

单靶磁控溅射 Cu(In, Ga)Se₂ 太阳电池的背接触界面设计

田杉杉 高倩 高泽冉 熊雨晨 丛日东[†] 于威[‡]

(河北大学物理科学与技术学院, 新能源光电器件国家地方联合工程实验室, 保定 071002)

(2024 年 5 月 27 日收到; 2024 年 7 月 17 日收到修改稿)

通过磁控溅射单一四元靶材磁控得到的黄铜矿 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 太阳电池开发的主要瓶颈是严重的载流子复合, 其开路电压非常低。CIGS 与钼 (Mo) 之间不良的缺陷环境是吸收体和界面复合严重的主要原因之一。其中, 在背界面处引入的 CuGaSe₂ (CGS) 低温缓冲层可以有效地抑制吸收体与背电极在高温磁控过程中的不利界面反应, 从而获得高质量的晶体。通过这种背界面工程, 不仅可以很好地解决吸收体和界面质量不佳的问题, 而且有利于在吸收层中形成梯度带隙结构, 从而使深能级 In_{Ga} 缺陷转换为较低能级的 V_{Cu} 缺陷, 最终 CIGS 太阳电池的转换效率达到 15.04%。这项工作为直接溅射高效率 CIGS 太阳电池的产业化提供了一种新的方法。

关键词: Cu(In, Ga)Se₂ 太阳电池, 磁控溅射, V 型带隙, 缺陷特性

PACS: 88.40.jn, 81.15.Cd, 88.40.hj, 72.40.+w

DOI: [10.7498/aps.73.20240732](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240732)

1 引言

基于 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 吸收层的薄膜太阳电池, 因其高效、低成本和高稳定性被认为是单晶硅太阳电池的最具潜力的替代方案之一^[1]。迄今为止, 该类型电池已经实现了最高 23.35% 的功率转换效率^[2]。高性能 CIGS 太阳电池通常采用真空的制造技术, 例如共蒸发或溅射/硒化工艺^[3]。在所有制备高质量 CIGS 薄膜的技术中, 由于技术的复杂性和维护问题, 共蒸发工艺很难进行大规模生产, 而磁控溅射/硒化技术具有薄膜成分均匀、工艺简单的优点, 被广泛用于制备大面积 CIGS 薄膜太阳电池, 但是, 有毒气体如硒化氢 (H₂Se) 和硫化氢 (H₂S) 的使用仍然是环境和设备维护的潜在问题^[4], 表 1 为当前国内外主要 CIGS 研究机构的研

究进展。单一四元靶材 (由 Cu, In, Ga 和 Se 组成) 溅射通常被认为是制造 CIGS 吸收层的便捷方法^[5]。但是, 用这种方法制造的 CIGS 太阳电池仍然存在因吸收层背部结晶度差导致载流子复合严重的问题。其中一个原因可能是四元靶材并不能提供足够的硒, 使其在溅射过程中对硒氛围非常敏感^[6]; 另一个原因是, 磁控溅射 CIGS 吸收层的过程中没有富铜阶段, 难以有效促进结晶。因此, 本文采用优化背界面的方法进一步提高 CIGS 太阳电池的效率。

基于背界面调控的巨大前景, 作者团队在高温溅射制备前期采用四元靶材在 Mo 电极的表面溅射薄薄的一层 CIGS 反应溅射层, 成功地引入了一层薄薄的硒化钼 (MoSe₂), 改善了 CIGS 吸收层和 Mo 电极之间的背接触界面。这一创新工艺实现了 15.8% 的电池效率, 这是目前报道的单一四元靶材

[†] 通信作者. E-mail: congrd@hbu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yuwei@hbu.edu.cn

无硒化磁控溅射 CIGS 的最高效率^[7]. 但是, 在无硒化氛围溅射中镓 (Ga) 聚集在吸收层的背面这一问题仍然存在, 这使得单一四元靶材磁控溅射无硒化技术无法在 CIGS 吸收层的背面形成所谓的正常梯度. 迄今为止, 直接控制 Ga 分布并且补偿硒损失的文章相当有限. 例如 Wang 等^[8]通过共溅射 CIGS 以及 CuGaSe₂(CGS) 靶材实现了 12.52% 效率的 CIGS 薄膜太阳电池, 其吸收层背部形成了 CGS 结构. 然而, 由于溅射靶材在高沉积功率下的不稳定性, 可能会产生第二相, 难以实现理想 Ga 的梯度, 这可能会限制电池的性能. 后来 Kong 等^[9]通过共蒸发工艺在相对较低的衬底温度下有目的形成 CGS 层, 促进了载流子传输, 并抑制了背界面处的复合, 获得了具有陡峭的 Ga 背梯度的高效率亚微米 CIGS 太阳电池. 迄今为止, 所有已发表的研究成果都未能解决单一四元靶材磁控溅射 CIGS 制备中急剧 Ga 梯度的问题. 因此, 为促进磁控溅射 CIGS 太阳电池技术的发展, 迫切需要研究出一种能够制备出高晶体质量且 Ga 梯度可控的新技术.

表 1 国内外主要 CIGS 研究机构的研究进展

Table 1. Research progress of major CIGS research institutions at home and abroad.

衬底材料	效率/%	机构	方法
钠钙玻璃	19.40	中国科学院	共蒸发
钠钙玻璃	21.70	ZSW	共蒸发
不锈钢	17.70	EMPA	共蒸发
不锈钢	19.40	Miasolé	共溅射
钠钙玻璃	15.80	河北大学	单靶溅射无硒化
聚酰亚胺	20.80	EMPA	共蒸发
钠钙玻璃	22.92	汉能	共蒸发
钠钙玻璃	23.35	Solar Frontier	共蒸发

注: ZSW: 德国巴登符腾堡太阳能与氢能源研究中心;
EMPA: 瑞士联邦材料科学与技术实验室.

本研究在前人工作的基础上, 采用改进的单一四元靶材磁控溅射工艺对室温低功率溅射层进行优化. 具体首先在室温下溅射不同结构的 CGS 薄层, 然后继续高温沉积 CIGS 吸收层, 实现 Ga 在吸收层中的梯度分级. 我们使用电子扫描显微镜 (SEM, NOVA NANOSEM 450)、X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 等测试手段对 CIGS 太阳电池进行器件光电特性表征, 并进行分析与讨论.

2 实验

2.1 样品制备

2.1.1 磁控溅射背电极及处理背电极

本实验 CIGS 器件使用的背电极是通过直流磁控溅射法在清洗干净的钠钙玻璃 (SLG) 衬底 ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) 上沉积的双层钼 (Mo) 结构电极, 每层厚 200 nm, 其沉积溅射功率密度为 15.41 W/cm^2 . 后将双层钼结构衬底进行臭氧处理 11 min 后, 放入磁控溅射设备进行 CIGS 吸收层的制备.

2.1.2 CIGS 吸收层薄膜的制备

整个实验在真空条件下制备, 采用单一四元 CIGS 化合物靶材, 通过调整溅射气压、功率、时间等控制 CIGS 薄膜的生长. 首先溅射 80 nm 的 CIGS 低温层, 本实验是将 80 nm 低温层 CIGS 换为 CGS 层的改良结构, 将低温层 80 nm CIGS 分别换为: 1) 40 nm CGS/40 nm CIGS 命名为 CIGS-top; 2) 40 nm CIGS/40 nm CGS 命名为 CIGS-bot; 3) 20 nm CIGS/40 nm CGS/20 nm CIGS 命名为 CIGS-mid; 4) 80 nm CGS 命名为 CIGS-max, 具体结构如图 1 和表 2 所示. 改良低温层沉积完后将衬底温度从室温升高至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 高温层的沉积的溅射功率密度为 2.88 W/cm^2 , CIGS 薄膜厚度接近 $1.7\text{ }\mu\text{m}$, 待样品自然冷却后从溅射室中取出.

2.1.3 CIGS 太阳电池的组装

为了制备完整的 CIGS 太阳电池, 采用化学浴法沉积了厚度约为 50 nm 的 CdS 缓冲层, 然后用溅射法制备厚度为 50 nm 的 i-ZnO 层 (本征氧化锌) 和厚度为 200 nm 的 ITO 层 (氧化铟锡). 最后, 通过热蒸发在 ITO 上沉积 Ni/Al 双层金属电极, 并将太阳电池分成 0.2 cm^2 的面积.

2.2 样品表征

2.2.1 形貌表征

采用 SEM 对样品的形貌和结构进行表征和分析. 采用 Cu K_α 辐射 ($\lambda = 0.1542\text{ nm}$) 的 X 射线衍射仪测得 XRD 光谱. 采用 532 nm 激光器的 LabRAM-HR Evolution 拉曼光谱仪 (Horiba Jobin

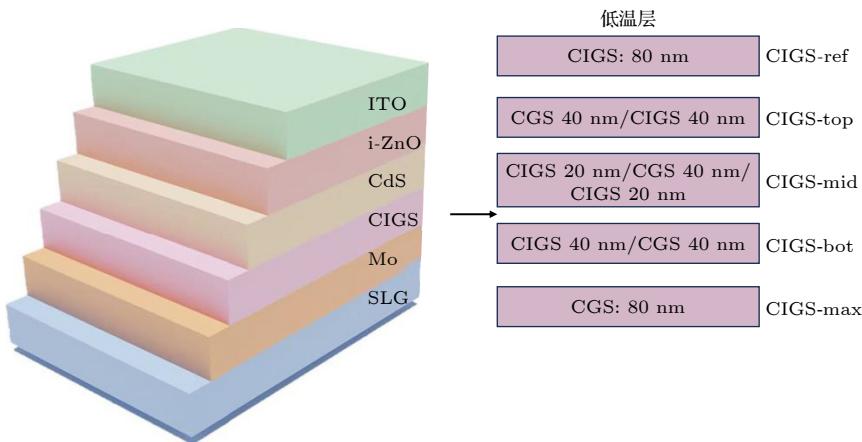


图 1 CIGS 太阳电池结构示意图及低温层结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of CIGS solar cell structure and low-temperature layer structure.

表 2 CIGS 太阳电池详细结构表
Table 2. Detailed structure of CIGS solar cells.

CIGS结构	衬底	低温层	高温层	缓冲层	窗口层
CIGS-ref	Mo/Mo	CIGS	CIGS	CdS	i-ZnO
CIGS-top	Mo/Mo	CIGS/CGS	CIGS	CdS	i-ZnO
CIGS-mid	Mo/Mo	CIGS/CGS/CIGS	CIGS	CdS	i-ZnO
CIGS-bot	Mo/Mo	CGS/CIGS	CIGS	CdS	i-ZnO
CIGS-max	Mo/Mo	CGS	CIGS	CdS	i-ZnO

Yvon) 获得拉曼 (Raman) 光谱. 用能量为 1486.6 eV 的 Al-K_a 辐射测量 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Escalab 250 Xi).

2.2.2 电学表征

在标准条件下 (AM 1.5, 100 mW/cm², 25 °C), 使用太阳模拟器进行短路电流密度-电压 (*J-V*) 测量. 外部量子效率 (EQE) 数据由经过认证的 Si 和 InGaAs 太阳电池校准的斩波白光光源收集设备. 在 Agilent B1500a 半导体器件分析仪上进行 (黑暗中 50 kHz) 电容-电压 (*C-V*) 测量, 在 Agilent B4510a 半导体器件分析仪上进行导纳光谱 (AS) 测量.

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

利用 SEM 研究了不同位置的 CGS 层对最终薄膜结晶的影响. 图 2(a), (b) 为 CIGS 薄膜的截面 SEM 图和 CIGS-ref 和 CIGS-mid 的 EDS 线扫描图绘制的 Ga 梯度带隙图. 由于镓 (Ga) 在 CIGS/Mo 背界面的积累, 可能会发生 CuGaSe₂ 的相分离, 从而形成 Cu_{2-x}Se 二次相, 进而可以从图中看

出, CIGS 吸收层呈现出上层柱状晶粒和下层小晶粒底层 (红框) 组成的双层结构 [10]. 图 2(a) 中 CIGS-mid 的截面图几乎看不出来底层晶粒, 因此采用 CIGS/CGS/CIGS 的夹层结构有效抑制二次相的形成, 进而使得 CIGS-mid 底部 Mo 与 CIGS 的吸附力增强, 促进晶粒的直接生长 [11,12], 平均柱状晶体直径从 173.3 nm 增至 346.2 nm, 底部碎晶粒层厚度大约由 100 nm 减至 20 nm, 而 CGS 层在低温层底部 (CIGS-bot) 和顶部 (CIGS-top) 时的截面图可以看出产生较细碎晶粒, 从而影响晶粒生长, 低温层全部为 CGS 层 (CIGS-bot) 时的截面图可以看出, 由于 CIGS 晶体生长过程中发生过多的液相反应, CIGS 吸收层与底部 Mo 电极分离. 为了分析 CGS 层掺入后 CIGS 吸收层元素深度分布的变化, 采用了线扫描 EDS. 图 2(b) 提取的 Ga 梯度表明, 在靠近 Mo 和 CdS 处也可以观察到明显的最高 Ga 浓度, 中间 Ga 浓度较低进而形成 V 型带隙. CIGS-ref 和 CIGS-mid 相比, CIGS-mid 的 EDS 图中可以更清楚地观察到明显的 Ga 的 V 型梯度分布, 表明 CGS 层在高温磁控溅射过程中具有足够的弹性, 发生离子迁移, 在 XPS 测试分析中进行了进一步讨论.

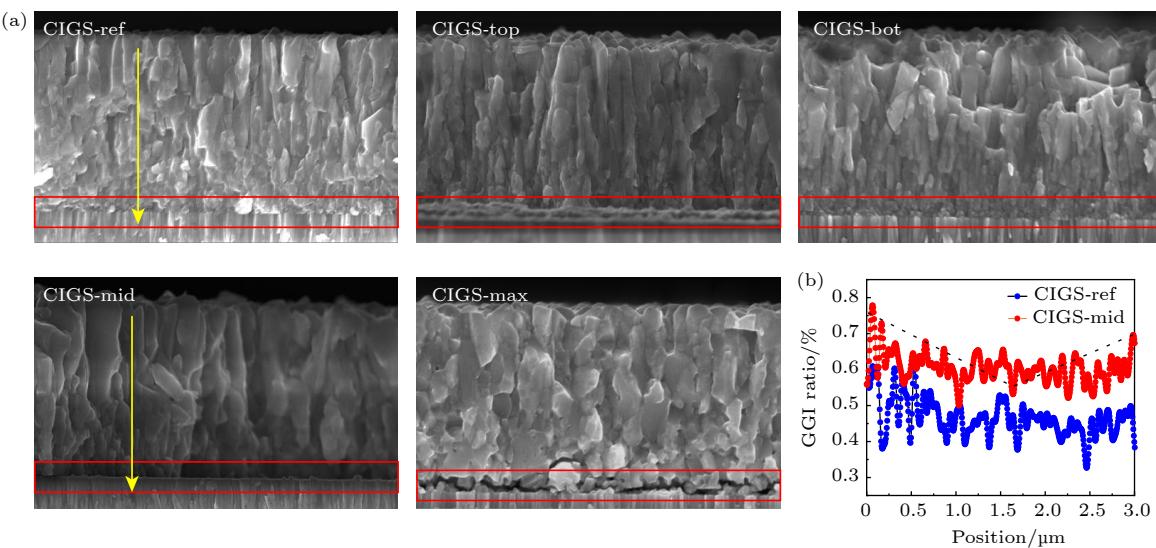


图 2 (a) 不同结构低温层所制备的 CIGS 薄膜的截面 SEM 图; (b) CIGS-ref 和 CIGS-mid 的 EDS 线扫描图绘制的 Ga 梯度带隙图
Fig. 2. (a) Cross-sectional SEM images of CIGS films prepared for low-temperature layers with different structures; (b) Ga gradient bandgap plot plotted by EDS line scan plots of CIGS-ref and CIGS-mid.

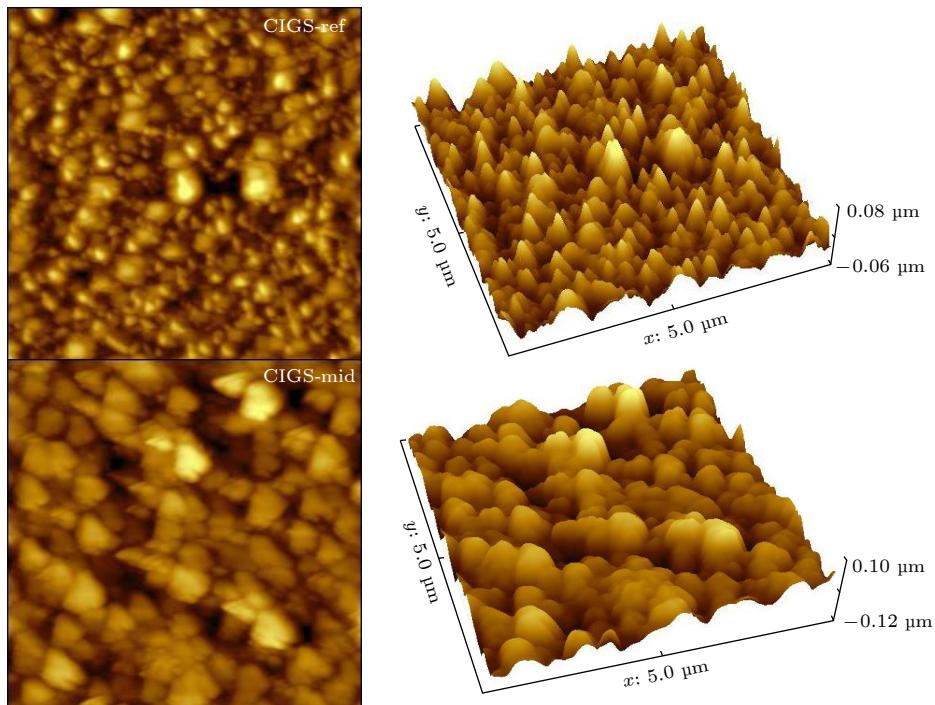


图 3 CIGS-ref 和 CIGS-mid 薄膜的 AFM 图
Fig. 3. AFM images of CIGS-ref and CIGS-mid films.

图 3 为 CIGS-ref 和 CIGS-mid 薄膜的原子力显微 (AFM) 照片, 在 CGS 的作用下, 晶粒生长均匀, 尺寸更大. 具有 CGS 层的 CIGS-mid 表面粗糙, 均方根 (RMS) 表面粗糙度为 31.58 nm 且晶粒尺寸较大. 相反, 不具 CGS 层的 CIGS-ref 样品的 RMS 表面粗糙度为 17.54 nm 且晶粒尺寸较小. CIGS-mid 表面的晶粒尺寸增大意味着 CGS 层促进了晶粒的生长, 这支持了 SEM 结果.

3.2 表面微观结构分析

为了进一步了解 CGS 掺入对吸收层薄膜物相结构的影响, 进行了 XRD 图和 Raman 测量, 如图 4 所示. 图 4(a) 为 CIGS 吸收层的 XRD 谱图, 没有添加 CGS 层的样品 CIGS-ref 的 (220) 峰强于 (112) 峰. 加入 CGS 层后, 薄膜的择优取向从 (220) 转变为 (112) 取向, 结果表明, CGS 掺入有

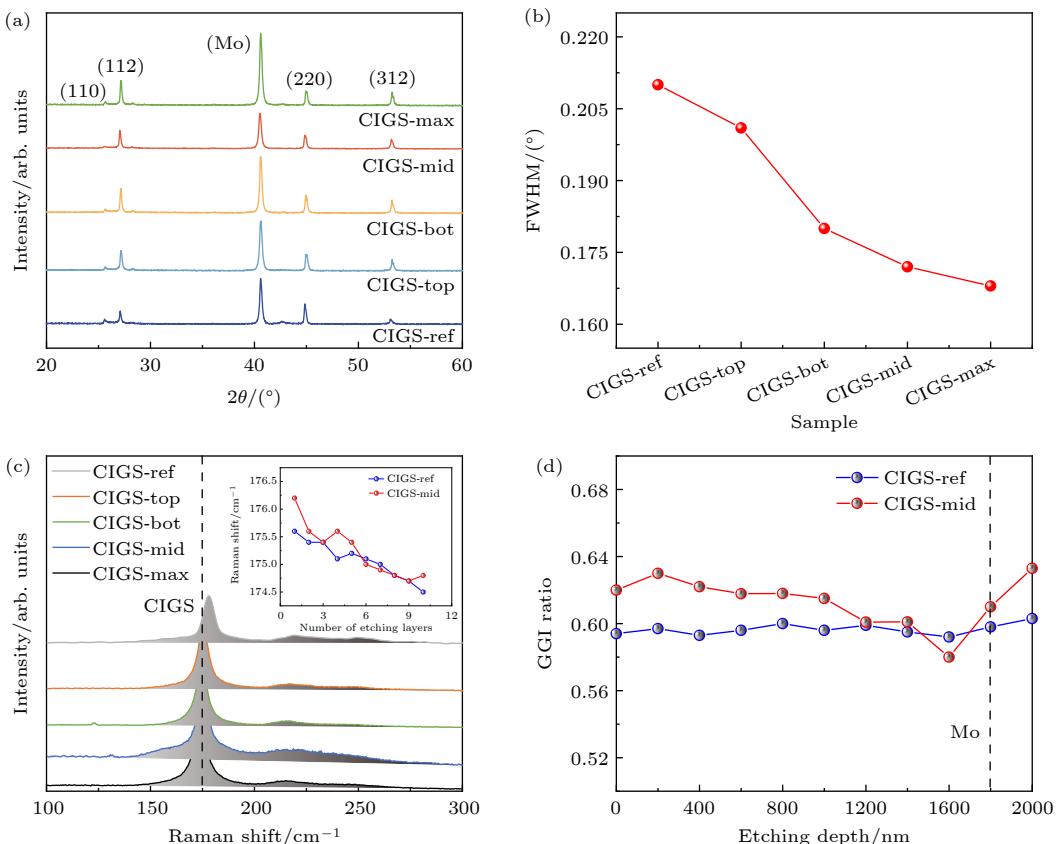


图 4 (a) CIGS 吸收层在不同结构低温层条件下的 XRD 谱图; (b) (112) 峰的半峰宽图; (c) CIGS 吸收层在不同结构低温层条件下的 Raman 结果及其吸收层深度上的 CIGS 峰位置; (d) 通过 XPS 得到 CIGS-ref 和 CIGS-mid 的 GGI 数据图

Fig. 4. (a) XRD of CIGS absorber layer under different structures of low temperature layers; (b) half-peak width plot of peak (112); (c) Raman results of CIGS absorber layers under different structural low-temperature layer conditions and CIGS peak positions on the depth of the absorber layer; (d) GGI data plots of CIGS-ref and CIGS-mid obtained by XPS.

利于晶粒 (112) 取向的优先生长。由图 4(b)(112) 峰的半峰宽图可知, 在不同结构低温层, 由上至下掺入 CGS 层, 其 CIGS 吸收层的 (112) 晶面衍射峰半峰宽先减小后增大, 样品 CIGS-mid 的半峰宽最小其结晶性最优。Raman 谱如图 4(c) 所示, 可以观察到所有样品在 175 cm^{-1} 左右出现了 A1 模式峰^[7]。CGS 层掺入样品的 A1 模式峰比 CIGS-ref 样品的 A1 模式峰尖锐, 其中 CGS-top 样品的 A1 模式峰最为尖锐, 表明 CGS 层的掺入促进 CIGS 薄膜结晶。图 4(c) 插图为通过深度分辨拉曼得到的在不同吸收层深度上的 CIGS 峰位置。从图中看出 CGS 层的引入使峰位置发生移动, 且 CIGS 峰位置向更低的波数移动, 从吸收层表面拉曼峰位置 176.25 cm^{-1} 降至 174.8 cm^{-1} 。由文献 [13] 可知 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比例变化, 会使拉曼 CIGS 峰向更高的位置移动。为了进一步评估 CIGS 吸收层中镓 (Ga) 的扩散深度, 对 CIGS 吸收层进行详细的深度剖面 XPS 测量。如图 4(d) 所示, 由于在 CIGS

层背部加入 CGS 层, 在刻蚀深度 0—1600 nm 范围内, $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比值从 0.64 下降至 0.58, 然后在 1600—1800 nm 深度范围内增至 0.618, 最终在靠近 Mo 电极的一侧形成 Ga 梯度 V 型带隙。这一结果表明, CGS 层掺入可以有效控制 Ga 梯度带隙形成, 促进了 CIGS 晶粒的生长。

3.3 器件光伏性能

测量了 5 种不同结 Ga 梯度结构的 CIGS 太阳电池的器件性能, 它们的统计结果和数据在图 5 和表 3 中示出。基于不同低温层结构条件下制备的 CIGS 太阳电池的图 5(a) 开路电压 (V_{OC})、图 5(b) 短路电流密度 (J_{SC})、图 5(c) 填充因子 (FF)、图 5(d) 效率 (PCE) 参数箱线图, 总结了具有不同低温层结构的 CIGS 太阳电池的器件性能。从图 5 可以看出, CGS 掺入对 V_{OC} 和 J_{SC} 有相同的变化趋势, 从顶部到底部的 CGS 掺入 (CIGS-top, CIGS-mid, CIGS-bot) 呈现先增大后减小趋势, 中间层时出现拐

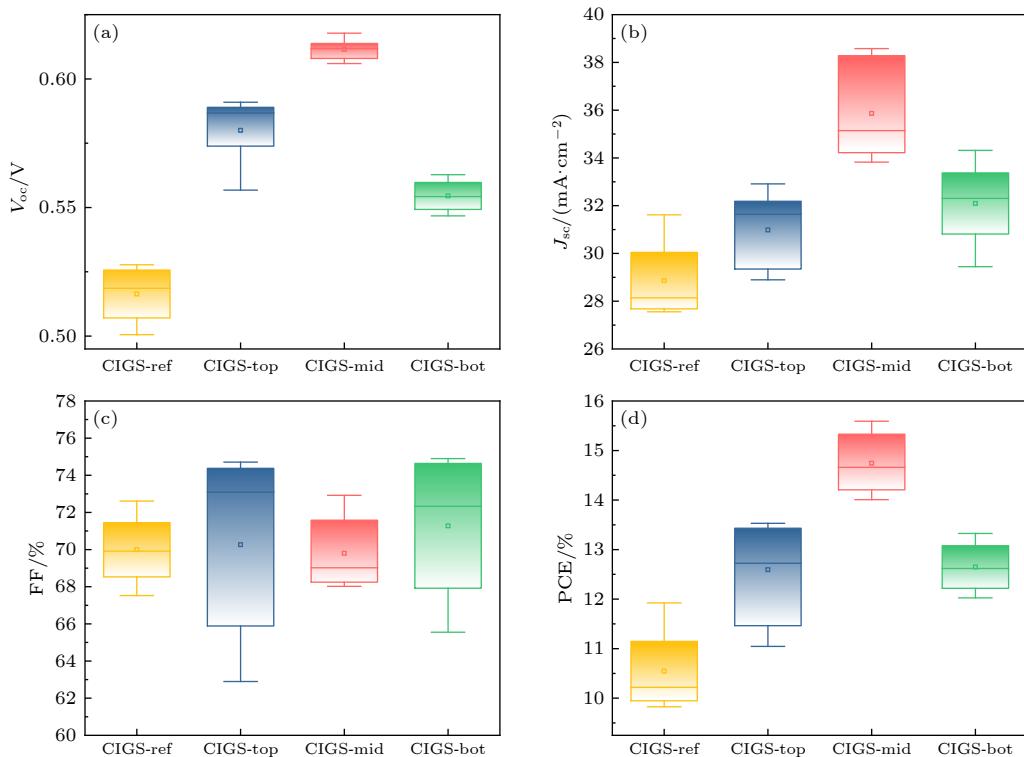


图 5 基于不同 Ga 梯度结构条件下制备的 CIGS 太阳电池的性能参数箱线图 (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF; (d) PCE

Fig. 5. Box plots of performance parameters of CIGS solar cells prepared under different Ga gradient structure conditions: (a) V_{oc} ; (b) J_{sc} ; (c) FF; (d) PCE.

点, 其中开路电压由 546 mV 提高到 614 mV, 短路电流密度由 28.22 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 34.81 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 效率由从 10.79% 提高到 15.04%。进一步证明了 CGS 层的掺入, 不仅可以很好地解决吸收层和界面质量不佳的问题, 而且有利于在吸收层中形成 Ga 梯度带隙结构。

表 3 基于不同 Ga 梯度结构条件下制备的 CIGS 太阳电池性能参数表

Table 3. Performance parameters of CIGS solar cells prepared under different Ga gradient structure conditions.

样品	V_{oc}/mV	PCE/%	FF/%	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
CIGS-ref	546	10.79	70.14	28.22
CIGS-top	580	13.39	72.80	31.71
CIGS-mid	614	15.04	70.21	34.81
CIGS-bot	556	12.92	72.12	32.22
CIGS-max	482	10.62	63.39	34.73

为了更直观地看出不同器件的开路电压和短路电流的区别, 画出了不同 Ga 梯度结构的 CIGS 太阳电池的 $J-V$ 曲线, 如图 6(a) 所示, 可以看出 CGS 的掺入使得短路电流提高, 这可能是由于吸收层背部形成了 V 型带隙, 增加了载流子的传输。另外为了进一步了解太阳电池的效率, 测试了 EQE 光谱,

如图 6(b) 所示, 长波长光子的吸收增加, 导致 J_{sc} 的增大^[14], 这与背界面质量的改善有关。形貌的改善有利于 CdS 缓冲层的沉积, 提高 CdS/CIGS 结质量, 从而提高了短波长载流子收集效率^[15]。根据 EQE 数据, 器件的带隙能量 (E_g) 通过 $[\ln(1 - \text{EQE})]^2$ 与 hv 的关系图确定, 如图 6(c) 所示。可以看出, 由上至下掺入 CGS 层, 长波长区域的载流子收集能力和带隙能量 (E_g) 先增大后减小。在 CIGS 太阳电池中, x 含量决定了 Ga 的含量, 下式为 Ga 含量与带隙值的关系式,

$$E_g (\text{eV}) = 1.02 + 0.67 \cdot x + b \cdot x(x-1), \quad (1)$$

其中 b 是介于 0.15—0.21 之前的拟合参数^[16], 利用实验中 XPS 刻蚀所测得的 GGI 比值对带隙进行计算与 EQE 测量得出的带隙值相符。通过将 CGS 层掺入低温层进而对吸收层优化, 电特性得到改善。总结发现, CGS 层的掺入通过增加吸收层 GGI 值和形成梯度结构^[17] 来进一步提高 J_{sc} 和效率, 这还减轻了通常与高 GGI 成分相关的不利载流子复合^[18]。因此采用 CIGS/CGS/CIGS 的夹层结构形成的局部 V 型带隙, 未来可结合碱金属钝化陡峭分级进一步提高能量转换效率^[9]。

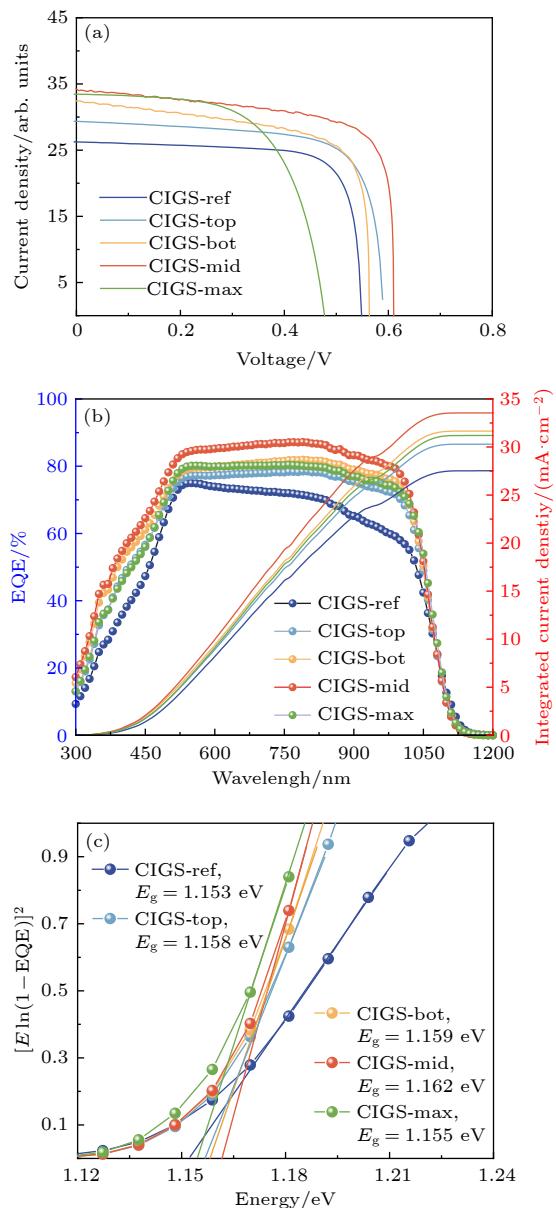


图 6 基于不同 Ga 梯度结构条件下制备的 CIGS 太阳电池的 (a) J - V 曲线, (b) EQE 曲线, 以及 (c) 其带隙图

Fig. 6. (a) J - V curves and (b) EQE curves of CIGS solar cells prepared under different Ga gradient structure conditions and (c) its bandgap diagram.

为了进一步研究 CIGS 太阳电池性能提高的原因, 对 CIGS-ref 和 CIGS-mid 进行温度依赖的电流-电压密度 (J - V) 测量, 采用先进的液氦低温系统和专用的太阳电池功率曲线测试系统, 在 80—300 K 的宽温度范围内对光照和暗态下的 J - V 曲线进行全面分析。结果如图 7(a), (b) 所示。CIGS-ref 样品在 160 K 出现了明显的 J - V 曲线翻转, 而 CIGS-mid 样品的 J - V 曲线翻转现象在低于 120 K 时出现, CIGS-mid 更为稳定。为了确定 CIGS 样品中的复合过程, 通过方程从暗态电流-电

压密度-温度 (J - V - T) 曲线中提取载流子复合激活能 (E_a), 结果如图 7(c) 所示, 对于 CIGS-ref 样品, E_a 为 0.976 eV 比从外部量子效率 (EQE) 中提取的 E_g 小得多, 而对于 CIGS-mid 样品, 1.09 eV 的 E_a 值接近从 EQE 数据中提取的 E_g , 较大的 E_a 值表明界面复合受到抑制^[13], 界面复合减少。通过分析暗态下的串联电阻与 J - V 特性, 估算了背接触势垒高度, 如图 7(d) 插图所示。根据下式计算背接触势垒高度:

$$R_S = R_0 + \left(\frac{k}{qA^*} \right) \exp\left(\frac{\Phi_B}{kT}\right), \quad (2)$$

其中 R_0 为器件背景串联电阻且与温度无关, A^* 为有效理查森常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, Φ_B 为势垒高度。通过绘制温度大于 80 K 时的 $\ln(R_S \cdot T)/T$ 曲线, 估算了 Φ_B , 得出 CIGS-ref 和 CIGS-mid 样品的背接触势垒高度 Φ_B 分别为 157.04 和 56.08 meV, CGS 的掺入会降低 CIGS 与 Mo 界面处的背接触势垒高度。

3.4 器件缺陷特性

用电容-电压 (C - V) 测量方法分析了所制备 CIGS 样品的异质结 (p-n 结) 质量。如图 8(a) 所示, CIGS 太阳电池的自由载流子密度 (N_{CV}) 和耗尽层宽度 (W_d) 可以从偏置直流电压为 0 时的 y 轴和 x 轴值确定。在 CIGS 太阳电池中, p 型空穴浓度主要由铜空位 (V_{Cu}) 引起^[3]。CGS 的掺入可能会占用一些 V_{Cu} , 这可能会降低 p 型 V_{Cu} 的浓度^[9]。掺入 CGS 层样品的载流子密度减小, 其中 CIGS-mid 样品的 N_{CV} 最小为 $2.056 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, N_{CV} 的下降可能与深层缺陷的钝化有关。由于背梯度引起的感应电场促进了电子从吸收层向 n 型材料的传输^[10]。CIGS-ref 样品的 W_d 由 0.329 μm 增至 CIGS-mid 样品的 0.492 μm , 较大的 W_d 有利于载流子的收集和分离。 $1/C^2$ 与外置偏压 V 的关系如图 8(b) 所示, 内建电势 (V_{bi}) 从 CIGS-ref 样品的 462 mV 增至 CIGS-mid 样品的 575 mV, 较大的 V_{bi} 可以形成增强的内置电场, 从而减少异质结处的电荷积累, 增大 V_{OC} 。

为了了解 CGS 掺入对 CIGS 太阳电池缺陷性质的影响, 特别是深层缺陷的影响, 在 80—300 K 的扫描温度范围内对 3 种样品进行了导纳谱 (AS 谱) 测量。图 9(a), (b) 展示了样品 CIGS-ref 和样品 CIGS-mid 的 AS 谱。在 AS 谱图中, 每个温度下的

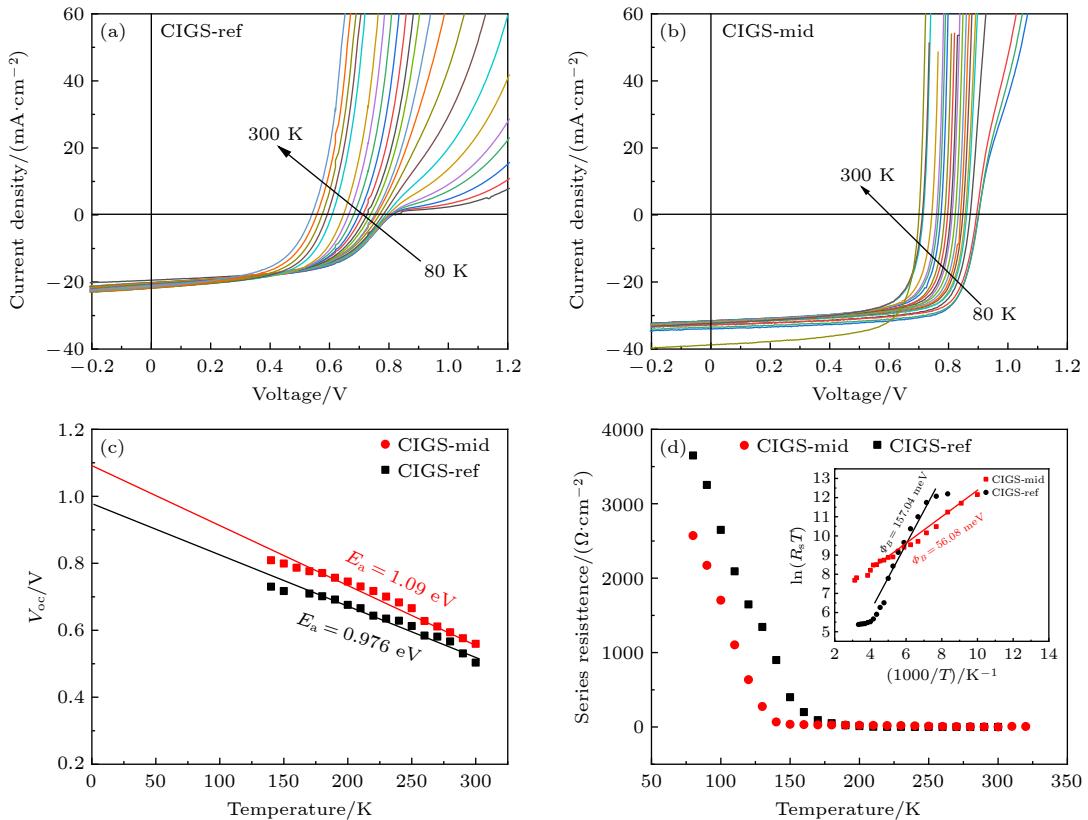


图 7 在 80—300 K 的温度范围内, (a) CIGS-ref 和 (b) CIGS-mid 样品的电流密度-电压 (J - V) 特性; (c) 两个样品的 V_{OC} 与 T 的关系曲线; (d) 暗 J - V 下 R_s 与 T 的关系曲线 (插图为 $\ln(R_s T)$ 与 $1000/T$ 的关系曲线)

Fig. 7. (a), (b) Current density-voltage (J - V) characteristics of CIGS-ref and CIGS-mid samples over a temperature range of 80 to 300 K; (c) V_{OC}/T curves of the two samples; (d) relationship between R_s and T under dark J - V (Insert is relationship curve between $\ln(R_s \cdot T)$ and $1000/T$).

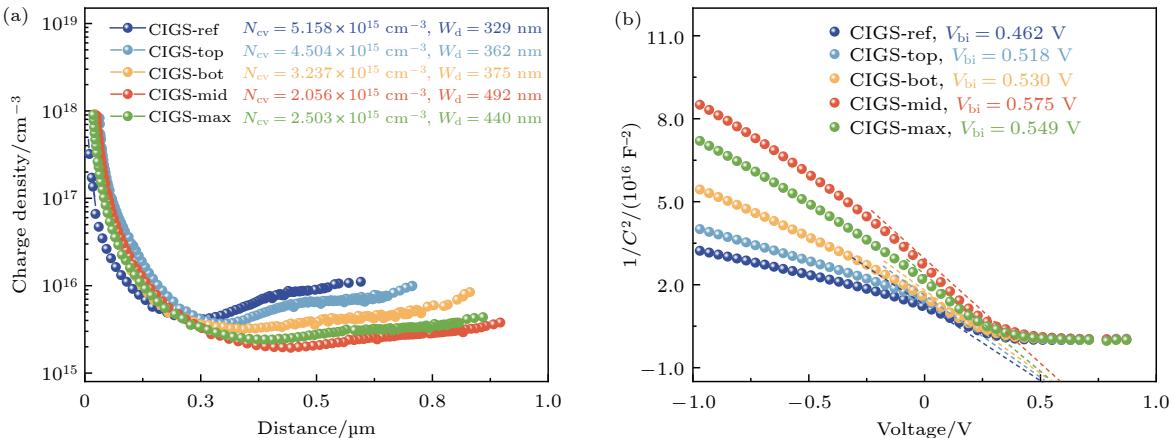


图 8 样品 CIGS-ref, CIGS-top, CIGS-bot, CIGS-mid, CIGS-max (a) 载流子浓度 N_{cv} 与耗尽区宽度 W_d 的分布图及 (b) $1/C^2$ 与外置偏压 V 的关系图

Fig. 8., The distribution plots of (a) carrier concentration N_{cv} and the depletion zone width W_d and (b) the relationship between $1/C^2$ and external bias V of the CIGS-ref, CIGS-top, CIGS-bot, CIGS-mid, CIGS-max, respectively.

C - F 曲线产生一个拐点频率 ω_0 . 然后, 可以通过

$$E\omega_0 = 2\pi\nu_0 T^2 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3)$$

中 $\ln(\omega_0/T^2)$ - $1000/T$ 的线性拟合斜率获得缺陷能

级 (E_A), 如图 9(c) 所示, (3) 式中 ω_0 为拐点频率, ν_0 为与温度无关的陷阱平均逃逸频率. E_A 是缺陷相对于价带最大值的平均能级深度, 表示带隙中缺陷的平均能级. 从图 9(c) 可以看出, 深能级缺陷的

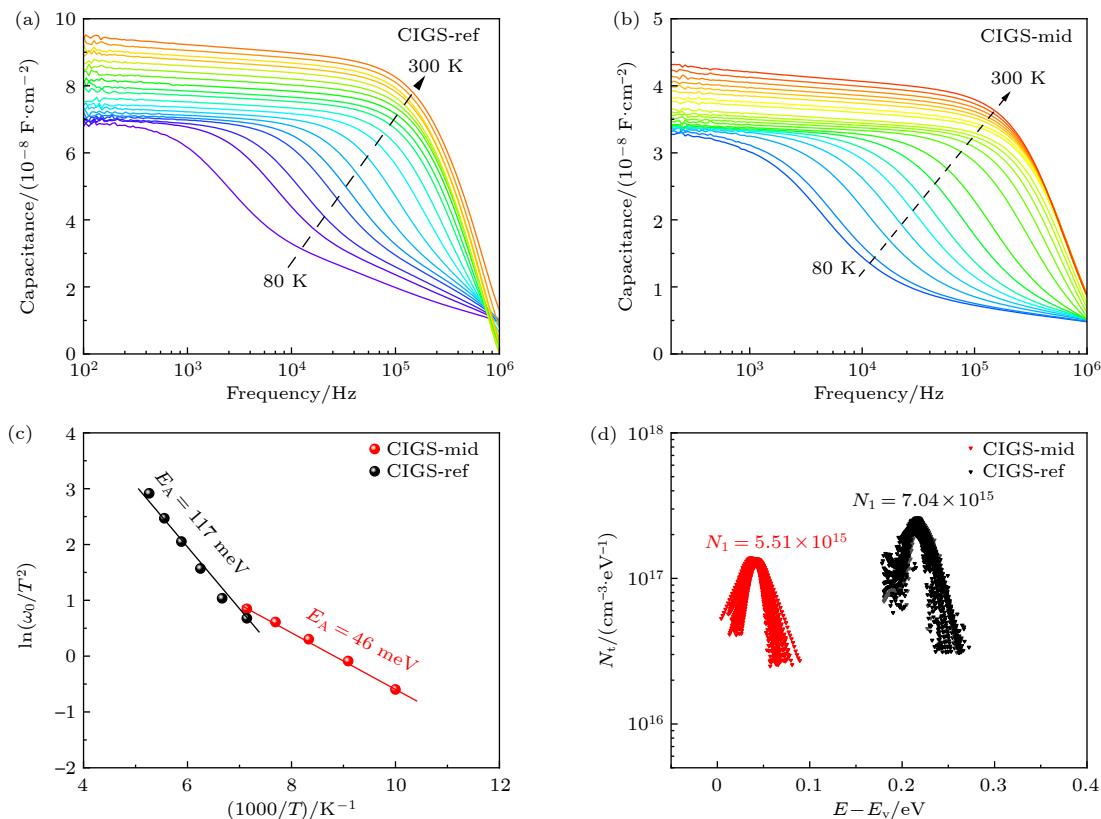


图 9 (a) 样品 CIGS-ref 导纳谱; (b) 样品 CIGS-mid 导纳谱; (c) 样品 CIGS-ref 和 CIGS-mid 为经计算提取的 $1000/T$ 和 $\ln(\omega_0/T^2)$ 的关系图和相关缺陷激活能; (d) 样品 CIGS-ref 和薄膜 CIGS-mid 为所对应缺陷的态密度

Fig. 9. (a) CIGS-ref admittance spectrum of the sample; (b) CIGS-mid admittance spectra of the sample; (c) the CIGS-ref and CIGS-mid of the film are the calculated plots of $1000/T$ and $\ln(\omega_0/T^2)$ and the associated defect activation energies; (d) the density of states of the defect corresponding to CIGS-ref and CIGS-mid.

能谱拟合在相对高温区域, 浅能级缺陷的能谱拟合在相对低温区域, 进而得到样品的缺陷能级位置。CIGS-ref 样品对应的 E_A 值为 117 meV, CIGS-mid 样品对应的 E_A 值为 46 meV。CIGS-ref 和 CIGS-mid 电池缺陷能级都是 N1 型, 分别对应于 In_{Ga} 和 V_{Cu} 缺陷。由于 CGS 层掺入, Cu, Ga 元素占比的增加, In_{Ga} 缺陷转变为较低能级的 V_{Cu} 缺陷, 进而 CIGS-mid 样品有较小的 E_A 值, 表明载流子复合有所改善^[19]。

$$E(\omega) = kT \ln(2\pi\nu_0 T^2 / \omega), \quad (4)$$

$$N_t(E(\omega)) = -\frac{V_{bi}}{qW_d} \cdot \frac{dC}{d\omega} \cdot \frac{\omega}{kT}. \quad (5)$$

根据(3)式—(5)式可以得出图 9(d) 样品 CIGS-ref 和 CIGS-mid 所对应缺陷的态密度图。(4)式和(5)式中 V_{bi} 和 W_d 是由 $C-V$ 测量得到的 p-n 结接触电压, k 是玻尔兹曼常数, ω 是激发频率, 通过计算得到缺陷能级的密度见图 9(d)。较深的缺陷能级和较多的缺陷密度不利于器件性能, 因为太阳能电

池中的主要缺陷会作为复合中心, 不利于载流子的传输。然而太阳电池的浅能级缺陷可以增加耗尽区的载流子浓度, 加剧 P 型掺杂, 实现有效的载流子分离。图 9(d) 中 CIGS-ref 的缺陷密度为 $7.04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, CIGS-mid 的缺陷密度为 $5.51 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 这表明深能级缺陷能级和浓度降低, 浅能级缺陷浓度增大, 这说明在 CIGS 背部掺入 CGS 层能有效钝化吸收层的深层缺陷, 深能级缺陷转化为浅能级缺陷。因此, 在 CIGS 吸收层背部掺入 CGS 层可以显著提高载流子收集效率, 从而大幅提升 CIGS 太阳电池的性能^[3]。综合分析表明, CIGS-mid 样品能够表现出较高的 V_{OC} 和短路 J_{SC} , 这可能是由于其较大的耗尽区宽度所致, 较大的 W_d 有助于提高载流子的分离和提取效率, 从而降低了缺陷能级, 最终减轻了载流子复合过程^[13]。

4 结 论

本文提出了一种改进的低温层沉积结构, 研究

了 CGS 层对 CIGS 薄膜微观结构和电池性能的影响。根据文献 [20–24]，在沉积过程中 Ga 在 CIGS 薄膜梯度带隙的形成中起着关键作用。优化的 Ga 梯度可以显著提高 CIGS 太阳电池的开路电压和短路电流密度，从而获得更高的器件性能。因此通过控制 CGS 溅射层的位置调控，实现了 CIGS 吸收层背部 V 型带隙调控。当 CGS 层位于低温层中间时，薄膜晶粒尺寸最大，结晶性最好。通过 XPS 测试分析，CGS 中间层的引入能够在吸收层背部形成 GGI(Ga/Ga+In) 的 V 型结构，促进了背界面载流子的输运，开路电压从 546 mV 提高到 614 mV。AS 谱分析表明， In_{Ga} 缺陷转变为较低能级的 V_{Cu} 缺陷，缺陷密度由 $7.04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 降低至 $5.51 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，促进了电池性能的提升。本研究为 CIGS 太阳电池效率的优化提供了新方法，同时，对于如何在磁控溅射中将 V 型带隙结构引入到 CIGS 吸收层中，具有更加重要的意义。

参考文献

- [1] Cheng K, Shen X F, Liu J L, Liu X S, Du Z L 2021 *Sol. Energy* **217** 70
- [2] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, Yasaki Y, Kato T, Sugimoto H 2019 *IEEE J. Photovoltaics* **9** 1863
- [3] Gao Q Q, Yuan S J, Zhou Z J, Kou D X, Zhou W H, Meng Y N, Qi Y F, Han L T, Wu S X 2022 *Small* **18** 2203443
- [4] Wang Y H, Tu L H, Chang Y L, Lin S K, Lin T Y, Lai C H 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 11555
- [5] Hsu C H, Ho W H, Wei S Y, Lai C H 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602571
- [6] Hsu C H, Su Y S, Wei S Y, Chen C H, Ho W H, Chang C, Wu Y H, Lin C J, Lai C H 2015 *Prog. Photovolt.* **23** 1621
- [7] Dai W L, Gao Z R, Li J J, Qin S M, Wang R B, Xu H Y, Wang X Z, Gao C, Teng X Y, Zhang Y, Hao X J, Wang Y L, Yu W 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 49414
- [8] Wang Y H, Ho P H, Huang W C, Tu L H, Chang H F, Cai C H, Lai C H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 28320
- [9] Kong Y F, Li J M, Ma Z Y, Chi Z, Xiao X D 2020 *J. Mater. Chem. A.* **8** 9760
- [10] Hoang V Q, Jeon D H, Park H K, Kim S Y, Kim W H, Hwang D K, Lee J, Son D H, Yang K J, Kang J K, Jo W 2023 *ACS Appl. Energy Mater.* **6** 12180
- [11] Giraldo S, Fonoll-Rubio R, Jehl Li-Kao Z, et al. 2020 *Prog. Photovolt.* **29** 334
- [12] Wan X J, Yuan M Y, Zeng C H, Lin R X, Li D Y, Hong R J 2024 *Sol. Energy* **273** 112510
- [13] Sun Y L, Qin S M, Ding D L, Gao H F, Zhou Q, Guo X Y, Gao C, Liu H X, Zhang Y, Yu W 2023 *Chem. Eng. J.* **455** 140596
- [14] Al-Hattab M, Moudou L, Khenfouch M, Bajjou O, Chraif Y, Rahmani K 2021 *Sol. Energy* **227** 13
- [15] Kim S T, Bhatt V, Kim Y C, Jeong H J, Yun J H, Jang J H 2022 *J. Alloys Compd.* **899** 163301
- [16] Busacca A C, Rocca V, Curcio L, et al. 2014 *International Conference on Renewable Energy Research and Application (ICRERA)*, IEEE Milwaukee, WI, USA, October 19–22, 2014 p964
- [17] Ishizuka S, Yamada A, Fons P J, Shibata H, Niki S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 143903
- [18] Carron R, Nishiwaki S, Feurer T, Hertwig R, Avancini E, Löckinger J, Yang S C, Buecheler S, Tiwari A N 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900408
- [19] Zhao Y H, Yuan S J, Kou D X, Zhou Z J, Wang X S, Xiao H Q, Deng Y Q, Cui C C, Chang Q Q, Wu S X 2020 *ACS Appl. Mater.* **12** 12717
- [20] Witte W, Abou-Ras D, Albe K, et al. 2015 *Prog. Photovolt.* **23** 717
- [21] Venkatalaxmi A, Padmavathi B S, Amaranath T 2004 *Fluid Dyn. Res.* **35** 229
- [22] Thompson C P, Chen L, Shafarman W N, Lee J, Fields S, Birkmire R W 2015 *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* Orleans, LA, USA, June 14–19, 2015 p1
- [23] Chantana J, Hironiwa D, Watanabe T, Teraji S, Kawamura K, Minemoto T 2015 *Sol. Energy Mat. Sol. C.* **133** 223
- [24] Decock K, Khelifi S, Burgelman M 2011 *Sol. Energy Mat. Sol. C.* **95** 1550

Design of back-contact interface of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by single-target magnetron sputtering

Tian Shan-Shan Gao Qian Gao Ze-Ran Xiong Yu-Chen
 Cong Ri-Dong [†] Yu Wei [‡]

(National & Local Joint Engineering Laboratory of New Energy Optoelectronic Devices,

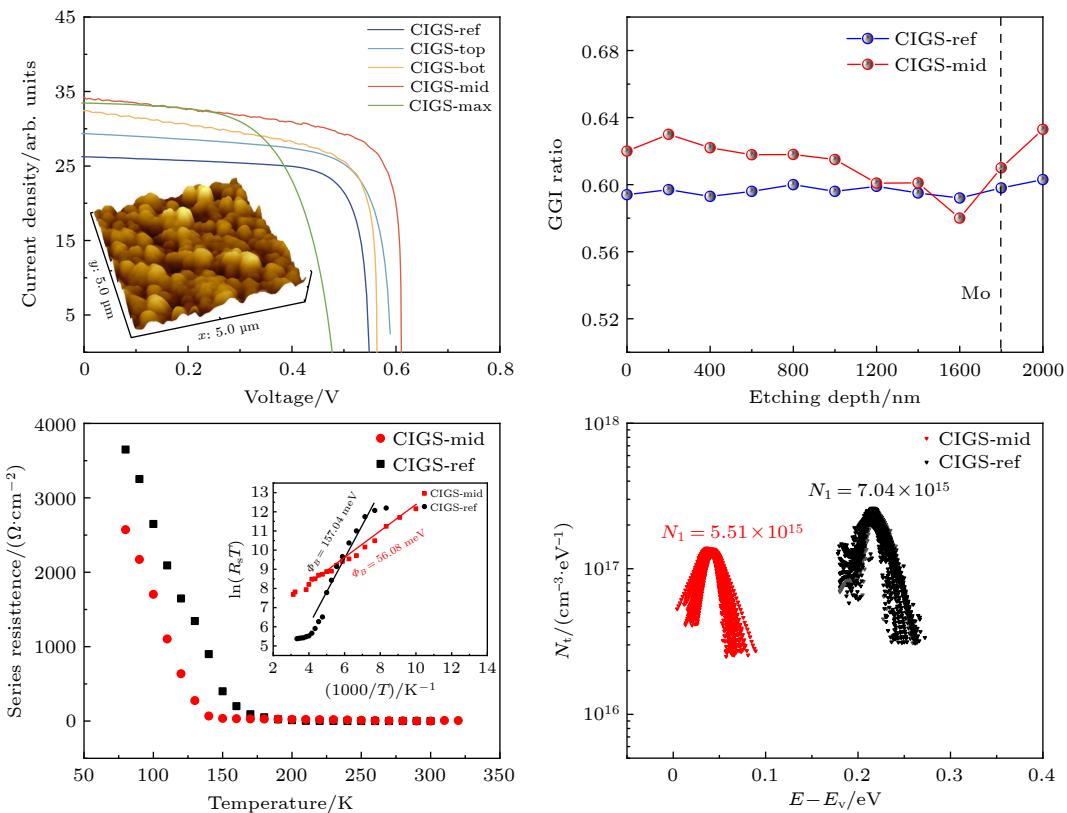
College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 27 May 2024; revised manuscript received 17 July 2024)

Abstract

Thin-film solar cells provide an opportunity to reduce the cost of converting solar energy into electricity by replacing expensive and thick silicon wafers, which account for more than 50% of the total cost of photovoltaic

(PV) modules. However, many thin-film solar cell materials result in low PV performance due to enhanced recombination through defect states. Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) is a promising thin-film solar cell material due to its direct tunable bandgap, high absorption coefficient, low effective electron and hole mass, and abundant constituent elements. Among them, magnetron sputtering or selenization technology is widely used to catch up with the development of preparing large-area CIGS thin-film solar cells because of its uniform film composition and simple process. However, the use of toxic gases such as H₂Se and H₂S and the difficulty in forming gradient bandgaps limit their development. In this work, the “V” Ga gradient classification of the absorbing layer of CIGS solar cells is realized by sputtering CuGaSe₂ (CGS) thin layers of different thickness values in the room temperature layer by sputtering and selenium-free methods of quaternary target sputtering. Firstly, the microstructure of the film is characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction, Raman and X-ray photoelectron spectroscopy, and when the CGS layer is located in the middle of the low-temperature layer, the grain size of the film is the largest, the crystallinity is the best, forming a “V-shaped” structure of CGI on the back of the absorbing layer. Subsequently, IV and external quantum efficiency (EQE) tests show that the optimized cell efficiency is as high as 15.04%, and the light response intensity is enhanced in the 300 – 1200 nm band. Finally, the admittance spectrum(AS) test shows that the defect energy level of the solar cell changes from In_{Ga} defect to V_{Cu} defect of lower energy level, and the defect density decreases from $7.04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ to $5.51 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. This is comparable to the recording efficiency of the current single-target magnetron sputtering CIGS solar cells, demonstrating good application prospects.



Keywords: Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, magnetron sputtering, V-band gap, defect characteristics

PACS: 88.40.jn, 81.15.Cd, 88.40.hj, 72.40.+w

DOI: [10.7498/aps.73.20240732](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240732)

† Corresponding author. E-mail: congrd@hbu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yuwei@hbu.edu.cn



单靶磁控溅射Cu(In, Ga)Se₂太阳电池的背接触界面设计

田杉杉 高倩 高泽冉 熊雨晨 丛日东 于威

Design of back-contact interface of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by single-target magnetron sputtering

Tian Shan-Shan Gao Qian Gao Ze-Ran Xiong Yu-Chen Cong Ri-Dong Yu Wei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 73, 178801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240732

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240732>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于机器学习和器件模拟对Cu(In,Ga)Se₂电池中Ga含量梯度的优化分析

Optimization of Ga content gradient in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells through machine learning and device simulation

物理学报. 2021, 70(23): 238802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211234>

引入籽晶层的物理溅射生长Ga₂O₃外延薄膜特性研究

Characteristics of Ga₂O₃ epitaxial films on seed layer grown by magnetron sputtering

物理学报. 2020, 69(22): 228103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200810>

新型硒化锑薄膜太阳电池背接触优化

Back contact optimization for Sb₂Se₃ solar cells

物理学报. 2023, 72(3): 036401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221929>

高效硫硒化锑薄膜太阳电池中的渐变能隙结构

Bandgap grading of Sb₂(S,Se)₃ for high-efficiency thin-film solar cells

物理学报. 2021, 70(12): 128802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202016>

不同硫压退火对溅射沉积ZnS薄膜性能的影响

Effect of different sulfur pressure annealing on properties of sputtering-deposited ZnS thin films

物理学报. 2023, 72(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221737>

双电子传输层结构硫硒化锑太阳电池的界面特性优化

Optimization of interfacial characteristics of antimony sulfide selenide solar cells with double electron transport layer structure

物理学报. 2022, 71(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211525>