

硒化前后电沉积贫铜和富铜的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜成分及结构的比较^{*}

敖建平[†] 杨 亮 闫 礼 孙国忠 何 青 周志强 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, 天津 300071)

(2008 年 6 月 9 日收到, 2008 年 9 月 4 日收到修改稿)

采用电沉积法获得了接近化学计量比的贫铜和富铜的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) 预置层, 研究比较了两种预置层及其硒化处理后的成分和结构特性. 得到了明确的实验证据证明, 硒化后富铜薄膜中的 Cu_xSe 相会聚集凝结成结晶颗粒分散在表面. 研究表明: 在固态源硒化处理后, 薄膜成分基本不变; 当预置层中原子比 $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 1.1$ 时, 硒化后薄膜表面存在大量的裂纹; 而当 $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) > 1.2$ 时, 可以消除裂纹的产生, 形成等轴状小晶粒; 富铜预置层硒化时蒸发沉积少量 In , Ga 和 Se 后, 电池效率已达到 6.8%; 而贫铜预置层硒化后直接制备的电池效率大于 2%, 值得进一步深入研究.

关键词: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜, 电沉积, 硒化处理, 贫铜或富铜薄膜

PACC: 6150C, 7360F, 8630J

1. 引言

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) 化合物半导体材料是制备低成本高效薄膜太阳能电池最有前途的材料之一, 经过三十多年的研究, 已进入产业化快速发展的阶段^[1]. 但由于采用的是真空技术制备 CIGS 薄膜, 所需设备昂贵, 原料材料利用率低, 目前生产成本还没有达到所预期的那么低^[2]. 电沉积法制备 CIGS 薄膜, 材料利用率可高达 95%, 设备简单, 是进一步降低成本的有效途径, 成为产业化发展的一个重要方向. 目前, 研究较多的是 CuInSe_2 薄膜 (即 $x = 0$), 且多数都是富 Cu 的, 即原子比 $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) > 1$, 而 CIGS 的研究则较少. 我国也有几个单位在进行电沉积 CIGS 薄膜的研究^[3-5], 主要采用柠檬酸盐作为络合剂. 但是, 富 Cu 薄膜中存在电阻率很低的 Cu_xSe 杂相, 不能直接用于制备电池. 通常采用两种方法对富 Cu 的预置层进行处理, 一是在硒化处理的同时沉积少量的 In , Ga 和 Se 与 Cu_xSe 反应生成贫 Cu 的 CIGS 薄膜, 制备的电池效率达到 15.4%^[6]; 二是硒化处理后在 KCN 水溶液中化学刻蚀, 除去多余的

Cu_xSe , 制备电池的最高效率为 11.5%^[7,8]. 这两种方法都有自己的缺点, 前者还需要使用真空法沉积 In , Ga 和 Se , 低成本的优势不大; 后者使用剧毒的 KCN 进行表面刻蚀, 增加了工序, 操作危险性大, 另外, 化学刻蚀影响薄膜的表面质量, 限制了电池性能的提高.

本研究小组通过大量的实验研究已经获得电沉积接近化学计量比的贫 Cu 的 CIGS 预置层的稳定工艺. 为了探索贫 Cu 的 CIGS 预置层硒化处理后直接用于制备电池的可行性, 本文对电沉积贫 Cu 和富 Cu 的 CIGS 预置层的性质及不同方法硒化后的性质进行了对比研究, 以便了解两者之间存在的差别, 为寻找改进贫 Cu 薄膜性质的途径提供依据.

2. 实验方法

采用恒电位一步电沉积法制备 CIGS 预置层, 由 CHI660C 电化学工作站控制, 溶液由 CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 和 H_2SeO_3 组成, 加入 $0.236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiCl 作为支持电解质, 以氨基磺酸和邻苯二甲酸氢钾作为 pH 缓冲剂控制溶液的 pH 值为 2.4—2.7, 由 Sartorius

^{*} 国家高技术研究发展计划 (863 新材料领域) 批准号 2006AA03Z217 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: aojp@nankai.edu.cn

的 Docu-PH⁺ 测定. 化学药品的纯度: CuCl_2 为 99.0% , InCl_3 和 GaCl_3 为 99.99% , SeO_2 为 99% , LiCl 为 95% , 氨基磺酸为 99.5% , 邻苯二甲酸氢钾为 99.8% , 均为国产商品. 电解池为常规的三电极结构, Pt 片作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 普通钠钙玻璃上用直流溅射法沉积约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 Mo 衬底作为工作电极, 大小为 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$. 先将 Mo/玻璃衬底用清洗剂进行超声波清洗, 再用去离子水进行超声波清洗, 放入 100 mL 的电解质溶液中, 然后在室温下, 没有搅拌的条件下开始电沉积, 沉积电位均为 -0.6 V (相对于饱和甘汞电极-SCE), 时间 120 min, 取出后用去离子水冲洗吹干. 溶液主要成分如表 1 所示, 其中 A 为电沉积贫 Cu 薄膜的溶液, 是本研究小组经大量实验优化的配方; B 为富 Cu 薄膜的溶液.

表 1 电沉积贫 Cu 和富 Cu 的 CIGS 薄膜的溶液主要成分					
溶液	CuCl_2/mM	InCl_3/mM	GaCl_3/mM	$\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{mM}$	pH
A	2.1	10	15	5	2.3—2.6
B ^[9]	2.56	2.40	5.7	4.5	

注: $\text{mM} = \text{mmol/L}$, 即每升溶液中的毫摩尔数.

对电沉积的 CIGS 预置层进行两种方式的硒化热处理, 一种是将试样放入真空室中加热到 550°C , 固态硒源加热到 280°C 蒸发, 在硒气氛中保持 30 min. 固态硒加热到 $240\text{—}300^\circ\text{C}$ 之间, 硒的蒸气压是稳定的^[10]. 另一种是试样在真空 Se 气氛下采用物理气相沉积(PVD)的方法再沉积少量的 In, Ga, 沉积时硒源温度 240°C 、衬底温度 550°C .

薄膜的成分和结构采用 Panalytical 公司的 PW2403 型 X 荧光光谱仪(XRF)和 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析. 薄膜的表面形貌及局部成分用 Hitachiw 公司 S-4800 场发射扫描电镜及其附带的 EDX 分析.

将硒化处理后的 CIGS 薄膜制备成太阳能电池. 电池结构为: 玻璃/Mo/GICS/CdS/i-ZnO/ ZnO :Al/Ni-Al. 用普通钠钙玻璃作为衬底, 直流溅射法沉积 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 Mo 导电层作为背电极. CdS 缓冲层用化学水浴法制备, 厚度为 $30\text{—}50\text{ nm}$; 本征 ZnO 层采用高纯度的 ZnO 靶材使用交流磁控溅射制备, 厚度为 $50\text{—}80\text{ nm}$ 膜; 低阻 ZnO :Al 层采用掺杂 2% Al_2O_3 的 ZnO 靶进行直流磁控溅射制备, 厚度为 $200\text{—}300\text{ nm}$; 最后真空蒸镀 Ni/Al 栅电极. 电池参数在室温、标准光谱为 AM1.5、辐照强度为 1000 W/m^2 的条件下进行测试.

3. 结果与分析

3.1. 电沉积 CIGS 薄膜结构特性

在 $15\text{—}30^\circ\text{C}$ 的室温下, 以 -0.6 V 恒电位沉积的贫 Cu(A 溶液中)和富 Cu(B 溶液中)CIGS 薄膜, 成分都有一定的变化范围, 如表 2 所示. 表 2 还给出了贫 Cu 和富 Cu 的 CIGS 薄膜成分典型值. 根据对 CIGS 薄膜太阳能电池的研究, 我们知道适合于制备太阳能电池的 CIGS 薄膜具有贫 Cu 的成分, 当原子比 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) = 0.69\text{—}0.98$, $\text{Ga}(\text{In} + \text{Ga}) = 0.21\text{—}0.38$ 时, 电池效率就有可能达到 19% 以上^[11]. Ga 是用于调节吸收层带隙宽度的, 当 $\text{Ga}(\text{In} + \text{Ga}) = 0$ 时, 吸收层是 CIS 材料, 带隙为 1.04 eV , 也可以得到 14% 以上效率的电池^[12]. 从表 2 中可以看出, 贫 Cu 预置层中 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) = 0.75\text{—}0.91$, $\text{Ga}(\text{In} + \text{Ga}) = 0.12\text{—}0.37$, 符合制备高效电池的要求, 只是 Ga 的含量有时候偏低; 而富 Cu 预置层中 $1.0 < \text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) < 1.2$, 不能直接用来制备电池. 从表 2 中还可以看出, Ga 含量的变化范围比较大. 经反复实验发现, 室温的变化对薄膜中 Ga 的含量影响很大, 随着温度的增加, Ga 含量增加较多, 相应地 In 含量下降, 因此对 $\text{Ga}(\text{In} + \text{Ga})$ 比的影响较大. $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 实际上就是 CuInSe_2 和 CuGaSe_2 的固溶体, 它们的标准生成自由焓 $\Delta G_f^\circ(\text{kJ/mol})$ 与温度 $T(\text{K})$ 的关系为^[13]

$$\Delta G_{\text{f}(\text{CuGaSe}_2)}^\circ = -224.67 + 0.0422T, \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{f}(\text{CuInSe}_2)}^\circ = -218.05 + 0.0439T, \quad (2)$$

其中 CuGaSe_2 的标准生成自由能比 CuInSe_2 的小, 随着温度的增加, 标准自由能都有所升高. 但是, CGS 的温度系数更小, 增加的速度比较慢. 这可能就是引起电沉积 CIGS 薄膜中 Ga 含量随温度增加而上升的原因.

XRD 测试表明, 这两种薄膜结晶性都很差, 如图 1(a)所示. 根据 Scherrer 公式, 用(112)峰的半高宽估算晶粒大小约 $10\text{—}15\text{ nm}$, 与文献 14 报道的结果相似.

在电沉积 CuInSe_2 的研究中, 一般得到的薄膜是非晶态的或由几个纳米大小的晶粒组成, 结合 Cu-In-Se 的电位-pH 图分析, 薄膜的组成可能是 CuInSe_2 , CuSe , In_2Se_3 和单质 Se, 具体由哪些化合物组成与薄膜的总成分有关^[15,16]. 但是, 由于薄膜是非

表 2 电沉积的贫 Cu 及富 Cu 的 CIGS 薄膜典型的成分(原子百分比)

种类		Cu/ %	Ga/ %	Se/ %	In/ %	Cu/(In + Ga)	Ga/(In + Ga)
溶液 A	成份变化范围典型成分	22.2	3.2	47.8	18.5	0.75	0.12
		~ 23.9	~ 11.0	~ 50.8	~ 22.7	~ 0.91	~ 0.37
		22.69	7.54	49.75	20.03	0.82	0.27
溶液 B	成份变化范围典型成分	26.1	2.7	48.5	17.8	1.04	0.11
		~ 27.8	~ 11.0	~ 50.0	~ 22.9	~ 1.18	~ 0.44
		26.53	6.29	49.40	17.78	1.10	0.26

注 沉积条件为室温(15—30℃)无搅拌, 沉积电位 - 0.6 V(vs. SCE)时间 30 min.

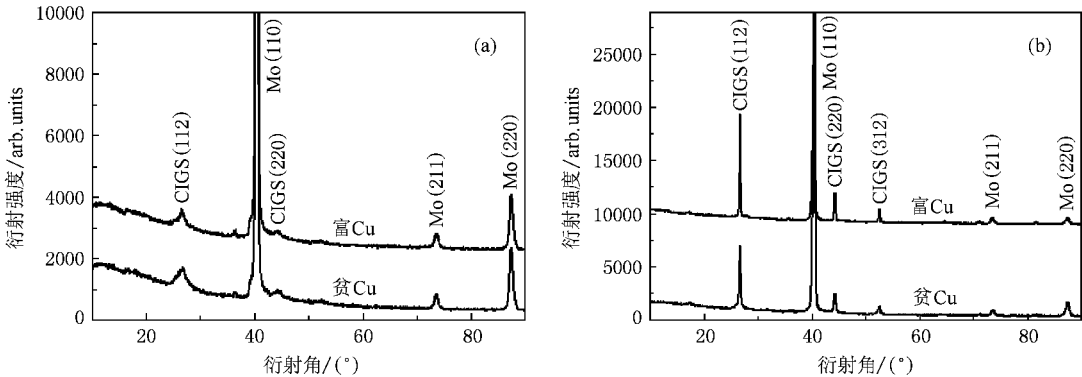


图 1 电沉积 CIGS 预置层(a)与其固态源硒化后(b)典型的 XRD 图

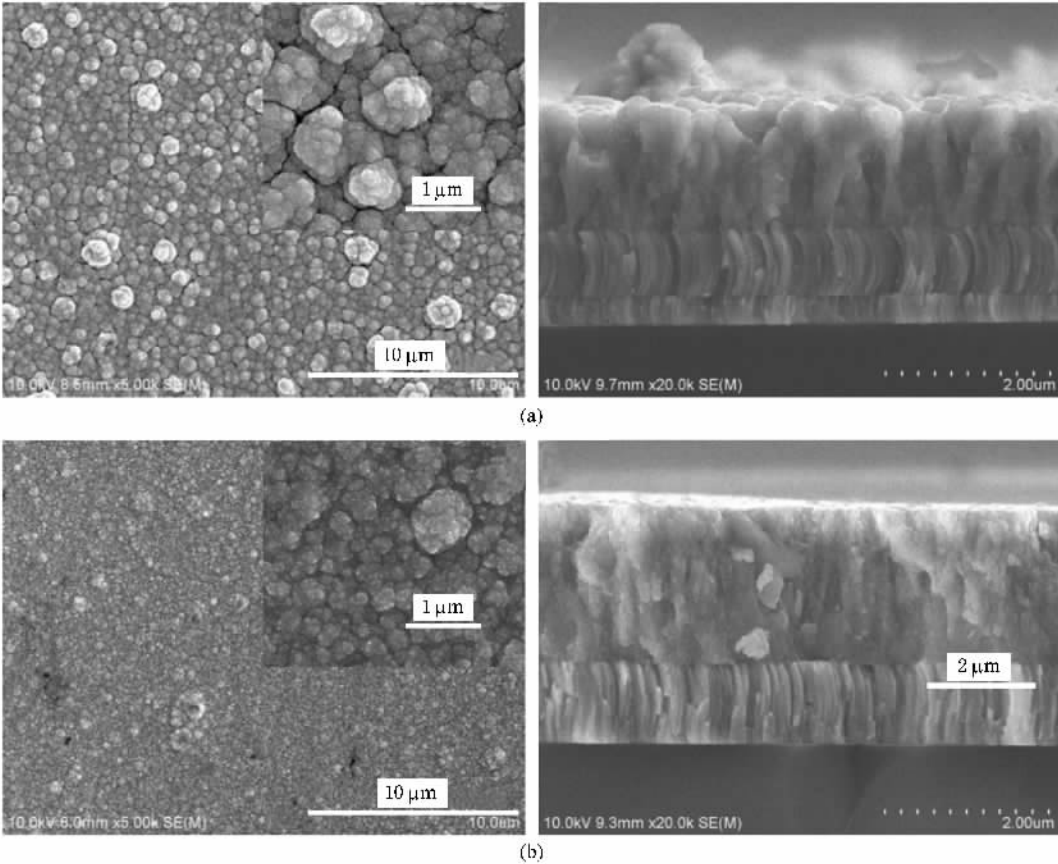


图 2 电沉积的 CIGS 预置层表面和断面 SEM 图 (a)贫 Cu 的 (b)富 Cu 的

晶或纳米晶构成 ,XRD 无法测得薄膜中究竟由哪些相组成 .电沉积 CIGS 与 CIS 的条件相近 ,只是多了一种 Ga^{3+} 离子 ,且它与 In^{3+} 属于同一个主族 ,因此可以推测 CIGS 与 CIS 具有相似的特点 .如果薄膜中 Se 含量高 ,对于贫 Cu 的 CIGS 薄膜 ,主要由 CIGS 和单质 Se 组成 ,其中 Cu 含量低的具有较多的有序缺陷 ,或者也可以认为它由 α 相黄铜矿的 CIGS 和有序缺陷黄铜矿的 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ 固溶组成 ,这是由于 CIGS 化合物半导体材料所特有的缺陷容忍度决定的^[17] .对于富 Cu 的 CIGS 薄膜 ,主要由 CIGS , Cu_2Se 和单质 Se 组成 .如果 Se 含量低 ,则薄膜中不会有单质 Se 存在 .

电沉积的贫 Cu 的和富 Cu 的 CIGS 预置层表面和断面形貌用 SEM 测试如图 2 所示 .从图中可以看出 ,贫 Cu 的表面结构较疏松、颗粒更大 ,颗粒之间存在大量的细小裂纹 ;从断面来看 ,结构也比较疏松 ,表面有较大的岛状堆积物 .而富 Cu 的表面颗粒细小、致密 ;从断面看 ,结构致密、表面平整 .可能是由于富 Cu 的 CIGS 预置层中 ,导电性良好的 Cu_xSe 容易在薄膜的针孔之间生成 ,充填了薄膜之间的裂纹、孔隙等缺陷 ,使沉积薄膜致密均匀^[9] .而贫 Cu 的导电性较差 ,不会形成 Cu_xSe ,因而形成的薄膜疏松 ,裂纹较多 .

3.2. 固态源后硒化处理

将电沉积的贫 Cu 和富 Cu 的 CIGS 薄膜在固态

源中进行硒化处理 ,衬底温度为 550°C ,硒源的温度为 280°C ,处理 30 min .处理前后 CIGS 薄膜的典型成分如表 3 所示 ,可以看出 ,处理前后薄膜成分变化不大 .但是 ,硒化条件的变化对薄膜成分有较大的影响 ,当硒源温度较低时 ,无论是富 Cu 还是贫 Cu ,薄膜中的 Se 含量损失较大 ,原子百分比可下降 3%—4% .这是因为硒压不足时 ,薄膜中的 Se 元素在 250°C 以上的高温下容易挥发 .此外 ,薄膜中的 In 也会因为高温下 Se 压不足形成易挥发 In_2Se 化合物而流失^[18] .因此 ,只要硒化条件合适 ,薄膜中的成分是不会改变的 .文献[9]认为 ,在固态源中硒化必然会造成 Se 的流失 ,与本文的结果不一致 .

对硒化后的 CIGS 薄膜进行 XRD 测试 ,结果表明薄膜的结晶结构有所改善 ,呈(112)择优 ,如图 1(b)所示 .由 Scherrer 公式估算晶粒的大小在 60—80 nm 之间 ,贫 Cu 和富 Cu 薄膜没有太明显的差别 .SEM 测试结果如图 3 所示 ,从图 3(a)中可以看出 ,贫 Cu 薄膜表面生成了大量的裂纹 ,比预置层中的裂纹宽得多 ,从断面图看裂纹贯穿整个薄膜直到 Mo 表面 ,结构比预置层疏松得多 .这是因为硒化过程中预置层的非晶或纳米晶结构再结晶团聚形成较大的晶粒变得更加致密 ,因而收缩导致裂纹形成 .

富 Cu 预置层硒化后的 SEM 测试结果如图 3(b)所示 ,表面颗粒的大小与处理前相比变化不大 ,表面形成了很多粗大的裂纹 ,分布稀疏 ,之间有更细小裂纹 ;与贫 Cu 薄膜明显不同的是有许多结晶颗粒分

表 3 硒化前后 CIGS 薄膜成分的比较(原子百分比)

硒化前后		Cu/ %	Ga/ %	Se/ %	In/ %	Cu(In + Ga)	Ga(In + Ga)
贫 Cu	前	23.73	5.40	50.30	20.57	0.91	0.21
	后	24.02	5.48	49.68	20.82	0.91	0.21
富 Cu	前	26.53	6.29	49.40	17.78	1.10	0.26
	后	25.86	6.28	49.98	17.88	1.07	0.26

散堆积在表面 .为了分析结晶颗粒与其他部分的成分是否相同 ,对图 3(b)试样的 A ,B ,C 三点进行了 EDX 测试 ,如表 4 所示 .表中还列出了该试样硒化前后用 XRF 测得的成分 ,可以看出处理前后的 CIGS 薄膜成分基本不变 .A 点主要由 Cu 和 Se 组成 ,占 98.5% , $\text{Se}/M = 1.48$.Cu-Se 相图^[13]表明 Cu 和 Se 形成的化合物主要有 Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , Cu_3Se_2 ,CuSe , CuSe_2 ,对于 CuSe 和 CuSe_2 ,当温度高于 524°C 时全部成液相 ,为了方便起见 ,常将 Cu-Se 化合物表示为 Cu_xSe ,其中 $x = 0.5\text{—}2$.可见 A 点的成分是由 CuSe

和 CuSe_2 以接近 1 : 1 的比例构成的 ,也可以写成 Cu_xSe ($x \approx 0.67$) .B 点的成分中 Cu 含量低于 XRF 测得的平均值 ,远小于 A 点的值 , $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) = 0.97$,呈贫 Cu 状态 ;Se 含量也比平均值低 ,说明在热处理过程中硒压不足使部分 Se 流失了 ;因此 ,在 A 点上不会有多余的单质 Se 存在 .C 点代表了薄膜的内部 ,其成分也由富 Cu 变为贫 Cu , $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) = 0.90$,而 Se 含量增加 , $\text{Se}/M = 1.02$ ($M = \text{Cu} + \text{In} + \text{Ga}$) ,这可能是由于薄膜中的 Cu 向表面富集减少了金属的含量 ,从而使 Se/M 比增加 .根据 A ,B ,C 点

成分分析,可以清楚地看出 Cu 在薄膜中具有自动富集的作用,多余的 Cu 会以低熔点的 CuSe 和 CuSe₂ 的化合物形式析出,并溢出到薄膜表面聚集成单晶颗粒,大小可以达到 3—4 μm,在实验中得到直接的证据证明这种现象. Cu_xSe 相富集现象在溅射后硒化的真空法中也存在^[19],是由于 CIGS 薄膜特性所

致. CIGS 薄膜表面及晶界会自发形成贫 Cu 相,是因为 CIGS 的极性表面(112)比非极性表面(220)更稳定,但是极性表面必须重构以消除纯阳离子和纯的阴离子平面交替沿极轴形成的静电偶极子. 这种重构会形成一层 Cu 空位或 In 替代 Cu 的位置,自发形成贫 Cu 的表面层^[20—22].

表 4 富 Cu 预置层硒化处理前后的成分及硒化后不同位置的成分(原子百分比)

试样	Cu/%	In/%	Ga/%	Se/%	Cu/(In + Ga)	Ga/(In + Ga)	Se/M
硒化前	26.38	17.29	7.02	49.31	1.09	0.29	0.97
硒化后	26.39	17.44	7.10	49.07	1.08	0.29	0.96
A 点	38.79	1.36	0.11	59.74	26.39	0.07	1.48
B 点	25.51	19.41	6.87	48.22	0.97	0.26	0.93
C 点	23.51	19.97	6.02	50.507	0.90	0.23	1.02

注: 硒化前后的成分由 XRF 测试,不同点的成分由 EDX 测试;M = Cu + In + Ga.

从 SEM 图中,我们还得到一个重要的结论,硒化过程中 CuSe 和 CuSe₂ 液相并没有像共蒸发三步法一样促使 CIGS 薄膜晶粒长^[23],也就说,液相辅助生长机理在这里没有明显的作用. 这是因为预置层的组成与共蒸发不同,前面已经提到,富 Cu 的 CIGS

预置层的成分主要由非晶的 CIGS、Cu_xSe 组成,而共蒸发三步法第一步形成的是(In,Ga)₂Se₃ 相,第二步是与 Cu 和 Se 反应逐步形成结晶良好的 CIGS,再生成多余的液相 Cu_xSe 促使晶粒长大^[24]. 这说明我们没有必要过分强调电沉积预置层一定要富 Cu,为取

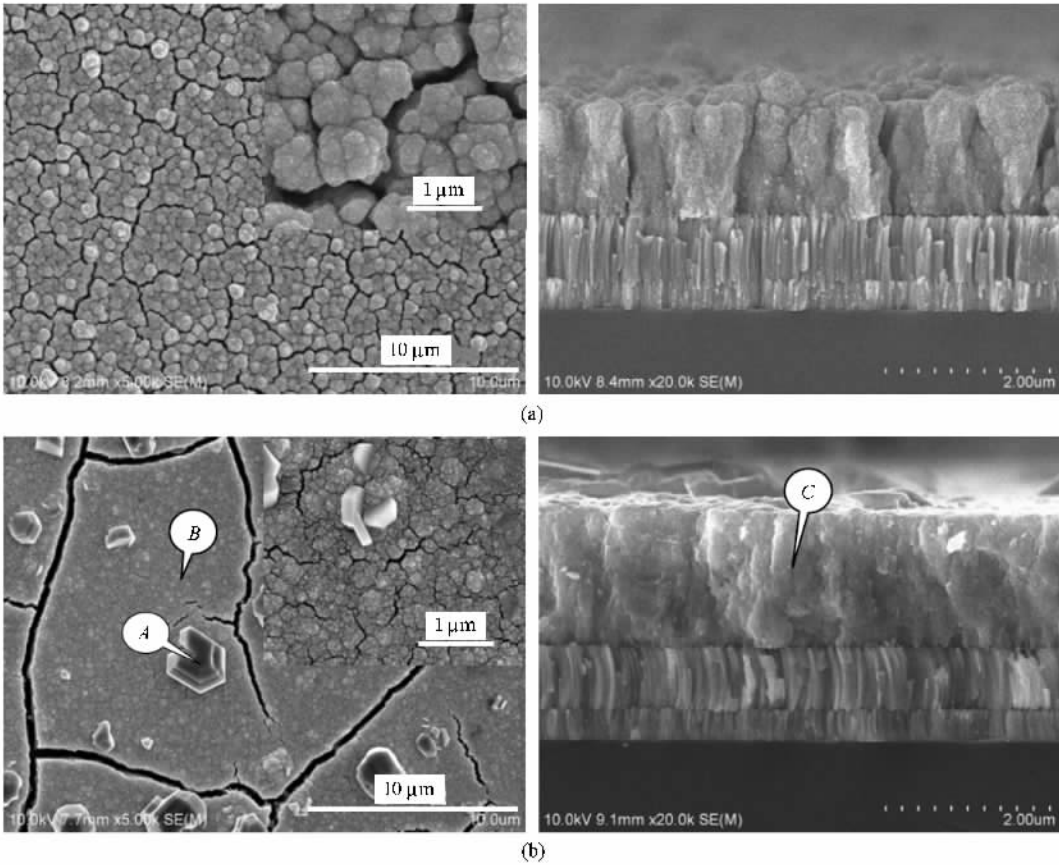


图 3 固态源硒化后 CIGS 薄膜的 SEM 表面及断面图 (a) 贫 Cu 的 (b) 富 Cu 的

消硒化后真空补充 In ,Ga 或化学浸蚀的步骤提供了实验依据.

将贫 Cu 的 CIGS 预置层经硒化处理后制备成电池 ,具有一定的光电效应 ,电池效率最好达到 2.39% ($V_{oc} = 272\text{ mV}$, $J_{sc} = 19.84\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.44$) ,这与真空法制备的相同成分薄膜相比 ,电池的效率要低得多 ,主要是薄膜的结晶质量差以及表面有大量的裂纹造成的 .而富 Cu 的 CIGS 薄膜电阻率太小 ,不具备半导体特性 ,制备的电池没有光电效应 ,因为富 Cu 薄膜的 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) > 1$,有部分 Cu_xSe 存在使薄膜呈导体而不具备半导体特性 ,这一点对于真空法制备的薄膜也是一样的 .

3.3. PVD 硒化处理

富 Cu 的预置层在硒化过程中用真空共蒸法沉积少量的 In ,Ga 和 Se(以下简称 PVD 硒化) ,可以使 Cu_xSe 杂相与 In ,Ga 和 Se 反应进一步生成 $\text{Cu}(\text{In} , \text{Ga})\text{Se}_2$,从而改善薄膜的光电性质 ,这与共蒸发三步法制备 CIGS 时第三步的机理相同^[24] . 为了比较贫 Cu 与富 Cu 预置层之间的不同 ,我们对贫 Cu 的预置层也进行了同样的 PVD 处理 .处理后薄膜的成分会发生比较大的变化 ,主要是 In 和 Ga 的含量增加 ,Cu 的含量下降 ,特别是富 Cu 薄膜 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga})$ 的比由大于 1 变为小于 1 贫 Cu 薄膜 ,成分变得适合制备电池 ,而 Se 含量变化不大 ,如表 5 所示 .对处理后的试样进行 XRD 测试 ,结果与图 1(b)相似 ,平均晶粒大小也是 60—80 nm .图 4 所示是处理后薄膜的 SEM 图 ,可以看出表面呈现出较大的结晶颗粒 ,除此之外与上述固态源中硒化的形貌基本相同 .富 Cu 薄膜表面也产生粗大的裂纹 ,分布比较稀疏 ,而贫 Cu 的产生的裂纹比较细而密 .从断面看 ,富 Cu 薄膜表面更平整 ,界面清晰 ,虽然晶粒细小但结晶致密 ;而贫

Cu 的表面好象覆盖了一层云雾 ,界面模糊 ,薄膜内结构也比较疏松 .

一步法电沉积 CuInSe_2 预置层进行硫化再结晶处理可以得到柱状大晶粒的薄膜^[7] ;涂覆法制备 CuInSe_2 疏松多孔预置层经快速热处理也可以生成大晶粒的高质量薄膜^[25-26] . 因此 ,对电沉积 CIGS 预置层进行快速热处理有可能消除裂纹并得到柱状大晶粒的薄膜 ,我们将对此进行更深入的研究 .

实验中还发现当预置层中 Cu 含量较高 , $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) > 1.2$ 时 ,PVD 硒化后表面没有裂纹 ,断面的形貌呈等轴晶粒状 ,如图 4(c)所示 .经反复实验表明 ,在固态源中硒化也是一样 ,当 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) > 1.2$ 时 ,就不会产生裂纹 ,断面也呈等轴晶粒状 .这表明电沉积 CIGS 预置层中 Cu 含量足够高时 ,可以避免在硒化中产生裂纹 ,原因有待于进一步研究 .

由于 CIGS 薄膜具有很宽的成分容忍度 ,贫 Cu 和富 Cu 的预置层经 PVD 硒化后都可以用于制备电池 .目前 ,我们用贫 Cu 的预置层经 PVD 硒化后制备的电池最高效率为 2.34% , ($V_{oc} = 292\text{ mV}$, $J_{sc} = 23.63\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.34$) ;富 Cu 的电池最高效率为 6.80% ($V_{oc} = 488\text{ mV}$, $J_{sc} = 27.41\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.51$) .电池的断面结构如图 5 所示 ,其中贫 Cu 预置层无论是哪种硒化处理制备成电池后得到的断面图都与图 5(a)相似 ,仍然可以看 CIGS 薄膜中有许多贯穿的裂纹 .富 Cu 的预置层经 PVD 硒化后制备的电池断面如图 5(b) .仔细观察可以看出富 Cu 的电池中 CIGS 与 CdS 结合的界面结构致密 ,而贫 Cu 的较松散 ,这可能是贫 Cu 电池效率更低的主要原因之一 .另一个原因可能是贫 Cu 预置层经 PVD 硒化后 ,In ,Ga 的含量增加 ,进一步降低了 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga})$ 的比值 ,使 Cu 含量过低 .

表 5 PVD 硒化前后 CIGS 薄膜成分的比较 (原子百分比)

PVD 硒化前后		Cu/ %	Ga/ %	Se/ %	In/ %	$\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga})$	$\text{Ga}(\text{In} + \text{Ga})$
贫 Cu	前	23.16	4.12	50.89	21.83	0.89	0.16
	后	20.48	5.45	50.53	23.54	0.71	0.19
富 Cu	前	27.818	4.68	48.90	18.61	1.19	0.20
	后	22.548	5.66	50.73	21.07	0.845	0.21

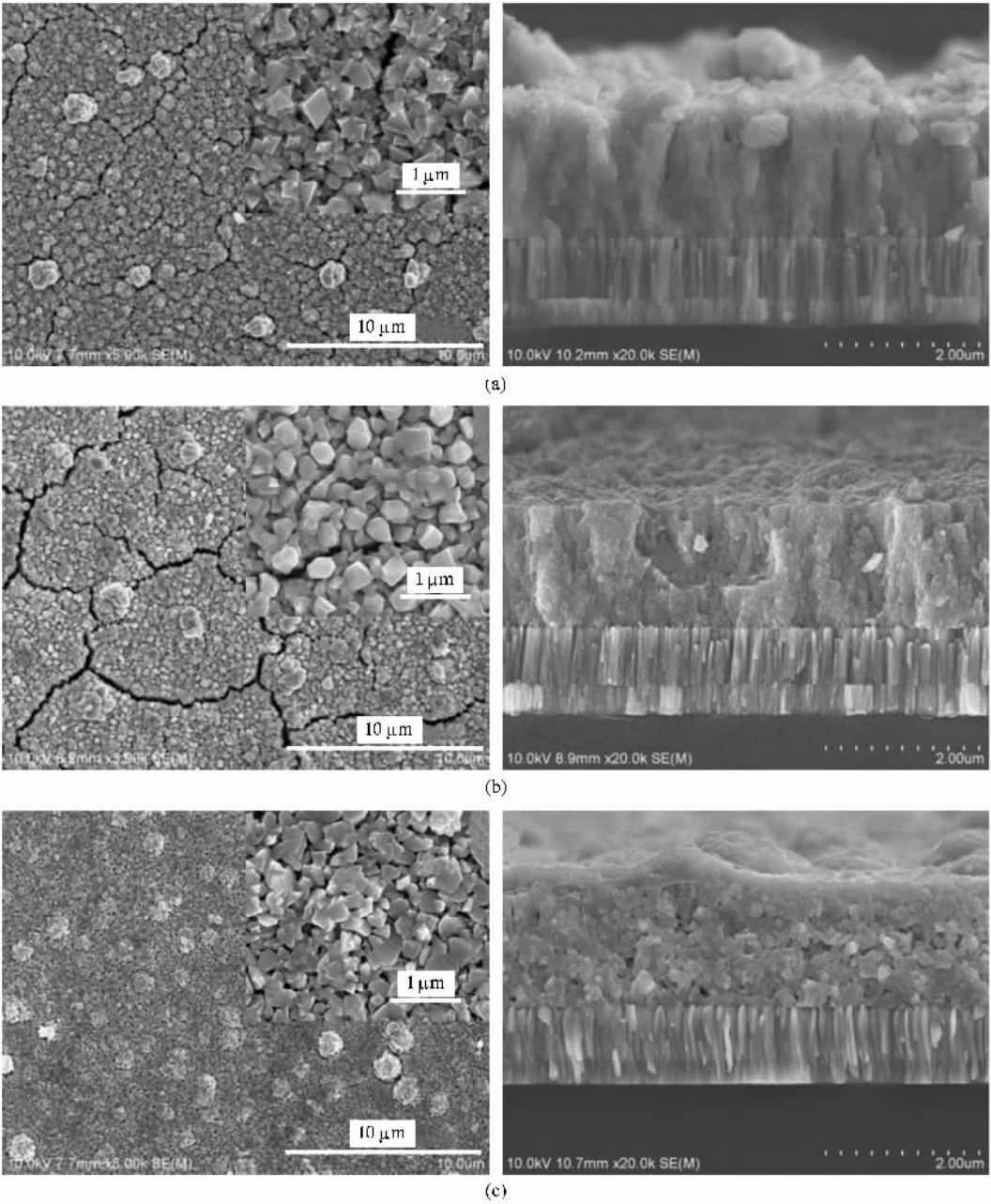


图 4 PVD 硒化后 CIGS 薄膜典型的 SEM 表面和断面形貌 (a) 贫 Cu 的 (b) $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) = 1.08$ (c) $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) = 1.26$

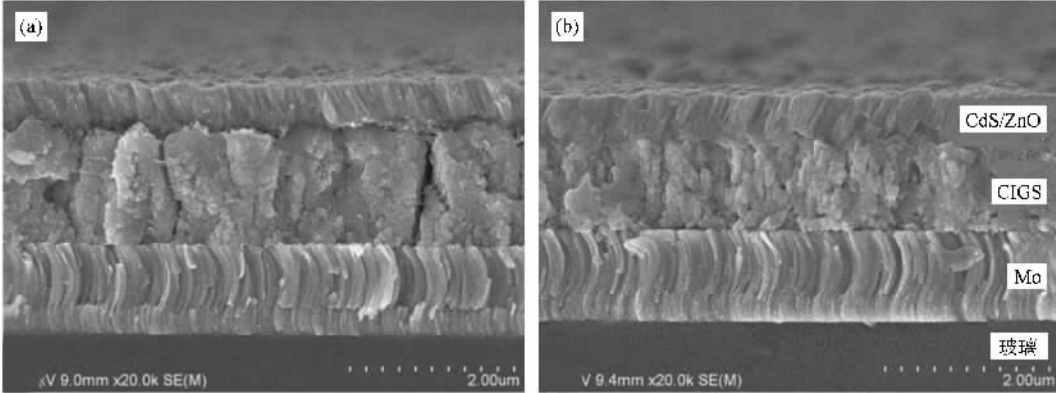


图 5 电沉积 CIGS 薄膜制备的电池断面 SEM 图 (a) 贫 Cu 电池 (b) 富 Cu 电池

4. 结 论

采用一步法电沉积获得了接近化学计量比的贫 Cu 的 CIGS 预置层, 这种成分的预置层经固态源硒化处理后, 可以直接制备成电池, 而不需要 KCN 溶液进行化学刻蚀或共蒸发补充少量的 In, Ga 和 Se, 电池效率达到 2.39%。但是, 这种预置层在硒化的过程中会产生裂纹, 为此, 对比了富 Cu 的 CIGS 预置层硒化处理后的特性。结果表明, 富 Cu 预置层在 $1 < \text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) < 1.10$ 时, 与贫 Cu 的预置层一样, 硒化后也会产生粗大的裂纹, 且表面出现一些

Cu_xSe 结晶颗粒, Cu_xSe 相没有起到辅助晶粒长大的作用, 却具有很强的自身凝聚并向表面溢出的性质。但是, 无论是贫 Cu 还是富 Cu, 预置层硒化处理前后成分变化不大。这说明贫 Cu 预置层经固态源硒化处理与富 Cu 的预置层没有本质的区别, 有望得到像富 Cu 预置层一样高效率的电池, 值得进一步深入研究。当 $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga}) > 1.20$ 时, 无论是固态源硒化还是 PVD 硒化处理, 都不会产生裂纹, 表明富 Cu 量足够多时具有抑制裂纹产生的作用。采用贫 Cu 的和富 Cu 的 CIGS 薄膜预置层经 PVD 硒化处理后制备的电池效率最好分别达到 2.34% 和 6.80%。表明富 Cu 的预置层比贫 Cu 的质量更好些。

- [1] Ullal H S, Roedern B 2007 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC) and Exhibition. Milan, Italy. September 3-7 (<http://www.i-micronews.com/upload/conference/Milano07ECPVSE C.pdf>)
- [2] Britt J S, Huntington R, Alsbury J, Wiedeman S, Beck M E 2006 Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference 1 388
- [3] Zhang L, Jiang F D, Feng J Y 2003 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 80 483
- [4] Xia D L, Xu M, Li J Z, Zhao X J 2006 Journal of Synthetic Crystals 35 1146 (in Chinese) [夏冬林、徐 慢、李建庄、赵修建 2006 人工晶体学报 35 1146]
- [5] Zhang Z A, Liu F Y, Lu Y, Lai Y Q, Li J, Liu Y X 2007 The Chinese Journal of Nonferrous Metals 14 560 (in Chinese) [张治安、刘芳洋、吕 莹、赖延清、李 杰、刘业翔 2007 中国有色金属学报 17 560]
- [6] Bhattacharya R N, Hiltner J F, Batchelor W 2000 Thin Solid Films 361/362 396
- [7] Kessler J, Sixx-Kurdi J, Naghavi N, Guillemoles J F, Lincot D, Kerrec O, Lamirand M, Legras L, Mogensen P 2005 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain 1704
- [8] Josta S, Hergerta F, Hocka R, Schulze J, Kirbsb A, VoXb T, Purwinse M, Schmid M 2007 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 636
- [9] Calixto M E, Dobson K D, McCandless B E, Birkmire W 2006 J. Electrochem. Soc. 153 G521
- [10] Li J, Zhu J 2007 Acta Phys. Sin. 56 574 (in Chinese) [李 健、朱 洁 2007 物理学报 56 574]
- [11] Philip J, Roland W, Uwe R, Julian M, Matthias K, Thomas S, Gerhard B, Werner J H 2007 Prog. Photovolt. Res. Appl. 15 507
- [12] Mitchell K, Eberspacher C, Ermer J 1988 Proceedings of 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1384
- [13] Ider M 2003 Ph. D. Dissertation. (Florida: University of Florida) p193
- [14] Vedel J, Thouin L, Lincot D 1996 J. Electrochem. Soc. 143 2173
- [15] Savadogo O 1998 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 52 361
- [16] Oliveira M C F, Azevedo M, Cunha A 2002 Thin Solid Films 405 129
- [17] Ao J P 2007 Ph. D. Dissertation. (Tianjin: Nankai University) p37 (in Chinese) [敖建平 2007 博士论文(南开大学)第 37 页]
- [18] Matsushita H, Jitsukawa H, Takizawa T 1996 Journal of Crystal Growth 166 712
- [19] Li W, Sun Y, Liu W, Li F Y, Zhou L 2006 Chin. Phys. 15 878
- [20] Zhang S B, Wei S H 2002 Physica Review B 65 81402(R)
- [21] Yan Y, Jones K M, Abushama J, Young M, Asher S, Al-Jassim M M, Noufi R 2002 Appl. Phys. Lett. 81 1008
- [22] Persson C, Zunger A 2005 Appl. Phys. Lett. 87 211904
- [23] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S 1994 Appl. Phys. Lett. 65 198
- [24] Li W, Ao J P, He Q, Liu F F, Li F Y, Li C J, Sun Y 2007 Acta Phys. Sin. 56 5009 (in Chinese) [李 微、敖建平、何 青、刘芳芳、李凤岩、李长健、孙 云 2007 物理学报 56 5009]
- [25] <http://www.nanosolar.com/RapidThermalProcessing.htm>
- [26] Van-Duren J K J, Leidholm C, Pudov A, Robinson M R, Roussillon Y 2007 Technical Digest of the International PVSEC-17 (Fukuoka, Japan) PL5-3 48

Comparison of the compositions and structures of electrodeposited Cu-poor and Cu-rich $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ films before and after selenization^{*}

Ao Jian-Ping[†] Yang Liang Yan Li Sun Guo-Zhong He Qing Zhou Zhi-Qiang Sun Yun

(*Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technique, Nankai University, Tianjin Key Laboratory of*

Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin 300071, China)

(Received 9 June 2008; revised manuscript received 4 September 2008)

Abstract

Cu-poor and Cu-rich near stoichiometric $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) precursor films were obtained by one-step electrodeposition from acid aqueous baths, and the compositions and structures of the as-deposited films before and after selenization were investigated. The straightforward experimental evidence was first obtained, which showed that Cu_xSe compound was conglomerated as rather large crystal grains which was distributed on the surface of the film for the Cu-rich films after selenization. The results indicated that the film composition was changed barely after selenization. When the ratio $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 1.1$, there were many cracks on the surface of CIGS after selenization. When $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) > 1.2$, no cracks were formed on the surface of the thin films. The efficiency of solar cells built directly from Cu-poor films after selenization achieved above 2%, which is pending further investigation. Furthermore, the efficiency of solar cells built from Cu-rich CIGS films after selenization and deposition of a few In, Ga and Se by PVD has achieved 6.8%.

Keywords: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin films, electrodeposition, selenization, Cu-poor or Cu-rich films

PACC: 6150C, 7360F, 8630J

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program for Advanced Materials of China (Grant No. 2006AA03Z217).

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