

## 两步法制备 CIGS 薄膜的工艺研究

廖 成 韩俊峰 江 涛 谢华木 焦 飞 赵 夔\*

(北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 本文主要研究了“预制层硒化法”制备铜钢镓硒(CIGS)薄膜的工艺。采用磁控溅射的方式制备 In、Cu-Ga 金属预制层, 然后进行硒化(450 °C)以及退火处理(550 °C)。SEM 结果表明, 在室温下溅射沉积 In 薄膜, 并且采用 Mo/Cu-Ga/In/Cu-Ga/In 的叠层顺序, 可以获得平整致密的 CIGS 薄膜。XRD 和 SEM 测量显示, 以单质硒作为硒源, 在 450 °C 的硒化之后生成分离的 CIS 和 CGS 相, 惰性氛围的高温退火可以使分离的 CIS 和 CGS 相互融合, 形成均一化的 CIGS 四元化合物。在此基础上, 最终完成的 CIGS 电池光电转换效率为 7.5%。

**关键词:** 预制层硒化法; 铜钢镓硒; 金属预制层; 退火

中图分类号: TM914.4<sup>+</sup>2; TN305.92

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0001-05

## Study on Two-Step Process of Preparing CIGS Films

LIAO Cheng HAN Jun-Feng JIANG Tao XIE Hua-Mu JIAO Fei ZHAO Kui\*

(State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The method of “selenization of stack element layers” to prepare CIGS films was studied in this article. Cu-Ga and In metallic layers were deposited alternatively by magnetic sputtering, which was followed by selenization(450 °C) and annealing(550 °C). The SEM showed that CIGS film appeared smooth and compact when the precursors were sputtered at low substrate temperature and with a sequence of Mo/Cu-Ga/In/Cu-Ga/In. After selenization, the bi-layer film was attained from the SEM pictures. The XRD indicated that double layers were composed of CIS on the top and CGS on the bottom. Moreover, the separate CIS and CGS phases came to the homogeneous CIGS phase if an annealing process in inert atmosphere without selenium was introduced after selenization. Based on these improvements, the CIGS solar cell got a conversion efficiency of 7.5%.

**Key words:** selenization of stack element layers; CIGS; metallic precursor; annealing

## 0 引 言

铜钢镓硒(CIGS)薄膜电池是近年来发展最快、最有前景的一类新型光伏电池。它具有以下优势: (1)高转换效率: 目前实验室最高效率 19.9%<sup>[1]</sup>, 由美国国家可再生能源实验室(NREL)研发, 在薄膜电池中处于领先地位; (2)低成本潜力: 材料消耗量低, 可以通过工艺改进降低一次性投入, 有希望将成本降

至 1\$·W<sup>-1</sup>; (3)抗辐射、长寿命: 户外测试验证效率不衰减<sup>[2]</sup>, 适用于空间电池, 如人造卫星、各种空间探测器等。铜钢硒(CIS)是一种黄铜矿结构直接带隙半导体材料, 室温下其本征带宽只有 1.02 eV, 引入 Ga 替代部分 In 可以改善禁带宽度<sup>[3-4]</sup>, 有利于提高开路电压, 进而提高光电转换效率。CIGS 对高于其带宽的光子具有很强的吸收, 吸收系数高达 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>。因此, CIGS 是薄膜太阳能电池主吸收层材料的最佳选择

收稿日期: 2010-07-27。收修改稿日期: 2010-08-25。

北京市自然科学基金重点资助项目(No.H030630010120)。

\*通讯联系人。E-mail: KZhao@pku.edu.cn

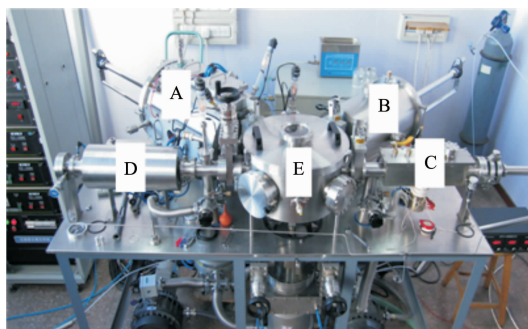
之一。

目前,制备 CIGS 薄膜的方法主要有两种:“三步共蒸法”(三步法)和“预制层硒化法”(两步法)。三步法能够在小样片上制备出高效率的电池器件,但对控制的精确要求和工艺的复杂程度使其难以推广到大规模生产线。相比之下,先溅射金属预制层,再进行硒化处理的三步法工艺更简单,容易向大面积推广。其中,金属预制层的成膜质量直接影响 CIGS 膜的性能。通过优化其制备工艺,得到致密均匀的预制层薄膜是三步法工艺的关键<sup>[5-9]</sup>。硒化过程通常要用到硒化氢气体<sup>[10-12]</sup>才能取得较好的结果。这种气体剧毒、昂贵,带来安全和成本等一系列问题,因此寻找硒化氢的替代品作为硒化过程中的硒源、制备性能优异的 CIGS 薄膜一直是国内外研究的热点和难点<sup>[13-18]</sup>。本文一方面研究 In 的溅射条件和合金叠层方式,获取优质预制层薄膜,另一方面采用单质硒丸代替硒化氢进行硒化,通过对薄膜形貌和晶相的分析优化两步法工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 溅射 In、Cu-Ga 金属预制层

本实验镀膜设备如图 1 所示,由溅射镀膜室(A)、合金退火室(B)、硒蒸镀室(C)、硒化热处理室(D)、隔离传输室(E)5 个独立的真空腔室组成,每个腔室的本底真空都达到  $5 \times 10^{-4}$  Pa。金属 Mo、In 和合金 Cu-Ga 的沉积主要在 A 室完成,采用直流脉冲溅射的方式。其中,In 和 Mo 是单质靶,Cu-Ga 是合金靶且含 Ga 原子比为 27%,靶材的纯度均为 5N (99.999%),薄膜生长的基底为硼硅平面浮法玻璃(2 mm)。由于 In 是低熔点金属,首先在不同温度的基底上沉积 In,确定合适的工作点,然后采用交替叠



(A) sputtering chamber, (B) annealing chamber, (C) Se evaporation chamber, (D) selenization chamber, (E) transition chamber

图 1 实验镀膜系统

Fig.1 Vacuum system for films depositing

层的方式制备 Cu-Ga/In 金属预制层。预制层整体厚度  $0.8 \mu\text{m}$ , Cu/(In+Ga) 原子比大约为 0.9。制备好的金属预制层被传输到室 B 中进行 60 min 的合金化退火处理,温度维持  $150^\circ\text{C}$ ,使各层相互扩散,达到成分和物相的均一化。

### 1.2 硒化热处理

完成合金化的样品在气氛管式炉(D)中进行硒化热处理。这个过程分为两步:首先是硒化,温度维持在  $450^\circ\text{C}$ ,时间持续 20 min,由一个内置硒源提供硒气氛,整个过程管式炉中充满氩气保护,总气压为 200 Pa;第二步是高温退火,升温至  $550^\circ\text{C}$  进行 60 min 热处理,总气压保持在 200 Pa 左右。

### 1.3 性能及表征

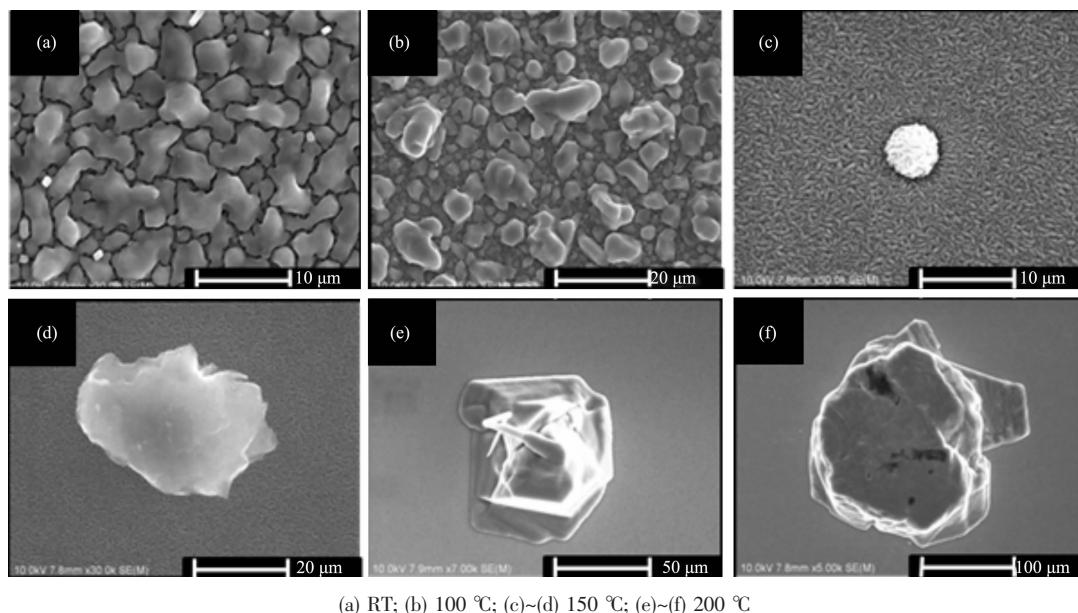
本实验采用日本理学 D/MAX-RA 12KW X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜物相晶格结构,采用 FEI Nova NanoSEM 430 场发射扫描电镜观察薄膜表面及断面的形貌特征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属 In 溅射

从图 2(a)~(f)可以看出,不同温度下溅射沉积的 In 膜,表面形貌有很大的差异。在室温基底上沉积的 In 膜(a)由  $2\sim 5 \mu\text{m}$  大小的晶粒组成,晶粒之间尺度均匀且缝隙明显,薄膜比较平整但致密度不高。将基底温度升至  $100^\circ\text{C}$ (b)时,晶粒之间开始相互融合,晶粒缝隙基本消失,开始有  $5\sim 10 \mu\text{m}$  的较大晶粒形成,但相对于室温条件总体变化不大。继续提升沉积温度至  $150^\circ\text{C}$  甚至更高,In 膜就会明显地分成两部分,一是由几十纳米的纺锤状晶粒组成的“背景”,二是在这些“背景”之上出现了大尺度的“颗粒”。由图 2(c)~(f)可以清晰地看出这种“颗粒”的生长过程:先由若干纺锤状小晶粒聚集成团簇(c),然后团簇内部相互融合,晶界消失形成单独的较大晶粒(d),随着温度的升高它们越长越大,在  $200^\circ\text{C}$  这种大晶粒的尺度可以超过  $100 \mu\text{m}$ (f)。虽然“背景”部分极为平整和致密,但这种巨大“颗粒”的存在会造成薄膜成分偏析,不利于后续薄膜的生长,并容易在“颗粒”附近造成电池器件内部的短路,对光电转换效率有非常严重的影响。

在 In 溅射的过程中必须要严格控制基底温度在  $100^\circ\text{C}$  以内,同时还需要适当控制溅射功率,减弱溅射过程中高能粒子轰击对衬底的加热效应,因此本文中金属预制层采用室温溅射。



(a) RT; (b) 100 °C; (c)~(d) 150 °C; (e)~(f) 200 °C

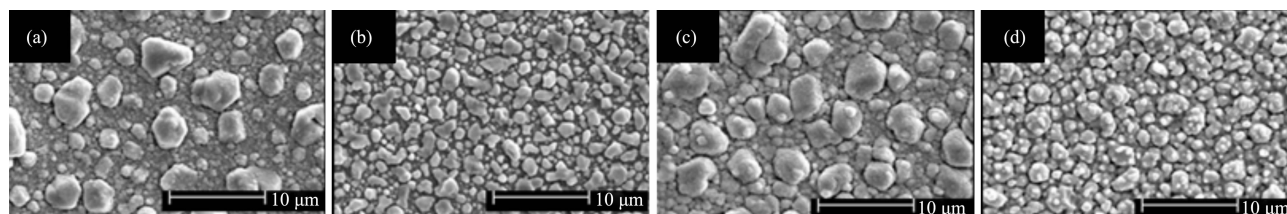
图 2 不同基底温度对所沉积 In 膜形貌的影响

Fig.2 Influence of different substrate temperature on the morphology of In films

## 2.2 合金预制层

金属预制层的溅射顺序,关系到 CIG 合金薄膜的形貌,进而影响 CIGS 电池的性能。本文研究了 4 种不同的叠层方式,它们的表面形貌如图 3(a)~(d)所示。可以看出,表面覆 In 的薄膜(b)比表面覆 Cu-Ga 的薄膜(a)晶粒尺度更小更均匀,平整度较高。增加叠层的数目(c)(d),这种对比差异仍然存在,而且有加剧的趋势,这是由于 In 在 Cu 中固溶度远高于 Cu

在 In 中的固溶度<sup>[19]</sup>,所以表面的 In 易于向下层扩散融合,利用其较强的润湿能力填补晶粒之间的空隙,提高薄膜的致密度,同时使得表面更加平整,这与李健等人的结论基本一致<sup>[20]</sup>。另一方面,In 相对较难被氧化,在表面可以起到一定的保护作用。基于以上原因,结合对成分均匀性的考虑,用于硒化热处理的样品都以图 2(d);Mo/Cu-Ga/In/Cu-Ga/In 的方式来制备 CIG 金属预制层。



(a) Mo/In/Cu-Ga; (b) Mo/Cu-Ga/In; (c) Mo/In/Cu-Ga/In/Cu-Ga; (d) Mo/Cu-Ga/In/Cu-Ga/In

图 3 不同金属层序列的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of different metallic layers

## 2.3 硒化热处理

图 4(a)和(c)是预制层薄膜在硒化(450 °C)后的表面断面 SEM 照片,可以发现薄膜明显地分为上下 2 层,上层由微米量级的较大晶粒组成,而靠近 Mo 的下层薄膜晶粒比较细碎。XRD 结果显示,薄膜中存在铜铟硒(CIS)和铜镓硒(CGS)2 种结构,由于晶格常数的差异,它们在 3 个主衍射峰(112)、(204/220)、(312/116)的位置上都有明显分离,如图 5(a)。因此,薄膜在硒化过后并没有直接生成单一相的四元化合

物 CIGS,而是 2 种三元化合物 CIS 和 CGS 分层地出现在表层和底层<sup>[21]</sup>。这种重排分层主要是由 In、Ga 在 Se 氛围中的活性差异造成的。其中,In 与 Se 在 200 °C 左右就能迅速地生成多种 In-Se 二元化合物,它们在 350 °C 就能结合 Cu-Se 二元化合物形成 CIS,因为 Se 是由外界气氛引入,所以这一系列反应最先在薄膜的表面附近进行。而 Ga 与 Se 在 300 °C 以下难生成稳定的二元化合物,生成 CGS 的反应更是要到 430 °C 才开始缓慢地进行,这时已经有足够的 Se

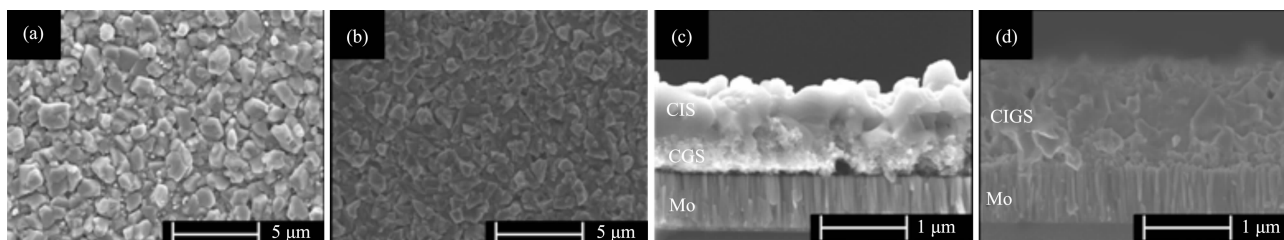


图 4 硒化(a)(c)以及退火(b)(d)后薄膜的表面、断面形貌

Fig.4 Surface and cross-section morphology of films after selenization(a)(c) and annealing(b)(d)

扩散到薄膜内部。此外,相比于 CGS 来说,CIS 的表面能更低,易于在薄膜表面附近积聚。综合这两点因素,硒化过程中的分层现象难以避免,这时异质结的实际组成结构是 p-CIS/n<sup>+</sup>-CdS,空间电荷区完全落到表层的 CIS 中,Ga 集中在底层并没有起到提高结区带宽的作用。通过 550 °C 的高温退火处理,可以使底层的 Ga 和表层的 In 相互扩散,形成均匀的 CIGS 薄膜<sup>[2]</sup>。硒化之后的样品分别进入 Se/Ar 混合氛围和 Ar 惰性氛围,进行 1 h 550 °C 的退火。从图 5(b)可以看出,在含 Se 气氛中退火后,虽然有更多的 CGS 在高温下生成,但 CGS 与 CIS 之间仍然是分离地存在,没有完全融合在一起,退火的作用不明显。而在惰性氛围中退火后,图 5(c)中三主峰峰型均匀对称,峰位置也明显向着晶格收缩( $2\theta$  增大)的方向移动,说明 CIS 和 CGS 已经完全融合,形成了单一相的 CIGS。同时,图 4(d)断面 SEM 说明,薄膜晶粒大小均匀致密,之前显著的分层现象已经消除。结合表面形貌图 4(a)~(b)对比发现,退火后晶粒尺寸略有减小,但平整度和致密性都得到了提升。由此可见,在退火过程中,含 Se 的活性气氛阻碍了 In、Ga 之间的相互扩散<sup>[23]</sup>,在惰性氛围下才能生成均一化的 CIGS 薄膜。

分别将面积均为 1 cm<sup>2</sup> 的样品 1(含 Se 氛围退火)和样品 2(惰性氛围退火)按照 glass/Mo/CIGS/CdS/

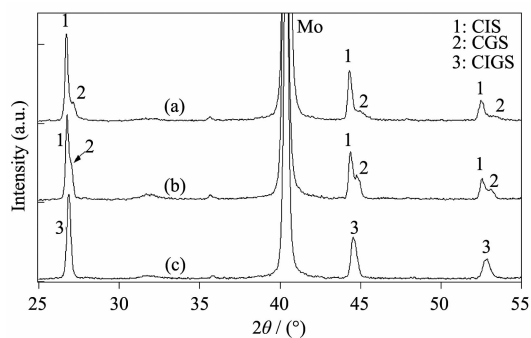


图 5 硒化(a)、硒气氛退火(b)以及惰性氛围退火(c)后样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of samples after selenization(a), annealing in Se/Ar(b) and annealing in Ar(c)

i:ZnO/Al:ZnO 的常规结构完成 CIGS 电池器件。在 AM1.5 的标准光照条件下,两者的  $I$ - $V$  曲线如图 6。由图可见,采用惰性氛围的退火,电池器件的输出性能明显优于含 Se 氛围退火的样品,特别是开路电压  $V_{oc}$  的提升非常显著。这一点正好与上述 SEM 和 XRD 的测量结果相互印证,由于 Ga 向表面扩散的增强,有效地提高了结区带宽,进而提高了电池开路电压以及转换效率。

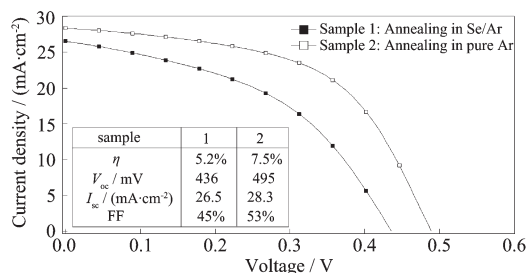


图 6 不同退火氛围对 CIGS 电池性能的影响

Fig.6 Influence of annealing atmosphere on efficiency of CIGS cells

### 3 结 论

实验结果表明,用预制层硒化法,通过对各部分工艺的优化控制,最终可以制备出表面平整、结晶致密、物相单一的 CIGS 薄膜。

(1) 基底过热会引起低熔点金属 In 的融合、积聚,形成超过 100 μm 的超大“颗粒”,严重影响薄膜的平整度,进而导致电池内部短路。所以,在溅射过程中需要严格控制基底温度和溅射功率。

(2) 不同顺序的金属叠层,表面覆 In 有助于减小晶粒尺寸、提高薄膜的致密性和平整度,从而有利于 CIGS 薄膜的生长。

(3) 硒化过程(450 °C)生成了 CIS 和 CGS 2 种三元化合物,它们出现明显的分层现象。通过高温的退火(550 °C),能使 In 和 Ga 相互扩散生成均一化的 CIGS。退火过程中 Se 气氛的存在会对扩散起到阻碍作用,在 Ar 纯惰性氛围下退火是更好的选择。

## 参考文献:

- [1] Repins Ingrid, Contreras M, Egaas B, et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2008**,**16**:235-239
- [2] Powalla M, Dimmler B. *Thin Solid Films*, **2000**,**361-362**: 540-546
- [3] Shafarman W, Klenk Reiner, McCandless B. *J. Appl. Phys.*, **1996**,**79**(9):7324-7328
- [4] Lundberg O, Edoff M, Stolt L. *Thin Solid Films*, **2005**,**480-481**:520-525
- [5] LI Qiu-Fang(李秋芳), ZHUANG Da-Ming(庄大明), ZHANG Gong(张弓), et al. *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.(Zhenkong Kexue yu Jishu Xuebao)*, **2008**,**28**(1):42-46
- [6] YAN You-Hua(阎有花), LIU Ying-Chun(刘迎春), FANG Ling(方玲), et al. *Chin. J. Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2008**, **32**(2):156-160
- [7] ZHENG Qi-Lin(郑麒麟), ZHUANG Da-Ming(庄大明), ZHANG Gong(张弓), et al. *Acta Energ. Sol. Sin.(Taiyangneng Xuebao)*, **2006**,**27**(11):1108-1112
- [8] ZHENG Qi-Lin(郑麒麟), ZHUANG Da-Ming(庄大明), ZHANG Gong(张弓), et al. *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.(Zhenkong Kexue Yu Jishu Xuebao)*, **2006**,**26**:36-39
- [9] HAN Dong-Lin(韩东麟), ZHANG Gong(张弓), ZHUANG Da-Ming(庄大明), et al. *Acta Energ. Sol. Sin.(Taiyangneng Xuebao)*, **2009**,**30**(5):607-610
- [10] Singha Udai, Shafarman W, Birkmire R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**,**90**:623-630
- [11] Alberts V. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**,**107**:139-147
- [12] Matsunaga Kentaro, Komaru Takashi, Nakayama Yuji, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**,**93**:1134-1138
- [13] Sugiyama M, Dejene F, Kinoshita A, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**294**:214-217
- [14] TANG Hui-Xiang(汤会香), YAN Mi(严密), ZHANG Hui(张辉), et al. *Chin. J. Semiconduct.(Bandaoti Xuebao)*, **2004**,**25**(6):741-744
- [15] HAN Dong-Lin(韩东麟), ZHANG Gong(张弓), ZHUANG Da-Ming(庄大明), et al. *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2008**,**39**(3):446-452
- [16] ZHANG Jia-You(张加友), GONG Xiao-Bo(龚晓波), LIU Wei-Yi(刘维一), et al. *Acta Energ. Sol. Sin.(Taiyangneng Xuebao)*, **2003**,**24**(3):335-339
- [17] HAN Dong-Lin(韩东麟), ZHANG Gong(张弓), ZHUANG Da-Ming(庄大明), et al. *Acta Energ. Sol. Sin.(Taiyangneng Xuebao)*, **2009**,**30**(4):426-429
- [18] HAN Dong-Lin(韩东麟), ZHANG Gong(张弓), ZHUANG Da-Ming(庄大明), et al. *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.(Zhenkong Kexue Yu Jishu Xuebao)*, **2008**,**28**(3):235-239
- [19] Fedorov P I, Akchurin R K, Translated by ZHANG Qi-Yun(张启运), XU Ke-Min(徐克敏). *Handbook of Indium Chemistry(钨化学手册)*. Beijing: Peking University Press, **2005**:296-297
- [20] LI Jian(李健), ZHU Jie(朱洁). *Acta Energ. Sol. Sin.(Taiyangneng Xuebao)*, **2008**,**39**(3):312-318
- [21] Caballero R, Guillen C. *Thin Solid Films*, **2002**,**403-404**: 107-111
- [22] Lundberg O, Lu J, Rockett A, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**,**64**:1499-1504
- [23] Marudachalam M, Birkmire R, Hichri H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1997**,**82**(6):2896-2905