

# Ga梯度分布对Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜及 太阳能电池的影响\*

刘芳芳<sup>†</sup> 孙云 何青

(南开大学, 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

(2013年9月25日收到; 2013年10月30日收到修改稿)

传统制备Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 手段之一是共蒸发三步法, 工艺中通过Cu, In, Ga, Se 4种元素相互扩散、作用形成抛物线形的Ga梯度分布. 本文通过调整Ga源温度制备了Ga梯度分布不同的CIGS薄膜及电池. 利用多种测试方法, 研究了Ga梯度分布不同对CIGS薄膜表面及背面结构性质及电性质的影响, 计算分析了表面导带失调值及背面电场对电池性能的影响, 从而获得了合适的Ga梯度分布, 提高了电池光谱相应, 获得了较好的电池性能参数.

**关键词:** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太阳能电池, Ga梯度, 导带失调值, 背电场

**PACS:** 72.80.Cw, 73.20.At, 78.55.Et

**DOI:** 10.7498/aps.63.047201

## 1 引言

作为清洁能源的太阳能电池越来越受到世界各国的重视, 其发展方向是获得高转换效率、低成本的太阳能电池. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)薄膜太阳能电池由于其廉价、高效、性能稳定和抗辐射能力强而得到光伏界的重视, 是下一代的廉价太阳能电池. 作为电池吸收层的CIGS薄膜是由Cu, In, Ga, Se 4种元素构成的多晶半导体化合物, 其传统且保持20.4%世界纪录(2013年初, 由瑞士联邦材料测试与研究实验室创造)的制备方法是共蒸发三步法, 主要过程为: 第一步, 共蒸发In, Ga, Se形成的纤锌矿结构的(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; 第二步, 蒸发Cu和Se, In和Ga离子向外扩散, 与Cu离子反应, 直到薄膜稍微富Cu, 生成液相Cu<sub>x</sub>Se时结束; 第三步, 蒸发In, Ga和Se元素, Cu向外扩散与新蒸发的In, Ga和Se反应, 最后Cu<sub>x</sub>Se相完全消耗掉, 形成满足化学计量比的CIGS薄膜.

CIGS薄膜的生长是通过Cu, In, Ga, Se 4种元素相互扩散、作用形成<sup>[1]</sup>. 首先Se空位(V<sub>Se</sub>)产

生后<sup>[2]</sup>, 为了保持局域内的电荷中性, 它会诱导金属空位的形成, 从而促使背面和表面的Ga, In元素通过金属的晶格空位扩散<sup>[3]</sup>. 扩散系数与扩散元素的浓度、扩散材料有关. 薄膜内部的In元素浓度要高于Ga元素浓度, 且In比Ga原子有更大的原子直径. 为了降低薄膜应力能, In会优先扩散, 首先占据合适的格点. 扩散中, In与Se的结合为In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 其自由能小于Ga与Se结合的Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. 在同一温度下与Cu<sub>x</sub>Se结合, CuInSe<sub>2</sub>先于CuGaSe<sub>2</sub>成膜形成多晶结构, 而后Ga再扩散要困难很多, 从而造成Ga元素趋向平均分布的扩散不充分, 形成了如图1所示的抛物线形的梯度分布. 其特点是在接近CIGS表面和背电极处的Ga含量较多, 中间较少, 整个薄膜中Ga梯度分布呈抛物线的梯度形状.

此种形状的Ga梯度决定了薄膜禁带宽度的宽窄及形状, 表面及背面带隙的增加抑制了电池吸收区的复合, 有效地提高了开路电压V<sub>oc</sub>, 而中间的窄带隙又可以保证电池在长波段的光谱响应不至于下降, 从而J<sub>sc</sub>的损失减小. 国外对此做过很多基

\* 国家自然科学基金(批准号: 61144002)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: BE033511)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: nkiff@nankai.edu.cn

基础研究, 在带隙梯度对材料及电池的影响原理发表过一些文章<sup>[4-6]</sup>. 国内的研究大多在工艺摸索阶段, 更深入的研究工作较少<sup>[7,8]</sup>. 本文在国外研究基础上, 更细致地计算分析了Ga梯度在表面和背面的具体含量数据, 以及对吸收层性质和器件性能造成的影响, 从而总结出具体CIGS结构和电学性质等方面的理想数据.

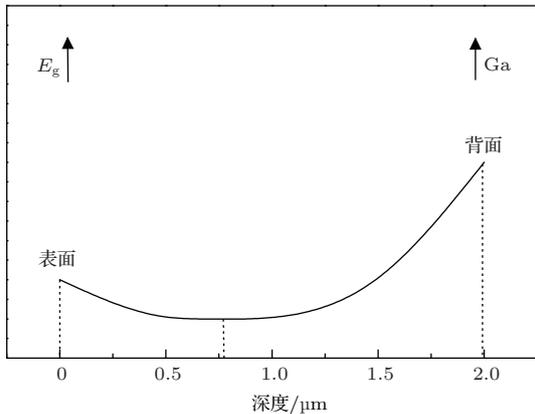


图1 CIGS 薄膜 Ga/(Ga+In) 及能带结构示意图

## 2 实验

在共蒸发沉积CIGS薄膜过程中, 薄膜材料的均匀性、结晶结构等性质与组成元素的蒸发速率有关. 在其余蒸发条件相同的情况下, 通过改变Ga源蒸发温度来改变Ga元素的蒸发速率, 从而控制薄膜内Ga元素含量的纵向分布<sup>[9]</sup>, 由此制备了4种Ga梯度分布不同(即薄膜表面和背面Ga元素含量不同), 但平均Ga含量相同的样品, 并采用X射线荧光光谱仪(XRF)、二次离子质谱(SIMS)、扫描电镜(SEM)、Hall测试仪等方法对CIGS吸收层的结构特性和电特性进行了测试分析, 利用单晶Si标准电池校准的太阳光模拟器在标准光强下(100 mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5)对电池性能进行测试分析.

## 3 结果与讨论

为了避免非Ga梯度因素所造成的材料和器件的性质差别, 制备的4种CIGS薄膜厚度均在2 μm左右, 成分都在化学计量比范围内, 差别小于1.5%. Ga元素平均含量基本在32%左右, 如表1所示, 这样的结果可近似看作4种薄膜样品的平均Ga含量一致, 从而有利于对薄膜表面和背面的Ga梯度的细微差别进行比较分析.

由经验公式  $E_g(y) = 1.02 + 0.56y + 0.11y^2$  ( $y$  为 Ga/(Ga+In) 比值)<sup>[10]</sup> 及 XRF 测试的成分比例数值计算出4种样品的平均禁带宽度  $E_g$ , 数据如表1所示.

表1 薄膜样品成分比例列表

样品号	Ga/(Ga+In)	$E_g$ /eV
(a)	0.323	1.212
(b)	0.325	1.213
(c)	0.317	1.209
(d)	0.320	1.210

图2为SIMS测试的Ga/(Ga+In)随薄膜纵向深度 $x$ 的分布曲线. 可以看出, 4种薄膜样品的Ga梯度均呈不同程度(梯度斜率不同)的马鞍形状分布. 在平均Ga/(Ga+In)相同的情况下, 表面(0—0.3 μm距离)和背面(薄膜中部到背表面范围, 约为1 μm距离)曲线斜率绝对值越大代表此处平均Ga/(Ga+In)越大. 通过计算发现, 薄膜表面平均Ga/(Ga+In) (d)>(b)>(c)>(a), 薄膜背面平均Ga/(Ga+In) (a)>(b)>(c)>(d). 即表面(a)样品Ga含量最少, (d)样品最多, 背面(a)样品Ga含量最多, (d)样品最少.

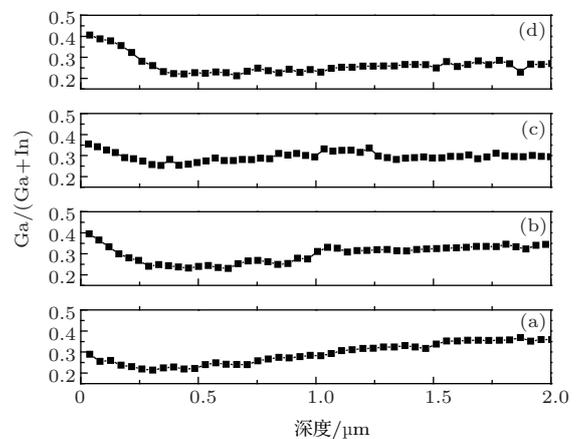


图2 Ga/(Ga+In)随深度 $x$ 变化的SIMS曲线

### 3.1 Ga梯度对CIGS表界面的影响

图3为4种CIGS薄膜样品的表面形貌(SEM测试). 可以看出, (b), (d)样品结晶颗粒小, 中间空隙多, 台阶仪测试表面粗糙度较大(356 Å)这样的薄膜缺陷较多; 样品(a)的结晶则平整致密, 表面光滑粗糙度较小(20 Å). 这是由于样品(b), (d)的表面Ga含量过多, 导致结晶变差, 样品(a)的表面Ga含量较为合适.

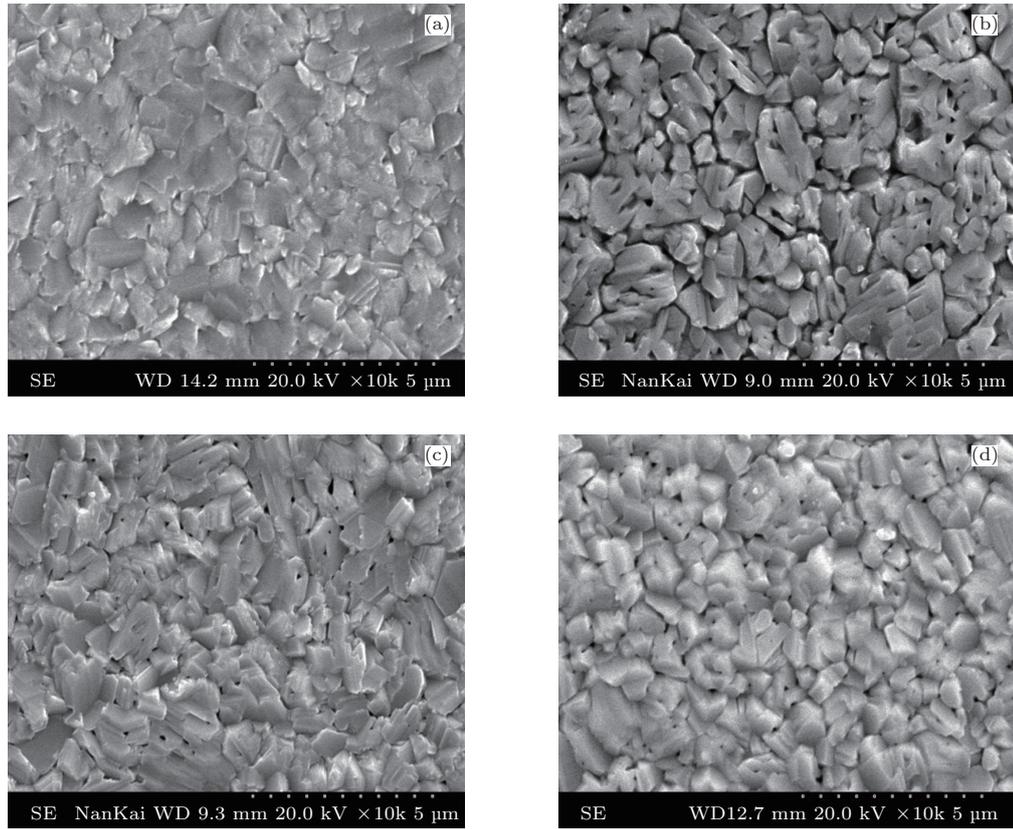


图3 CIGS 薄膜样品的表面形貌 (SEM 测试)

表 2 是这 4 种薄膜样品在室温下 Hall 仪器测试的电学参数。由于 4 种薄膜平均成分比例相差不大, 其电阻率都在  $30 \Omega \cdot \text{cm}$  左右; 样品 (b) 和 (d) 的迁移率较小, 样品 (a) 的迁移率最大, 高达  $18.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 这是因为样品 (b) 和 (d) 表面的 Ga 含量较多, 破坏了晶格的完整性, 造成过多的缺陷和表面态, 这些状况会改变薄膜的表面能级, 从而影响载流子的输运, 使得迁移率有明显降低。

表 2 样品的电学参数

样品号	电阻率 $/\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 $/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	载流子浓度/ $\text{cm}^3$
(a)	26.7	18.70	$1.25 \times 10^{16}$
(b)	31.1	2.78	$7.23 \times 10^{16}$
(c)	27.9	11.90	$1.88 \times 10^{16}$
(d)	32.2	3.10	$6.26 \times 10^{16}$

根据 SIMS 数据和表 2 中的数据, 以及以下公式 [11], 我们可以计算出薄膜表面的亲和势  $\chi_{\text{suf}}$  和导带边失调值  $\Delta E_c$ 。

$$E_{\text{gsuf}} = 1.193 + 0.415x + 0.240x^2, \quad (1)$$

$$\chi_{\text{suf}} = 4.37 - 0.415x - 0.240x^2, \quad (2)$$

$$\Delta E_c = \chi_{\text{CIGS}} - \chi_{\text{CdS}}, \quad (3)$$

式中,  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$  为 CIGS 薄膜表面的 Ga 成分比例的平均值。计算结果如表 3 所示。

表 3 CIGS 薄膜表面的电学参数

名称	样品号	禁带宽度 $E_g/\text{eV}$	电子亲和势 $\chi/\text{eV}$	导带失调值 $\Delta E_c/\text{eV}$
CdS	(a)	2.42	4.110	+0.23
	(b)	1.22	4.343	+0.04
	(c)	1.41	4.233	+0.12
	(d)	1.43	4.133	+0.02

根据表 3 中的数据, 模拟出 CIGS 表面与 CdS 薄膜在接触前后的界面能带图, 如图 4 所示。

可以看出, 4 种样品的导带失调值都是正值, 与 CdS 接触后, 形成的界面为 “spike” 形式, 样品 (a) 的导带失调值最大, 其 “尖谷” 最深, 样品 (b), (d) 的 “尖谷” 较浅, 容易使得电子陷入 “尖谷” 造成隧穿, 增加复合概率, 造成短波光子的损失, 减少了  $J_{\text{sc}}$ , 从而降低了电池性能 [12]。有文献研究表明, 导带失调值在 0.15—0.25 eV 范围内, 可以抑制电池吸收区

的复合, 有效提高电池的  $V_{oc}$ , 若超出这个范围, 会引起电池效率的快速下降<sup>[13]</sup>. 本文制备的样品中, 只有样品 (a) 处于这个范围内.

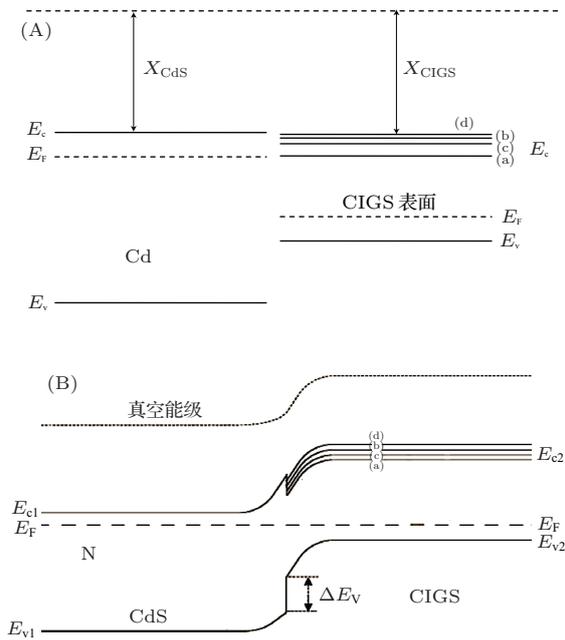


图4 CIGS薄膜表面/CdS异质结能带图 (A) 接触前能带示意图; (B) 接触后能带模拟图

### 3.2 Ga梯度对CIGS背面电场的影响

CIGS薄膜中的Ga在蒸发过程中会在薄膜背面聚集, 形成一个高Ga区, 从而加大了背表面的禁带宽度, 形成背电场. 根据测试数据, 计算出4种样品中CIGS薄膜背面禁带宽度变化量  $\Delta E_g$  (即薄膜中部  $E_{gmid}$  与背面  $E_{gback}$  之差, 其中薄膜中部到背表面的膜厚约为  $dx = 10^{-6}$  m), 再由公式  $E = dE_g/dx$  可以计算出薄膜背面由Ga梯度所构成的电场强度  $E$ , 具体数值如表4所示.

表4 样品的背表面电学参数

样品号	背表面禁带宽度变化量/eV	背面电场强度 / $10^5$ V·m <sup>-1</sup>
(a)	0.200	2.00
(b)	0.130	1.30
(c)	0.090	0.90
(d)	0.085	0.85

背表面电场的存在会促使光电子远离CIGS/Mo界面, 加速收集过程. 我们知道, 漂移距离越长, 收集效率越高. 背面电场作用下电子可

以漂移的距离  $L$  可用(4)式表示<sup>[14]</sup>:

$$L = \mu \cdot E \cdot \tau_e = \frac{E}{KT/q} \cdot L_d^2. \quad (4)$$

根据(4)式, 假设少数寿命时间  $\tau_e = 1 \times 10^{-9}$  s, 扩散长度  $L_d = 1 \mu\text{m}$ . 把表2中测试的迁移率  $\mu$  值和表4中计算样品的背场强  $E$  代入(4)式, 计算出在背面场强作用下, 4种样品的少数漂移距离分别为: 0.374, 0.036, 0.107, 0.026  $\mu\text{m}$ . 样品(a)中电子的漂移距离最大, 样品(d)中电子的漂移距离最小. 可以看出, 背场强越大, 越有利于载流子的输运和收集. 但是, 过宽的背面带隙也会提高背表面复合速度, 增加吸收损失, 反而不利于电池载流子的有效输运, 一般背面禁带宽度不超过1.5 eV为宜.

### 3.3 Ga梯度对电池性能的影响

利用太阳光模拟器测试和线性拟合  $J-V$  曲线的方法, 计算出4种薄膜样品的太阳能电池的性能参数, 具体数值如表5所示.

由表中数据可以看出, 样品(b), (d)的表面Ga含量高, 缺陷较多, FF值较小; 样品(a)的效率最高, 合适的Ga含量和表面、背面梯度在保持  $V_{oc}$  较高的条件下, 加强了载流子的输运和收集, 使得  $J_{sc}$  较高, 所以样品(a)的效率也最高.

表5 样品的电池性能参数

样品号	效率/%	FF	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA}$
(a)	14.12	0.70	0.58	34.79
(b)	11.56	0.60	0.60	32.12
(c)	12.20	0.65	0.57	32.94
(d)	10.51	0.57	0.61	30.22

图5为CIGS电池的量子效率(QE)曲线. 可以看出样品(b), (d)的整体量子效率较低, 尤其在CIGS吸收波段(520—1100 nm波长范围)的光子吸收损失较大. 这可能是因为这两种样品的表面Ga掺入过多, 增加了薄膜内部缺陷, 引起少数寿命和扩散长度的减小, 影响了有效载流子的输运, 使得量子效率降低; 同时, 由于表面的禁带宽度较大, 影响了薄膜在长波段, 尤其是大于750 nm的波长范围的光谱响应, 使得此波段的光子吸收急剧下降. 而样品(a)由于其Ga梯度的优化分布, 兼顾了表面带隙及背电场的改善, 从而减小了界面及体内复合对量子效率的影响; 表面Ga梯度的缓和保持

了薄膜中间较小的带隙, 从而使得长波段光谱响应也保持了较好的状态.

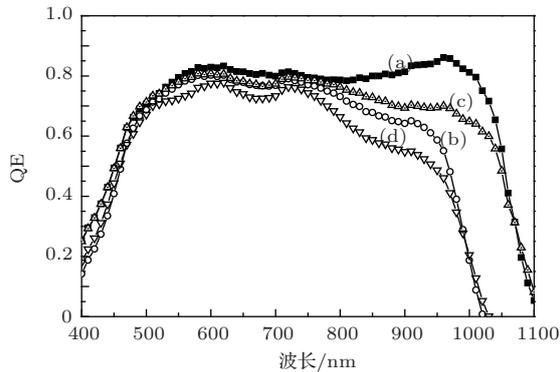


图5 样品的CIGS电池的量子效率曲线

## 4 结 论

共蒸发三步法制备CIGS薄膜中, 通过元素互扩散和相互作用形成表面带隙提高及背电场. 本文通过调整Ga源温度, 制备了几种Ga表面和背面梯度分布不同的CIGS薄膜, 研究了Ga梯度分布对薄膜及电池性能的影响. 结论如下:

1) 表面Ga梯度的升高对 $V_{oc}$ 有一定的增益作用, 但是过高的表面Ga含量会使得表面结晶变差, 缺陷增多, 从而使得FF急剧下降, 长波段的光吸收损失加大;

2) 背面Ga梯度增加可以增加背电场强度, 有利于载流子的输运和收集, 提高 $J_{sc}$ , 但过宽的背面带隙会增加吸收损失, 反而不利于电池载流子的有效输运;

3) 可以通过控制Ga源温度, 对CIGS薄膜中的Ga梯度分布进行一定的优化, 使得 $V_{oc}$ 有一定提高的同时, 减少了 $J_{sc}$ 的损失, 并改善了薄膜表面的

结晶状况和表面带隙, 获得较高的背面电场, 使得电池性能有所提高, 电池器件的光谱响应也达到了较佳状态.

## 参考文献

- [1] Liu F F, Zhang L, He Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077201 (in Chinese)[刘芳芳, 张力, 何青 2013 物理学报 **62** 077201]
- [2] Marudachalam M, Birkmire R W, Hichri H 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 2869
- [3] Schroeder D J, Berry G D A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4068
- [4] Lundberg O, Edoff M, Stolt L 2005 *Thin Solid Films* **480** 520
- [5] Jung S H, Ahn S J, Yun J H, Gwak J Y, Kim D W, Yoon K H 2010 *Current Appl. Phys.* **10** 990
- [6] Gorji N E, Reggiani U, Sandrolini L 2012 *Solar Energy* **86** 920
- [7] 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** 284
- [8] Liu F F, Zhang L, He Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077201 (in Chinese)[刘芳芳, 张力, 何青 2013 物理学报 **62** 077201]
- [9] Liu F F 2009 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [刘芳芳 2009 博士学位论文 (天津: 南开大学)]
- [10] Dimmler B, Dittrich H, Menner R, Schock H W 1987 *19th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* (New York: IEEE) 1987 pp1454-1455
- [11] Xue Y M 2007 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [薛玉明 2007 博士学位论文 (天津: 南开大学)]
- [12] Gloeckler M 2005 *Ph. D. Dissertation* (Colorado: Colorado State University)
- [13] Li W 2006 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [李伟 2006 博士学位论文 (天津: 南开大学)]
- [14] Green M A 1992 *Ph. D. Dissertation* (Kensington: The University of New South Wales)

# Influences of Ga gradient distribution on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film\*

Liu Fang-Fang<sup>†</sup> Sun Yun He Qing

(Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Nankai University, Tianjin 300071, China)

( Received 25 September 2013; revised manuscript received 30 October 2013 )

## Abstract

One of the traditional methods of preparing Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) is the three-step co-evaporation. Using this technique, four elements of Cu, In, Ga, and Se form a parabolic Ga gradient distribution through their inter-diffusion and interaction. In this paper, CIGS films and solar cells with different Ga gradient distributions are prepared through adjusting the temperature of Ga source. The effects of different Ga gradients on structural and electrical properties of CIGS film surface and back surface are studied through a variety of measurement methods. The influences of surface conduction band offset value and back surface electric field on the performance of solar cell are investigated and analysed. Finally, an optimal Ga gradient distribution is obtained, where the spectral response is improved, and the solar cell shows better performance.

**Keywords:** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film solar cell, Ga gradient distribution, surface conduction band offset, back surface electric field

**PACS:** 72.80.Cw, 73.20.At, 78.55.Et

**DOI:** [10.7498/aps.63.047201](https://doi.org/10.7498/aps.63.047201)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61144002) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. BE033511).

† Corresponding author. E-mail: [nklff@nankai.edu.cn](mailto:nklff@nankai.edu.cn)