

电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层的硒硫化研究*

张超 敖建平[†] 毕金莲 姚立勇 孙国忠 周志强 何青 孙云

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2013年7月1日收到; 2013年9月7日收到修改稿)

以 H_2S 气体作为硫源、固态蒸发硒蒸气作为硒源对电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层进行硒硫化处理. 通过电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层在不同衬底温度下硒化、硫化和硒硫化的对比实验, 发现 $CuInS_2$ 相和 $CuIn(S,Se)_2$ 相优先生成, 抑制了 $CuInSe_2$ 相的生成, 促使 InSe 相薄膜向内部扩散, 减弱了薄膜两相分离现象. 采用先硒化后硒硫化处理工艺优化了 $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 薄膜的制备工艺, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 预硒化得到了开路电压为 570 mV 的太阳电池, 在更高的预硒化温度得到了较大短路电流的太阳电池, 最终优化得到了效率达到 10.4% 的电池器件.

关键词: 电化学沉积, Cu-In-Ga 金属预制层, 硒硫化处理, $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 薄膜

PACS: 88.40.jn, 81.10.Pq, 68.35.bg, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.62.238801

1 引言

$Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGSe) 薄膜太阳能电池最高转换效率达到了 20.4%^[1], 与多晶硅太阳能电池最高转换效率相当, 被认为是最有发展前景的光伏器件. 高转换效率的 CIGSe 薄膜电池是通过改变 Ga 元素在薄膜中的分布来优化 CIGSe 薄膜带隙梯度, 从而获得同时有较高光吸收率和较高电池开路电压的电池器件. 但是, 在金属后硒化制备 CIGSe 薄膜工艺中很难实现 Ga 元素的优化分布, Ga 元素较容易在薄膜背部富集, 很难起到提高电池开路电压的作用^[2]. 因此, 人们致力于研究通过其他方式来提高 CIGSe 薄膜表面带隙. 其中, 由于 $CuInS_2$ 的带隙为 1.5 eV, $CuGaS_2$ 的带隙为 2.2 eV, 并且 S 与 Se 为同族元素, 对 CIGSe 薄膜进行硫化处理最容易实现薄膜表面带隙的提高, 效果最好^[3]. 早在 1997 年, Nakada 等^[4] 对 CIGSe 薄膜表面硫化处理, 将电池效率从 8%—11% 提高到了 14.3%. 2012 年, Kim 等^[5-8] 采用 $H_2Se/Ar/H_2S$ 工艺处理 Cu-In-Ga 金属预制层, 所制备的 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 的超薄 CIGSSe 薄膜电池达到了 9.1%.

但是, 直接对 CIGSe 薄膜进行硫化处理较为困难, S 的含量不容易控制. Basol 等^[9] 认为 S 的掺入与 CIGSe 薄膜结晶质量和薄膜成分有关, CIGSe 薄膜结晶质量越好, 薄膜成分越接近理想化学计量比, 硫化时 S 的扩散就越困难, CIGSSe 薄膜中的 S 含量越少. Yoshinori 等^[10] 也发现硫化后的电池开路电压的增长与薄膜中的 S 含量不成比例, 部分 S 会存在薄膜的晶界处, 不会起到改善薄膜表面带隙的作用. 不仅如此, 在本组的实验中还发现, 在硫化过程中会造成 CIGSe 薄膜中 In 元素的流失, 导致薄膜质量变差. 因此, 采用对 Cu-In-Ga 金属预制层同时硒化和硫化处理, 更容易实现薄膜带隙的优化.

本论文主要对电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层在硒硫化过程中的反应机理进行研究. 通过不同衬底温度下的硒化、硫化和硒硫化对比实验, 来分析相变过程和元素扩散的机理, 并通过研究结果对薄膜硒硫化处理工艺进行优化, 制备出较高效率的电池器件.

2 实验过程

本论文使用直流溅射法在普通钠钙玻璃上制备大约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚的金属 Mo 层作为衬底^[11]. 在

* 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20090031110031) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: aojp@nankai.edu.cn

玻璃/Mo 衬底上使用恒电流法在分立的电镀液中分步电沉积金属 Cu、In 和 Ga 层, 通过 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF) 来确定金属预制层成分 Cu/In/Ga 摩尔比例控制为 45/15/40. 为了增加薄膜的结合力, 在硒硫化处理前, 将电沉积制备的 Cu-In-Ga 金属预制层在 250 °C 无硒真空环境 (10⁻³ Pa) 中热处理 20 min^[11,12]. 然后将热处理后的预制层薄膜在 250 °C 至 500 °C 分别硒化、硫化 and 硒硫化处理 20 min, 其中固态硒源的蒸发温度始终维持 270 °C, 硫源为 H₂S 气体流速为 90 sccm, 气压为 300 Pa. 使用 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF) 对各薄膜的化学组分进行了分析, X 射线衍射仪 (XRD) 对各薄膜的晶体结构进行了测试, 扫描电子显微镜 (SEM) 对各薄膜的表面和截面形貌进行了分析.

CIGSSe 薄膜电池结构采用的是玻璃/Mo/CIGSSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Ni:Al 的结构, 其中 CdS 层采用化学水浴法进行制备, 大约为 80 nm 厚; i-ZnO 和 ZnO:Al 层采用溅射方法制备, 总厚度大约为 600 nm; Ni:Al 栅极采用电子束蒸发法制备, 厚度大约为 4 μm. 在 25 °C、标准光强为 AM1.5、辐照强度为 1000 W/m² 的条件下对 CIGSSe 薄膜太阳能电池进行了 I-V 测试.

3 实验结果与讨论

3.1 衬底温度对硒化、硫化和硒硫化处理的影响

将 Cu-In-Ga 金属预置层硒化处理 20 min, 硒源的蒸发温度 270 °C. 图 1 为电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒化后的 XRD 图, 从图中可以看出, 当衬底温度为 250 °C 时, 薄膜中主要由 InSe 相、In₄Se₃ 相、CISe 相、Cu-Ga 合金相和 Cu-(In, Ga) 合金相组成. CISe 相和 In-Se 相的峰强较强, 是由于 Se 较容易与 Cu 和 In 进行反应, 而 InSe 相与 CuSe 相生成 CISe 相所需的反应温度和活化能较低^[13], 因此, 薄膜中会有大量 CISe 相生成. 此时薄膜中 Cu_{III} 和 Ga_{III} 的值较高, 如表 1 所示, 是由于衬底温度较低, 硒化不完全, In 生成了气态的 In₂Se 相所致. 此时发生的硒化反应有:

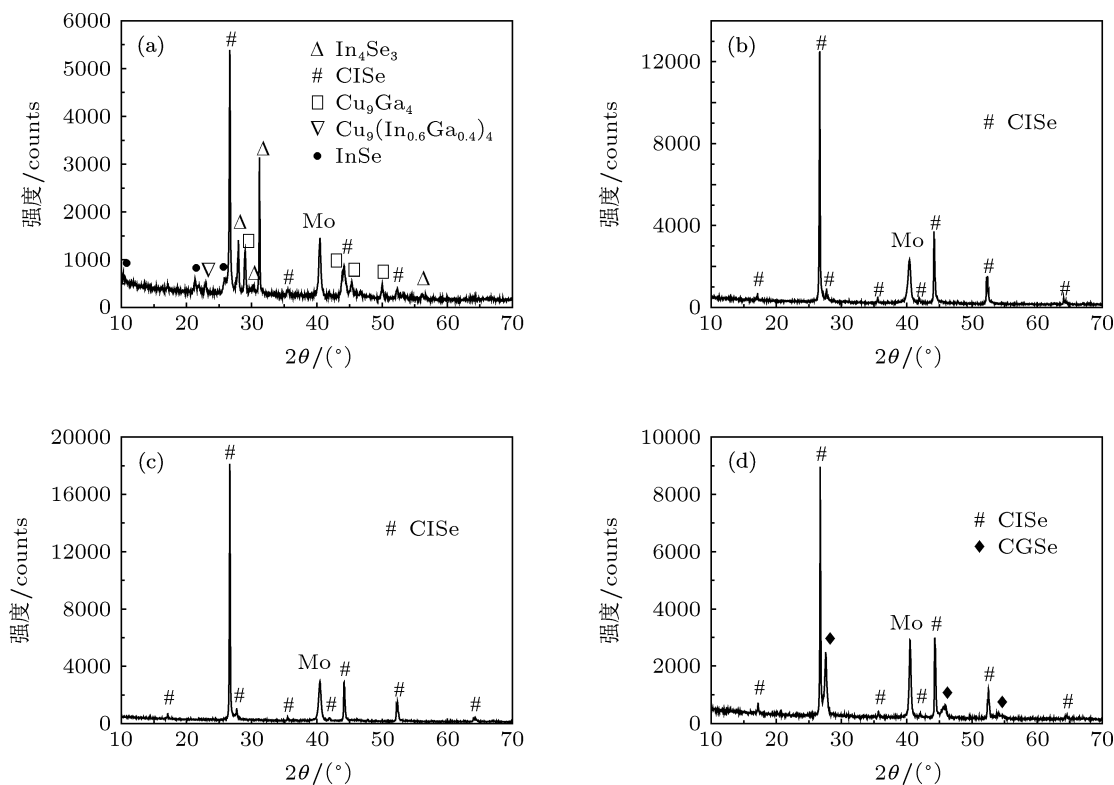
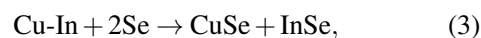
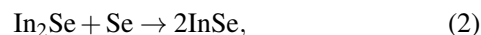


图 1 电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒化后 XRD 图 (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C

表 1 硒化后薄膜成分

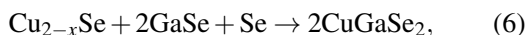
	$n(\text{Cu})/\%$	$n(\text{In})/\%$	$n(\text{Ga})/\%$	$n(\text{Se})/\%$	$^*\text{Cu}_{\text{III}}$	$^*\text{Ga}_{\text{III}}$
未处理	46.80	40.35	12.81	0	0.88	0.24
250 °C	28.67	22.87	7.62	40.84	0.94	0.25
300 °C	23.98	20.18	6.42	49.39	0.90	0.24
400 °C	23.00	19.83	6.24	50.13	0.89	0.24
500 °C	22.87	19.92	5.89	51.32	0.88	0.23

* Cu_{III} 为 $n(\text{Cu})/[n(\text{In})+n(\text{Ga})]$; Ga_{III} 为 $n(\text{Ga})/[n(\text{In})+n(\text{Ga})]$.

当衬底温度为 300 °C 和 400 °C 时, XRD 图中二元相完全消失, 全部为 CuSe 相, 没有观察到含 Ga 的二元相或三元相, 如图 1(b) 和 (c) 所示, 但是此时薄膜中硒含量接近 50%, Ga 应该生成了二元硒化相或三元硒化相, 可能以非晶的形式存在, 因而在 XRD 图中观察不到. Ga 可能发生的硒化反应为



当衬底温度为 500 °C 时, 如图 1(d) 所示, 薄膜中除了 CuSe 相以外可以明显观察到 CuGaSe_2 相, 这说明了 CuGaSe_2 相的生成需要较高的温度, 并且由于反应难易程度差别巨大使得相分离要严重 [14]. 生成 CuGaSe_2 相的反应可能为



将金属 Cu-In-Ga 硫化处理 20 min, 硫源 H_2S 气体流速为 90 sccm, 气压为 300 Pa, 硫化 20 min. 表

2 为硫化后薄膜成分, 从表中可以看出, 当衬底温度为 300 °C 时, 薄膜中含有少量 Se, 随着衬底温度的提高薄膜中 Se 逐渐提高, 当衬底温度为 500 °C 时, 薄膜中 Se 含量有明显提高, 这主要是由于硫化实验是在硒化设备中进行的, 当衬底温度较高时, 腔室内残留的硒大量蒸发, 使得薄膜中硒含量显著增加. 但是在较低衬底温度下, 硒的蒸发量较少, 并不影响对薄膜硫化过程进行分析.

表 2 H_2S 硫化后薄膜成分

	$n(\text{Se})/\%$	$n(\text{S})/\%$	Cu_{III}	Ga_{III}
未处理	0	0	0.92	0.20
250 °C	0.99	19.09	1.04	0.19
300 °C	2.29	28.79	1.05	0.20
400 °C	8.79	35.11	0.98	0.24
500 °C	23.52	27.30	1.01	0.28

图 2 为电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层 H_2S 硫化后的 XRD 图, 从图中可以看到, 当衬底温度较低为 250 °C 时, 薄膜中出现了 Ga_2S_3 相和 CuGaS_2 (CGS) 相以及未反应的 $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ 合金相与金属 In 相, 说明在 H_2S 硫化过程中, S 元素优先与薄膜中 Ga 反应 [15]. 生成 Ga_2S_3 相和 CGS 相的反应为

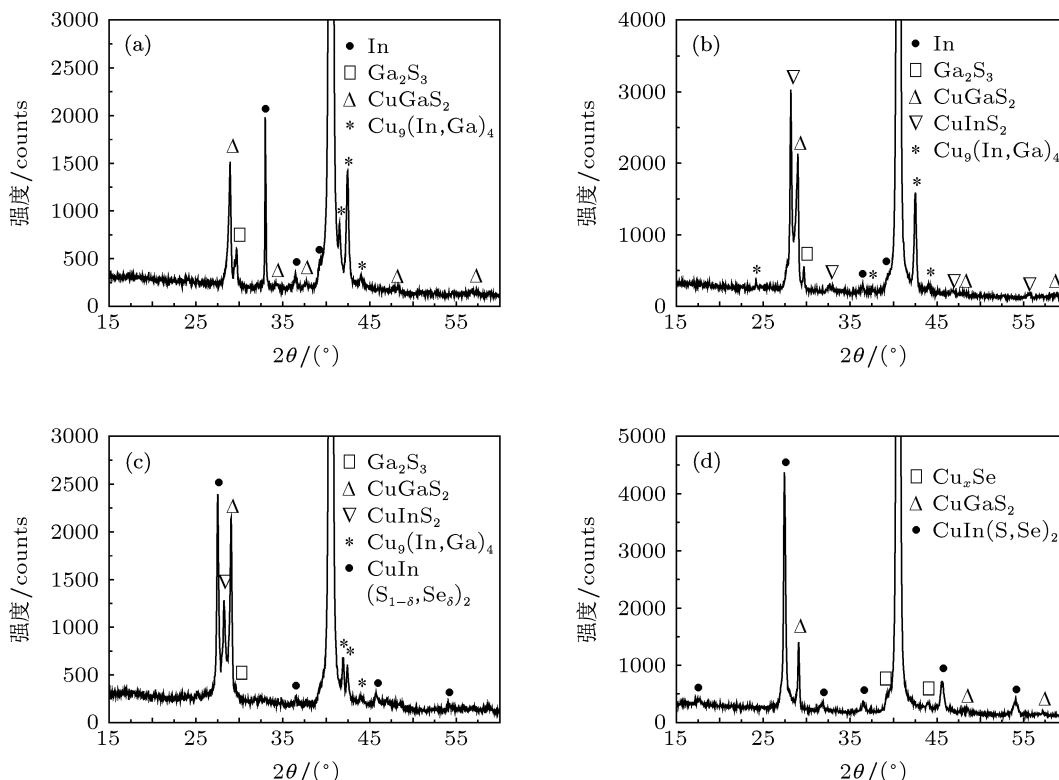
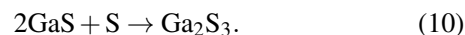
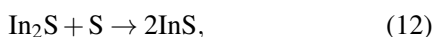


图 2 电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层 H_2S 硫化后 XRD 图 ($0 < \delta < 0.5$) (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C

当衬底温度为 300 °C 时, 从图 2(b) 中可以看出, 薄膜中的 Ga₂S₃ 相、金属 In 和 Cu₉(In,Ga)₄ 合金相的峰强明显减弱, 出现了 CuInS₂(CIS) 的衍射峰, 说明此温度下发生了 In 的硫化反应, 如 (11)—(13) 式所示. 但是此时同时存在 In 金属相, 未观察到 InS 相, 说明金属 In 的硫化反应较为困难, (13) 式生成 CIS 相的反应较为迅速, 因此观察不到中间相 InS 相.



通过对 In-S 和 Ga-S 反应的吉普斯自由能变化计算发现 [16], 如图 3 所示, 生成 In₂S 相的反应吉普斯自由能变化在 900 K 前均为正值, 说明 (11) 式生成 In₂S 的反应较为困难, 是生成 InS 相以及 CIS 相的控制步骤, 因此, 在较低温度下, 只观察到 CGS 和 Ga-S 相, 在较高温度下, 会同时观察到金属 In 相和 CIS 相.

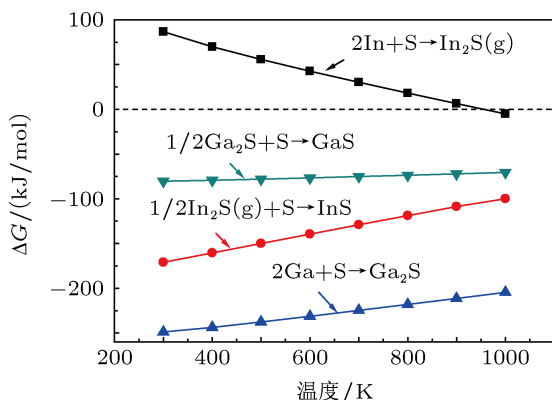


图 3 In-S 和 Ga-S 反应吉普斯自由能随温度的变化

当衬底温度为 400 °C 时, 由于腔室内残留的部分 Se 参与了反应, 薄膜中形成了 CuIn(S, Se)₂(CISSe) 相, Ga₂S₃ 相的峰强更弱, 如图 2(c) 所示, 说明有更多的 Ga 反应生成了 CGS 相或 CGSe 相. 从图 2(b) 和 (c) 来看, 随着衬底温度的增加, 薄膜中始终含有 Ga₂S₃ 相, 说明 S 较容易与 Ga 进行反应, 但是二元相生成 CGS 相的反应较慢, 是反应的控制步骤, 这同样会引起 Ga 元素在薄膜背部富集. Hölzing 等人在线研究 Cu-In-Ga 硫化实验中也发现在较高的衬底温度 CIS 相优先于 CGS 相生成 [17].

当衬底温度为 500 °C 时, 由于环境温度升高腔室内更多的 Se 参与反应, 薄膜主要以 CISSe 相和 CGS 相为主并有少量的 Cu_xSe 相, 如图 2(d) 所示.

由于 Se 是逐渐蒸发出来, Cu-In-Ga 金属预制层相当于进行了先硫化再硒硫化过程, CGS 相的生成使得 In 和 Ga 的互扩散更加困难, 两相分离更加严重, 这与 Weber 等人的实验结果相一致 [18].

表 3 硒硫化后薄膜成分

	n(Se)/%	n(S)/%	Cu _{III}	Ga _{III}
未处理	0	0	0.85	0.20
250 °C	21.27	4.88	0.92	0.25
300 °C	23.78	9.07	0.92	0.25
400 °C	26.91	20.98	1.01	0.27
500 °C	29.87	25.40	1.03	0.27

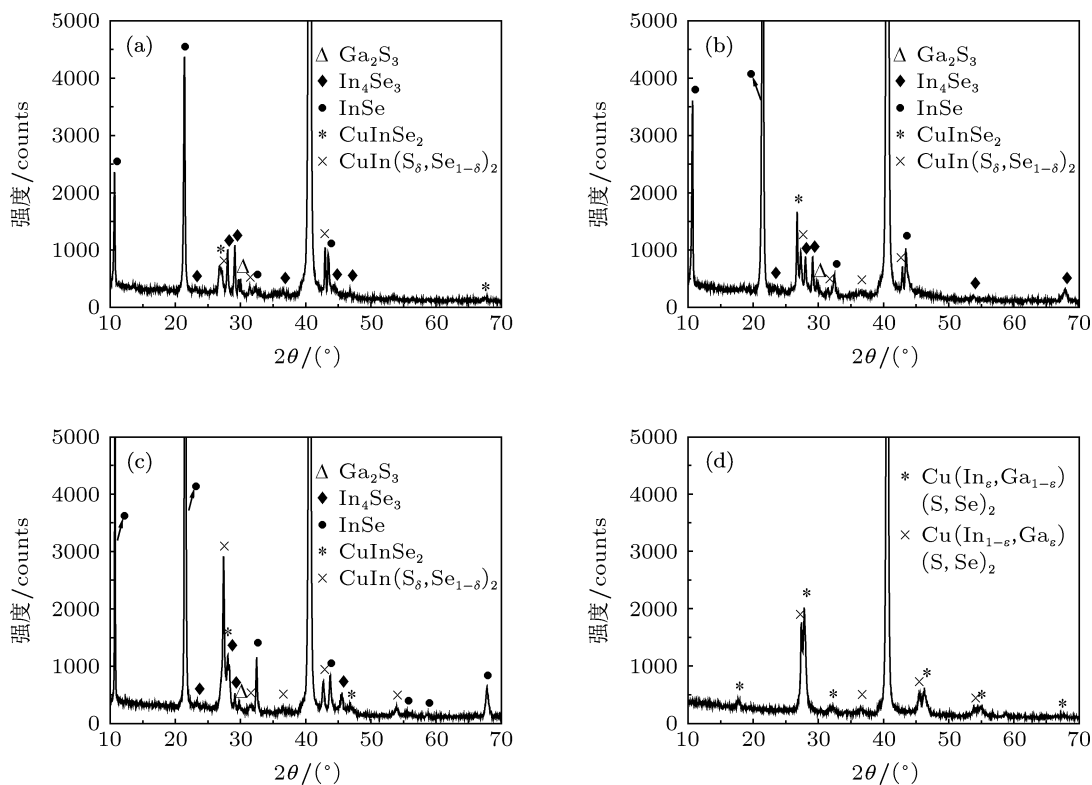
将金属 Cu-In-Ga 预制层同时硒硫化处理 20 min, 其中固态硒源的蒸发温度始终维持 270 °C 时, 硫源为 H₂S 气体流速为 90 sccm, 气压为 300 Pa. 表 3 为硒硫化后薄膜成分, 从表中可以看出, 随着衬底温度的提高, 薄膜中 Se 和 S 的含量逐渐增加, Se 含量的增加速度比较平缓, S 含量在 400 °C 时有明显的提高, 说明硫化反应较硒化反应慢, 所需要的温度更高.

图 4 是电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒硫化后 XRD 图, 从图中可以看, 当衬底温度为 250 °C 时, 薄膜中主要为 InSe 和 In₄Se₃ 二元硒化相、Ga₂S₃ 相和 CISe 相以及 CISSe 相. InSe 相和 Ga₂S₃ 相的生成说明 S 更容易和 Ga 进行反应而 Se 更容易和 In 反应. 薄膜中存在 CISe 相和 CISSe 相而未观察到 CGS 相, 说明 Cu-(S,Se) 优先与 InSe 相进行反应, 可能有少量 CIGS 相生成以非晶形式存在 [19]. 此时生成 CISSe 相的反应为



当衬底温度为 300 °C 时, InSe、In₄Se₃、CISe 和 CISSe 相的结晶峰明显加强, 硒硫化更充分, 各硒化相和硫化相结晶质量更好, 但是薄膜中仍以二元相为主. 从图 1(b) 可知, 在硒化过程中, 此衬底温度下薄膜中 InSe 相会完全与 CuSe 相反应生成 CISe 相, 但是在硒硫化过程中, 薄膜中仍存在大量的 InSe 相, 说明生成 CISe 相的反应受到了抑制. 从图 2(b) 可知, 在硫化过程中, 此时薄膜中会有 CIS 相生成, 但是在硒硫化过程中, 未观察到 CIS 相和 InS 相而存在 CISSe 相, 说明 InS 相优先与 CuSe 相反应生成 CISSe 相, 消耗了 CuSe 相, 从而抑制了 CISe 相的生成, 如 (15) 式.




 图4 电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒硫化后 XRD 图 ($0 < \delta < 0.5$) (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C

当衬底温度为 400 °C 时,如图 4(c) 所示,薄膜中 InSe、In₄Se₃ 和 CISSe 相结晶峰更强, CISe 相的衍射峰消失, CIS 相出现. 这有可能是在二元相的反应中, InS 相与 Cu-(S, Se) 相的反应是最优先进行的, 如 (15) 式和 (16) 式. 当衬底温度较低时, In 与 S 的反应较难发生, 主要发生的是 InSe 相和 Cu-(S, Se) 相的反应, 因此, 薄膜中含有 CISe 相和 CISSe 相. 随着衬底温度的升高, InS 相生成并逐渐增多, 优先发生 InS 相与 Cu-(S, Se) 相的反应, 消耗了全部的 Cu-(S, Se) 相, 因此, 薄膜中 CIS 相出现的同时 CISe 相消失. 此外, 当衬底温度为 400 °C 时, 超过了 H₂S 气体的分解温度, H₂S 大量分解成活性更高的小分子 S, 促进了硫化反应进行, 因此薄膜中 S 含量有显著提高, 如表 3 所示.



当衬底温度为 500 °C 时, 如图 4(d) 所示, 薄膜中二元硒化相全部消失, 生成了 CIGSSe 相, 但是出现了两相分离现象. 对比图 1(d) 和图 2(d) 可以看出, 硒硫化后的薄膜两相分离现象比硒化和硫化后的薄膜明显减弱. 这可能是在硒硫化过程中, 由于反应路径发生了改变使得薄膜中的元素分布发生了变化, 从而使得薄膜两相分离现象减弱. 为了证明这一结论, 对各衬底温度下硒硫化后的薄膜进行

了小角掠入射 XRD 测试, 对比薄膜表面与整体的结构变化, 如图 5 所示.

从图 5 中可以看出, 当衬底温度为 250 °C 时, 薄膜表面主要为 InSe 相、In₄Se₃ 相和 CISe 相, 说明在反应初期, Ga 已经开始向薄膜背部富集. 当衬底温度为 300 °C 和 400 °C 时, 薄膜表面主要为 InSe 相、In₄Se₃ 相和 CISSe 相, 但是 InSe 相并没有像全角 XRD 所示一样逐渐增强, 反而逐渐减弱, 说明在硒硫化过程中, 由于 InS 相与 Cu-(S, Se) 相反应优先进行, InSe 相也逐渐向薄膜背部扩散. 正是由于 InSe 相向薄膜内部扩散, 使得薄膜元素分布更加均匀, 两相分离减弱. 当衬底温度为 500 °C 时, 薄膜表面为 CIS 相和 CISSe 相, 可能是由于 S 元素在薄膜表面富集所引起的^[9].

综上所述, 在硒硫化过程中, Se 优先与 In 进行反应, S 优先与 Ga 进行反应, 在反应初期会有大量的 In-Se 相和 Ga-S 相生成, 但是生成 CGS 相和 CGSe 相的反应较为缓慢, Ga-S 相以及未反应的 Cu-Ga 合金逐渐向薄膜内部扩散. 在 InSe 相、InS 相与 Cu-(S, Se) 相的反应中, 由于 Cu-(S, Se) 相优先与 InS 相反应, 使得 CISe 相的生成受到了抑制, In-Se 相同样逐渐向薄膜内部扩散. 由于 In 也向薄膜内部扩散, 且薄膜中各元素均以二元硒化物或硫

化物的形式存在, 有利于在高温处理过程中充分反应和扩散, 因此, 形成的 CIGSSe 薄膜两相分离的峰位很近、峰强差很小. 硒硫化的反应整个过程可如图 6 所示.

通过电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒硫化反应机理的研究不难发现, 虽然 S 优先与 Ga 进行反应, 但是由于 CGS 相生成较为困难, 使得 Ga 仍在薄膜背面富集. 在硒硫化过程中, CISSe 相最优先生成, 会导致薄膜整体带隙提高, 因此需要先进行硒化处理得到较小带隙的 CISE 层, 再进行硒硫化处理获得较高带隙的 CISSe 层. 由于硒化后薄膜

表面为富 In 的 CISE 相, CISSe 相会在薄膜表面富集, 所以可以通过调整硒化步骤, 适当的增加薄膜中 CuSe 相和 InSe 二元相的比例, 来优化薄膜带隙结构.

3.2 预硒化温度对 CIGSSe 薄膜及其电池器件的影响

将电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层先预硒化 10 min 后, 再在衬底 600 °C 温度下硒硫化 30 min, 其中固态硒源的蒸发温度始终维持 270 °C, 硫源为

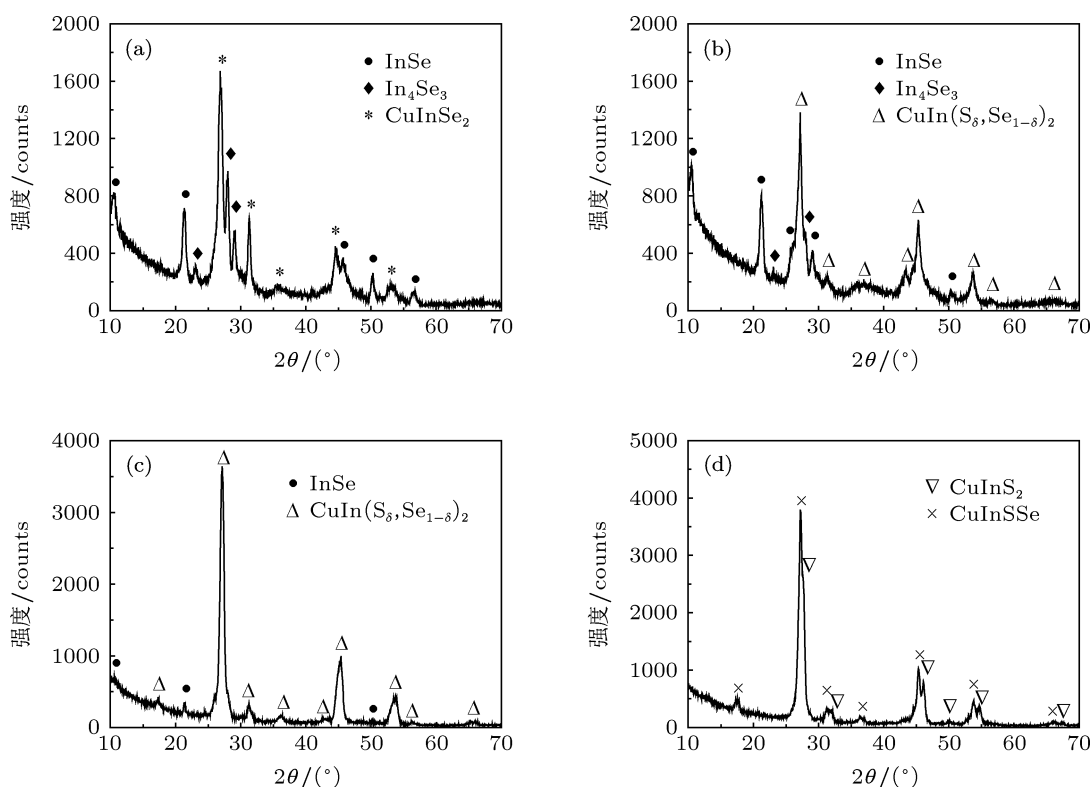


图 5 电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒硫化后掠入射 XRD 图 ($0 < \delta < 0.5$) (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C

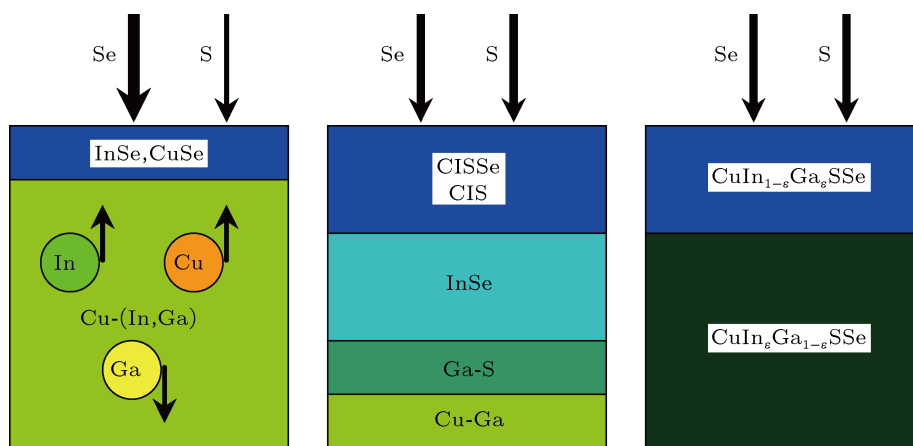


图 6 硒硫化的反应过程 ($0 < \epsilon < 0.5$)

H₂S 气体流速为 90 sccm, 气压为 300 Pa. 表 4 为不同预硒化衬底温度硒化后硒硫化 CIGSSe 薄膜成分, 从表中可以看出, 随着预硒化衬底温度的增高, Cu_{III} 的比例逐渐下降, 说明薄膜中的 In 损失主要在硒化阶段, 而薄膜中 S 的含量只有在预硒化衬底温度在 250 °C 时有较高水平, 说明了预硒化薄膜结晶质量较好时, S 的掺入变得困难.

表 4 不同预硒化衬底温度硒化后 CIGSSe 薄膜成分

预硒化衬底温度	n(Se)/%	n(S)/%	Cu _{III}	Ga _{III}
未处理	0	0	0.85	0.27
250 °C	40.8998	12.6383	0.99	0.30
300 °C	49.4939	4.3836	0.90	0.28
400 °C	46.7160	7.6197	0.88	0.29
500 °C	48.9163	4.8070	0.86	0.30

图 7 为不同预硒化衬底温度制备的 CIGSe 薄膜硒硫化 600 °C 处理后 30 min 的 XRD 图, 从图中可看出, 当预硒化衬底温度为 250 °C 时, 薄膜呈 CIGSSe 单相结构, 说明此时薄膜元素分布比较均匀. 从图 1(a) 可知, 在 250 °C 硒化, 薄膜主要由 InSe 相、In₄Se₃ 相、CISe 相、Cu-Ga 合金相和 Cu-(In, Ga) 合金相组成, 形成 CIGSSe 单相结构是由于在硒硫化过程中 S 促使 InSe 向薄膜内部扩散与 Ga 进行充分反应, 减少两相分离的发生.

当预硒化温度为 300 °C 和 400 °C 时, 如图 7(b)

和 (c) 所示, 由于在硒化过程中有大量 CISe 的生成, 在硒硫化过程中, S 和 Se 部分扩散到薄膜内部与未反应完全的 Ga-Se 相和 Cu-Ga 相继续反应, 部分在薄膜表面与富 In 的 CISe 相和扩散到薄膜表面 Cu-(S,Se) 相反应生成 CIGSSe 相, 因此会出现两相分离现象.

当预硒化温度为 500 °C 时, 由于硒化温度较高, 结晶质量较好, S 较难掺入并反应, 因此, CIGSSe 相的峰位更接近 CISe 相的峰位, 如图 7(d) 所示.

图 8 是不同预硒化衬底温度制备的 CIGSSe 薄膜 SEM 图, 从图中可以看出当预硒化衬底温度为 250 °C 时, 由于此时薄膜中 Cu 含量较高 [20], 薄膜晶粒边界较为圆滑, 并且表面残留有六方相的 Cu-(Se, S) 晶粒. 从断面 SEM 图来看, 晶粒较大并上下贯穿, 没有分层现象.

当预硒化衬底温度为 300 °C 和 400 °C 时, 薄膜晶粒边界棱角鲜明, 且无 Cu-(S,Se) 晶粒, 说明薄膜表面 Cu 含量较低 [21]. 这可能是由于硒化后薄膜表面富 In 的 CISe 相在硒硫化过程中生成 InS 相与 Cu-(S,Se) 相迅速反应生成 CIGSSe 相和 CIS 相, 抑制 Cu-(S,Se) 相在薄膜表面聚集, 并且生成 CIGSSe 相和 CIS 相晶粒较小, 导致薄膜表面更为粗糙. 并且由于 S 的掺入, Cu-(S,Se) 相的熔点提高, 对其在薄膜表面聚集也有抑制作用.

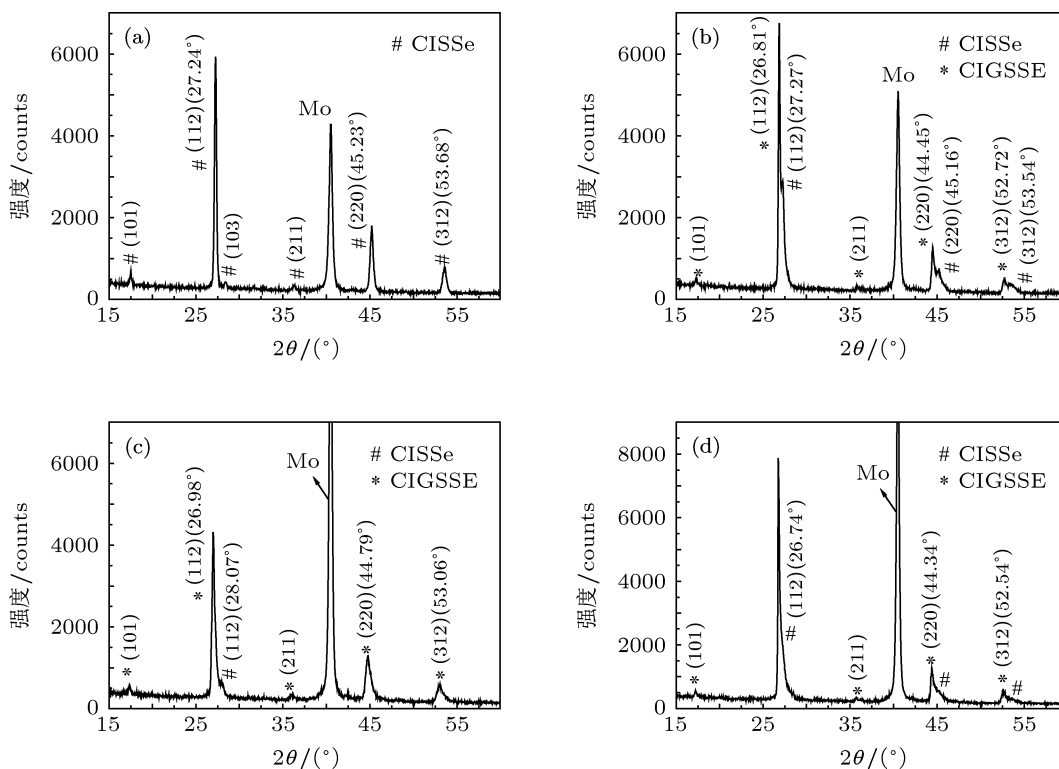


图 7 预硒化衬底温度对 CIGSSe 薄膜影响的 XRD 图 (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C

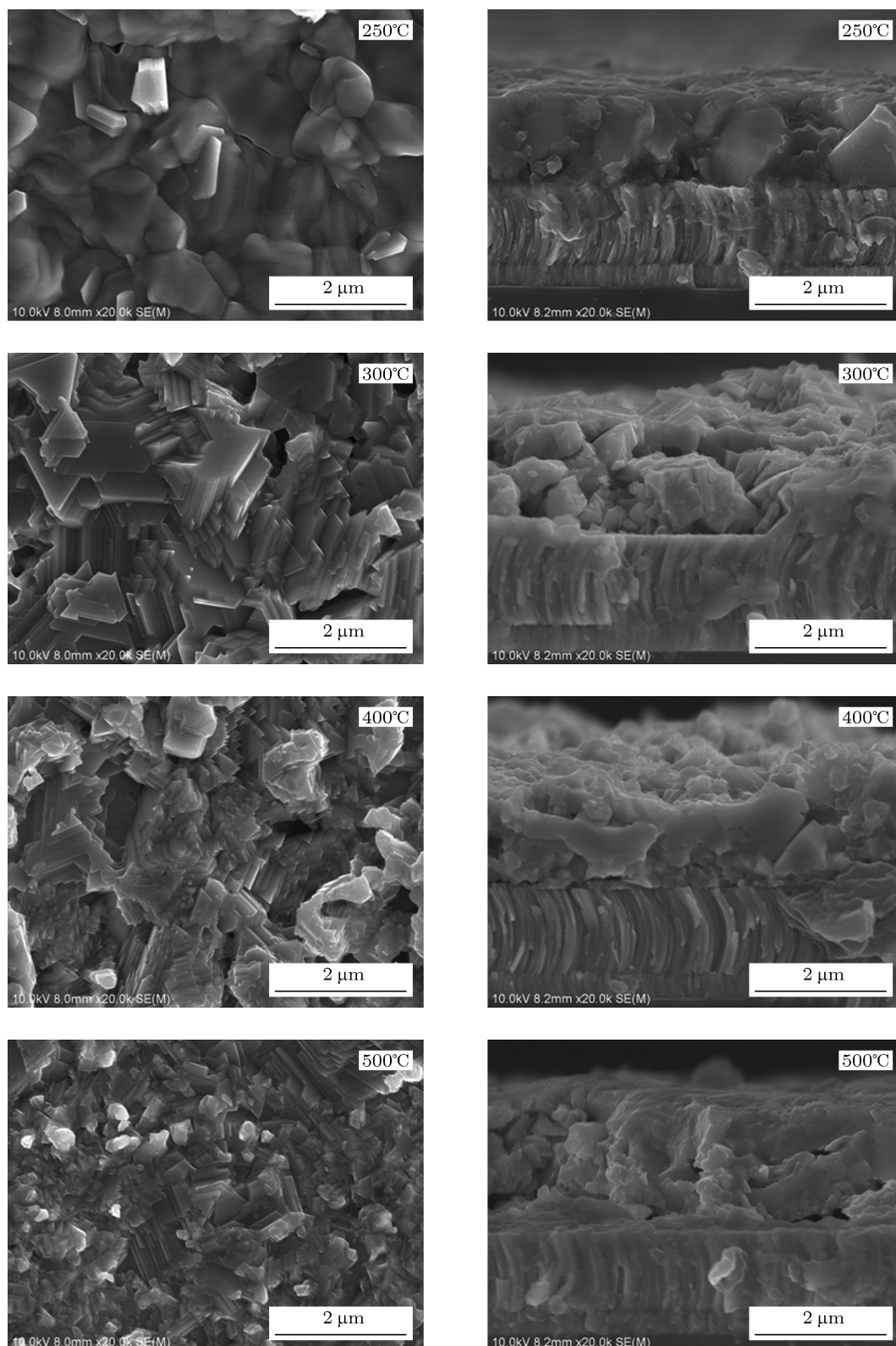


图8 预硒化衬底温度对 CIGSSe 薄膜影响的 SEM 图

当预硒化衬底温度为 500 °C 时, 虽然此时薄膜整体成分贫 Cu, 但是薄膜表面仍有少量的 Cu-(Se,S) 晶粒残留^[22]. 这主要是因为硒化温度较高,

在硒化过程中 Cu-Se 相为液态在薄膜表面聚集所致. 从断面 SEM 图来看, 薄膜表面晶粒较大、背部晶粒较小与 CIGSe 薄膜特征相同. 这说明了 500 °C

预硒化处理的 CIGSe 薄膜结晶质量更好, S 的扩散和反应更加困难。

对不同条件制备的 CIGSSe 薄膜进行了电池制备, 其 I - V 曲线如图 9 所示, 从图中可以看出, 在 250 °C 预硒化再硒硫化, 电池获得了最高的开路电压达到了 576 mV, 但是短路电流有明显下降仅为 24 mA/cm², 这说明 250° 硒化后的薄膜仍以二元相为主, CIGSe 相生成较少, 因此, 经过硒硫化后薄膜中元素扩散较为均匀, 薄膜整体带隙得到了提高, 降低了光的吸收效率, 导致短路电流下降. 在 300 °V—500 °C 预硒化再硒硫化, 电池获得较高开路电压的同时短路电流没有明显下降, 说明在硒化阶段生成了带隙较小结晶质量较好的 CIGSe 相, 实现了 CIGSSe 薄膜带隙结构的优化. 300 °C—500 °C 的开路电压差别不大, 是由于薄膜中 S 的含量较少, S/(S+Se) 的比例差别不大, 因此, 电池的开路电压差别很小。

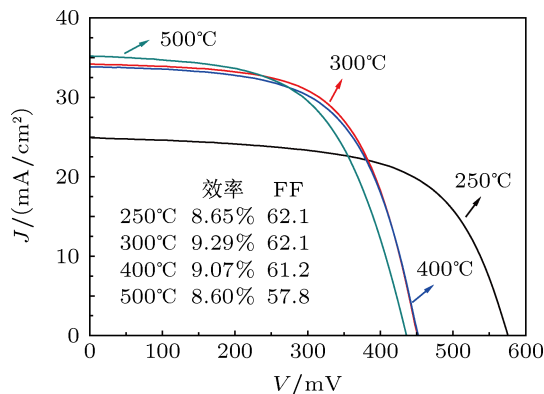


图 9 不同预硒化衬底温度制备的 CIGSSe 电池 I - V 曲线

根据此工艺流程, 对预硒化步骤进一步优化, 提高薄膜的结晶质量, 最终得到的 CIGSSe 薄膜电

池的效率达到了 10.4%, 如图 10 所示。

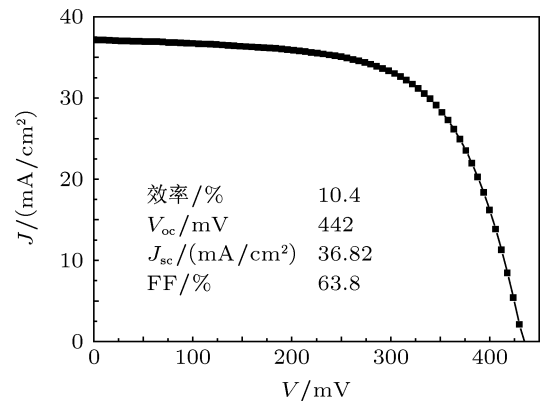


图 10 优化后的 CIGSSe 薄膜电池的 I - V 曲线

4 结论

本文对电沉积 Cu-In-Ga 金属预制层硒化、硫化和硒硫化处理进行了对比实验, 发现 S 与 Ga 的反应较为容易, 与 In 反应较为困难, 但是 InS 相与 Cu-(S,Se) 相的反应较为迅速, 使得 Ga 在硒硫化过程中仍会向薄膜背部富集, 并且由于 Cu-(S,Se) 相与 InS 相优先反应, 抑制了 InSe 相生成 CIGSe 相的反应, 导致 InSe 相向薄膜内部扩散, 从而促进了元素的扩散, 减弱了薄膜两相分离现象。

根据 Cu-In-Ga 金属预制层硒硫化的反应机理, 通过改变预硒化衬底温度来实现 CIGSSe 薄膜带隙的优化. 在 250 °C 预硒化温度得到了带隙较高的 CIGSSe 薄膜, 电池开路电压达到了 570 mV. 在更高的预硒化温度得到了具有梯度带隙的 CIGSSe 薄膜, 同时具有较高的开路电压和较高的短路电流密度, 最终优化得到了效率为 10.4% 的 CIGSSe 薄膜太阳能电池。

- [1] Solarzoom.http://guangfu.bjx.com.cn/news/20130121/414628.shtml
- [2] Lundberg O Lu J, Rockett A, Edoff M, Stolt L 2003 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** 1499
- [3] Lai Y Q, Kuang S S, Liu F Y, Zhang Z A, Liu J, Li J, Liu Y X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1196 (in Chinese) [赖延清, 匡双双, 刘芳洋, 张治安, 刘军, 李劼, 刘业翔 2010 物理学报 **59** 1196]
- [4] Nakada T, Ohbo H, Watanabe T, Nakazawa H, Matsui M, Kunioka A 1997 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49** 285
- [5] Kim K, Park H, Kim W K, Hanket G M, Shafarman W N 2012 *Proc. 38th IEEE PVSC*, Austin Texas, June 3–8, 2012
- [6] Kim K, Hanket G M, Huynh T, Shafarman W N 2012 *Journal of Applied Physics* **111** 083710
- [7] Kim K, Kimberly E L, Damiani A, Hanket G M, Shafarman W N 2012 *Proc. 38th IEEE PVSC*, Austin Texas, June 3–8, 2012
- [8] Kim K, Park H, Kim W K, Hanket G M, Shafarman W N 2013 *IEEE Journal of Photovoltaics* **3** 446
- [9] Basol B M, Halani A, Leidholm C, Norsworthy G, Kapur V K, Swartzlander A, Matson R 2000 *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **8** 227
- [10] Nagoya Y, Kushiya K, Tachiyuki M, Yamase O 2001 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **67** 247
- [11] Li W, Zhao Y M, Liu X J, Ao J P, Sun Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 068102
- [12] Zhang C, Ao J P, Jiang T, Sun G Z, Zhou Z Q, Sun Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 078801 (in Chinese) [张超, 敖建平, 姜韬, 孙国忠, 周志强, 孙云 2013 物理学报 **62** 078801]
- [13] Kim W K 2006 *Ph. D. Dissertation* (US: University of Florida)
- [14] Kim W K, Payzant E A, Kim S, Speakman S A, Crisalle O D, Anderson T J 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 2987

- [15] Hanket G M, Shafarman W N, McCandless B E, Birkmire R W 2007 *Journal of Applied Physics* **102** 074922
- [16] Roine A.HSC Chemistry v5.0. Outokumpu Research 2002 Pori Finland
- [17] Hölzing A, Schurr R, Yoo H, Wibowo R A, Lechner R, Palm J, Jost S, Hock R 2012 *Thin Solid Films* (in press)
- [18] Weber A, Kötschau I, Schock H W 2007 *Thin Solid Films* **515** 6252
- [19] Hölzing A, Schurr R, Jost S, Palm J, Deseler K, Wellmann P, Hock R 2011 *Thin Solid Films* **519** 7197
- [20] Mönig H, Fischer C H, Caballero R, Kaufmann C A, Allsop N, Gorgoi M, Klenk R, Schock H W, Lehmann S, Lux-Steiner M C, Lauer mann I 2009 *Acta Materialia* **57** 3645
- [21] Han A J, Zhang Y, Liu W, Li B Y, Sun Y 2012 *Applied Surface Science* **258** 9747
- [22] Tuttle J R, Contreras M, Bode M H, Niles D, Albin D S, Matson R, Gabor A M, Tennant A, Duda A, Noufi R 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 153

Studies on sulpho-selenization of electrodeposited Cu-In-Ga metallic precursor*

Zhang Chao Ao Jian-Ping[†] Bi Jin-Lian Yao Li-Yong Sun Guo-Zhong
Zhou Zhi-Qiang He Qing Sun Yun

(Tianjin Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technique, Nankai University, Key Laboratory of Optoelectronic Information Technology, Ministry of Education (Nankai University Tianjin University), Tianjin 300071, China)

(Received 1 July 2013; revised manuscript received 7 September 2013)

Abstract

In this paper, the electrodeposited Cu-In-Ga metallic precursors have been sulpho-selenized by using H₂S gas as the sulfur source and Se vapor as selenium source. Through the comparative experiments of selenization, sulfization and sulpho-selenization of the Cu-In-Ga metallic precursor, it has been found that the formations of CuInS₂ phase and CuIn(S,Se)₂ phase have priority over and restrain the formation of CuInSe₂, so that the InSe phase diffuses into the film and weakens the phenomenon of separation into two phases in the film. Then the process of first selenization and sulfization next was made to optimize the preparation of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ film. At 250 °C, the pre-selenization temperature, the solar cells with 570 mV open circuit voltage are prepared, while at a higher pre-selenization temperature, the solar cells with a large short-circuit current are prepared. Finally the optimized solar cell with 10.4% efficiency is obtained.

Keywords: electrodeposition, Cu-In-Ga metallic precursor, sulpho-selenization, Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film

PACS: 88.40.jn, 81.10.Pq, 68.35.bg, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.62.238801

* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20090031110031).

[†] Corresponding author. E-mail: aojp@nankai.edu.cn