

金属 Cr 阻挡层对柔性不锈钢衬底 Cu(In,Ga)Se₂ 太阳能电池性能的影响*

张 力[†] 何 青 徐传明 薛玉明 王春婧 施成营 肖建平 李长健 孙 云

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

摘要: 研究了 Cr 扩散阻挡层对柔性不锈钢衬底 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) 太阳能电池性能的影响. XRD 和 SEM 分析表明, Cr 阻挡层能够部分阻挡 Fe 等杂质从不锈钢衬底热扩散进入 CIGS 吸收层中, 同时可以显著降低 CIGS 吸收层的粗糙度, 提高薄膜结晶质量. 从衬底扩散进入吸收层中的 Fe 元素以 FeInSe₂ 的形式存在, 并形成 FeCu 等深能级缺陷, 钝化了器件的性能. 相同工艺条件下, 在玻璃、不锈钢以及不锈钢/Cr 阻挡层上所制备电池的(有效面积 0.87cm²)转换效率分别为 10.7%, 7.95% 和 8.58%, 不锈钢衬底电池效率的提高归因于 Cr 阻挡层的作用.

关键词: 三步共蒸发工艺; Cu(In_xGa_{1-x})Se₂; 柔性不锈钢衬底; Cr 阻挡层; FeInSe₂

PACC: 8360J; 7280E; 7360F **EEACC:** 11475; 11301; 11351

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2006)10-1781-04

1 前言

以不锈钢(SS)、钛箔、钼箔和聚酰亚胺等柔性材料为衬底的 Cu(In,Ga)Se₂ 太阳能电池, 在空间应用、建筑一体化等领域具有广阔应用前景^[1]. 其中, 聚酰亚胺材料不能承受 450℃ 以上的高温, 而高效率电池吸收层 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) 的生长温度需高于 500℃, 低温沉积工艺易于导致晶粒细小和过多晶界缺陷, 相应降低了器件性能^[2,3]. 另外, 相比于其他金属衬底材料, 不锈钢衬底柔性 Cu(In,Ga)-Se₂ 电池具有降低成本的最大潜能, 更适合于大规模生产的卷-卷(Roll-to-Roll)工艺. 目前, 不锈钢衬底柔性电池所取得的转换效率仍低于玻璃衬底^[4], 如何降低衬底粗糙度, 以及控制高温沉积条件下不锈钢材料中有害杂质(Fe 等)向 CIGS 吸收层的扩散问题, 仍需进一步研究.

在转换效率为 12.1% 的 Cu(In,Ga)Se₂ 单结电池的研究基础上^[5], 本文采用三步共蒸工艺在不锈钢和玻璃衬底上分别制备出 CIGS 吸收层, 使用 XRD, SEM 等分析手段对比研究了二类衬底上生长 CIGS 吸收层结构特性的不同, 并着重分析了 Cr 阻挡层对柔性不锈钢衬底 Cu(In,Ga)Se₂ 材料及电池性能的影响.

2 实验

利用 PVD 设备沉积 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 吸收层, 薄膜生长时的本底真空度低于 5×10^{-3} Pa, 衬底分别选择为不锈钢薄片(厚度为 0.5mm)和苏打-石灰玻璃. 柔性电池具有 Ni-Al/ZnO-Al/ZnO/CdS/CIGS/Mo/Cr/不锈钢的结构, 主要工艺如下: 在厚度为 0.5mm 的不锈钢衬底上采用直流磁控溅射工艺沉积 1~2μm Cr 阻挡层; 再溅射沉积 1μm 的 Mo 层做为背电极; 三步共蒸工艺沉积 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 薄膜 1.5~2.5μm^[6,7]; 其他层采用标准的 CIGS 电池制备工艺^[5].

采用 X'Pert X 射线衍射仪分析薄膜的晶相结构及相组成; AMBIOS XP-2 台阶仪测量薄膜厚度和粗糙度; Magix PW2403 型 X 射线荧光光谱仪分析薄膜的组分; JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 Olympus 高精度光学显微镜观察薄膜的表面形貌. 器件的 I-V 曲线在 AM1.5(辐照度 1000W/m², 25℃)下测定.

3 结果与讨论

3.1 衬底表面粗糙度对薄膜形貌的影响以及 Cr 层在降低粗糙度方面的作用

图 1 为不锈钢衬底及不锈钢/Mo 背接触层上

* 国家高技术研究发展计划资助项目(批准号:20041AA513020)

[†] 通信作者. Email: zhangli77@mail.nankai.edu.cn

2006-03-14 收到, 2006-04-15 定稿

沉积 CIGS 后的表面光学显微图. 不锈钢衬底具有粗糙的表面和斜向的沟纹(图 1(a)), 而随后沉积在不锈钢/Mo 层上的 CIGS 薄膜表面粗糙, 斜向沟纹的分布与衬底完全一致且依旧明显(图 1(b)), 表明 CIGS 薄膜表面形貌极其依赖于衬底.

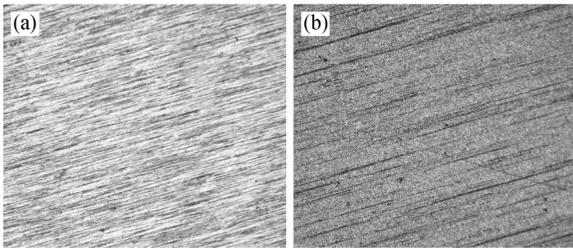


图 1 (a) 不锈钢衬底的光学显微图($\times 50$); (b) 不锈钢/Mo/CIGS 光学显微图($\times 200$)

Fig.1 (a) Optical microscope image of SS substrate ($\times 50$); (b) Optical microscope image of SS/Mo/CIGS ($\times 200$)

图 2 分别列出了玻璃和不锈钢衬底上所生长的 CIGS 薄膜 XRD 图谱(X 射线入射角度为 10° , 入射深度超过 $5\mu\text{m}$). 可以看出, 这两种衬底上的 CIGS 薄膜均展现出 (220/204)、(112) 等黄铜矿结构的特征峰, 而不锈钢衬底上薄膜明显存在 Fe 的 3 个衍射峰. 与玻璃衬底相比, 生长在不锈钢衬底上的 Mo (110)、CIGS(112) 和 CIGS(220)/(204) 等衍射峰强度明显减弱, 各主峰出现宽化现象(图 2 中已列出相应的半高宽(FWHM)), 这种薄膜结晶质量的变化与衬底表面粗糙度直接相关. 不锈钢衬底的表面粗糙度明显高于玻璃衬底(表 1), 导致随后生长的 Mo 层、CIGS 结晶质量变差. 另外, 由玻璃衬底中扩散到 CIGS 吸收层中的 Na 也可显著改善薄膜的成膜质量^[8].

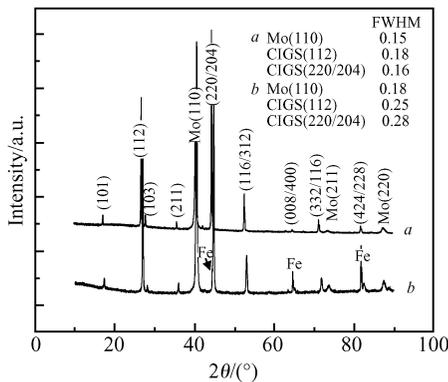


图 2 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 样品的 XRD 图对比 a: 玻璃衬底; b: 不锈钢衬底

Fig.2 XRD patterns of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ films grown on a: Soda-Lime glass; b: Stainless steel (SS) substrate

图 3 为玻璃衬底和不锈钢衬底生长的 CIGS 吸收层的表面形貌. 玻璃衬底上的 CIGS 颗粒密集紧凑(图 3(b)), 尺寸约在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 左右; 而不锈钢衬底生长的 CIGS 薄膜颗粒疏松呈层片状, 其尺寸约 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 左右, 明显小于玻璃衬底薄膜. 这说明玻璃衬底生长的 CIGS 薄膜具有良好的结构特性, 与 XRD 测试结果一致.

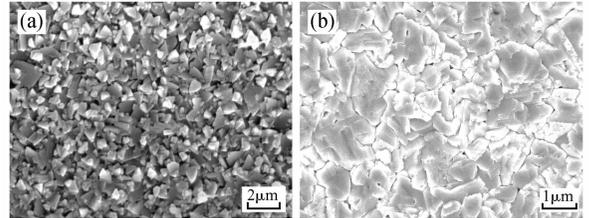


图 3 (a) 不锈钢/Mo/CIGS 的 SEM 图($\times 15000$); (b) 玻璃/Mo/CIGS 的 SEM 图($\times 10000$)

Fig.3 (a) SEM image of SS/Mo/CIGS ($\times 15000$); (b) SEM image of Soda-Lime glass/Mo/CIGS ($\times 10000$)

表 1 列出了衬底、Mo 层、InGaSe 预制层、CIGS 吸收层的粗糙度测量结果. 同不锈钢衬底相比, 玻璃衬底具有较小粗糙度, 这使玻璃衬底生长的 Mo 层、InGaSe 预制层和 CIGS 薄膜的表面粗糙度都明显低于不锈钢衬底上生长的薄膜. 不锈钢较大的表面粗糙度会产生以下问题: (1) 产生大量的 CIGS 形核中心, 导致晶粒细小和更多的晶界缺陷; (2) 在高温沉积过程中, 表面粗糙会增加衬底、背接触以及 CIGS 层之间的界面面积, 增加了衬底中有害杂质向 CIGS 中的扩散; (3) 衬底的较大表面突起会穿透 Mo 背接触层和 CIGS 吸收层, 导致短路点的形成^[9]. 从表 1 中可看出, Cr 阻挡层的加入显著地降低不锈钢衬底上生长的 Mo 层、InGaSe 预制层及 CIGS 吸收层的粗糙度, 在一定程度上改善了不锈钢衬底生长 CIGS 薄膜的结晶质量.

表 1 生长在不同衬底上的薄膜表面粗糙度 R_a (nm)

Table 1 Surface average roughness R_a (nm) for the samples deposited on different substrates

样品	玻璃	不锈钢	不锈钢/Cr 阻挡层
无沉积层	4.7	110.5	65.1
/Mo 层	5.2	101.5	61.2
/Mo/InGaSe 预制层	5.6	98.9	54.8
/Mo/CIGS 层	9.7	94.1	51.6

3.2 Cr 层在柔性 CIGS 吸收层的阻挡作用

从图 1 中可以看出, 不锈钢衬底中含有大量的 Fe, 而 Fe 等杂质的扩散对半导体器件的性能有很大的影响. 少量的 Fe 掺杂(低于 6.65%) 在 CIGS 中可形成 Fe_{Cu} (FeInSe_2), Fe_{In} (CuFeSe_2) 等替位缺陷, 而 Fe_{Cu} 的形成能低于 Fe_{In} ^[10], 易于以 FeInSe_2

相形式存在. 而薄膜体内存在深能级缺陷 Fe_{Cu}, 会形成有效的复合中心^[11], 将直接影响 CIGS 材料的电学性能.

图 4(a) 为不锈钢衬底上沉积 Mo 层(无阻挡层)时的 XRD 小角度衍射图(X 射线入射角为 0.1° 和 0.5°, 所对应扫描深度约为 60 和 300nm), 并未发现 Fe 及其化合物相关的衍射峰. 由于沉积 Mo 层时所采用的衬底温度约为 150°C, 可以认为 Fe 的热扩散在此温度基本没有发生或扩散非常少.

图 4(b)、(c) 为不锈钢、不锈钢/Cr 阻挡层所生长 Mo/CIGS 的小角度 XRD 图谱对比(X 射线入射角为 0.05°~4°, 扫描深度位于 30~2400nm). 不难看出, 对于不锈钢衬底的样品, 扫描深度为 240nm

时存在着明显的 FeInSe₂ 相关衍射峰(图 4(b)); 而不锈钢/Cr 阻挡层的样品, FeInSe₂ 约在 600nm 时出现(图 4(c)). 这种 Fe 通过 Mo 层扩散到 CIGS 吸收层中的现象, 与 CIGS 吸收层沉积过程中第二、三步工艺所采用的衬底温度 580°C 存在密切联系. SIMS 和 SNMS 分析表明^[11,12], 在此温度范围内, CIGS 薄膜中可明显观察到 Fe 的存在. 对于 Fe 含量 65%~85% 的 Fe-Cr 不锈钢衬底来说(本实验使用的衬底 Fe 含量为 83%), 无阻挡层时 Fe 的扩散量大约为 1%~2%. 而加入 Cr 阻挡层时, 扫描深度为 600nm 时才发现 FeInSe₂ 的衍射峰(图 4(c)), 这说明在 CIGS 薄膜生长过程中, Cr 阻挡层的存在对 Fe 等杂质热扩散可起到一定阻挡作用.

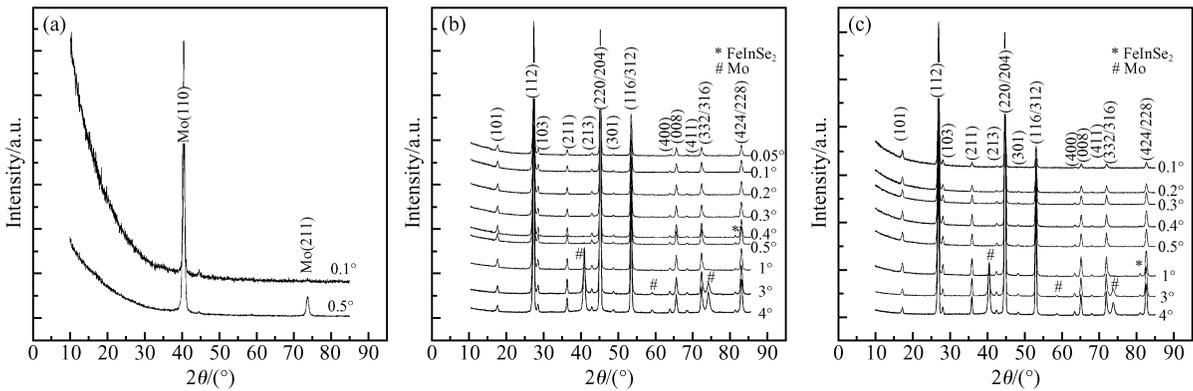


图 4 XRD 小角度衍射图 (a) 不锈钢/Mo 层(0.1° 和 0.5°); (b) 不锈钢/Mo/CIGS 层(入射角分别为 0.05°~4°); (c) 不锈钢/Cr 阻挡层/Mo/CIGS 层(入射角分别为 0.1°~4°)

Fig. 4 Small angle XRD patterns (a) SS/Mo layer(Incident angle 0.1° and 0.5°, respectively); (b) SS/Mo/CIGS layer(Incident angle from 0.05°~4°); (c) SS/Cr barrier/Mo/CIGS layer(Incident angle from 0.1°~4°)

3.3 Cr 层对提高柔性不锈钢衬底电池性能的作用

表 2 列出了在玻璃、不锈钢和不锈钢/Cr 阻挡层上制备的 CIGS 电池性能参数, 转换效率分别为 10.7%, 7.95% 和 8.58%, 三种电池的短路电流密度 I_{sc} 基本相同. 与玻璃衬底相比, 不锈钢衬底生长的 CIGS 薄膜表面粗糙度较大且晶粒尺寸小, 相应增加了器件中的晶界间复合, 并影响串、并联电阻, 导致不锈钢衬底的电池填充因子和开路电压明显较低.

表 2 三种电池性能参数(电池面积为 0.87cm²)

Table 2 Cell parameters for 3 types of solar cells (Active area, 0.87cm²)

电池	玻璃衬底	不锈钢衬底/ Cr 阻挡层	不锈钢衬底
开路电压/mV	522	437	417
短路电流密度/(mA/cm ²)	34.95	34.88	34.86
填充因子/%	58.5	56.2	54.6
转换效率/%	10.7	8.58	7.95

与无阻挡层器件相比, 加入 Cr 阻挡层电池的开路电压和填充因子相对较高. 不锈钢衬底中 Fe 的扩散进入 CIGS 吸收层, 一方面形成 Fe_{Cu} 等深能级缺陷, 增加了体材料的复合速率^[12], 导致开路电压的降低; 另一方面在背接触的 Fe-Mo 合金效应增加了串联电阻, 扩散到 CIGS 吸收层中的金属相会降低并联电阻, 综合效应将影响电池填充因子. Cr 阻挡层的加入, 通过降低 CIGS 吸收层表面粗糙度, 改善了薄膜的结晶质量; 同时降低了 Fe 等杂质的扩散, 相应提高了器件的性能. 综上所述, 柔性不锈钢衬底电池效率从 7.95% 提高到 8.58% 可归结为 Cr 阻挡层的作用.

4 结论

本文使用三步共蒸发工艺在不锈钢、玻璃衬底上制备了 CIGS 电池. 研究表明, 衬底表面粗糙度直接影响 CIGS 薄膜的结晶质量及最终的器件性能. Cr 阻挡层可以显著降低不锈钢衬底表面粗糙度, 并

可部分阻挡 Fe 从衬底热扩散到吸收层中,使柔性不锈钢衬底电池效率从 7.95% 提高到 8.58%。电池性能的进一步提高,将依赖于选择效果更好的阻挡层和吸收层中适量 Na 的掺入^[13,14]。

参考文献

- [1] Kessler F, Rudmann D. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 2004, 77: 685
- [2] Shafarman W N, Birkmire R M, Marsillac S, et al. Effect of reduced deposition temperature, time and thickness on films and device. *Proceedings 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997: 331
- [3] Shafarman W N, Zhu Jie. Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ films and device. *Thin Solid Films*, 2000, 361/362: 473
- [4] Contreras M A, Egaas B, Ramanathan B, et al. Progress toward 20% efficiency in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin-film solar cells. *Prog Photovolt Res Appl*, 1999, 7: 311
- [5] He Qing, Sun Yun, Li Changjian, et al. A 12.1% efficient $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films solar cell. *Acta Energeia Solaris Sinica*, 2004, 25(6): 782 (in Chinese) [何青, 孙云, 李长键, 等. 效率为 12.1% $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太阳能电池. *太阳能学报*, 2004, 25(6): 782]
- [6] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High - efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(2): 198
- [7] Xu Chuanming, Xu Xiaoliang, Liu Hongtu, et al. Effect of structure on Raman spectra in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(11): 1423 (in Chinese) [徐传明, 许小亮, 刘洪图, 等. $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ 薄膜结构的 Raman 研究. *半导体学报*, 2004, 25(11): 1423]
- [8] Granath K, Bodegard M, Stolt L, et al. The effect of NaF on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 60: 279
- [9] Batchelor W K, Repins I L, Schaefer J, et al. Impact of substrate roughness on $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ device properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 83: 67
- [10] Raulot J M, Domain C, Guillemoles J F. Fe-doped CuInSe_2 : An ab initio study of magnetic defects in a photovoltaic material. *Phys Rev B*, 2005, 71: 1
- [11] Hartmann M, Schmidt M, Jasenek A, et al. Flexible and lightweight substrate for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells and modules. *Proceedings 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2000: 638
- [12] Herz K, Eicke A, Kessler F, et al. Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrate. *Thin Solid Films*, 2003, 431/432: 392
- [13] Kessler F, Hermann D, Powalla M. Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 2005, 480/481: 491
- [14] Wei Su-Huai, Zhang S B, Zunger A. Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe_2 . *J Appl Phys*, 1999, 85: 7214

Effects of Metal Cr Barrier on the Performance of Flexible $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells Deposited on Stainless Steel Substrate*

Zhang Li[†], He Qing, Xu Chuanming, Xue Yuming, Wang Chunjing, Shi Chengying, Xiao Jianping, Li Changjian, and Sun Yun

(Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology for the Ministry of Education, Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Techniques of Tianjin, Institute of Photo-Electronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The effects of a Cr diffusion barrier on the performance of flexible $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS) solar cells deposited on stainless steel (SS) substrate are investigated. The XRD and SEM results show that the Cr barrier layer can partly block the thermal diffusion of Fe impurities from SS substrate to a CIGS absorber layer and also remarkably reduce the surface roughness of the CIGS layers, and thus the crystalline quality of CIGS thin films is improved. Iron in the compound FeInSe_2 forms a deep level defect in the CIGS absorber layers and degrades the photovoltaic properties. Flexible solar cells (with an active area of 0.87cm^2) deposited on Soda-Lime glass/Mo, SS/Mo and SS/Cr barrier/Mo, using the same deposition conditions, have conversion efficiencies of 10.7%, 7.95%, and 8.58%, respectively. The enhancements of solar cells based on SS are due to the impacts of Cr barriers.

Key words: three-stage co-evaporation process; $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS); flexible stainless steel substrate; Cr barriers; FeInSe_2

PACC: 8360J; 7280E; 7360F **EEACC:** 11475; 11301; 11351

Article ID: 0253-4177(2006)10-1781-04

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 20041AA513020)

[†] Corresponding author. Email: zhangli77@mail.nankai.edu.cn

Received 14 March 2006, revised manuscript received 15 April 2006