相 (112) 衍射峰位置明显地向低角度方向偏移, 富 In 和富 Ga 的 CIGS 两相衍射峰逐渐趋于合并. 当 Cu/(In+Ga)=0.88 时, CIGS(112) 衍射峰分峰现象消失, (112) 衍射峰对应的  $2\theta$  角度为 26.88°, 表明此时 Ga 元素在薄膜深度方向上的组分趋于一致, 形成单一的 CIGS 相.

图5为不同 Cu/(In+Ga) 预制层硒化所得的吸收层透射谱. 吸收层透射谱与图4的 XRD 图谱相符, 随着预制层中 Cu 含量的下降, 硒化得到的

CIGS 薄膜吸收边不断左移, 所对应的光学带隙由 1.08 eV 增加至 1.14 eV. 这一现象表明, 硒化过程中吸收层内部 Ga 的扩散除了受温度影响以外, 还与预制层中 Cu 含量紧密联系, 其原因可能与其扩散方式有关. 预制层中 Cu/(In+Ga) 逐渐下降, 硒化反应时就会有更多的 Cu 空位生成, 在一定的温度下, 薄膜中的 Ga 元素可以借助这些空位不断从底部向表面扩散, 直至均匀分布[15].

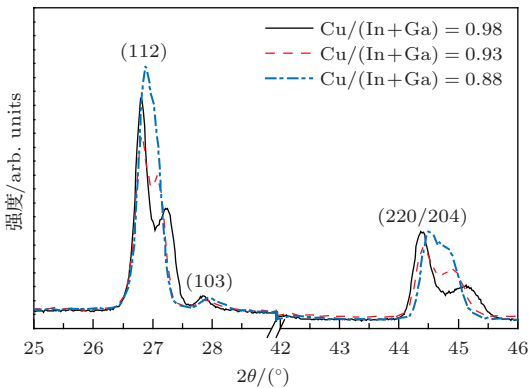


图4 (网刊彩色) 不同 Cu/(In+Ga) 预制层硒化所得的 CIGS 薄膜 XRD 图谱

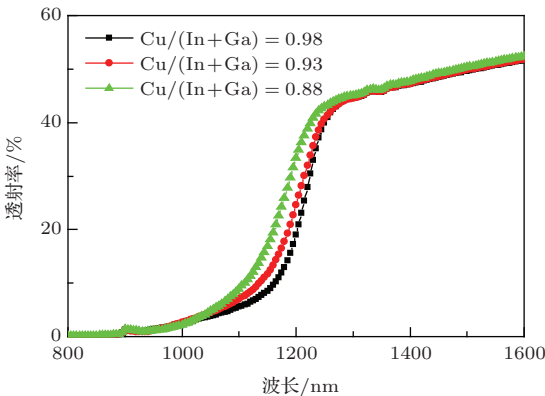


图5 (网刊彩色) 不同 Cu/(In+Ga) 预制层硒化所得的 CIGS 薄膜透射谱

图6展示了不同 Cu/(In+Ga) 预制层硒化所得的 CIGS 吸收层所对应的电池器件  $I$ - $V$  曲线, 具体器件参数如表2所示. 从表2可以看出, 当预制层中的 Cu/(In+Ga) 从 0.98 降到 0.88 时, 制备的电池器件开路电压增大了约 100 mV. 相应地, 转换效率

也从9.69% 提高到12.42%. 这里电池开路电压的显著增大表明了预制层Cu/(In+Ga)的降低有利于Ga元素的扩散, 硒化后吸收层表面Ga含量提高, 光学带隙增加. Cu/(In+Ga)比例与吸收层中的缺陷存在密切的联系, Cu/(In+Ga)偏离理想的化学计量比越远, 吸收层中所产生的缺陷越多. 实验中, Cu/(In+Ga)由0.98变化至0.88, 吸收层的贫Cu程度增加, Cu空位的数量也相应提高, 有利于Ga元素扩散.

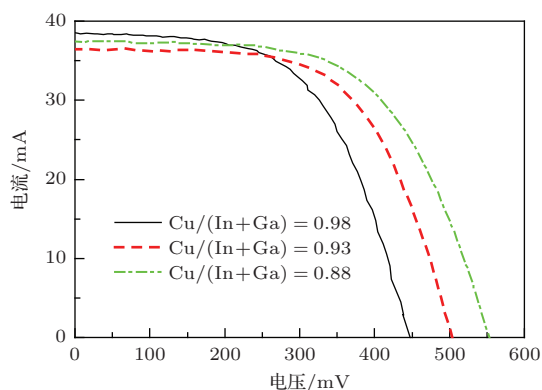


图6 (网刊彩色) 不同Cu/(In+Ga)预制层硒化所得的CIGS吸收层所对应电池器件(面积为1 cm×1 cm)的I-V曲线

表2 不同Cu/(In+Ga)预制层硒化所得的CIGS吸收层所对应器件的电学参数

Cu/(In+Ga)	转换效率 $\eta$ / %	开路电压 $V_{oc}$ / mV	短路电流 $I_{sc}$ / mA	填充因子 FF / %
0.98	9.69	447	38	57.2
0.93	11.21	503	36	61.0
0.88	12.42	553	37	59.8

### 3.3 预制层中Ga/(In+Ga)比例对Ga元素扩散的影响

为了考察预制层中Ga/(In+Ga)比例对Ga元素扩散的影响, 本文制备了一系列相同Cu/(In+Ga) (= 0.88), 不同Ga/(In+Ga) (= 0.30—0.50)的预制层, 采用500 °C/20 min—650 °C/10 min两步法对预制层进行硒化, 反应得到的CIGS薄膜XRD图谱如图7所示. 当预制层Ga/(In+Ga)的含量为0.30时, 吸收层为单一的CIGS相; 当Ga/(In+Ga)升高到0.40时, CIGS薄膜的(112)衍射峰出现分峰, 分别对应富In的CIGS相和富Ga的CIGS相, 表明部分Ga元素扩散至吸收层表面, 但还有相当部分的Ga元素富集在吸收层底部; 随着Ga含量

的进一步升高, (112)衍射峰分峰更加明显, 富In的CIGS相峰位未发生偏移, 而富Ga的CIGS相峰位向高角度方向偏移, 说明Ga含量较高的吸收层富集在底部的Ga元素含量也相应增多.

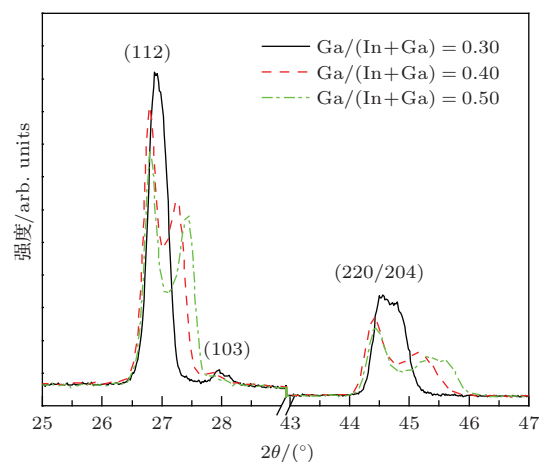


图7 (网刊彩色) 不同Ga/(In+Ga)预制层硒化所得的CIGS薄膜XRD图谱

图8为不同Ga/(In+Ga)预制层硒化所得的吸收层透射谱. CIGS的吸收边并没有随着Ga含量的升高而向短波长方向移动, 表明光学带隙与预制层中Ga/(In+Ga)相关性较小. 结合图7的XRD图谱, 预制层中Ga/(In+Ga)含量的增加并没有使吸收层表面的Ga元素组分提高, 不同Ga含量的吸收层表面Ga/(In+Ga)处于同一水平.

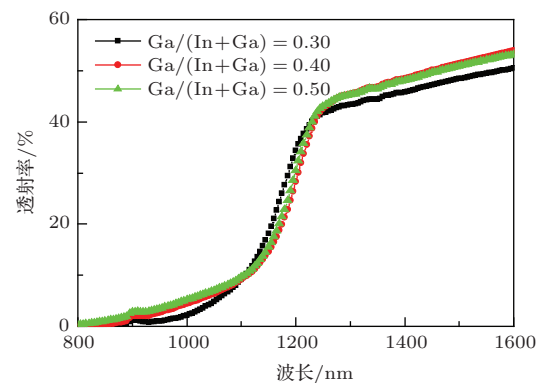


图8 (网刊彩色) 不同Ga/(In+Ga)预制层硒化所得的CIGS薄膜透射谱

## 4 讨论

在预制层硒化反应过程中, Ga元素通常会富集在吸收层底部, 需要通过后续的工艺条件使Ga向吸收层表面扩散, 使吸收层形成单一的CIGS相. Ga由吸收层底部向表面扩散过程可以通过菲克第二定律进行描述. 根据实际情况, 可将Ga扩散过



程简化如下: Ga 元素开始扩散前, 吸收层底部存在一定浓度的 Ga 元素, 而吸收层内部至表面无 Ga 元素存在; 当 Ga 元素开始扩散, 其由吸收层底部向吸收层表面方向扩散; 最终, 吸收层深度方向上的 Ga 元素浓度趋于一致, 无梯度分布. 另外, Ga 元素扩散主要在吸收层深度方向上进行, 因此, Ga 元素扩散过程可作为一维扩散处理. 基于以上模型, 菲克第二定律的解, 即经  $t$  时间, 在吸收层深度方向  $z$  位置处 Ga 元素浓度为

$$c(z, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right), \quad (1)$$

其中,  $N$  为扩散开始前 Ga 在吸收层背部的总量,  $D$  为扩散系数. 实际过程中, Ga 元素在有限长度的 CIGS 薄膜体系中进行扩散, 则在 (1) 式的基础上, 可得到更为准确地描述 Ga 元素浓度的深度分布表达式<sup>[16]</sup>

$$c(z, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(2nd - z)^2}{4Dt}\right], \quad (2)$$

其中,  $d$  为 CIGS 吸收层的厚度,  $n$  为负整数、零和正整数. 那么经  $t$  时间, 吸收层表面的 Ga 元素浓度为

$$c_{\text{surface}} = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(2n - 1)^2 d^2}{4Dt}\right]. \quad (3)$$

从表达式 (3) 来看, Ga 元素在吸收层表面的浓度受预制层中 Ga 元素含量、Ga 元素扩散系数和硒化时间的影响. 在大规模工业化过程中, 生产效率和生产能耗是影响生产成本的重要因素. 从这一角度出发, 硒化时间需要控制在一定可接受的范围内, 增加硒化时间来提高吸收层表面 Ga 元素浓度是不可取的. 所以, 提高吸收层表面 Ga 元素浓度需要从增大预制层中 Ga 元素含量和 Ga 元素扩散系数入手. 本文的实验结果表明, 吸收层表面 Ga 元素组分与预制层中 Ga 元素含量相关性较小, 而受硒化温度和预制层 Cu/(In+Ga) 比例的影响. 根据实验测得的数据, 由表达式 (3) 可计算出 Ga 元素的扩散系数. 当 Cu/(In+Ga)=0.98 时, 第二步硒化温度由 650 °C 提高至 675 °C, 相应地, Ga 元素的扩散系数由  $9.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  提高至  $1.62 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; 当第二步硒化温度为 650 °C 时, Cu/(In+Ga) 由 0.98 降低至 0.88, 相应地, Ga 元素的扩散系数由  $9.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  提高至  $1.65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 由此可见, 提高硒化温度与降低 Cu/(In+Ga) 比例对 Ga 元素在吸收层中的扩散具有等同的效果. Ga 元素

在吸收层中扩散系数  $D$  可表达为<sup>[17]</sup>

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (4)$$

其中,  $D_0$  为 Ga 在吸收层中的扩散常数,  $Q$  为激活能,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度. 由此可以看出, 升高硒化温度可使 Ga 元素的扩散系数值增大. 预制层 Cu/(In+Ga) 偏离化学计量比可产生更多的空位缺陷, 为 Ga 元素提供了更多的扩散路径<sup>[15]</sup>, 即通过提高 Ga 元素扩散概率来增大 Ga 元素的扩散常数, 从而使 Ga 元素的扩散系数值增大. 由此可以解释工艺过程中硒化温度和预制层中的 Cu/(In+Ga) 比例变化对提高 Ga 元素扩散系数的贡献. 综上所述, Ga 元素在吸收层中的扩散主要受制于其扩散系数的限制, 通过调节硒化温度和预制层中的 Cu/(In+Ga) 可增大其扩散系数值, 从而避免 Ga 元素富集在吸收层背部的现象, 提高吸收层表面的 Ga 含量. 而预制层中 Ga/(In+Ga) 不是影响 Ga 元素扩散的主导因素, 其对提高吸收层表面的 Ga 含量的作用有限.

## 5 结 论

本文采用溅射后硒化法制备 CIGS 薄膜, 考察了硒化温度、Cu/(In+Ga) 比例和 Ga/(In+Ga) 比例对 CIGS 薄膜中 Ga 元素扩散的影响. 研究结果表明: Ga 元素扩散受硒化温度和预制层中的 Cu/(In+Ga) 比例的影响, 但与预制层中的 Ga/(In+Ga) 比例相关性较小. 结合菲克第二定律, 分析发现 Ga 元素在 CIGS 薄膜中的扩散主要受其扩散系数的制约, 而升高硒化温度或者降低预制层中 Cu/(In+Ga) 比例都能提高 Ga 元素扩散系数, 促进吸收层中 Ga 元素的扩散, 避免其在 CIGS 底部富集, 有效地提高器件的开路电压和效率. 经工艺优化, 可制备出单一 CIGS 相的吸收层, 并获得了光电转换效率为 12.42% 的 CIGS 电池器件.

## 参考文献

- [1] Chirila A, Reinhard P, Pianezzi F, Bloesch P, Uhl A R, Fella C, Kranz L, Keller D, Gretener C, Hagendorfer H, Jaeger D, Erni R, Nishiwaki S, Buecheler S, Tiwari A N 2013 *Nat. Mater.* **12** 1107
- [2] Powalla M, Jackson P, Witte W, Hariskos D, Paetel S, Tschamber C, Wischmann W 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119** 51

- [3] Komaki H, Furue S, Yamada A, Ishizuka S, Shibata H, Matsubara K, Niki S 2012 *Prog. Photovoltaics* **20** 595
- [4] Liu F F, Sun Y, He Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 047201 (in Chinese) [刘芳芳, 孙云, 何青 2014 物理学报 **63** 047201]
- [5] Chen D S, Yang J, Xu F, Zhou P H, Du H W, Shi J W, Yu Z S, Zhang Y H, Bartholomeusz B, Ma Z Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 018801
- [6] Niki S, Contreras M, Repins I, Powalla M, Kushiya K, Ishizuka S, Matsubara K 2010 *Prog. Photovoltaics* **18** 453
- [7] Cahen D, Noufi R 1992 *J. Phys. Chem. Solids* **53** 991
- [8] Purwins M, Weber A, Berwian P, Müller G, Hergert F, Jost S, Hock R 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 408
- [9] Pan H P, Bo L K, Huang T W, Zhang Y, Yu T, Yao S D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 228801 (in Chinese) [潘惠平, 薄连坤, 黄太武, 张毅, 于涛, 姚淑德 2012 物理学报 **61** 228801]
- [10] Liang H F, Avachat U, Liu W, van Duren J, Le M 2012 *Solid-State Electron.* **76** 95
- [11] Hsu H R, Hsu S C, Liu Y S 2012 *Sol. Energy* **86** 48
- [12] Kim W K, Hanket G M, Shafarman W N 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 235
- [13] Lin Y C, Yen W T, Chen Y L, Wang L Q, Jih F W 2011 *Physica B* **406** 824
- [14] Chanatana J, Murata M, Higuchi T, Watanabe T, Teraji S, Kawamura K, Minemoto T 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 084501
- [15] Schroeder D, Berry G, Rockett A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4068
- [16] Huang J H 1996 *Diffusion in Metals and Alloys* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p50 (in Chinese) [黄继华 1996 金属及合金中的扩散 (北京: 冶金工业出版社) 第 50 页]
- [17] Han A J, Sun Y, Li Z G, Li B Y, He J J, Zhang Y, Liu W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 048401 (in Chinese) [韩安军, 孙云, 李志国, 李博研, 何静靖, 张毅, 刘玮 2013 物理学报 **62** 048401]

## Gallium diffusion in CIGS thin films prepared by sequential sputtering/selenization technique\*

Mao Qi-Nan<sup>1)</sup> Zhang Xiao-Yong<sup>2)</sup> Li Xue-Geng<sup>2)</sup> He Jin-Xin<sup>1)</sup>  
Yu Ping-Rong<sup>1)</sup> Wang Dong<sup>1)†</sup>

1) (College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Optony Inc., Hangzhou 310051, China)

( Received 27 January 2014; revised manuscript received 25 February 2014 )

### Abstract

In the sequential sputtering/selenization process, Ga segregation at the back of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) absorber is frequently observed. In this paper, Ga diffusion in CIGS absorber is investigated during the sputtering and selenization process. Results show that Ga diffusion is closely related to Cu/(In+Ga) ratio in the metallic precursors and the selenization temperature, but barely influenced by Ga/(In+Ga) ratio in the metallic precursors. Based on Fick's second law, a simplified model is established to describe Ga diffusion from the back to the surface of CIGS absorber, which suggests that Ga diffusion coefficient is the dominant factor to constrain Ga content near the absorber surface. By process optimization, Ga/(In+Ga) ratio near the absorber surface is successfully increased. Accordingly, a CIGS solar cell device with efficiency of 12.42% has been obtained.

**Keywords:** CIGS, Ga diffusion, selenization, solar cell

**PACS:** 88.40.jn, 81.10.St, 66.10.cg, 78.66.Li

**DOI:** 10.7498/aps.63.118802

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2012AA050702, 2013AA050904), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB933300, 2013CB934004), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21371016), and the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011BAK16B01).

† Corresponding author. E-mail: wangdong@coe.pku.edu.cn