

使用 CIGS 四元靶材制备高效率电池研究

刘沅东¹, 卓 胜¹, 汤清琼¹, 张 宁¹, 余新平¹, 庄大明²

(1. 北京四方创能光电科技有限公司, 北京 100085; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 为了改善使用 CIGS 四元靶所制备的预制膜在退火中结晶性能较差的情况, 采用相对较高的退火温度对 CIGS 四元预制膜进行退火处理, 温度的提高有利于改善 CIGS 吸收层的结晶性能从而得到较好的太阳电池。同时研究高温退火时的硫化处理, 在硫化处理下, 电池的开路电压可以得到很好的提升, 获得转换效率高于 19% 的电池。

关键词: CIGS; 四元靶材; 退火; 太阳电池

中图分类号: TK513.5

文献标识码: A

0 引 言

铜钢镓硒类型的太阳电池在近年来一直保持着薄膜太阳电池中最高转换效率的纪录, 在试验室中所获得铜钢镓硒电池的转换效率已超过 20%^[1-3], 高于多晶硅电池^[4], 且铜钢镓硒太阳电池还具备低成本^[5,6]、高稳定性^[7,8]等特点。因此, 铜钢镓硒类型太阳电池成为薄膜太阳电池中的研究热点。

现阶段工业化应用的铜钢镓硒太阳电池吸收层制备的主流方法有共蒸发法和金属预制膜后硒化法 2 种。共蒸发法, 即保持较高基底温度下, 同时蒸镀铜、钢、镓、硒 4 种元素在基片上成膜^[9,10]; 金属预制膜后硒化法, 即先在基片上沉积含铜、钢、镓金属的预制膜, 再在固态硒蒸汽或硒化氢气氛下退火进行结晶生长成膜^[11]。近年来, 部分课题组开发了一种新的铜钢镓硒吸收层的制备方法, 使用铜钢镓硒四元靶材溅射成膜^[12-16], 由于预制膜里已形成铜钢镓硒四元化合物, 使用这种方式有可能不经硒化过程即可形成合格的吸收层, 极大简化电池制备工艺过程^[12, 14], 也可获得较高的效率 (17.5%)^[16], 是一种较有发展前景的新制备技术。但是, 通过四元靶材制备的吸收层晶粒一般较小 (0.6~0.8 μm)^[17], 很难达到使用共蒸法和金属预制膜后硒化法的晶粒尺寸。使用四元靶材直接溅射的膜层在不退火的情况下, 自身已形成铜钢镓硒

四元相, 因此膜层中的各元素的化学活性受到一定的限制, 较差的结晶性能也许是造成限制电池效率提升的一个原因。本文通过研究退火温度对吸收层结晶性能及器件性能的影响及表面硫化处理对于电池性能的影响, 对退火工艺进行改进以改善使用四元靶材制备的铜钢镓硒吸收层的结晶质量, 从而获得较高的电池效率 (> 19%)。

1 实 验

1.1 样品制备

使用四元靶材进行 CIGS 吸收层的沉积, 四元靶材成分 (均为各元素原子百分含量) 具体为: Cu (22.5%)、In (19.5%)、Ga (8%)、Se (50%)。CIGS 吸收层均沉积在镀铝的钠钙玻璃基底上, 预制膜沉积厚度为 1.2 μm 。溅射时设备本底真空为 8×10^{-4} Pa, 工作气体为高纯氩气, 溅射气压 1.5 Pa, 靶溅射功率密度为 1.1 W/cm²。

在 CIGS 溅射成膜后, 将预制膜放入退火炉进行退火。退火完成后, 通过化学浴方法在退火膜层表面沉积 50~70 nm 的 CdS 层, 然后使用磁控溅射沉积 50 nm 的 i-ZnO 层和 500 nm 的 AZO 层。在电池表面使用电子束蒸发制备镍铝栅极 (Ni (50 nm)/Al (800 nm)), 单电池通过机械刻划的方式将其分离出来, 单电池的有效受光面积为 0.4 cm²。

1.2 样品测试

使用场发射扫描电镜(FESEM, Sigma, Zeiss, 德国)观察薄膜的截面形貌,使用拉曼(Raman, RM2000, Renishaw, 德国)测试薄膜的相组成,使用量子效率测试仪(QE, Qtest 1000, Crown Tech, 美国)测试电池的量子效率,使用 I - V 测试仪(I - V tester, CT300AAA, Photo Emission Tech, 美国)测试电池的光伏特性,照射辐照度为 100 mW/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对吸收层结晶性能的影响

图 1 是使用四元靶材所制备的 CIGS 膜层在含 Se 气氛下不同温度退火的截面形貌照片。可见,随着退火温度的提高,吸收层退火晶粒逐渐增大,在 500°C 退火温度下,晶粒大小只有 200 nm ,当退火温度增加到 550°C ,晶粒增长很明显,上层晶粒达到 $600\sim 800 \text{ nm}$,下层与 Mo 接触处晶粒则较小,晶粒尺寸约为 200 nm ,当退火温度进一步增加到 600°C ,晶粒尺寸增长到微米量级,且整个吸收层晶粒生长较为均匀。CIGS 预制膜在一定的退火温度下,Cu 元素含量是决定晶界迁移能大小的关键因素,因为四元靶预制膜的 Cu 含量是确定的,在退火过程中不存在富 Cu 状态来促进晶粒的生长,所以需要提升退火温度,在较高温度下获得使晶粒能够充分生长的能量^[18,19]。结晶性的改善对电池性能的提升有重要意义,较大的晶粒尺寸意味着更少的晶界和复合中心,可获得更高的短路电流;在较大的晶粒尺寸下,CIGS 与 CdS 的接触表面更为平整一致,减少界面的复合,有利于开路电压的提升^[20,21]。

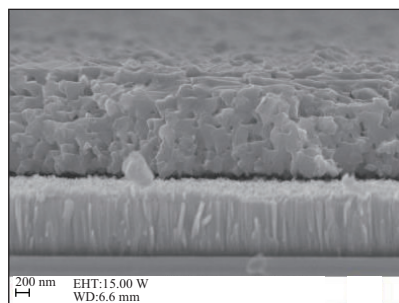
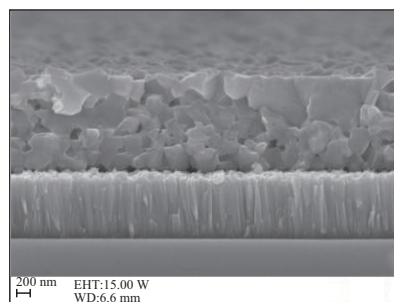
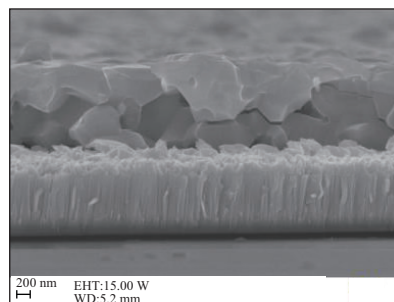
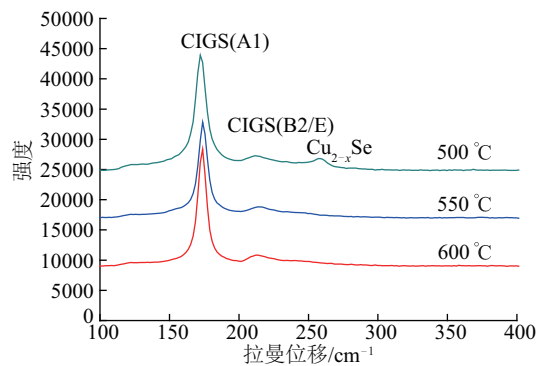
a. 500°C b. 550°C c. 600°C

图 1 不同退火温度下吸收层的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples with different annealing temperature

2.2 退火温度对吸收层相结构及光电性能的影响

图 2 是不同温度所制备器件的 Raman 图谱及 QE 图谱,由图 2a 可看出,所有退火薄膜表面都存在铜钢镓硒的 A1 及 B2/E 模式峰,说明退火薄膜中均形成了铜钢镓硒相。但是对于 500°C 退火的样品,Raman 图谱中在 $258\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ 位置存在谱峰,说明形成了 Cu_{2-x}Se 二次相。退火温度较低,晶粒生长不充分的情况下容易在表面形成 Cu_{2-x}Se 二次相, Cu_{2-x}Se 二次相是一种 P 型的导电相,它的存在会引入较多的空穴载流子,降低薄膜电阻率,使电池出现短路,极大地影响电池器件的效率^[22]。图 2b 为



a. Raman 图

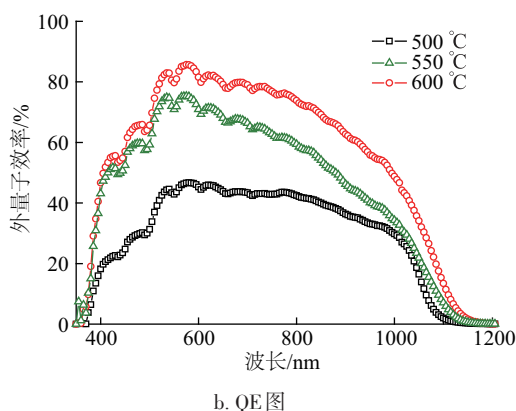


图2 不同退火温度下电池 Raman 图和 QE 图

Fig. 2 Raman and QE analysis of solar cells

不同退火温度下所制备器件的 QE 图谱,可看出,退火温度的升高可有效地增加光子的吸收,提升吸收层的质量。在较高温度下,薄膜结晶更为充分,薄膜内部的缺陷减少,少子的迁移距离提升,使得光生载流子的产额明显增加^[23]。

2.3 表面硫化处理对电池性能的影响

图 3 是 600 °C 退火温度下对样品进行硫化处理后的 AES 图谱,可看出,S 元素主要存在于吸收层的表面。表 1 为硫化处理后电池性能参数,可看出,电池的开路电压得到极大的提升,从而获得效率高于 19% 的电池。使用四元靶制备的预制膜在退火过程中 Ga 含量易向背底进行扩散,使用越高的退火温度这种扩散的现象越明显,这样就造成了 PN 结 CIGS 一侧的 Ga 含量偏低,使电池的开路电压受到影响,使用表面硫化处理,可在表面形成宽带隙的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 层,弥补表面 Ga 含量的缺失,提升电池的开路电压^[24]。

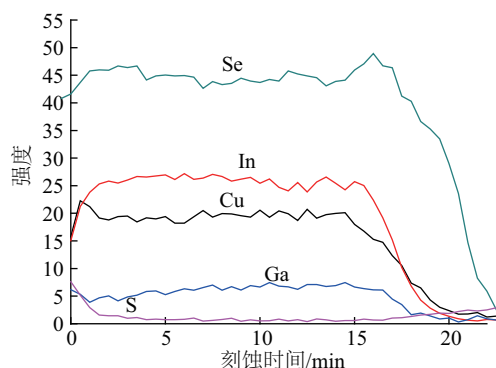


图3 硫化处理样品的 AES 图谱

Fig. 3 AES analysis of sulfurized sample

表1 硫化处理的电池参数

Table1 The parameters of the solar cells

表面硫化	V_{oc}/mV	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
否	558.0	38.0	73.00	15.5
是	649.8	39.8	75.15	19.4

3 结 论

提高退火温度有利于改善 CIGS 吸收层的结晶性能,增加对光子的吸收;在高温下进行硫化处理可明显提升电池的开路电压,获得效率高于 19% 的电池。

[参考文献]

- [1] Chirila A, Reinhard P, Pianezzi F, et al. Potassium-induced surface modification of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films for high-efficiency solar cells [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(12): 1107—1111.
- [2] Powalla M, Jackson P, Witte W, et al. High-efficiency $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ cells and modules [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 119(12): 51—58.
- [3] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20% [J]. *Progress in Photovoltaics: Research Applications*, 2013, 19(19): 894—897.
- [4] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (Version 41) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research Applications*, 2013, 23 (7): 1—9.
- [5] Dhere N G. Toward GW/year of CIGS production within the next decade [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91(15): 1376—1382.
- [6] Kaelin M, Rudmann D, Tiwari A N. Low cost processing of CIGS thin film solar cells [J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 749—756.
- [7] Bonucci A, Ronden S, Gallitognotta A, et al. Thin-film CIGS PV modules with more than 3000 h damp heat stability: Break through time property of the B-Dry® edge sealant and its characterizations [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 98(2): 398—403.
- [8] Palm J, Probst V, Stetter W, et al. CIGS thin film PV modules: From fundamental investigations to advanced performance and stability [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 451(2): 544—551.
- [9] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High

- efficiency $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(2): 198—200.
- [10] Powalla M, Voorwinden G, Hariskos D, et al. Highly efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation process[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2111—2114.
- [11] Niki S, Contreras M, Repins I, et al. CIGS absorbers and processes[J]. *Progress in Photovoltaics: Research Applications*, 2010, 18(6): 453—466.
- [12] Shi Jianhua, Li Zhijiang, Zhang Dingwen, et al. Fabrication of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target[J]. *Progress in Photovoltaics: Research Applications*, 2011, 19(2): 160—164.
- [13] 张 冷, 张维佳, 宋登元, 等. 铜钢镓硒薄膜的真空制备工艺及靶材研究现状[J]. *功能材料*, 2013, 44(14): 1990—1994.
- [13] Zhang Leng, Zhang Weijia, Song Dengyuan, et al. State-of-arts of vacuum fabrication technology of CIGS thin film and its sputtering target[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(14): 1990—1994.
- [14] Frantz J A, Bekele R Y, Nguyen V Q, et al. $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 7763—7765.
- [15] Rampino S, Armani N, Bissoli F, et al. 15% efficient $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells obtained by low-temperature pulsed electron deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 5136—5141.
- [16] 欧阳良琦, 庄大明, 张 宁, 等. 磁控溅射四元靶材法制备 17.5%效率 CIGS 电池研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(11): 2994—2998.
- [16] Ouyang Liangqi, Zhuang Daming, Zhang Ning, et al. Study of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell with 17.5% efficiency[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2016, 37(11): 2994—2998.
- [17] Zhu Xiaolong, Wang Yaoming, Zhou Zheng, et al. 13.6%-efficient $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell with absorber fabricated by RF sputtering of $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{Se}_3$ and CuSe targets[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 113(2): 140—143.
- [18] Schlenker T, Luis Valero M, Schock H W, et al. Grain growth studies of thin $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(264): 178—183.
- [19] 刘芳芳, 何 青, 周志强, 等. Cu 元素对 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜及太阳能电池的影响[J]. *物理学报*, 2014, 63(6): 235—240.
- [19] Liu Fangfang, He Qing, Zhou Zhiqiang, et al. Effects of Cu elements on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ film and solar cell[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(6): 235—240.
- [20] Oonishi S, Kawamura M, Takano N, et al. Characterization of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ grain boundary properties by electron-and tip-probe methods[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(21): 7347—7350.
- [21] Cai Y, Ho J W, Batabyal S K, et al. Nanoparticle-induced grain growth of carbon-free solution-processed $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ solar cell with 6% efficiency[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(5): 1533—1537.
- [22] Liu Jiang, Zhuang Daming, Cao Mingjie, et al. Preparation and characterization of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films by selenization of $\text{Cu}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}$ and In_2Se_3 precursor films[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 2012(4): 1415—1424.
- [23] Liang H F, Avachat U, Liu W, et al. CIGS formation by high temperature selenization of metal precursors in H_2Se atmosphere[J]. *Solid-State Electronics*, 2012, 76(76): 95—100.
- [24] Nakada T, Ohbo H, Watanabe T, et al. Improved $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ thin film solar cells by surface sulfurization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 49(1-4): 285—290.

STUDY OF HIGH EFFICIENCY CIGS SOLAR CELL WITH ABSORBER PRODUCED BY QUTERNARY TARGET

Liu Yuandong¹, Zhuo Sheng¹, Tang Qingqiong¹, Zhang Ning¹, Yu Xinpeng¹, Zhuang Daming²

(1. *Beijing Sifang Crenergy Optoelectronics Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: In order to improve the crystallization property of CIGS absorber layer sputtered from a single quaternary CIGS target in the annealing process, the effect of temperature in the process was researched. The crystallization property of CIGS absorber layer was improved with higher treatment temperature, and the solar cell with better properties could be produced. The effect of sulfuration in the annealing process was also studied, the Voc of the CIGS solar cell could be increased by the sulfuration treatment and CIGS solar cell with conversion efficiency higher than 19% was obtained.

Keywords: CIGS; quaternary target; annealing; solar cell