

Cu(In, Ga)Se₂ 材料成分对其电池性能的影响*

刘芳芳 何 青 李凤岩 敖建平 孙国忠 周志强 孙 云

(南开大学信息技术科学学院 光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

摘要: 利用三步共蒸发法制备铜铟硒薄膜太阳能电池中的吸收层 CIGS 薄膜,采用多种测试手段,研究其成分比例与薄膜的电阻率、载流子浓度、表面粗糙度之间的关系. 电阻率为 $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,是 Cu、Ga 族元素、Se 配比较为合适的区域. 载流子浓度在 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 范围内,薄膜表面粗糙度是随着 Cu/(Ga + In) 比呈下降趋势,Cu 越多,表面越光滑,当 Cu/(Ga + In) 比超过 1.25 以后,变化趋势逐渐减弱. 当 Cu/(Ga + In) 比在 1.0 附近时,粗糙度处于 30 ~ 60nm 之间. 在上述范围内,研制出转换效率为 12.1% 的 CIGS 薄膜太阳能电池.

关键词: CIGS 薄膜; 太阳能电池; 转换效率; 成分比例

PACC: 7280E; 7280T; 7300

中图分类号: TM615 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)10-1954-05

1 引言

作为清洁能源的各种薄膜太阳能电池^[1]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. 而 Cu(In, Ga)Se₂ (简称 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. CIGS 是一种四元化合物半导体薄膜,其禁带宽度可在 1.04 ~ 1.67eV 之间,由其中的 Ga/(Ga + In) 调整,并获得梯度带隙结构,从而与太阳光谱得到最佳匹配,其光电转换效率成为各类薄膜太阳能电池之首,目前 CIGS 薄膜太阳能电池转换效率已经达到 19.5%^[2],接近于多晶硅太阳能电池.

CIGS 薄膜太阳能电池的光电性质很大程度上取决于吸收层 CIGS 薄膜的元素成分比、成分的均匀性、晶格结构及晶界的影响. 大量实验表明,材料的元素化学计量比偏离越小,薄膜的结晶程度、元素组分均匀性以及光学和电学特性就越好,对电池转换效率的提高也就越有利. 所以精确控制吸收层 CIGS 薄膜的成分比例,对于 CIGS 薄膜材料和器件研究极为重要.

本文利用共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜和以 Mo/CIGS/CdS/ZnO 结构为基础制作太阳能电池,通

过多种测试手段,研究 CIGS 薄膜的成分比例与其材料性质及太阳能电池性能参数之间的关系,并获得了光电转换效率超过 12% 的 CIGS 薄膜太阳能电池.

2 实验方法

在 2mm 厚的 soda lime 玻璃上用 DC-磁控溅射沉积 1 ~ 2 μm 厚的 Mo 作为衬底,在此上面采用共蒸发的三步法工艺生长 CIGS 薄膜^[3,4],薄膜厚度约 2 μm ,铜、铟、镓和硒四种元素各自有独立的蒸发源. 第一步首先蒸发 90% 左右的 In 和 Ga,蒸发时间大约在 15 ~ 20min,衬底温度为 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$; 第二步蒸发 Cu,时间大约在 25 ~ 30min,衬底温度为 540 ~ 560 $^{\circ}\text{C}$; 第三步蒸发剩余的 10% 的 In 和 Ga,蒸发时间为 5min 左右,衬底温度仍保持在 540 ~ 560 $^{\circ}\text{C}$; 整个蒸发过程一直是在 Se 气氛中进行,Se 源温度为 210 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 之间. 此外,工艺中要特别注意衬底温度和 Ga 浓度的调控,保证 Ga/(Ga + In) 要在 20% ~ 30% 之间.

过渡层 CdS 采用化学水浴法 (CBD) 制备^[5],薄膜厚度约为 50nm. 窗口层为高阻本征 ZnO 薄膜和低阻 ZnO:Al 薄膜构成,各层厚度分别为 80 和 800nm 左右. 最后真空蒸发 Al 栅电极. 电池具体结构如图 1 所示.

* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2004AA513021)

2005-03-27 收到, 2005-06-03 定稿

图 1 CIGS 薄膜太阳能电池结构图

Fig. 1 Schematic of CIGS based solar cells

分别利用美国 Ambios 公司的 XP-2 型台阶仪、日本 OL YMPUS 公司的光学显微镜、英国 Accent 公司的 HL5550 型霍尔测试仪器以及荷兰 Panalytical 公司的 PW2403 型 X 荧光光谱仪(XRF)和 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD),对吸收层 CIGS 薄膜的表面粗糙度、电学性质(电阻率、载流子浓度等)以及成分比例和晶相进行了测量.

3 实验结果

3.1 CIGS 薄膜材料概况

CIGS 薄膜材料的晶格结构应该为 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 多晶体,其中 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 晶格的各个原子成分比例 Se/(Cu + In + Ga),Cu/(Ga + In),Ga/(In + Ga)分别为 1,1,0.3.根据成分比例不同,还会掺有其他一些杂相.通常能够制备高效电池的 CIGS 薄膜材料的 Se/(Cu + In + Ga),Cu/(Ga + In),Ga/(In + Ga)原子成分比例范围为 0.95 ~ 1.10,0.85 ~ 0.98,0.25 ~ 0.30.

图 2 是单纯 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 相及含有其他相的 CIGS 的 XRD 图.其中,图(a) CIGS 材料的 Se/(Cu + In + Ga),Cu/(Ga + In),Ga/(In + Ga)原子成分比例分别为 1.213,0.52,0.114(成分比例由 XRF 测试获得,以下均同),此种材料明显的富 In、富 Se、贫 Ga,所以除 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 相外,还形成大量的 CuIn₂Se_{3.5} 相.图(b)三种成分比例分别为 0.961,1.0756,0.234.此种材料富 Cu,出现了 Cu_xSe 相.图(c)三种成分比例分别为 0.98,0.90,0.25,只有 Cu-Ga_{0.3}In_{0.7}Se₂ 相,没有出现其他相.

通常,高效电池 CIGS 薄膜材料除了 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 晶相之外,表层还含有一定数量富族的化

图 2 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 晶体的 XRD 图像 (a)含有 CuIn₂Se_{3.5} 缺陷态的富 In,Se 材料;(b)含有 CuSe 杂相的富 Cu 材料;(c)只含有 CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ 相材料

Fig. 2 XRD spectra of CIGS

合物,如 CuIn₃Se₅、CuGa₃Se₅ 等有序缺陷化合物.薄膜外观表面均匀、平整、有光洁度,粗糙度约在 15 ~ 60nm 之间,颜色呈灰色或深灰色.严重偏离理想比例的 CIGS 薄膜材料粗糙度容易过小或过大.图 3 为较好的 CIGS(粗糙度 22nm)与表面过于粗糙的 CIGS(粗糙度 189nm)表面概况.

图 3 CIGS 材料表面形貌图 (a)表面均匀(粗糙度为 22nm)的 CIGS 材料;(b)表面不匀(粗糙度为 189nm)的 CIGS 材料

Fig. 3 Surface morphologies of CIGS (a) Roughness is 22nm;(b) Roughness is 189nm

3.2 CIGS 薄膜成分对材料电学性质的影响

CIGS 材料的电学性质(电阻率、载流子浓度等)不仅会直接影响太阳电池的串、并联电阻,且对异质结特性产生决定性影响.而 CIGS 材料的电学性质又和很多因素有关,除晶粒尺寸、晶界及晶体缺陷等因素影响外,很大程度上取决于材料的成分比,下面对 CIGS 材料成分与电学性质的关系进行测量分析.

3.2.1 CIGS 薄膜成分对电阻率(R)的影响

图 4 是几种成分比例与 CIGS 膜电阻率对数的关系.可以看出,Cu/(Ga+In)在 0.9~1.0 附近,所对应的电阻率指数为 2~4 之间,则电阻率在 $10^2 \sim 10^4$ 量级,比率小于 0.8 以下,电阻率增高.比率大于 1.0 以上,电阻率在 $10 \sim 10^2$ 之间.随着 Se 成分比的提高,电阻率呈上升趋势.当 Se/(Cu+In+Ga)比处于 1 附近,即 CIGS 薄膜的电阻率为 $10^2 \sim 10^3$ 量级,由上述两条曲线交汇在电阻率为 $10^2 \sim 10^3$ 之间,也正是 Cu、族元素、Se 配比较为合适的区域.另外,Ga/(In+Ga)比的升高使得 CIGS 膜的电阻率下降,电阻率在 $10^2 \sim 10^3$ 之间,Ga/(In+Ga)比例基本上是在 0.3~0.18 区间.根据高效电池器件对元素比例的要求范围,此时 CIGS 薄膜的电阻率在 $10^2 \sim 10^3$ 量级范围内最为合适,基本符合实验结果.当 CIGS 薄膜的电阻率大于 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,电池串联电阻偏大,电池效率降低;电阻率小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,电池呈短路现象.

图 4 CIGS 薄膜成分比例与电阻率关系图

Fig. 4 CIGS film composition as a function of the resistivity

3.2.2 CIGS 薄膜成分对载流子浓度(N)的影响

图 5 是 CIGS 吸收层各种成分比例与载流子浓度指数的关系图.由此可以看出,Cu,In,Ga,Se 四种元素比例影响着载流子浓度(N)的变化.按照高效电池其元素比例的范围,Se 成分过多则 N 值降低;Cu/(In+Ga)比例过大, N 值增高;Ga 偏多则 N 值也有所增加.可以看出,能够出现高效电池的元素比例其载流子浓度是在 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 范围内.

3.3 Cu/(Ga+In)成分比例对粗糙度(R_a)的影响

CIGS 薄膜的成分比例对材料表面的粗糙度也有一定的影响.图 6 是材料表面的粗糙度 R_a 与 Cu/(Ga+In)成分比例变化的关系.由此可以看出,粗

图 5 CIGS 薄膜成分比例与载流子浓度关系图

Fig. 5 CIGS film composition as a function of carrier concentration

糙度是随着 Cu/(Ga+In)比呈下降趋势.Cu 越多,表面越光滑,当 Cu/(Ga+In)比超过 1.25 以后,变化趋势逐渐减弱.当 Cu/(Ga+In)比在 1.0 附近时,粗糙度处于 30~60nm 之间,从外观表面来看,此时的 CIGS 膜处于较好的表面状态,呈灰色或深灰色,显微镜放大 1000 倍观察到结晶均匀,放大 50 倍时看到结晶面平整、无针孔及缺陷,所制备的高效率电池也最多.仅从表面粗糙度来看,过大会损害表面覆盖的 50nm 厚度 CdS 过渡层,造成异质结的缺陷过多,从而使电池短路或者漏电.相反,若粗糙度过小,光的反射率较大,降低光的吸收,影响电池的光生电流密度.

图 6 Cu/(Ga+In)比与表面粗糙度关系

Fig. 6 Relation of Cu/(Ga+In) ratio with roughness

3.4 CIGS 成分对电池效率的影响

CIGS 材料中各个元素的成分比例对电池转换效率的影响很大,仅以 Se/(Cu+In+Ga)比例与电池性能参数关系为例(图 7),当 Se/(Cu+In+Ga)比例处于 0.97~1.00 之间时,电池的开路电压、填

充因子和短路电流密度都相对较高,因此高转换效率电池就出现在这一区域.目前我们所制备的 CIGS 太阳电池最高转换效率(也是迄今为止国内最高效率)为 12.1%(信息产业部电子 205 计量站采用稳态太阳光模拟器测试,其标准条件是:测试温度为 25℃,标准光谱为 AM1.5,辐照度为 1000W/m²),光伏 I-V 特性曲线如图 8 所示,测试数据见表 1.

图 7 电池性能与 Se/(Cu + In + Ga)成分比例关系

Fig.7 Dependence of the performance in the ratio of Se/(Cu + In + Ga)

图 8 效率为 12.1%的电池的特性曲线

Fig.8 I/V curve for the solar cell of 12.1% efficiency

表 1 CIGS 太阳电性能表

Table 1 Performance of CIGS solar cells

电池性能	数据
面积/cm ²	1.00
V _{oc} /mV	582
J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	32.53
FF/%	0.637
η/%	12.1
二极管品质因子	4
R _b /(Ω·cm ²)	385.99
R _s /(Ω·cm ²)	3.76

该电池的吸收层 CIGS 薄膜的 Se/(Cu + In + Ga),Cu/(Ga + In),Ga/(In + Ga)成分比例分别为 0.972,0.878,0.289,电阻率为 10⁸ Ω·cm,载流子浓度为 6.94 × 10¹⁶/cm³.开路电压已经接近 600mV,表明 Ga 在材料中已经有部分替代了 In;但串联电阻过大,并联电阻偏小,导致填充因子和短路电流密度较小.

由于工艺方面有很多不足之处,吸收层 CIGS 的各种成分比例还未达到理想状态.此外,太阳电池性能还与除了 CIGS 薄膜之外其他各层薄膜的质量,以及层与层界面匹配分不开.所以,为了获得高转换效率 CIGS 薄膜电池,制备优良的吸收层 CIGS 薄膜和其他各层薄膜,还有待于进一步研究.

4 结论

通过对吸收层 CIGS 的成分比例及其所对应的几种参数的测量,得出以下结论:

(1) Cu/(Ga + In)比在 0.9 ~ 1.0 附近,电阻率在 10² ~ 10⁴ 量级;比率小于 0.8 以下,电阻率增高;比率大于 1.0 以上,电阻率在 10 ~ 10² 之间.随着 Se 成分比的提高,电阻率呈上升趋势.当 Se/(Cu + In + Ga)比处于 1 附近,即 CIGS 薄膜的电阻率为 10² ~ 10³ 量级;

(2)电阻率为 10² ~ 10³ Ω·cm 之间,是 Cu、Ga 族元素、Se 配比较为合适的区域,更容易出现高效电池.当 CIGS 薄膜的电阻率大于 10³ Ω·cm 时,电池串联电阻偏大,电池效率降低;电阻率小于 10² Ω·cm 时,电池呈短路现象;

(3)能够出现高效电池的 CIGS 薄膜,其载流子浓度在 10¹⁵ ~ 10¹⁶cm⁻³ 范围内;

(4) CIGS 薄膜表面粗糙度是随着 Cu/(Ga + In)比呈下降趋势,Cu 越多,表面越光滑,当 Cu/(Ga + In)比超过 1.25 以后,变化趋势逐渐减弱.当 Cu/(Ga + In)比在 1.0 附近时,粗糙度处于 30 ~ 60nm 之间,粗糙度过大会造成异质结的缺陷过多,从而使电池短路或者漏电;反之,光的反射较大,降低光的吸收,影响电池的光生电流密度;

(5)目前国内研制的 CIGS 太阳电池最高转换效率为 12.1%,其吸收层 CIGS 薄膜的 Se/(Cu + In + Ga),Cu/(Ga + In),Ga/(In + Ga)成分比例分别为 0.972,0.878,0.289,电阻率为 10⁸ Ω·cm,载流子浓度为 6.94 × 10¹⁶/cm³,基本在高效电池范围内.

参考文献

- [1] Feng Lianghuan ,Zhang Jingquan ,Cai Wei ,et al. Properties of CdTe thin films and CdTe solar cells deposited in argon and oxygen atmosphere. Chinese Journal of Semiconductors , 2005 ,26(4) :716(in Chinese) [冯良桓,张静全,蔡伟,等. 氩氧气氛下沉积的 CdTe 薄膜及太阳能电池的性质. 半导体学报, 2005 ,26(4) :716]
- [2] Miguel A ,Contreras K,Ramanathan J ,et al. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/ CdS/ Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂ solar cells. Prog Photovolt :Res Appl ,2005 ,13 :209
- [3] Contreras M A ,Tuttle J R ,Gabor A ,et al. High efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells:Processing of novel absorber structures. Conference Record of the 24th IEEE Photovoltaics Specialists Conference ,Waikoloa ,HI ,1994 :68
- [4] Wada T ,Hashimoto Y ,Nishiwaki S ,et al. High-efficiency CIGS solar cells with modified CIGS surface. Solar Energy Materials & Solar Cells ,2001 ,67 :305
- [5] El Assali K ,Boustani M ,Bekkay T ,et al. Initial results of CdS/ CuInTe₂ heterojunction formed by flash evaporation. Solar Energy Materials & Solar Cells ,1999 ,59 :349

The Influence of a CIGS Thin Film Composition on Performance of a Solar Cell *

Liu Fangfang , He Qing , Li Fengyan , Ao Jianping , Sun Guozhong , Zhou Zhiqiang , and Sun Yun

(*Photo Electronic Institute , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

Abstract : Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films are prepared using a three-step co-evaporation process. Through different measurements,the relationship between compositional ratios and several characteristics (for example resistivity ,carrier concentration , and surface roughness) are studied. The range is suitable for Cu and Se contents ,when the resistivity and carrier concentration are $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ and $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$,respectively. Moreover ,the values of surface roughness decrease when the Cu/ (Ga + In) ratio decreases. When the ratio is beyond 1.25 ,the change becomes slight. When it is near 1.0 ,the roughness ranges are between 30 ~ 60nm. The maximum conversion efficiency reaches 12.1 % (test condition :AM1.5 ,Global 1000W/ m²).

Key words : CIGS thin film ; solar cell ; conversion efficiency ; compositional ratio

PACC : 7280E ; 7280T ; 7300

Article ID : 0253-4177(2005)10-1954-05

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA513021)

Received 27 March 2005 ,revised manuscript received 3 June 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics