

文章编号: 1000-7032(2015)11-1289-05

## 热裂解活化硒对 CIGS 太阳能电池开路电压的影响

李光旻<sup>1,2\*</sup>, 刘 玮<sup>2</sup>, 林舒平<sup>2</sup>, 李晓东<sup>2</sup>, 周志强<sup>2</sup>,  
何 青<sup>2</sup>, 张 毅<sup>2</sup>, 刘芳芳<sup>2</sup>, 孙 云<sup>2</sup>

(1. 天津城建大学理学院 应用物理系, 天津 300084;

2. 南开大学电子信息与光学工程学院 光电子薄膜与器件研究所, 天津 300071)

**摘要:** 考察了通过自主研发的高温热裂解辅助硒化装置所产生的高活性硒对 CIGS 薄膜结构和器件性能的影响。通过调节高温裂解系统的温度可以有效调节不同的硒活性。研究发现, 第一台阶 HC-Se 气氛可以提高 CIGS 薄膜表面的 Ga 含量, 使得 CIGS 薄膜内的 Ga 分布更加平缓, 进而提高 CIGS 薄膜表面禁带宽度。而且 HC-Se 气氛可以消除 CIGS“两相分离”现象。两种因素的共同作用使得 CIGS 薄膜太阳能电池的开路电压提高了 34.6%。电池转换效率从 6.02% 提升至 8.76%, 增长了 45.5%。

**关键词:** CIGS; 热裂解活化硒; 开路电压

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153611.1289

## Influence of Thermal Cracking Selenium on The Open-circuit Voltage of CIGS Solar Cells

LI Guang-min<sup>1,2\*</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, LIN Shu-ping<sup>2</sup>, LI Xiao-dong<sup>2</sup>,  
ZHOU Zhi-qiang<sup>2</sup>, HE Qing<sup>2</sup>, ZHANG Yi<sup>2</sup>, LIU Fang-fang<sup>2</sup>, SUN Yun<sup>2</sup>

(1. Physics Department, School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

2. Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology and

Tianjin Key Laboratory of Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: guangminli@126.com

**Abstract:** The influence of cracking selenium on the structure and device parameters of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{-Se}_2$  (CIGS) thin films was investigated. The activity of cracked selenium can be controlled by moderating the temperature of thermal cracking system employed in our self-designed selenization furnace. The HC-Se atmosphere can enhance the Ga concentration on the film surface and increase the band-gap energy of the CIGS film surface. In addition, HC-Se atmosphere can alleviate the “phase separation”. Consequently,  $V_{oc}$  value of the solar cell increases about 34.6%. The device conversion efficiency using the novel thermal-cracking system increases by about 45.5% from 6.02% to 8.76%.

**Key words:** CIGS; thermal-cracking selenium; open-circuit voltage

## 1 引 言

CIGS 薄膜太阳能电池已经受到了广泛的关注。在溅射后硒化制备 CIGS 薄膜材料的过程中,硒发挥着重要的作用。传统的硒源是  $\text{H}_2\text{Se}$ ,这主要是由于其高化学活性和扩散性使其更容易与金属预制层形成稳定的四元硒化物<sup>[1-2]</sup>。Showa Shell 公司的 Sekiyu 等<sup>[3]</sup>采用  $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$  作为硒源和硫源,所制备的  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$  CIGSS 电池组件(有效面积  $841\text{ cm}^2$ )的转换效率已经达到了 16.0%,具有光明的应用前景。然而  $\text{H}_2\text{Se}$  本身具有高毒性、易爆而且价格昂贵等缺点,同时使用时还需要一套复杂的尾气处理装置,在大规模产业化方面存在障碍。因此,高活性的可替代  $\text{H}_2\text{Se}$  的固态硒气氛对于 CIGS 薄膜太阳能电池的研制和生产具有非常重要的意义。

固态硒裂解已经应用到共蒸发制备 CIGS 薄膜技术中,并得到了深入细致的研究。经过裂解的高活性硒可以使得 CIGS 薄膜表面更加致密,晶粒尺寸也更大。这主要是由于裂解硒的高活性在 CIGS 薄膜生长过程中可以提高元素的迁移率<sup>[4]</sup>。然而,现在对于裂解硒在溅射后的硒化过程中的应用研究并不充分。在后硒化制备 CIGS 薄膜的技术工艺中,通常采用两步台阶硒化的方法。其目的之一是抑制气态  $\text{In}_2\text{Se}$  和  $\text{Ga}_2\text{Se}$  的产生,减小 In、Ga 元素的流失<sup>[1]</sup>;二是抑制 Ga 原子被排挤到底电极 Mo 附近而产生过多的高 Ga 含量的碎小晶粒及 CIGS 薄膜内部断层,降低 CIGS 与 Mo 的界面缺陷态,以提高电池器件的开路电压( $V_{oc}$ )。

本文首先通过调节高温热裂解系统温度从而产生高活性裂解硒,随后考察在两步硒化过程中不同活性硒对薄膜形貌、表面 Ga 含量和禁带宽度的影响,最后根据 CIGS 薄膜微结构的变化对 CIGS 薄膜电池开路电压的提升给予了解释。

## 2 实 验

### 2.1 CIGS 薄膜的制备

经多次叠层溅射得到 Cu-In-Ga (CIG) 金属预制层,其  $n(\text{Cu})/n(\text{In} + \text{Ga})$  和  $n(\text{Ga})/n(\text{In} + \text{Ga})$  分别为 0.80 ~ 0.85 和 0.30 ~ 0.35,预制层厚度为 0.85 ~ 0.90  $\mu\text{m}$ ,100 mm  $\times$  100 mm 面积元素配比的不均匀性小于  $\pm 3\%$ 。对于两步硒化过程,硒

源温度调节到 230 ~ 280  $^\circ\text{C}$ 。衬底首先由室温升高至第一台阶 250  $^\circ\text{C}$ ,并维持 10 min;随后衬底继续升温至第二台阶 550  $^\circ\text{C}$ ,并维持 20 min。根据 Chang 等<sup>[5]</sup>的研究,在 600  $^\circ\text{C}$  下硒分子中高活性  $\text{Se}_2$  的摩尔分数是 400  $^\circ\text{C}$  的 5 倍左右。因此,为了考察 Se 活性对 CIGS 薄膜的影响,本文将热裂解温度设定在 600  $^\circ\text{C}$ ,得到的 Se 气氛称为高活性 Se (High cracked-selenium),由 HC-Se 表示;400  $^\circ\text{C}$  得到的 Se 气氛称为低活性 Se (Low cracked-selenium),由 LC-Se 表示。为了研究第一温度台阶的不同 Se 活性对 CIGS 薄膜的影响,我们对于第二温度台阶热处理过程采用相同的工艺参数,包括 Se 源均采用同一条件的 HC-Se。

在所制备的 CIGS 薄膜上方,通过化学水浴法(CBD)沉积缓冲层 CdS 薄膜,厚度为 80 nm。采用中频磁控溅射制备 50 nm 的 i-ZnO 以及 500 nm 透明导电膜 ZnO: Al。采用电子束蒸发制备 1  $\mu\text{m}$  的 Ni-Al 合金栅线作为电池的负电极。每个子电池面积为 0.345  $\text{cm}^2$ 。

### 2.2 测试分析

金属预制层 CIG 以及硒化后的 CIGS 薄膜成分均通过 XRF (Panalytical PW2403 X-ray fluorescent spectrometer)得到。晶面结构由 XRD (Panalytical X'Pert Pro diffractometer)表征。薄膜表面形貌以及微区成分通过 SEM (JEOL JSM-6700) 及 EDS 测量。电池的器件参数在 25  $^\circ\text{C}$ 、光谱 AM1.5、光强 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  的太阳光模拟器 (SAN-EI XES-500T1) 下用 Keithley2400 数源表进行测试。

## 3 结果与讨论

图 1 为经 HC-Se 和 LC-Se 处理之后的 CIGS 薄膜断面形貌。从图中可见,LC-Se 条件下所制备的 CIGS 薄膜剖面分层严重,出现了明显的“双层结构”:上层是晶粒尺寸均匀的大颗粒,Mo 附近的下层堆积大量的碎小晶粒构成断层和孔洞,上下两层呈现两种结晶状态。而 HC-Se 处理的样品的晶粒尺寸上下基本一致,中间没有分层,靠近 Mo 界面没有细碎晶粒,但晶粒尺寸与 LC-Se 处理之后的上层晶粒尺寸相比要略微减小。

图 2 是 HC-Se 和 LC-Se 处理之后的 CIGS 薄膜  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  的分布规律。该数据来源于 SIMS 测试,并经过数据处理。其中 sputter time 为 0 对应着 CIGS 薄膜的表面,随着时间的增加逐渐

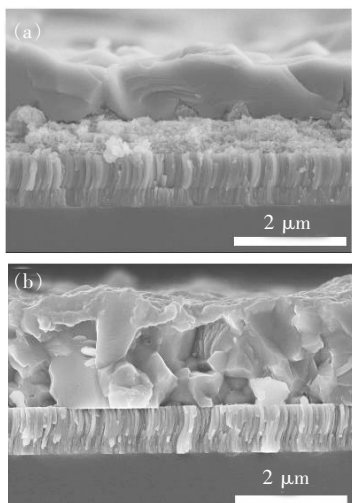


图 1 LC-Se (a) 和 HC-Se (b) 处理后的 CIGS 薄膜断面形貌

Fig. 1 SEM cross-section images of CIGS absorbers prepared in LC-Se (a) and HC-Se (b)

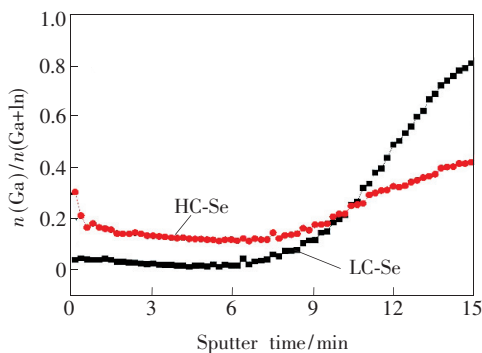


图 2 HC-Se 和 LC-Se 处理的 CIGS 薄膜的  $n(\text{Ga})/n(\text{In} + \text{Ga})$  分布规律

Fig. 2  $n(\text{Ga})/n(\text{In} + \text{Ga})$  distribution of the CIGS absorbers prepared in HC-Se and LC-Se atmosphere

深入至薄膜内部。从图中可以发现,在 HC-Se 气氛下制备的 CIGS 样品表层的  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  最高达到了 0.3,明显高于 LC-Se 气氛下制备的样品表面  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  的 0.04。另一方面,LC-Se 处理后的 CIGS 薄膜表层  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  仅为 0.04,随着探测深度的增加,薄膜内的  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  逐渐升高,在接近 CIGS/Mo 背接触附近, $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  已经达到了 0.8。这表明经 LC-Se 制备 CIGS 薄膜的 Ga 元素主要分布于 CIGS 的背表面。这也是在后硒化过程主要出现的问题,原因是 CIS 的生成温度要低于 CGS,使得预制层在硒化的初始阶段已经快速形成了致密的  $\text{CuInSe}_2$ ,进而将 Ga 向 Mo 方向排挤,导致 CIGS/Mo 背接触部分有大量 Ga 沉积。

而 HC-Se 条件下制备的 CIGS 薄膜, $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  的分布曲线要明显较 LC-Se 样品的  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  分布平缓。表层的  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$  说明 HC-Se 气氛有利于 CIGS 薄膜表层 Ga 元素的积累,可以有效改善 Ga 过多地富集于 CIGS/Mo 背接触的问题。

CIGS 薄膜的禁带宽度和薄膜内  $n(\text{Ga})/n(\text{III})(x)$  满足如下的关系<sup>[6]</sup>:

$$E_{g \text{ CIGS}}(x) = (1 - x)E_{g \text{ CIS}} + xE_{g \text{ CGS}} - bx(1 - x), \quad (1)$$

其中对应于 CIGS 薄膜的弯曲系数  $b$  为 0.15 eV, CIS 与 CGS 的禁带宽度分别为 1.02 eV 和 1.67 eV。根据公式(1)并带入薄膜在 HC-Se 和 LC-Se 不同硒气氛下 CIGS 薄膜表面的  $n(\text{Ga})/n(\text{III})$ ,可以得到两种样品的表面带隙分别为 1.03 eV 和 1.18 eV,两者之间相差 150 meV。

采用相同的后续工艺将 HC-Se 与 LC-Se 制备的 CIGS 薄膜作为吸收层制备电池,器件性能在太阳光模拟器下测试,测试的电池  $J-V$  曲线如图 3 所示。

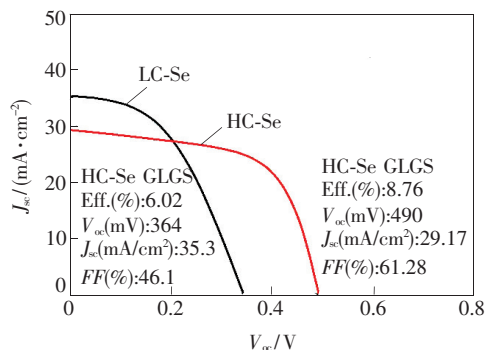


图 3 HC-Se 和 LC-Se 处理的 CIGS 太阳电池的  $J-V$  特性  
Fig. 3  $J-V$  characteristics of CIGS devices prepared in HC-Se and LC-Se atmosphere

从图 3 可以发现,HC-Se 与 LC-Se 条件下制备的 CIGS 薄膜电池的开路电压比 LC-Se 条件下制备的电池有所增大,开路电压的增大也会带来填充因子的增大。而 HC-Se 条件下制备的 CIGS 薄膜电池的短路电流却小于 LC-Se 条件下制备的 CIGS 薄膜电池,这主要是由于 HC-Se 制备的 CIGS 薄膜表层靠近空间电荷区的禁带宽度要高于 LC-Se 制备的样品,导致有效电流的收集减小,所以短路电流下降<sup>[7]</sup>。

为了进一步深入了解影响开路电压的因素,我们对两种条件下制备的 CIGS 电池器件进行了

暗态  $J$ - $V$  测试,并带入二极管特性方程<sup>[8]</sup>。计算结果表明,HC-Se 与 LC-Se 两种样品的并联电导分别为  $6 \text{ mS/cm}^2$  和  $45 \text{ mS/cm}^2$ 。过高的并联电导表明薄膜的漏电通道多,这主要是由 LC-Se 样品硒化之后的“两层结构”的下层小晶粒和空洞带来过多的漏电通道导致复合增加所引起。

值得关注的是,开路电压以及器件性能的提升一定是薄膜内在微结构变化的一种反应,因此很有必要来考察 CIGS 薄膜在 HC-Se 与 LC-Se 处理后的结构变化。图 4 为 HC-Se 与 LC-Se 条件下制备的 CIGS 薄膜的 XRD 以及 GIXRD ( $0.3^\circ$ ) 图谱。从图 4(a) 中可以发现,经过 LC-Se 处理后的 CIGS 薄膜(112)主峰在  $26.66^\circ$  和  $27.73^\circ$  分别有衍射峰出现,它们分别对应 CIS(112) 和 CGS(112) 主峰位置,说明 LC-Se 处理的样品会呈现明显的 CIS/CGS 两相分离现象。而经 HC-Se 处理的 CIGS 薄膜,其(112)主峰位置为  $26.86^\circ$ 。根据 Vegard 经验公式<sup>[9]</sup>,该位置对应于  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  的(112)主峰位置。这表明 HC-Se 可以使得 Ga 有效进入晶格,抑制了 CIS/CGS 两相分离现象。

由图 4(b) 中 GIXRD 测试( $0.3^\circ$ )可见,LC-Se 处理的 CIGS 薄膜表面(112)的主峰位置为  $26.62^\circ$ ,对应于 CIS 的(112)主峰。考虑到图 4(a) 的结果,可以判断经 LC-Se 所处理的 CIGS 薄膜的“双层结构”的上层为大晶粒的 CIS,而下层为小晶粒的 CGS 或者一些含高 Ga 相的硒化物。正是这些小颗粒和孔洞带来了更多的漏电通道,导致开路电压下降。

通过如上的分析可以得出结论,HC-Se 条件下处理的 CIGS 薄膜电池的开路电压的提高主要来自于如下两个因素:一是 HC-Se 可以有效提高薄膜表层的 Ga 含量,进而提高薄膜表层(空间电荷区)的禁带宽度,这是主要因素;二是 HC-Se 处理的 CIGS 薄膜消除了“双层结构”,减少了 CIGS/Mo 附近碎小的晶粒以及孔洞,减少了漏电

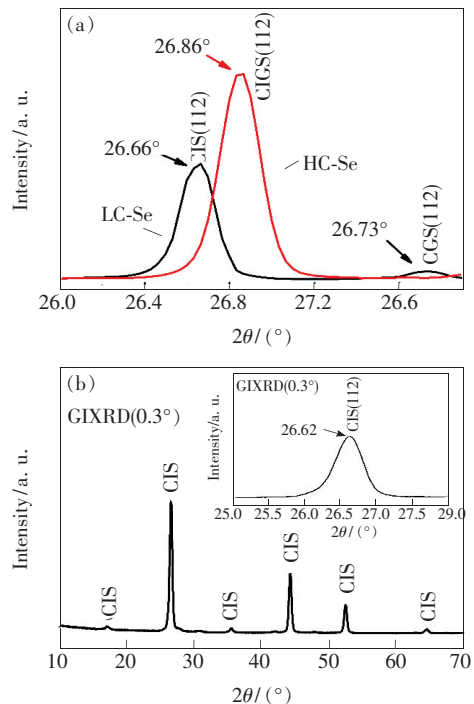


图 4 (a) HC-Se 和 LC-Se 制备的 CIGS 薄膜的 XRD 谱中(112)主峰的放大图;(b) LC-Se 制备的 CIGS 薄膜的 GIXRD ( $0.3^\circ$ ) 图,插图为(112)主峰放大图( $25^\circ \sim 28^\circ$ )。

Fig. 4 (a) Enlarged XRD peaks from  $26^\circ$  to  $28^\circ$  of CIGS films prepared in HC-Se and LC-Se atmosphere. (b) GIXRD (with an angle of  $0.3^\circ$ ) peaks of LC-Se samples. Inset is enlarged GIXRD from  $25^\circ$  to  $28^\circ$ .

通道,从而提高了开路电压。

## 4 结 论

研究了不同硒活性对 CIGS 薄膜器件开路电压的影响,发现通过增加硒的活性,可以有效提高 CIGS 薄膜表面的 Ga 含量,使得 CIGS 薄膜内部 Ga 梯度更加平缓,进而提高了薄膜表层带隙。另外,硒活性的增加可以有效消除 CIGS/Mo 背接触部分的大量碎小晶粒和孔洞,从而减少了漏电通道,最终提高了 CIGS 器件的开路电压。

## 参 考 文 献:

- [1] Liu W, Tian J G, He Q, *et al.* The influence of alloy phases in the precursors on the selenization reaction mechanisms [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(12):125303-1-6.
- [2] Marudachalam M, Birkmire R W, Hichri H, *et al.* Phases, morphology, and diffusion in  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82:2896-2905.
- [3] Niki S, Contreras M A, Repins I, *et al.* CIGS absorbers and processes [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2010, 18:

453-466.

- [ 4 ] Kawamura M, Fujita T, Yamada A, *et al.* Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells grown with cracked selenium [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311:753-756.
- [ 5 ] Chang C H. Processing and Characterization of Copper Indium Selenide for Photovoltaic Applications [D]. Florida: University of Florida, 1999:41-51.
- [ 6 ] Wei S H, Zhang S B, Zunger A. Microscopic origin of the phenomenological equilibrium “doping limit rule” in n-type III-V semiconductors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84:1232-1236.
- [ 7 ] Lundberg O, Edoff M, Stolt L. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells [J]. *Thin Solid Film*, 2005, 480-481:520-525.
- [ 8 ] Shafarman W N, Klenk R, McCandless B E. Device and material characterization of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with increasing band gap [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79:7324-7328.
- [ 9 ] Al-bassam A A I. X-ray analysis and band gap measurement of CIGS film [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 62: 175-178.



李光旻(1979 -),男,天津人,博士研究生,2006年于天津理工大学获得硕士学位,主要从事化合物薄膜光伏材料与器件的研究。

E-mail: guangminli@126.com