

硒化温度对铜铟镓硒太阳能电池吸收层性能的影响*

李春雷 庄大明 张弓 栾和新 刘江 宋军

(清华大学机械工程系 北京 100084)

摘 要 用预制膜硒化法制备铜铟镓硒太阳能电池的吸收层 CIGSe 薄膜, 用 X 射线荧光分析 (XRF)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射分析 (XRD) 和拉曼谱分析 (Raman) 以及基于霍尔效应分别测定或观测 CIGSe 薄膜的成分、表面形貌、结构以及电阻率和少数载流子迁移率, 研究了在近玻璃软化点 520–560 °C 区间硒化温度对薄膜成分、表面形貌、结构和电学性能的影响。结果表明: 当硒化温度在 520–560 °C 时, CIGSe 薄膜的成分和表面形貌保持不变, 但是随着硒化温度的升高 CIGSe 薄膜中有序缺陷相 (ODC) 和 Cu–Se 短路相增加, 提高了薄膜内的缺陷浓度, 使薄膜的少数载流子迁移率降低、电阻率增大。

关键词 无机非金属材料, 太阳能电池, 铜铟镓硒, 预制膜硒化, 硒化温度, ODC 相, Cu–Se 相

分类号 TM615

文章编号 1005-3093(2010)04-0358-05

The Influence of Selenization Temperature on the Properties of CuInGaSe₂ Thin Film

LI Chunlei ZHUANG Daming** ZHANG Gong LUAN Hexin LIU Jiang SONG Jun
(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

* Supported by National High Technology Research and Development Program of China No.2007AA05Z461. Manuscript received April 7, 2010; in revised form May 19, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62773925, E-mail: dmzhuang@tsinghua.edu.cn

ABSTRACT As the absorber layer in CIGSe-based solar cell CIGSe thin film was prepared by precursor-selenization method. The influences of selenization temperature on compositions, morphologies, phase structures and electronic properties of CIGSe thin films were investigated. The compositions, morphologies and phase structures of CIGSe by means of XRF, SEM, XRD and Raman, respectively were analyzed. Based on Hall Effect the resistivities and minority carrier mobilities of CIGSe were tested. The results show that there are no differences in morphologies and compositions of CIGSe films prepared at 520–560 °C. Ordered defect compound (ODC) phase and Cu–Se phase increase with the increasing of selenization temperatures, which increases the concentrations of defect in CIGSe and causes the deterioration of electronic properties of thin film.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, solar cell, CuInGaSe₂, precursor-selenization, selenization temperature, ODC phase, Cu–Se phase

自被发现可作为光伏材料^[1]以来, CIGSe 系材料 (CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂) 以其直接带隙、禁带宽度可调、制作成本低、光吸收系数高和太阳能电池稳定性高^[2-6]等优点成为研究的热点, 是最具开发潜力的新一代太阳能电池材料。CIGSe 系材料的制备方法主要有共蒸发法^[7,8]和预制膜硒化法 (又称两步法)^[9-11], 其中预制膜硒化法可

实现大面积、连续制备均匀的 CIGSe 系薄膜。预制膜硒化法制备 CuInGaSe₂(CIGSe) 薄膜的具体过程包括: 用热蒸发或溅射等方法先制备出 CuInGa 合金预制膜, 然后将预制膜置于含 Se 气氛 (H₂Se, Se 等) 中在一定的硒化温度下进行硒化制备 CIGSe 薄膜。

CuInGa 合金预制膜的硒化温度一般应接近玻璃软化点^[12,13], 制备出的 CIGSe 薄膜适合用作太阳能电池的吸收层。本文制备铜铟镓硒太阳能电池的吸收层 CIGSe 薄膜, 在近玻璃软化点的温度范围 (520–560 °C) 内研究硒化温度对其成分、表面形貌、相结构和电学性能的影响。

* 国家 863 项目先进能源技术领域 2007AA05Z461 资助项目。
2010 年 4 月 7 日收到初稿; 2010 年 5 月 19 日收到修改稿。
本文联系人: 庄大明, 教授

1 实验方法

1.1 CuInGa 合金预制膜的制备

用交替磁控溅射 CuIn、CuGa 靶材的方法制备 CuInGa 预制膜, 调节靶材溅射的功率密度可改变预制膜的 Cu/(In+Ga) 和 Ga/(In+Ga)。实验用靶材分别为 CuIn 合金靶 (Cu/In 原子比为 0.92) 和 CuGa 合金靶 (Cu/Ga 原子比为 1.00)。两种靶材均在 H₂ 气氛保护下熔炼制得, 晶粒细小均匀, 纯度均大于 99.99%。靶材的有效尺寸为 120 mm×250 mm。溅射玻璃基片与靶面距离约 50 mm, 并可在腔室内匀速旋转以保证溅射均匀。溅射气体使用高纯氩气 (Ar)。磁控溅射装置如图 1 所示。

实验用 CuInGa 预制膜的物理结构为 Glass/CuGa/CuIn。制备时, 先在玻璃基底上溅射一层 CuGa 薄膜, CuGa 靶材溅射功率密度为 0.5 w·cm⁻², 溅射时间 10 min; 溅射气压 1.0 Pa; 再溅射一层 CuIn 薄膜, CuIn 靶材溅射功率密度为 0.7 w·cm⁻², 溅射时间 90 min, 溅射 Ar 气压力 1.0 Pa。磁控溅射设备本底真空 3.0×10⁻³Pa。

预制膜的硒化设备 (图 2) 由预热室、硒化室和冷却室三个功能腔室组成。硒化所用硒源为固态单质 Se 源, 为保证 Se 硒源加热充分, 设有单独的加热装置, 以保证硒源的温度在 500-800 °C 区间。

硒化工艺的流程包括: 1) 预热。将样品放入预热室, 预热一定时间以保证样品温度均匀。由于预热室接触大气, 需对预热室抽真空, 真空度达 1.0 Pa 后充入与硒化室气压平衡的载气; 2) 硒化。预热结束

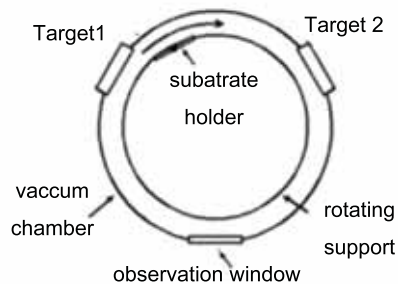


图 1 溅射腔体俯视图

Fig.1 Schematic of the sputtering chamber

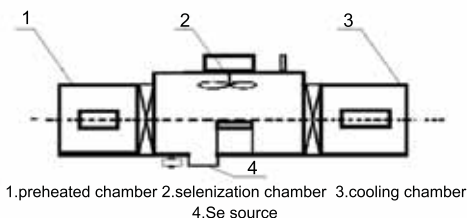


图 2 硒化设备示意图

Fig.2 Schematic of the Selenization furnace

后用机械手将预热室内的样品传送至硒化室, 开始硒化; 3) 冷却。硒化完成后, 用机械手将样品从硒化室中取出至冷却室, 待样品冷却至 70 °C 后可取出样品。主要硒化工艺参数列于表 1 和表 2。

1.2 CuInGa 合金预制膜的表征

用 X 射线荧光分析仪 (XRF-1800) 分析 CIGSe 薄膜的成分, 用扫描电子显微镜 (LEO1500) 观察薄膜表面形貌, 用 X 射线衍射仪 (DMAX 2500V) 分析薄膜的相结构, 用霍尔效应检测仪 (室温) 测试 CIGSe 薄膜的电阻率和少数载流子迁移率。

2 结果与讨论

2.1 CIGSe 薄膜的成分和表面形貌

在不同硒化温度下制备的 CIGSe 薄膜, 其 XRF 分析结果列于表 3。可以看出, CuInGa 合金预制膜 (A0) 的 Cu/(In+Ga) 在理想范围 0.69-0.98^[14] 之内,

表 1 硒化工艺参数

Table 1 Parameters for selenization

Selenization temperatures /°C	Selenization time/min	Warm-Up temperature/°C	Carry gas
600	10	200	N ₂

表 2 硒化温度分组情况

Table 2 Range of selenization temperatures

No.	Selenization temperatures /°C
A0(precursor)	—
A1	520
A2	530
A3	540
A4	550
A5	560

表 3 CIGSe 薄膜的 XRF 分析计算结果

Table 3 XRF analysis results of CIGSe films

No.	Thickness/ μm	CIG*/atm	GIG*/atm
A0	0.62	0.97	0.08
A1	1.50	0.97	0.08
A2	1.49	0.98	0.08
A3	1.55	0.97	0.08
A4	1.50	0.97	0.08
A5	1.55	0.97	0.08

* Note: CIG express Cu/(In+Ga); GIG express Ga/(In+Ga)

但是 $Ga/(In+Ga)$ 仅为 0.08, 是制备预制膜时 CuGa 靶材溅射时间过短造成的。一般认为 $Ga/(In+Ga)$ 在 0.21~0.38^[14] 的 CIGSe 比较适合作吸收层, 因此可以增加 CuGa 靶材溅射时间或减少 CuIn 靶材溅射时间来提高 $Ga/(In+Ga)$ 。

从表 3 可见, 硒化后预制膜的 $Cu/(In+Ga)$ 、 $Ga/(In+Ga)$ 没有变化并且不随硒化温度的改变而改变。可以推测: 若要保证 $Cu/(In+Ga)$ 、 $Ga/(In+Ga)$ 比值不变, 只有 Cu、In、Ga 含量不变或 Cu、In、Ga 同时按相同比例的减小。显然, 第二种情况很难发生, 故可推测在硒化过程中不存在 Cu、In、Ga 等元素的损耗, 与 V.Alberts^[15] 等的结论相同。

图 3 表明, 在薄膜表面均存在一定量的六方晶粒(如 A5-b 中的 A 点), 对 A 点进行 EDS 分析发现该六方晶粒主要含有 Cu、Se 两种元素, 推测该晶粒

为 Cu-Se 相。对比样品 A1-A5 的 SEM 结果可发现, CIGSe 薄膜的表面形貌并没有因为硒化温度的改变而发生显著改变, 说明在 520-560 °C 范围内硒化温度不影响 CIGSe 薄膜的表面形貌。

2.2 CIGSe 薄膜的结构

图 4 表明, 预制膜 A0 主要由 $Cu_{11}In_9$ 相组成, 在 A0 衍射谱中可以观察到 Cu_2In 的 (212) 衍射峰(对应 P3), In 的 (002)、(110) 衍射峰(分别对应 P1、P2), 说明预制膜中还有 Cu_2In 和 In 相。

由于 $CuInSe_2$ 相的标准衍射峰的三强峰(对应于图中 A1、A2、A3 位置)与 Cu_2Se 相的三强峰非常接近, 故很难根据三强峰 A1、A2 和 A3 判断薄膜中是否有 $CuInSe_2$ 黄铜矿相。但是根据 $CuInSe_2$ 相对于 Cu_2Se 相特有的 C1、C2、C3 这三条衍射峰可以判断, 在制备出的薄膜中的确实有 $CuInSe_2$ 黄铜矿相。在

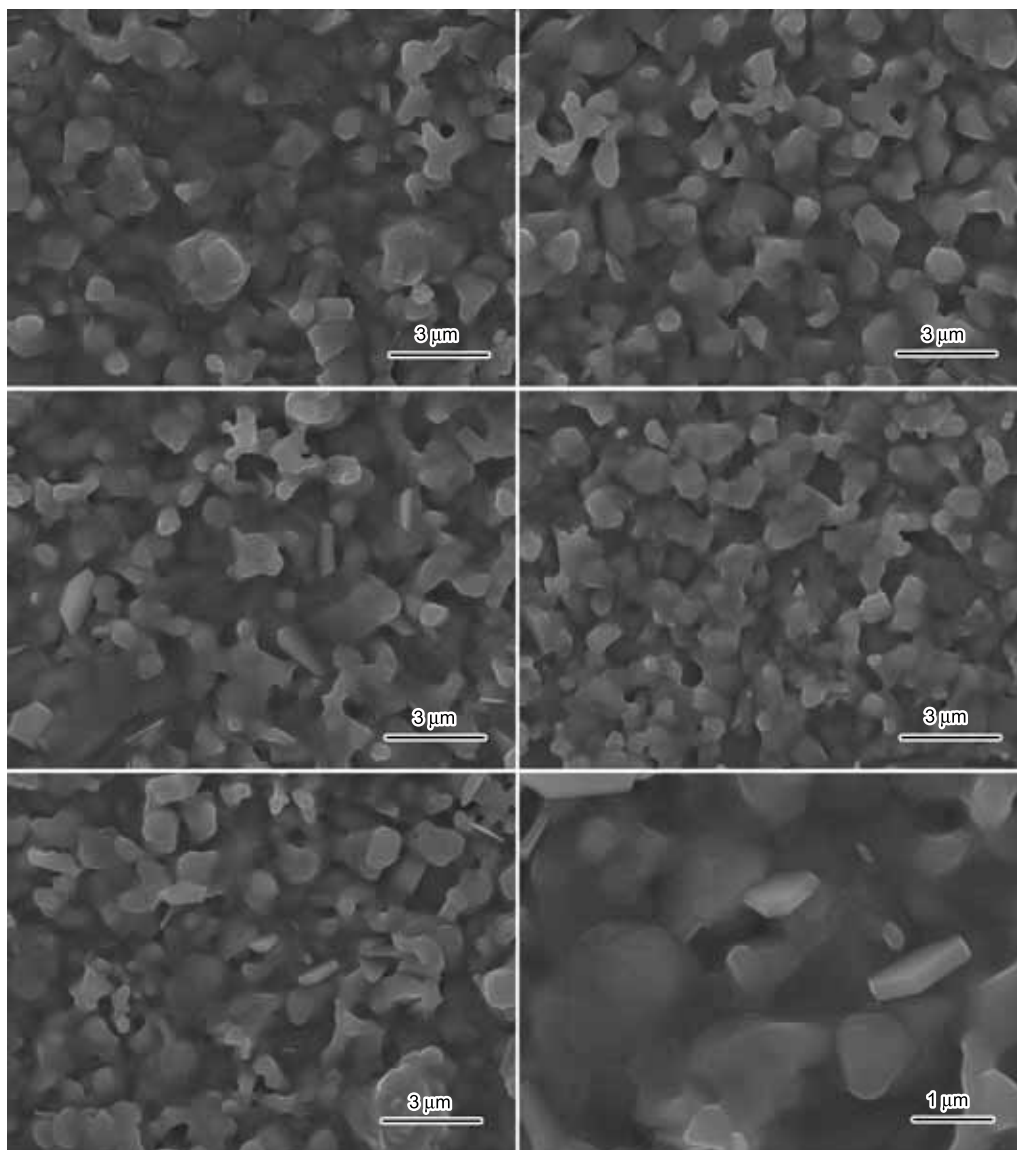


图 3 样品 A1-A5 的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of sample A1~A5

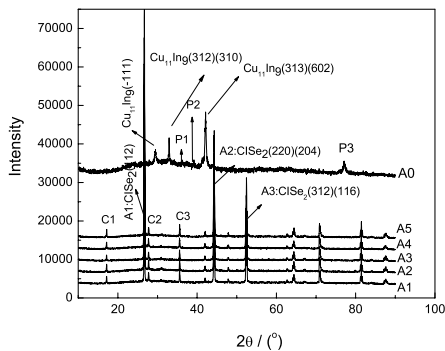


图4 在不同温度硒化的 CIGSe 衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of CIGSe films prepared at different selenization temperatures

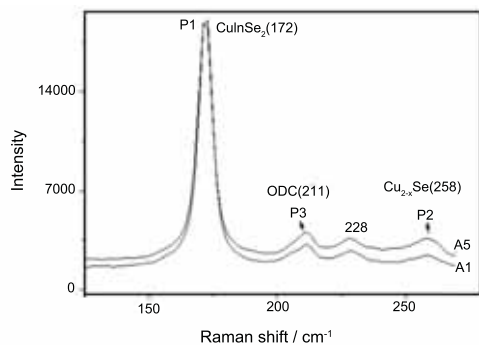


图5 样品 A1 和 A5 的 Raman 衍射谱

Fig.5 Raman spectrums of sample A1 and A5

衍射谱中并未发现单独的 CuGaSe_2 相,说明 Ga 元素主要以固溶的形式存在于 CuInSe_2 相中。对比 A1~A5 的 XRD 衍射谱,可以判断 CIGSe 薄膜均主要由 CuInSe_2 黄铜矿相组成。

在样品 A1、A5 的 Raman 谱图中, 172 cm^{-1} 的模 (P1) 对应 CuInSe_2 的特征模, 211 cm^{-1} 的模 (P3) 对应 InSe 相^[17,18], InSe 与 CuInSe_2 则形成有序缺陷相 CuIn_3Se_5 (ODC), 图中标注为 ODC。 258 cm^{-1} 的模 (P2) 对应 Cu_{2-x}Se 特征模^[16], 228 cm^{-1} 的模可能对应 CuSe , Cu-Se 相 (Cu_{2-x}Se , CuSe) 的存在也吻合了 SEM 的观察结果。Raman 谱的结果说明, CIGSe 薄膜中除了含有 CuInSe_2 相外, 还含有少量的 ODC 相和 Cu-Se 相。

样品 A1、A5 的 P2 模与 P1 模的强度比 I_{P2}/I_{P1} 分别为 13% 和 19.4%, 说明 A5 薄膜中含有较多的 Cu_{2-x}Se 。同时, 样品 A1、A5 的 P3 模与 P1 模的强度比 I_{P3}/I_{P1} 分别为 16.9% 和 21.7%, 说明 A5 薄膜中含有较多的富 In 相 (有序缺陷相 ODC)。这也解释了为什么样品 A1 与 A5 的 $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}$ 比值保持一致。综合 XRD 和 Raman 的结果, 在 $520\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$ 硒化温度下制备的 CIGSe 薄膜主要由 CuInSe_2 相组成, 并含有少量的 ODC 相和 Cu-Se 相。提高硒化温度, 则

表4 CIGSe 薄膜的电阻率和少数迁移率

Table 4 Resistivities and minority carrier mobilities of CIGSe films

No.	Resistivity/ $\Omega\cdot\text{cm}$	Mobility/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$
A1	1.30	21.64
A2	1.85	26.22
A3	2.52	23.99
A4	2.20	1.98
A5	17.48	5.77

薄膜中 ODC 相和 Cu-Se 相含量增加。

2.3 CIGSe 薄膜的电学性能

不同硒化温度的 CIGSe, 其电阻率和少数载流子迁移率列于表 4。S.Niki^[6] 等指出, 迁移率为 $23\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 、电阻率为 $3.6\Omega\cdot\text{cm}$ 的 CIGSe 薄膜适合制备 CIGSe 太阳能电池。从表 4 可见, 本文制备的 CIGSe 薄膜基本适合制备太阳能电池。但是随着硒化温度的升高 CIGSe 薄膜的电阻率增大, 少数载流子迁移率降低。结合 XRD 和 Raman 的分析结果可认为, 薄膜中 ODC 相和 Cu-Se 相的增加导致薄膜中缺陷浓度增加, 造成了薄膜的少数载流子迁移率降低, 电阻率增大。因此考虑到对薄膜电学性能的要求, 用预制膜硒化法制备 CIGSe 薄膜其硒化温度不宜过高。

3 结 论

1. 用预制膜硒化法制备 CIGSe 薄膜, 薄膜的 $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}$ 、 $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}$ 的比例不变, CIGSe 薄膜主相为 CuInSe_2 相, 还含有少量的 ODC 相和 Cu-Se 相, Ga 元素主要以固溶的形式存在于薄膜中。

2. 在 $520\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间, CIGSe 薄膜的成分和表面形貌不受硒化温度的影响。提高硒化温度 CIGSe 薄膜中 ODC 相和 Cu-Se 相含量增加, 导致薄膜内缺陷浓度的增加, 降低薄膜的电学性能。

参 考 文 献

- Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (England, John Wiley & Sons Ltd, 2003) p.566~570
- J.S.Park, Z.Dong, Sungtae Kim, J.H.Perepezko, *CuInSe₂ phase formation during $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ interdiffusion reaction*, *Journal of applied physics*, **87**(8), 3683(2000)
- R.Pal, K.K.Chattopadhyay, S.Chaudhuri, A.K.Pal, *Effect of etching on the surface morphology and grain boundary parameters of Cu-rich CuInSe_2 films*, *Thin solid films*, **254**, 111(1995)
- R.Kaigawa, T.Uesugi, *Instantaneous preparation of CuInSe_2 films from elemental In, Cu, Se particles precursor films in a non-vacuum process*, *Thin solid films*, **517**, 2184(2009)

- 5 Shen Jianyun, W.K.Kim, Thermodynamic description of the ternary compounds in the Cu-In-Se system, *Rare Metals*, **25**(5), 481(2006)
- 6 S.Niki, P.J.Fons, A.Yamada, Y.Lacroix, H.Shibata, H.Oyanagi, M.Nishitani, T.Negami, T.Wada, Effects of the surface Cu_{2-x}Se phase on the growth and properties of CuInSe_2 films, *Applied physics letters*, **74**(11), 1630(1999)
- 7 Liu Fang-fang, Sun Yun, Zhang Li, He Qing, Li Changjian, Study on the Diode Characteristics of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Thin Film Solar Cells, *Journal of Synthetic Crystals*, **38**(2), 455(2009)
(刘芳芳, 孙云, 张力, 何青, 李长健, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太阳能电池二极管特性的研究, *人工晶体学报*, **38**(2), 455(2009))
- 8 T.Schlenker, M.Luis Valero, H.W.Schock, J.H.Werner, Grain growth studies of thin $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ films, *Journal of Crystal Growth*, **264**, 178(2004)
- 9 V.Alberts, Band gap optimization in $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ by controlled Ga and S incorporation during reaction of Cu-(In,Ga) intermetallics in H_2Se and H_2S , *Thin Solid Films*, **517**, 2115(2009)
- 10 Michael Oertel, Thomas Hahn, Heinrich Metzner, Wolfgang Witthuhn, CuInSe_2 solar cells by sequential absorber layer processing, *Phys. Status Solidi*, **6**(5), 1253(2009)
- 11 Neelkanth G. Dhere, Vivek S. Gade, Ankur A. Kadam, Anant H. Jahagirdar, Sachin S. Kulkarni, Sachin M. Bet, Development of CIGS_2 thin film solar cells, *Materials Science and Engineering B*, **116**, 303(2005)
- 12 Marika Edoff, *CIGS thin film solar cells*, (Uppsala University, 2005)
- 13 Wolfram Witte, Robert Kniese, Michael Powalla, Raman investigations of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films with various copper contents, *Thin solid films*, **517**, 867(2008)
- 14 Philip Jackson, Roland Würz, Uwe Rau, Julian Mattheis, Matthias Kurth, Thomas Schlotzer, Gerhard Bilger, Jürgen H. Werner, High Quality Baseline for High Efficiency $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$ Solar Cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **15**, 507(2007)
- 15 V.Alberts, M.Klenk, E.Bucher, Phase separation and compositional changes in two-stage, *Thin Solid Film*, **387**, 44(2001)
- 16 E.P.Zaretskaya, V.F.Gremenok, V.Riede, W.Schmitz, K.Bente, V.B.Zalesski, O.V.Ermakov, Raman spectroscopy of CuInSe_2 thin films prepared by selenization, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 1989(2003)
- 17 R Schwarcz, M A Kanehisa, M Jouanne, J F Morhange, M Eddrief, Evolution of Raman spectra as a function of layer thickness in ultra-thin InSe films, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 967(2002)
- 18 Xu Chuanming, Xu Xiaoliang, Xu Jun, Yang Xiaojie, Zuo Jian, Dang Xueming, Feng Ye, Huang Wenhao, Liu Hongtu, Effect of Structure on Raman Spectra in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ Thin Films, *Chinese Journal of Semiconductors*, **25**(11), 1423(2004)
(徐传明, 许小亮, 徐军, 杨晓杰, 左健, 党学明, 冯叶, 黄文浩, 刘洪图, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ 薄膜结构的 Raman 研究, *半导体学报*, **25**(11), 1423(2004))