

Cu元素对Cu(In, Ga)Se₂薄膜及 太阳电池的影响*

刘芳芳[†] 何青 周志强 孙云

(天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

(2013年11月15日收到; 2013年12月11日收到修改稿)

Cu元素成分对Cu(In, Ga)Se₂ (简称CIGS) 薄膜材料的电学性质及其电池器件性能有很重要的影响. 本文利用蒸发法制备了贫Cu和富Cu的CIGS吸收层 ($0.7 < \text{Cu}/(\text{Ga} + \text{In}) < 1.15$) 及相应的电池器件. 扫描电镜和Hall测试发现, 富Cu材料的结构特性 (晶粒大、结晶状态好) 和电学特性 (电阻率低、迁移率高等) 优于贫Cu材料, 而性能测试表明贫Cu器件的效率优于富Cu器件. 变温性能测试分析表明, 贫Cu器件的主要复合路径是体复合, 激活能与CIGS禁带宽度相当; 富Cu器件的主要复合路径是界面复合, 其激活能远小于CIGS禁带宽度, 这大大降低了开路电压 V_{oc} , 从而降低了电池效率. 最后利用蒸发三步法制备了体材料稍富Cu表面贫Cu的CIGS吸收层, 降低了短路电流和开路电压的损失, 获得了超过15%的电池效率.

关键词: Cu(In, Ga)Se₂ 太阳电池, Cu元素, 激活能, 开路电压

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

DOI: 10.7498/aps.63.067203

1 引言

Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 材料属于黄铜矿的一种, 其阳离子 (Cu, In (Ga) 原子) 存在四个最近邻的阴离子 (Se原子) 周围, 通过这些组成原子 (Cu, In (Ga), Se) 的不同配比来形成大量的替位或间隙原子的点缺陷, 使材料同时存在提供电子和空穴的施主和受主缺陷, 从而成为自掺杂半导体材料, 使得CIGS材料对化学计量比偏离有良好的容忍性. 据文献[1]报道, Cu/(In+Ga)比值处于0.8—0.92范围内的CIGS材料, 都可以制备出高效CIGS电池器件. 理论上讲, 1%的化学计量比偏离产生的点缺陷浓度大约为 10^{21} cm^{-3} , 而半导体光伏材料一般可以接受的复合中心净掺杂浓度是 10^{17} cm^{-3} , 相差了10000倍. 因此要得到具有好电学特性的光伏器件, 化学计量比偏离引起的缺陷有效数目必须降到一个合理范围 (10^{17} cm^{-3} 左右) 以内. 但CIGS太阳电池对Cu的化学计量比 (尤其

是贫Cu方向的容忍性) 可以偏离2%以上, 如此显著偏离化学计量比的器件仍然具有优异的半导体光伏性能. 国外对此方面进行过一些研究^[2-4], 认为这与CIGS材料的内部缺陷以及复杂的自掺杂作用有关. 本文针对这一问题, 就Cu元素对CIGS吸收层及相应的电池器件的影响展开一系列研究.

2 实验

利用共蒸发一步法沉积CIGS薄膜, 通过改变Cu源蒸发温度控制Cu比例 (Cu/(Ga+In), 图示中以 x 表示) 变化, 制备了贫Cu和富Cu的CIGS薄膜样品 ($0.7 < \text{Cu}/(\text{Ga} + \text{In}) < 1.15$), 再在上面利用化学水浴法沉积50 nm的CdS缓冲层薄膜和溅射沉积500 nm的ZnO窗口层, 制备成Mo/CIGS/CdS/ZnO结构的电池器件.

采用X射线荧光光谱仪 (XRF)、二次离子质谱 (SIMS)、扫描电镜 (SEM)、液氮低温Hall测试仪、X射线衍射仪 (XRD) 对CIGS吸收层的结构特性

* 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.

[†] 通讯作者. E-mail: nklff@nankai.edu.cn

和电特性进行测试分析, 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/cm², AM1.5) 对电池性能进行测试分析.

3 结果与讨论

3.1 Cu元素对CIGS吸收层的影响

图1为XRF测试的不同Cu比例的CIGS薄膜的SEM断面图. 可以看出, 随着Cu比例的增加, 薄膜的晶界减少, 晶粒尺寸增加, 结晶状况有明显的改善. 薄膜在生长过程中, 随着Cu元素增加, 会在CIGS表面覆盖一层液相的Cu_xSe, 在液相存在的情况下, 组成原子的迁移率得到提高, 从而改善了CIGS薄膜的结晶质量. 衬底温度高于523 °C时^[5], 存在着液相的Cu_xSe和固相的Cu₂Se, In原子溶解在Cu_xSe液相中并和固态的Cu₂Se反应生成CIS. 这导致Cu₂Se中Se原子的排列不发生变化, 而Cu原子一部分被In原子替代, 另一部分溶解在液相的Cu_xSe中. 这种Cu和In原子之间的错位排列使得CIS薄膜具有闪锌矿结构的δ-CIS,

δ-CIS是具有Cu-Au结构的亚稳相, 最后这种亚稳相逐渐转变成Cu和In原子正确排列的α-CIGS薄膜, 这种拓扑反应增大了晶粒的尺寸.

图2为Hall测试的不同Cu成分比例的电学参数. 可以看出, 随着Cu含量的增加, 电阻率逐渐减小, 迁移率则呈上升状态. 在富Cu样品中, 容易产生高电导的Cu_xSe二元相, 使得CIGS材料容易出现强P型, 所以电阻率较小. 半导体材料迁移率的变化与很多因素有关, 例如, 结晶度、晶界情况、原子散射、载流子浓度以及缺陷密度等. CIGS材料中Cu空位(V_{Cu}⁻)的生成能较低(0.6 eV), 内部存在着大量的V_{Cu}⁻, 它的能级在价带顶上部30 meV的位置, 是浅受主能级^[6]. 此能级在室温下便可激活, 尤其在贫Cu材料中大量存在, 因为V_{Cu}⁻拥有一个负电荷, 这些缺陷被带有正电荷的空穴包围, 由于库仑作用, 空穴迁移需要克服V_{Cu}的引力, 从而引起较低的迁移率. 对于富Cu材料, 尤其Cu/(Ga+In) > 1的情况, 迁移率的提高主要是因为V_{Cu}⁻减少, 从而被V_{Cu}捕获的空穴也会减少, 所以迁移率得到提高^[4].

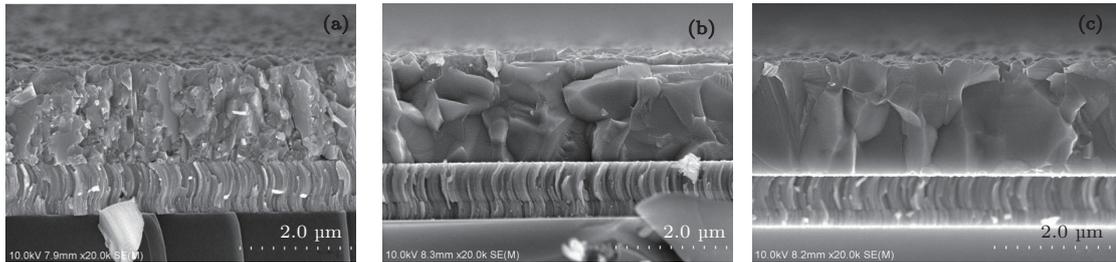


图1 贫Cu和富Cu的CIGS薄膜的SEM断面图 (a) Cu/(Ga+In)=0.87; (b) Cu/(Ga+In)=0.95; (c) Cu/(Ga+In)=1.15

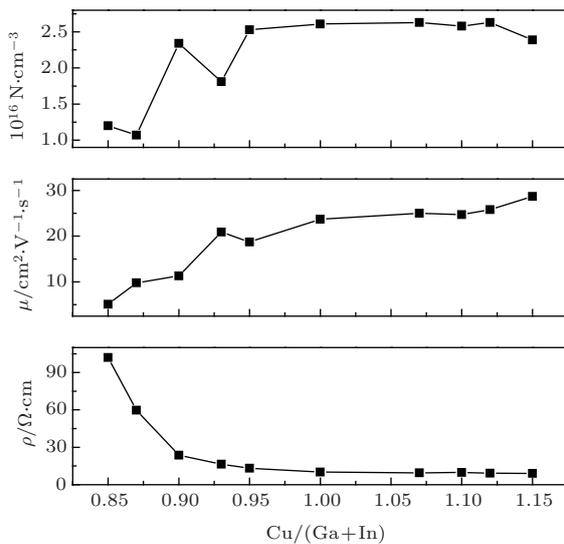


图2 不同Cu成分比例的Hall测试参数

3.2 Cu元素对CIGS器件的影响

图3为变温电流-密度(I-V)测试的样品贫Cu和富Cu的CIGS太阳能电池开路电压随温度的变化曲线, 可以看出基本呈线性关系. 电池器件性能有如下关系^[7]:

$$j_{sc} = j_0 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{AkT}\right) = j_{00} \exp\left(\frac{qV_{oc}}{AkT}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{AkT}\right), \quad (1)$$

其中, A和j₀是电池的品质因子和反响饱和电流密度, kT/q是热电压, 前置因子j₀₀与温度呈现弱相关(不与温度呈强烈的指数变化关系), E_a是复合

激活能. 由 (1) 式得到:

$$V_{oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{j_{00}}{j_{sc}} \right). \quad (2)$$

如果 A , j_{sc} , j_{00} 与 T 无关, V_{oc} 与温度 T 呈线性关系, 则 $V_{oc}-T$ 曲线在 $T = 0$ K 时的截距可以得到激活能的大小. 激活能和禁带宽度的关系见图 4.

由图 4 中看出, 富 Cu 样品 (Cu/(In+Ga) 值分别为: 0.98, 1.12) 的 E_a 相对于贫 Cu 样品 (Cu/(In+Ga) 分别为: 0.80, 0.85, 0.89) 较小, 数值都在 1 以下. 富 Cu 器件中, 复合路径主要是 CdS/CIGS 异质结的界面复合 [8]. 界面复合尤其是接近结区的 CIGS/CdS 界面的复合是 CIGS 器件中很重要的复合机制. 在制备电池的过程中, CIGS 薄膜会暴露在空气中, 吸附空气中的水分子和微小颗粒杂质, 以及 CIGS 薄膜与 CdS 薄膜晶格匹配的偏差, 导致大量界面态、悬挂键, 这些缺陷会成为界面复合中心. 另外在 PN 结耗尽区内会不同程度存在自由的电子和空穴, 尽管其密度很小, 但也会复合一部分光生载流子, 这也是界面复合的一部分, 如图 5 所示的路径 1. 电子从 CdS 层越过界面势垒 ϕ_b^p (处于界面费米能级和价带之间), 与 CIGS 吸收层中的空穴复合. 由于 CdS/CIGS 界面失调值较大, 所以 ϕ_b^p 值远小于 CIGS 的 E_g 值,

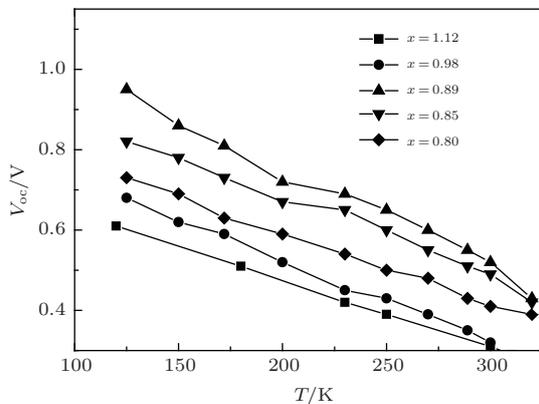


图 3 不同 Cu 成分比例的开路电压 (V_{oc}) 随温度变化

所以在富 Cu 器件中, 大量的界面复合降低了 V_{oc} , 造成器件特性的退化. 这也是为什么富 Cu 的 CIGS 材料的电学特性优于贫 Cu (迁移率高、电阻率小等), 但是却不能制备出性能优良的高效电池器件的原因.

此外, 贫 Cu 样品的激活能较大, 这是因为贫 Cu 时, 晶体表面呈现 Cu 耗尽, 电阻增加, 势垒增高, 导致激活能变大. 排除测量和计算误差, E_a 与 E_g 值相当. 这是因为贫 Cu 器件中, 复合路径主要

是吸收层材料的体复合 [8], 如图 4 所示的路径 3, 电子直接由导带和价带上的空穴复合, 所以贫 Cu 材料的激活能相当于 E_g .

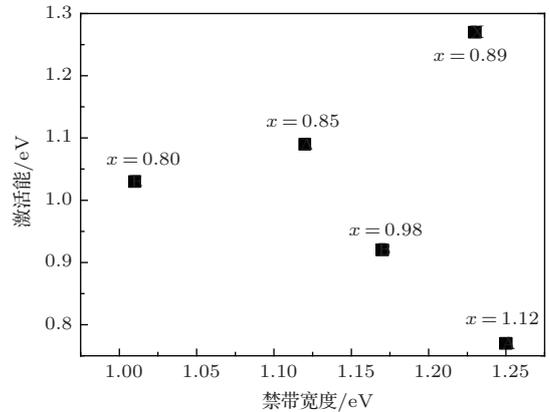


图 4 激活能和禁带宽度的关系

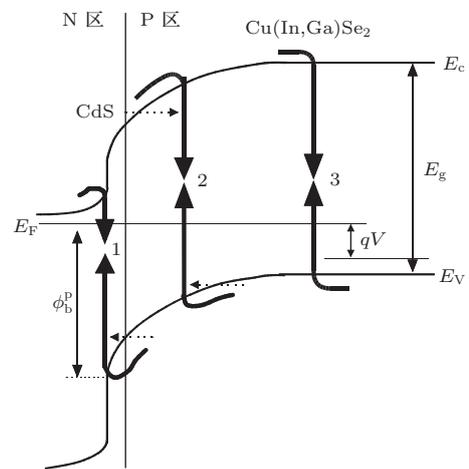


图 5 CIGS 太阳能电池 PN 结内部的复合机制 途径 1 为界面复合, 途径 2 为空间电荷区复合, 途径 3 为中性区复合, E_c , E_v , E_g 和 E_F 分别为导带边、价带边、禁带宽度和费米能级, ϕ_b^p 为界面复合的势垒高度, 虚线的箭头代表复合途径 1 和 2 对隧穿的推进作用 [9]

利用太阳光模拟器测试和线性拟合电流密度电压 ($J-V$) 曲线的方法 [10], 计算出太阳能电池的性能参数. 图 6 是 CIGS 电池性能及二极管特性 (分别为反向饱和电流密度 J_0 , 品质因子 A , 开路电压 V_{oc} , 电池效率 E_{ff}) 随 Cu 含量的变化关系. 可以看出, Cu/(In+Ga) 处于 0.82—0.92 之间, 电池效率最高, 二极管性能也最好 (J_0 和 A 值也最小). 过于贫 Cu 和富 Cu 的 CIGS 材料都会引起效率的衰退, 且 CIGS 器件性能对富 Cu 方向偏离化学计量比的容忍性较小, 过于富 Cu 的器件造成 V_{oc} 大大降低, 符合以上对富 Cu 电池激活能的分析结论. 可能有两个原因 [11]: 一是贫 Cu 材料的计量比偏离引起的缺

陷是电学惰性的, 其中产生的 $(2V_{Cu}+In_{Cu})$ 缺陷对是电中性的, 并没在带隙中引入能级, 所以这些缺陷对对电学活性缺陷不做贡献, 并且 $2V_{Cu}+In_{Cu}$ 缺陷对有很低的形成能 (约 0.17 eV), 而 $2Cu_i+Cu_{In}$ 的形成能则很大; 二是这些缺陷形成了第二相, 所形成的第二相不影响光伏性能.

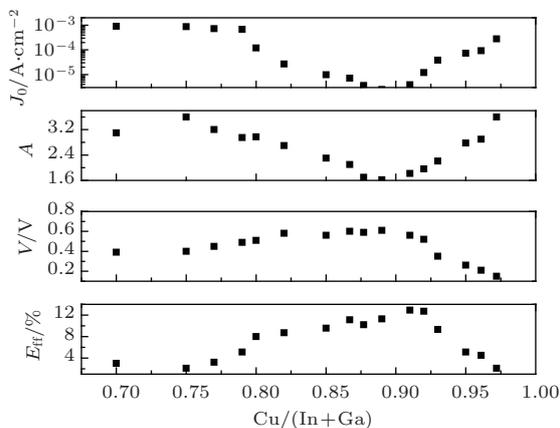


图6 CIGS 电池性能及二极管特性随 Cu 含量的变化

3.3 CIGS 电池器件的优化

根据以上富 Cu 的 CIGS 吸收层具有良好的电学特性和贫 Cu 电池器件具有良好的器件特性的结论, 我们对器件结构进行优化, 利用蒸发三步法制备 CIGS 材料体内富 Cu 和表面贫 Cu 的结构.

制备过程如下: 第一步, 共蒸发 90% 的 In, Ga 和 Se 元素形成 $(In_{0.7}Ga_{0.3})_2Se_3$ 预置层; 第二步蒸发 Cu, Se, 直到薄膜稍微富 Cu 时结束第二步, 此时形成 $Cu_2(In,Ga)Se_2$ 主相和 Cu_xSe 辅相, 图 7(a) 为富 Cu 相生成前后的 XRD 示意图; 第三步, 在稍微富 Cu 的薄膜上共蒸发的 In, Ga, Se, 过量的 Cu_xSe 被耗尽, 反应形成 $Cu(In,Ga)Se_2$, 过量 In, Ga 的加入使其沿着 Cu 迁徙的路径反扩散进晶格中去, 导致薄膜贫 Cu, 原来富 Cu 薄膜中存在的 Cu_{In} , Cu_{Ga} 缺陷被 In_{Cu} , Ga_{Cu} 和 V_{Cu} 缺陷所取代. 这些变化使得畴界处晶格失配, 产生过大的应力, 导致大晶粒分解, 成为小晶粒, 同时晶格也收缩. 因此, 贫 Cu 薄膜的晶粒比较小. 可通过改变蒸发源的蒸发温度来控制表面贫 Cu 相的厚度和成分.

图 7(b) 为制备完成的薄膜的 XRD 图, 薄膜具有贫 Cu 表面的结构, 平均成分稍微贫 Cu (其中, $Cu/(In+Ga)=0.89$). CIGS 薄膜最终呈现 (112) 和 (220/204) 的主要衍射峰, (101) 取向表明薄膜具有

黄铜矿的结构.

图 8 为贫 Cu、富 Cu 以及上面制备的贫 Cu 表面的电池器件的 $I-V$ 曲线, 表 1 为电池性能参数. 可以看出, 富 Cu 器件的 J_{sc} 较高, 这是因为富 Cu 的 CIGS 吸收层的电学特性较好 (电阻率较低, 迁移率较高), 但是较高的界面复合导致 V_{oc} 较低. 优化的贫 Cu 表面的器件则集中这两种器件的优点, 既保持了较好的 Cu 富体材料的电学特性, 表面的贫 Cu 又减少了界面复合, 使得 V_{oc} 的损失降低. 所以其效率也最高, 达到 15.02%.

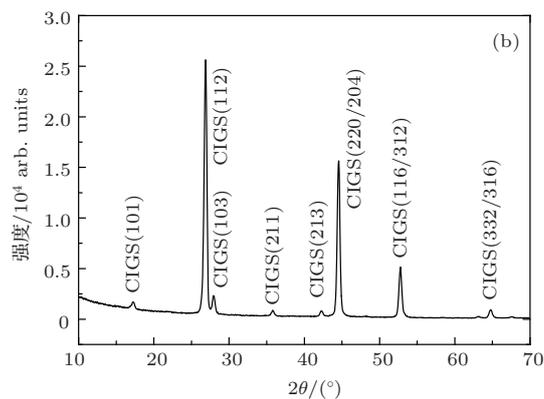
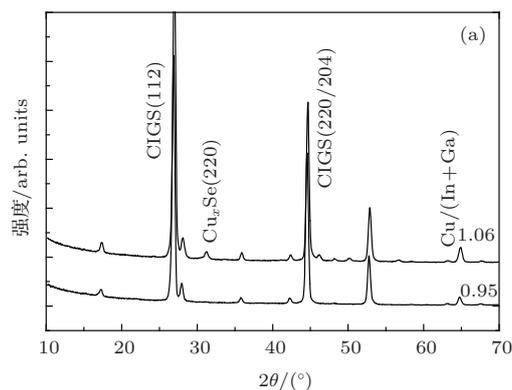


图7 第二步富 Cu 薄膜 (a) 和第三步稍贫 Cu 薄膜 (b) 的 XRD 图

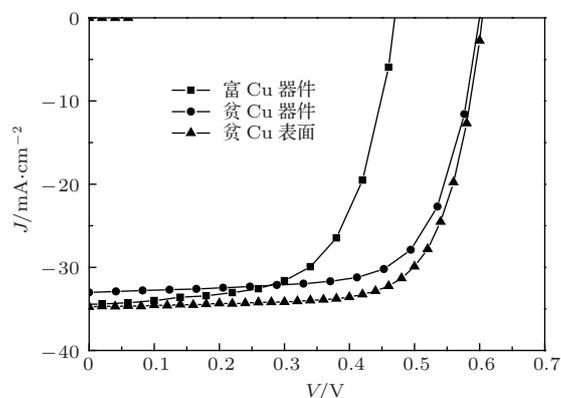


图8 各种 CIGS 太阳能电池 $I-V$ 曲线

表1 几种电池器件的性能参数表

样品	Cu/(Ga+In)	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA/cm^2$	$FF/\%$	$E_{ff}/\%$
富 Cu	0.95	0.46	33.64	0.62	9.59
贫 Cu	0.80	0.60	33.01	0.69	13.67
表面贫 Cu	0.89	0.60	34.76	0.72	15.02

4 结 论

本文研究了贫 Cu 和富 Cu ($0.7 < Cu/(Ga+In) < 1.15$) 的 CIGS 薄膜的结构性质、电学性质以及分析比较其太阳电池性能, 得出如下结论.

1) 蒸发 CIGS 薄膜过程中, 富 Cu 材料表面覆盖一层液相的 Cu_xSe , 使其组成原子的迁移率得到提高, 从而改善了 CIGS 薄膜的结晶质量. 且通过 Cu 与 In 原子的拓补反应增大了晶粒的尺寸. SEM 测试发现富 Cu 材料的晶粒较大、结晶致密完整.

2) Hall 测试发现, 富 Cu 的 CIGS 材料电学特性较好 (电阻率较低, 迁移率较高), 这是因为贫 Cu 材料中的存在大量 Cu 空位 (V_{Cu}^-) 缺陷, 这些缺陷被带有正电荷的空穴包围, 空穴迁移需要克服 V_{Cu} 的引力, 从而引起较低的迁移率. 随着 Cu 含量增加, V_{Cu}^- 减少, 被 V_{Cu} 捕获的空穴也会减少, 所以迁移率得到提高.

3) 低温 $I-V$ 测试表明, 富 Cu 器件的复合路径主要是界面复合, 电子从 CdS 层越过界面势垒 ϕ_b^p (处于界面费米能级和价带之间), 与 CIGS 吸收层中的空穴复合, 其激活能远小于 E_g , 造成开路电压的降低. 贫 Cu 器件的复合路径主要是吸收层材料的体复合, 电子直接由导带价带上的空穴复合, 贫 Cu 材料的激活能相当于 E_g .

4) 优化的贫 Cu 表面的器件保持了较好的富 Cu 体材料的电学特性, 表面的贫 Cu 又减少了界面复合, 使得 V_{oc} 的损失降低, 获得了 15.02% 的高效率.

参考文献

- [1] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Prog. Photovolt.* **19** 894
- [2] Turcu M, Pakma O, Rau U 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2598
- [3] Siebentritt S, Gutay L, Regesch D, Aida Y 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119** 18
- [4] Monsefi M, Kuo D H 2013 *J. Alloys Comp.* **580** 348
- [5] 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]
- [6] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9642
- [7] Rau U, Jasenek A, Schock H W, Engelhardt F, Meyer T 2000 *Thin Solid Films* **361** 299
- [8] Turcu M C 2003 *Ph. D. Dissertation* (Dresden: der Technische University)
- [9] rerum naturalium 2004 *Ph. D. Dissertation* (Temesburg, Rumänien)
- [10] Liu F F, Sun Y, Zhang L 2009 *J. Synth. Cryst.* **38** 455 (in Chinese) [刘芳芳, 孙云, 何青 2009 人工晶体学报 **38** 455]
- [11] Moller H J 1991 *Solar Cells* **31** 77

Effects of Cu elements on Cu(In,Ga)Se₂ film and solar cell*

Liu Fang-Fang[†] He Qing Zhou Zhi-Qiang Sun Yun

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

(Received 15 November 2013; revised manuscript received 11 December 2013)

Abstract

The Cu elements of Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) have very important influences on the electrical properties of CIGS absorber and solar cells. In this paper, Cu-poor and Cu-rich absorber layers ($0.7 < \text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In}) < 1.15$) and solar cells are prepared by evaporation method. The SEM and Hall measurements reveal that Cu-rich material shows superior structural (larger grain size, better crystalline) and electrical (lower resistivity, higher mobility) properties to Cu-poor material. However, I - V tests show that the efficiency of Cu-poor solar cell is better than that of the Cu-rich device. The temperature-dependent I - V tests indicate that electron loss is mainly due to the bulk recombination in Cu-poor solar cell, and the activation energy of recombination is comparable to the band gap energy of Cu-poor solar cell. In contrast, in the Cu-rich devices the recombination at the heterointerface is dominant, and the activation energy is smaller than the band gap energy of the absorber material, which is an important drawback of open circuit voltage. Finally, Cu-poor surface on Cu-rich absorber is prepared by three-stage evaporation process, which reduces the short-circuit current and open-circuit voltage loss and optimizes the performance of CIGS solar cells. The efficiency of CIGS solar cell is achieved to be as high as more than 15%.

Keywords: Cu(In, Ga)Se₂ film solar cell, Cu element, activation energy, open circuit voltage

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

DOI: [10.7498/aps.63.067203](https://doi.org/10.7498/aps.63.067203)

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

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