

Cu(In, Ga)Se₂ 薄膜在共蒸发“三步法”中的相变过程*刘芳芳 张力[†] 何青

(南开大学天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

(2012年6月4日收到; 2012年12月9日收到修改稿)

CIGS 薄膜的结晶相是制备高质量薄膜的关键问题. 本文采用共蒸发“三步法”工艺沉积 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜, 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线荧光光谱仪 (XRF)、扫描电镜 (SEM) 结合的方法详细研究了“三步法”工艺的相变过程, 并制备出转换效率超过 15% 的 CIGS 薄膜太阳能电池.

关键词: CIGS 薄膜, 共蒸发三步法, 相变过程

PACS: 72.80.Cw, 73.50.-h, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.62.077201

1 引言

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 薄膜太阳能电池由于其廉价、高效、性能稳定和较强的抗辐照能力成为各国太阳能电池领域发展的重点. 目前, 国际上实验室利用传统的三步共蒸发方法所制备的 CIGS 电池转换效率已经达到了 20.3%^[1,2], 稳居薄膜太阳能电池之首, 本实验室共蒸发 CIGS 薄膜电池之前最好水平达到 13.9%, 处于国内领先水平. 其中, 吸收层 CIGS 薄膜作为电池的 p 型层, 担负着吸收和产生光生载流子的任务, 其质量高低 (化学组分、结晶相等) 是决定电池效率的关键部分. 而其“三步法”制备工艺中的相变过程比较复杂, 目前还没有统一结论, 所以对 CIGS 吸收层的生长控制还不太成熟^[3-5]. 为了提高 CIGS 薄膜质量及器件水平, 本文采用共蒸发“三步法”工艺沉积 CIGS 薄膜, 通过不同测试方法, 详细研究了“三步法”工艺中 CIGS 薄膜的相变过程, 并归纳出相变过程与蒸发条件的关系, 把 CIGS 薄膜太阳能电池的光电转换效率提高到 15.35%.

2 实验

我们采用共蒸发“三步法”工艺沉积了 CIGS 薄膜. 过程如图 1 所示: 第一步, 在衬底温度 300—400 °C 时共蒸发 90% 的 In, Ga 和 Se 元素形成 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 预置层. 第二步在衬底温度为 550—580 °C 时蒸发 Cu, Se, 直到薄膜稍微富 Cu 时结束第二步. 第三步, 在稍微富 Cu 的薄膜上共蒸发少量的 In, Ga, Se, 在薄膜表面形成富 In 的薄层, 并最终得到接近化学计量比的 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ 薄膜.

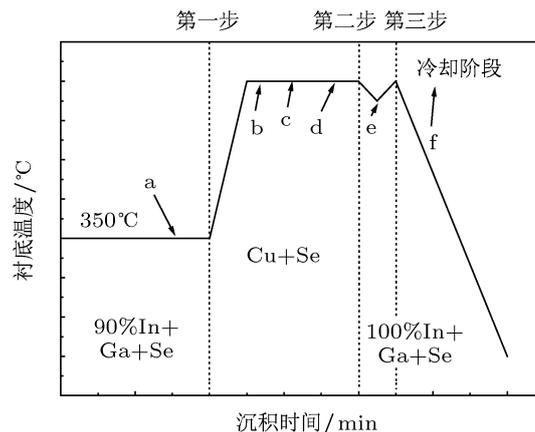


图 1 “三步法”工艺的过程

CIGS 太阳能电池具有 Ni-Al/ZnO-Al/ZnO/CdS/CIGS/Mo/玻璃的结构, 主要工艺如下: 在玻璃

* 国家自然科学基金(批准号: 61144002)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lzhang@nankai.edu.cn

衬底溅射沉积 1 μm 的 Mo 层做为背电极; 低温“三步共蒸工艺”沉积 CIGS 薄膜, 厚度 1.5—2.5 μm; 其他层采用标准的 CIGS 电池制备工艺沉积. 采用 X'Pert X 射线衍射仪分析薄膜的晶相结构及相组成; AMBIOS XP-2 台阶仪测量薄膜厚度和粗糙度; Magix PW2403 型 X 射线荧光光谱仪分析薄膜的组分; JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察薄膜的表面形貌及界面. 器件的 *I-V* 曲线在 AM1.5 (辐照度 1000 W/m², 25 °C) 下测定.

3 结果与讨论

3.1 第一步 In-Ga-Se 预制层的研究

在共蒸发工艺中生长温度对 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 预制层 (precursors) 及最终制备的 CIGS 吸收层的影响的研究很少. Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ 薄膜晶面取向与预制层 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 的最初生长织构存在着密切关系, 共蒸工艺第一步的生长温度 (*T*_{sub}) 直接影响到预制层及最终薄膜的结晶质量 [6]. 本节将研究“三步法”工艺的第一步 (图 1 中 a 部分).

图 2 为不同衬底温度 (*T*_{sub}) 生长的预制层 XRD 图. 可以发现, 随 *T*_{sub} 的增加, 预制层从 (006) 择优取向生长转变为 (006), (300) 等取向生长. 在 300 和 340 °C 时, 预制层主要为 In₂Se₃ 相, 该相在 250—550 °C 通常以缺陷纤锌矿结构形式存在 [6]. 其中 Ga 部分替代 In 但不改变薄膜的晶体结构, 但 XRD 峰向高角度偏移. 当 *T*_{sub} 升至 400 °C 时, 由于 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 相的形成, 使得 (006), (300) 等衍射峰稍微向较高 2θ 方向偏移, 同时明显存在 (002), (004) 等 GaSe 特征峰. 与 Ga₂Se₃ 相比, In₂Se₃ 具有较低形成焓, 在较低 *T*_{sub} 时易于优先形成 In₂Se₃ [7]; 当 *T*_{sub} 升高时, Ga 优先形成中间相 GaSe, 同时高温显著促进了 GaSe 与 In₂Se₃ 互扩散反应, 导致预制层中 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 为主要成分, 分别沿 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ (006), (300) 晶面可以进一步形成有

一定择优取向 (112), (220) 的 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ 吸收层.

表 1 列出了衬底温度 *T*_{sub} 与预置层 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 粗糙度的关系, 粗糙度由台阶仪进行测量. 随 *T*_{sub} 的升高, 预置层的表面粗糙度逐渐增大. 当 *T*_{sub} 超过 400 °C 时, 粗糙度明显增加, 这将使后续生长过程中薄膜体内晶粒细小和晶界增加, 导致薄膜质量下降. 因此, 实验中第一步的生长温度选择为 400 °C. 预制层粗糙度的增加可能与形成 In₂Se 化合物有关, 衬底温度高于 400 °C 时, In₂Se 和 Ga₂Se 为气相, 从薄膜表面挥发而使粗糙度增加.

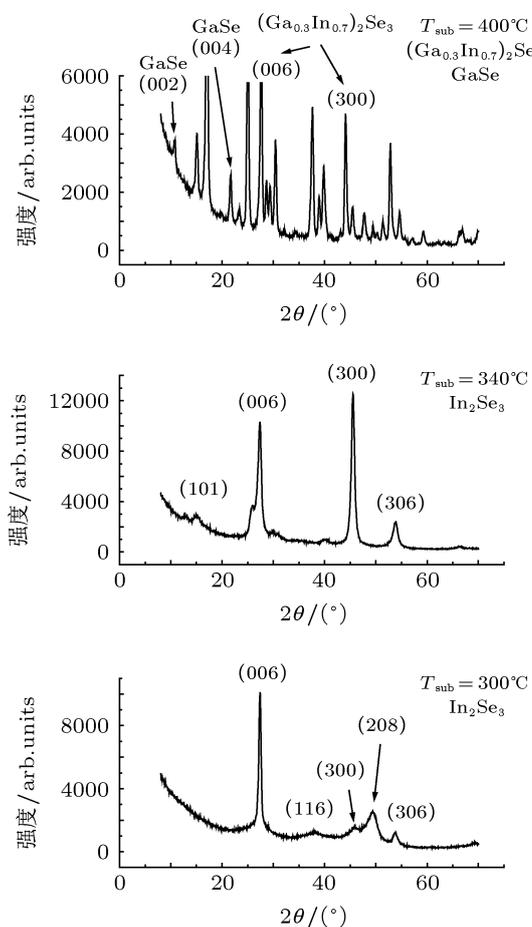


图 2 不同生长温度时 (In_xGa_{1-x})₂Se₃ 层的 XRD 图

表 1 不同生长温度对 (In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃ 层的表面粗糙度的影响

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>T</i> _{sub} /°C	440	420	400	380	360	340	320	300
<i>R</i> _a /nm	85.6	24.7	12.2	7.9	5.4	4.2	2.0	2.1

图 3 为不同衬底温度时, $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 预制层的表面 SEM 图. 可以看出, 随着衬底温度的升高, $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 的晶粒尺寸逐渐增大. 衬底温度为

300 °C 时, 薄膜颗粒尺寸很小, 接近于非晶态. 当衬底温度 400 °C 时, 晶粒大小均匀且密集紧凑, 尺寸在 1 μm 左右.

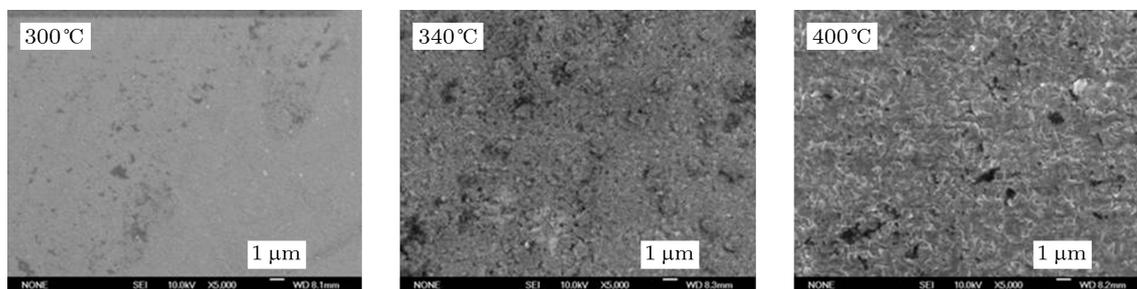


图 3 不同生长温度时, $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 预制层的表面形貌

3.2 第二步 Cu 的相变过程的研究

贫 Cu 的相变过程

完成 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 预制层沉积后, 将进行第二步 Cu 和 Se 的沉积. 在沉积 Cu 和 Se 的过程中, 把衬底温度升高到玻璃衬底所能承受的最高温度. 我们在图 1 中的 b 至 e 之间选取 8 个样品, 基本覆盖了薄膜从贫 Cu 到接近化学计

量比的所有薄膜, 对 8 个样品进行了 XRF, XRD 和 SEM 的分析. 样品的 XRF 研究结果见表 2. 可以看出, 样品的成份范围由 Cu 含量 6.65% 至 20.37%, Ga/(In+Ga) 在 0.2 左右. 从成分比例看, 其中包括有序缺陷化合物 OVC(ODC), $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$, $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$, $\text{Cu}(\text{In,Ga})_2\text{Se}_{3.5}$ (即 $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_4\text{Se}_7$), $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 的化学计量比组分.

表 2 样品 CIGS01 至样品 CIGS08 的 XRF 测试结果

样品号	Cu/%	In/%	Ga/%	Se/%	Cu/(In+Ga)	Ga/(Ga+In)
CIGS01	6.65	30.26	7.82	55.27	0.17	0.21
CIGS02	9.16	29.05	4.43	57.34	0.27	0.13
CIGS03	12.24	26.01	5.74	55.99	0.38	0.18
CIGS04	15.44	24.37	5.37	54.78	0.51	0.18
CIGS05	16.45	23.58	5.35	54.63	0.56	0.18
CIGS06	17.45	24.33	4.32	53.88	0.61	0.15
CIGS07	18.59	21.24	7.01	53.14	0.65	0.25
CIGS08	20.37	21.78	5.07	52.76	0.75	0.19

对应于表 2 中的 CIGS 薄膜, 我们进行了 XRD 分析. 随着 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 预制层中 Cu 含量的增加, 所有薄膜样品都以 (112), (220)/(204) 择优取向生长. 在样品 CIGS01 至 CIGS07 的成分范围内, 即 Cu/III 的数值在 0.17 至 0.65 之间时, 从 XRD 图 4 中可清楚地观察到 OVC 的 (002), (110) 和 (114) 特征衍射峰. 而在 Cu/III 为 0.75 的样品 CIGS08 中没有发现 OVC 的衍射峰. 我们认为在 Cu/(Ga+In) 比值为 0.17—0.65 时, 薄膜晶相基本上是 OVC(ODC)

相. 当比值为 0.61—0.75 时, 少量 OVC(ODC) 相和 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 相共存. 当成份范围超过 0.75 时, 不能检测到 OVC 相的存在.

图 5 为 CIGS01—CIGS08 薄膜的 SEM 图. 当薄膜中 Cu 含量很低时, 即 CIGS01 和 CIGS02 的样品, 样品的晶粒尺寸很小, 贫 Cu 的 OVC 相刚开始形成, 薄膜基本是少量 OVC 化合物和类非晶态的 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 化合物的混合相. 而随着 Cu 含量的增加, 薄膜呈现了层状的结构 (样品

CIGS03 和 CIGS04), 这是 $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ 化合物的典型结构 [8,9]。随着 Cu 含量的进一步增加, 薄膜的形貌继续发生大的变化, 从层状的结构向板条状转变 (CIGS05—07), 从 XRF 和 XRD 结果来看, 这些板条状的化合物应该是 $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 和 $\text{Cu}(\text{In,Ga})_2\text{Se}_{3.5}$ 相。随着 Cu 含量接近化学计量比, CIGS 薄膜的晶粒逐渐增大到 1—2 μm 量级 (CIGS08), 说明形成了化学计量比的 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 化合物。

富 Cu 的相变过程

随着薄膜中 Cu 含量超过化学计量比, 薄膜开始富 Cu, 此时结束第二步。图 6 为富 Cu 前后 CIGS 薄膜的 XRD 图。富 Cu 后, 薄膜中出现了 Cu_xSe 的 (220) 衍射峰。当衬底温度高于 523 $^\circ\text{C}$ 时, Cu_xSe 呈现液相。液相 Cu_xSe 具有大的红外发射率同时在气化时从衬底中吸收能量, 这是薄膜富 Cu 时衬底温度下降的原因。Klenk [10] 和 Tuttle [11] 等认为, 当衬底

温度高于 523 $^\circ\text{C}$ 时, 富 Cu 的 CIGS 薄膜表面覆盖有一层液相的 Cu_xSe , 在液相存在的情况下组成原子的迁移率得到提高, 从而改善了 CIGS 薄膜的结晶质量。

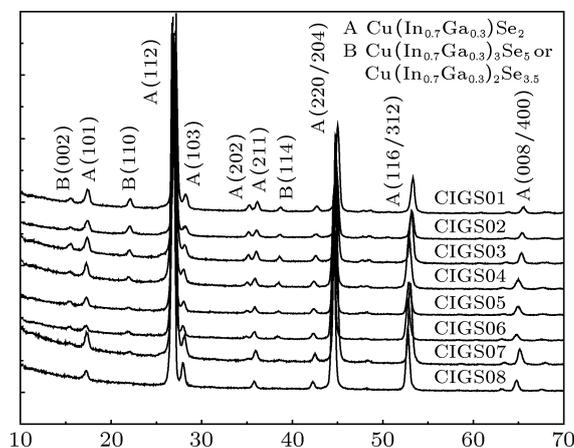


图 4 样品 CIGS01 至 CIGS08 的 XRD 衍射图

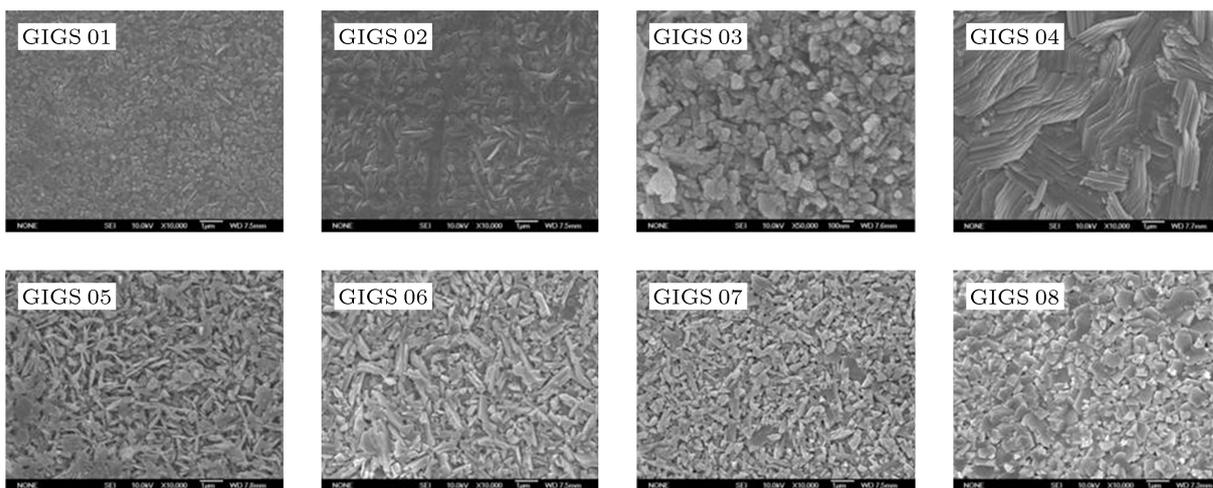


图 5 CIGS01 至 CIGS08 样品的表面 SEM 图

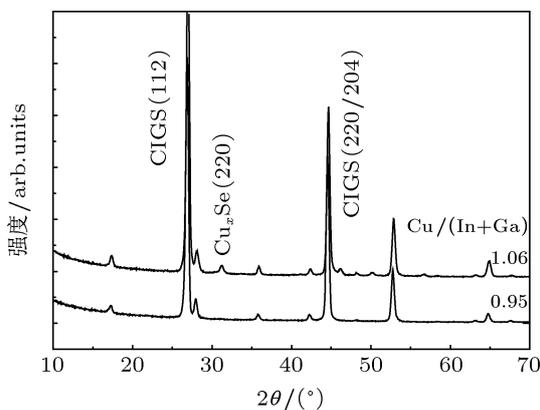


图 6 第二步富 Cu 前后薄膜的 XRD 图

一般情况下, 在薄膜稍微富 Cu 的情况下就结束第二步的沉积。此时 Cu/III 的数值在 1.05—1.15 之间。

3.3 第三步 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 相的形成

结束第二步后, 继续保持衬底温度 (恒定衬底加热功率), 开始第三步的沉积, 即蒸发 10% 左右的 In, Ga 和 Se 元素, 使其与过量的 Cu_xSe 形成接近化学计量比的薄膜。在第三步沉积过程中, 由于液相 Cu_xSe 逐渐被消耗掉, 使得衬底温度下降到最低点后逐渐升高, 一般可达到第二步下降前的温度值,

这与不同的实验设备有关.

图 7 为实验结束后薄膜的 XRD 图, 薄膜具有稍微贫 Cu 的成分 (其中, Cu 为 23.5%, In 为 19.3%, Ga 为 7.2%, Se 为 51%). 三步法的沉积 CIGS 薄膜最终呈现 (112) 和 (220/204) 的主要衍射峰, (101) 取向表明薄膜具有黄铜矿的结构.

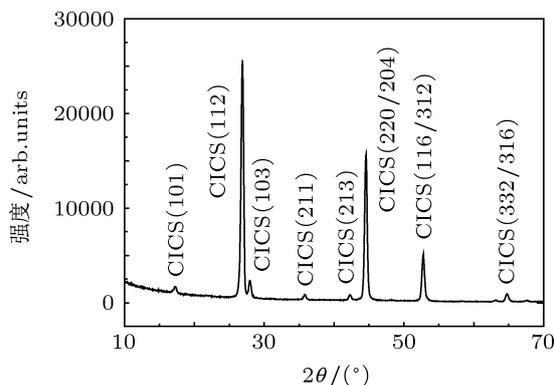


图 7 三步法制备的 CIGS 薄膜的 XRD 图

三步法工艺制备的高质量 CIGS 薄膜晶粒尺寸为 3—5 μm 左右, 且呈柱状生长, 柱状大晶粒密集紧凑贯穿整个薄膜. 利用高质量的 CIGS 薄膜所制备的太阳能电池的转换效率达到 15.35% (由中国电子科技集团第十八研究所标定), 如图 8 所示.

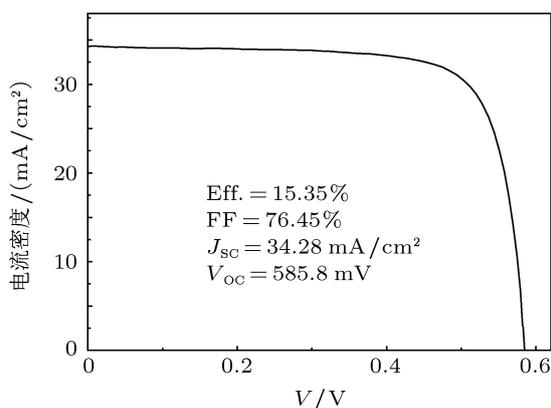
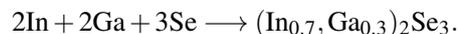


图 8 转换效率为 15.35% 的 CIGS 太阳能电池 I - V 曲线

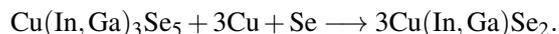
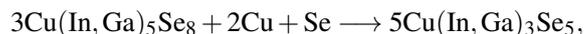
3.4 “三步法”工艺制备 CIGS 薄膜的相变过程

通过以上的实验, 我们可以得总结出“三步法”工艺制备 CIGS 薄膜的相变过程. 第一步, 共蒸发 In, Ga, Se 形成纤锌矿结构的 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$, 图 1 的 a 过程. 一般衬底温度低于 350 $^\circ\text{C}$ 时, 薄膜以 In_2Se_3 为主要组成相, 此时 Ga 未与 Se 反应而是以

非晶态的 Ga 存在. 当衬底温度升高到接近 400 $^\circ\text{C}$ 后, 会形成 Ga_2Se_2 和 GaSe 等化合物. 最终 In 和 Ga 的硒化物发生反应而形成 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ 预制层. 它的结晶状态对其后膜的生长和晶面取向有重要影响, 预制层的反应过程如下:

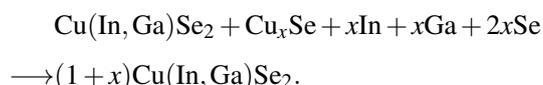


第二步, 蒸发 Cu 和 Se. 首先, Cu, Se 与预制层反应, 逐渐形成贫 Cu 的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_5\text{Se}_8$, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ 和 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_2\text{Se}_{3.5}$ 等有序缺陷化合物 (图 1 的 b—d 过程), 这一系列化合物和黄铜矿 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 具有类似的晶格结构, 不同之处是这些化合物中存在替位缺陷 In_{Cu} 和 Ga_{Cu} 以及 Cu 空位 (V_{Cu}). 继续蒸发 Cu 和 Se, Cu 向缺陷化合物内部扩散同时伴随着薄膜中 In 和 Ga 的向外扩散, 扩散出来的 In 和 Ga 和蒸发到薄膜表面的 Cu, Se 反应形成新的晶核, 增加了薄膜的厚度. 由于 In 比 Ga 的扩散速度快, 导致表面形成低 Ga 含量的薄膜.



在薄膜接近化学计量比后, 继续蒸发 Cu 和 Se, 薄膜变得富 Cu, 过量的 Cu 以二次相 Cu_xSe 的形式存在 (e 过程). 当温度高于 523 $^\circ\text{C}$ 时, Cu_xSe 以液相的形式存在, 在表面吸热导致衬底温度下降, 因此观察衬底温度的变化可以推算出薄膜中 Cu 是否过量. 第二步完成后, 薄膜由满足化学计量比的 CIGS 薄膜和存在于薄膜表面和晶界处的液相 Cu_xSe 二次相组成.

第三步, 蒸发 In, Ga 和 Se 元素, 直至 Cu_xSe 被完全消耗掉, 形成满足化学计量比的 CIGS 薄膜, 此时衬底温度恢复到下降前的初值. 这种在液相 Cu_xSe 存在下的 CIGS 薄膜的再结晶可以得到柱状大晶粒. 第三步发生的扩散反应与第二步恰好相反, 即 Cu 向外扩散与新蒸发的 In, Ga 和 Se 元素反应, 同时 In, Ga 向薄膜内部扩散, 导致形成富 In, Ga 的 CIGS 表面层.



4 结论

本文采用共蒸发“三步法”工艺沉积 $\text{Cu}(\text{In},$

Ga)Se₂(CIGS) 薄膜, 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线荧光光谱仪 (XRF)、扫描电镜 (SEM) 结合的方法归纳、总结了“三步法”工艺的详细相变过程。研究认为, 第二、三步富 Cu 至贫 Cu 转变过程是

制备高质量 CIGS 薄膜的关键相变过程。通过优化“三步法”工艺, 本研究制备出转换效率 15.35% 的 CIGS 薄膜太阳电池。

-
- [1] Philip J, Dimitrios H, Erwin L, Stefan P, Roland W, Richard M, Wittraud W, Michael P 2011 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19** 7
- [2] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, Contreras M A, Noufi R, Hermann A M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2
- [3] Zhang L, He Q, Xu C M, Xue Y M, Li C J, Sun Y T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3138
- [4] Liu F F, He Q, L F Y, Ao J P, Sun Y 2005 *Chin. J. Semiconductors* **26** 10 (in Chinese) [刘芳芳, 何青, 李凤岩, 敖建平, 孙云 2005 半导体学报 **26** 10]
- [5] Pan H P, Bo L K, Huang T W, Zhang Y, Yu T, Yao S D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 22801 (in Chinese) [潘惠平, 薄连坤, 黄太武, 张毅, 于海, 姚淑德 2012 物理学报 **61** 22801]
- [6] Contreras M A, Egaas B, King D, Swartzlander A, Dullweber T 2000 *Thin Solid Films* **361-362** 21
- [7] Guillemoles J F, Curie M, Kronik L, Cahen D, Rau U, Jasenek A, Schock H W 2000 *Thin Solid Films* **104** 20
- [8] Boehnke U C, Kuhn G 1987 *Journal of Materials Science* **22** 5
- [9] Nishiwaki S, Satoh T, Hayashi S, Hashimoto Y, Negami T, Wada T 1999 *J. Mater. Res.* **14** 12
- [10] Klenk R, Walter T, Schock H W, Cahen D 1993 *Adv. Mater.* **5** 2
- [11] Tuttle J R, Contreras M A, Tennant A, Albin D, Noufi R 1993 *23th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* New York, May, 1993 P415-421

The phase transformation of Cu(In,Ga)Se₂ film prepared by three-stage process of co-evaporation*

Liu Fang-Fang Zhang Li[†] He Qing

(Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technique, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 4 June 2012; revised manuscript received 9 December 2012)

Abstract

The Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) phase transformation during the “three-stage” evaporation is the key problem for obtaining high-quality absorber. Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) thin film has been prepared via co-evaporation “three-stage process”. The phase transformation was studied by means of XRD, XRF (X-ray fluoroscopy) and SEM. And the efficiency above 15% of CIGS film solar cell was obtained successfully.

Keywords: CIGS film, co-evaporation “three-stage process”, phase transformation

PACS: 72.80.Cw, 73.50.-h, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.62.077201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61144002).

† Corresponding author. E-mail: lzhang@nankai.edu.cn