

溅射后硒化法制备的CIGS薄膜中 Ga元素扩散研究*

毛启楠¹⁾ 张晓勇²⁾ 李学耕²⁾ 贺劲鑫¹⁾ 于平荣¹⁾ 王东^{1)†}

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)Se₂ 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)Se₂ 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)Se₂ 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)Se₂ 薄膜太阳电池。

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)Se₂ (CIGS) 薄膜太阳电池以其转换效率高、成本低、稳定性佳等优点, 有望成为除硅太阳电池以外的另一种广泛使用的光伏发电技术^[1–5]。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^[6]。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^[7–9], 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^[10–12], 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

$^{\circ}\text{C}/20\text{ min}$ — $675\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ 表示), 最后自然冷却至室温. 硅化炉采用卤素灯对预制层进行加热, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

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; 溅射后硅化法沉积 1.6—1.8 μm 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^2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 条件下的 I - V 曲线.

3 实验结果

3.1 硅化温度对 Ga 元素扩散的影响

为了研究硅化温度对 Ga 元素扩散的影响, 分别采用一步法和两步法对 CuInGa 金属预制层进行硅化. 图 1 为不同硅化条件下, 所制备的 CIGS 薄膜 XRD 图谱. 从图中可以看到, 一步法硅化得到的 CIGS 薄膜 (112) 衍射峰位为 26.66° , 此时吸收层以结晶质量较好的 CuInSe₂ 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 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硅化 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; 进一步升高第二步硅化温度到 $675\text{ }^{\circ}\text{C}$, CIGS 中的两种结晶相转变为单一的 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 相. 硅化工艺造成的 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. 在一步法硅化过程中, CIGS 薄膜主要为 CuInSe₂ 相, Ga 元素富集在薄膜底部. 而在两步法硅化过程中, 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 CuInSe₂ 晶格中部分替代 In 原子, 形成 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. 随着第二步硅化温度上升, 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 为在不同硅化条件下, 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, 两步法硅化得到的 CIGS 薄膜吸收边向短波

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

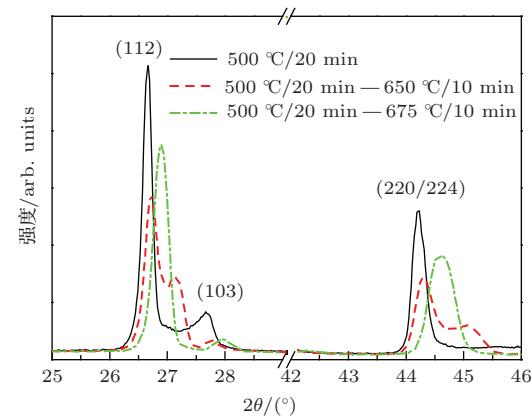


图 1 (网刊彩色) 不同硅化条件下 CIGS 薄膜的 XRD 图谱

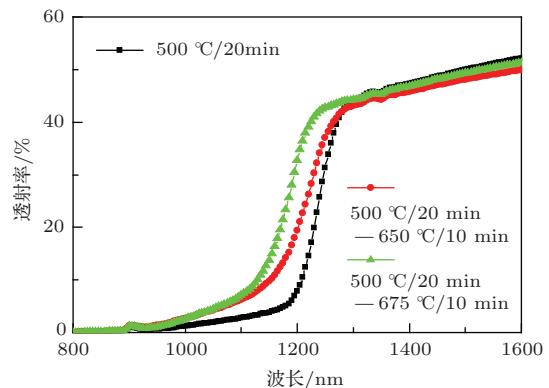


图 2 (网刊彩色) 不同硅化条件下 CIGS 薄膜的透射谱

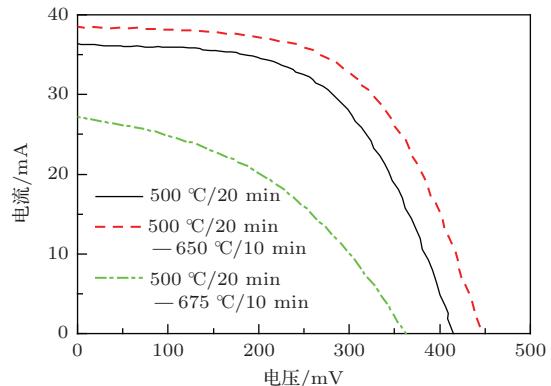


图 3 (网刊彩色) 不同硅化条件下制备的 CIGS 吸收层所对应电池器件 (面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 的 I - V 曲线

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 η /%	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 °C/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CuInSe₂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2θ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]。

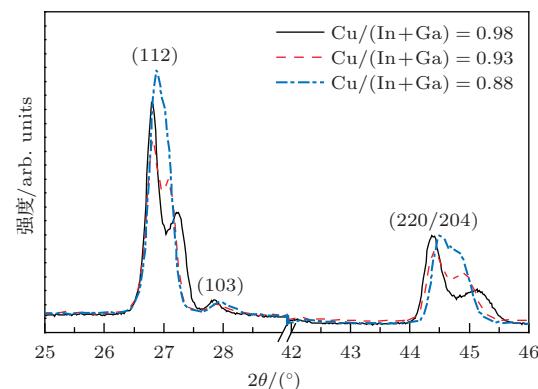


图4 (网刊彩色) 不同Cu/(In+Ga)预制层硒化所得的CIGS薄膜XRD图谱

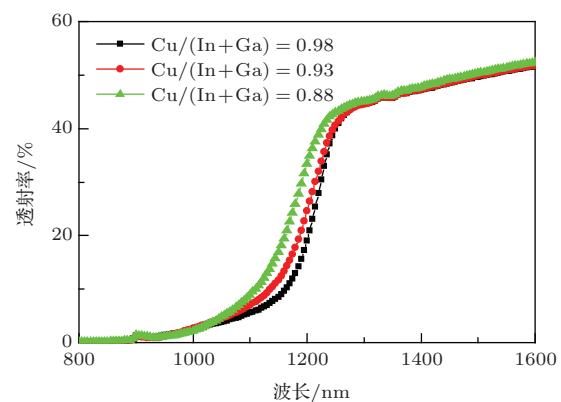


图5 (网刊彩色) 不同Cu/(In+Ga)预制层硒化所得的CIGS薄膜透射谱

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, 硅化后吸收层表面 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。

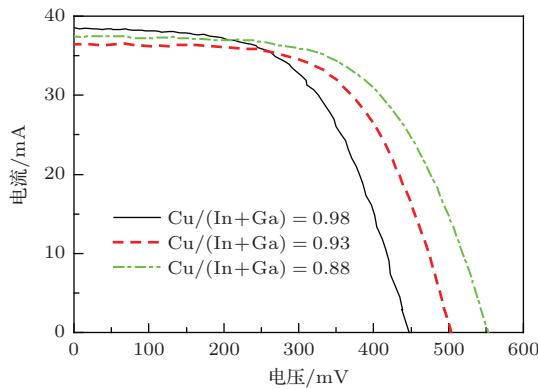


图 6 (网刊彩色) 不同 Cu/(In+Ga) 预制层硅化所得的 CIGS 吸收层所对应电池器件(面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)的 I-V 曲线

表 2 不同 Cu/(In+Ga) 预制层硅化所得的 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 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比例对 Ga 元素扩散的影响

为了考察预制层中 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比例对 Ga 元素扩散的影响, 本文制备了一系列相同 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) (= 0.88)$, 不同 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) (= 0.30—0.50)$ 的预制层, 采用 $500^\circ\text{C}/20\text{ min}—650^\circ\text{C}/10\text{ min}$ 两步法对预制层进行硅化, 反应得到的 CIGS 薄膜 XRD 图谱如图 7 所示。当预制层 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的含量为 0.30 时, 吸收层为单一的 CIGS 相; 当 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 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。

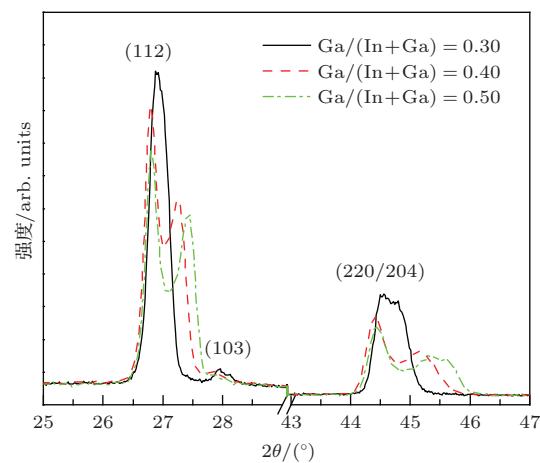


图 7 (网刊彩色) 不同 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 预制层硅化所得的 CIGS 薄膜 XRD 图谱

图 8 为不同 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 预制层硅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 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 相关性较小。结合图 7 的 XRD 图谱, 预制层中 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 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 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 处于同一水平。

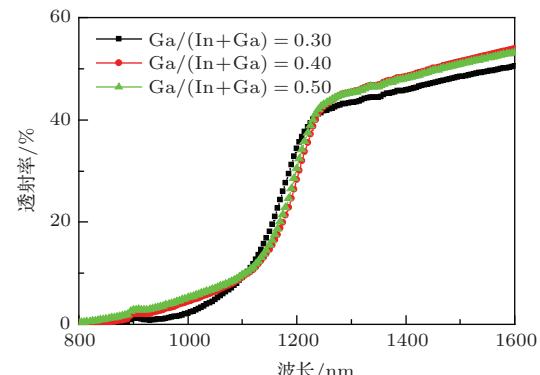


图 8 (网刊彩色) 不同 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 预制层硅化所得的 CIGS 薄膜透射谱

4 讨 论

在预制层硅化反应过程中, 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

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

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^[16]

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

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

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

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^[17]

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

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^[15], 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, Tschanter 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, Kushiyama K, Ishizuka S, Matsubara K 2010 *Prog. Photovoltaics* **18** 453
- [7] Cahen D, Noufi R 1992 *J. Phys. Chem. Solids* **53** 991
- [8] Purwina 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, 何静婧, 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-Nan¹⁾ Zhang Xiao-Yong²⁾ Li Xue-Geng²⁾ He Jin-Xin¹⁾
Yu Ping-Rong¹⁾ Wang Dong¹⁾†

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)Se₂ (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 suggestss 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