

纳米金属氧化物制备多晶 Cu(In,Ga)Se_2 薄膜反应过程及其性能研究

郑春满, 韦永滔, 谢 凯, 韩 喻

(国防科学技术大学 航天科学与工程学院, 材料科学与工程系, 长沙 410073)

摘 要: 以铜铟镓纳米金属氧化物为起始原料, 采用化学还原+固体硒源后硒化的方法在不锈钢表面制备出多晶 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) 薄膜。采用场发射扫描电镜、高分辨透射电镜、能谱分析和 X 射线衍射等方法对制备过程中材料组成和结构的演变进行了研究, 采用霍尔效应测试仪和吸收光谱分析等多晶 CIGS 薄膜的性能进行了表征。研究表明, 纳米金属氧化物主要含 CuO 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和铜-铟、铜-镓二元合金氧化物等成分, 在还原反应中逐渐转变成 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 、 Cu_9In_4 等产物, 同时薄膜中形成大量孔隙; 硒化过程中, 硒蒸气沿孔隙通道进入还原产物的晶格, 反应生成 CIS 和 CGS, 从而形成具有黄铜矿结构的多晶 CIGS 薄膜; 多晶 CIGS 薄膜表面晶粒排列紧密, 属于 p 型半导体, 其载流子浓度为 $2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $217 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 电阻率为 $36 \Omega \cdot \text{cm}$, 带隙宽度约为 1.15 eV 。

关 键 词: 氧化物; Cu(In,Ga)Se_2 薄膜; 光学性能; 反应过程

中图分类号: O649 文献标识码: A

Preparation of Polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film with Nano-metal Oxide: the Chemical Reaction Process and Its Properties

ZHENG Chun-Man, WEI Yong-Tao, XIE Kai, HAN Yu

(Department of Materials Science and Engineering, School of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) thin film was prepared by non-vacuum method with nano-metal oxide as starting materials. The evolution of the composition and structure during the preparation process was investigated by field emission scanning electron microscope, high resolution transmission electron microscope, energy dispersive analysis and X-ray diffraction. The properties of CIGS film was characterized using Hall Effect tester and absorption spectroscopic analysis. The results show that the nano-metal oxide is consist of CuO , In_2O_3 , Ga_2O_3 and copper-indium, copper-gallium binary alloy oxides. The metal oxides gradually transform into $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ and Cu_9In_4 during the reduction reaction. Moreover, it forms a large number of pores, which is benefit for the selenide reaction. The selenium vapors enter the film along the pore, react with the reduction product and form CIS and CGS in the selenide process. Then, the polycrystalline CIGS film with the chalcopyrite structure forms. The carrier concentration, mobility and the resistivity of CIGS film are about $2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $217 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and $36 \Omega \cdot \text{cm}$,

收稿日期: 2012-08-17; 收到修改稿日期: 2012-10-29

基金项目: 湖南省自然科学基金 (10JJ4045); 国防科技大学校预研项目(JC08-01-06)

Natural Science Foundation of Hunan Province, China (10JJ4045); Research Fund of National University of Defense Technology (JC08-01-06)

作者简介: 郑春满(1976-), 男, 副教授. E-mail: zhengchunman@sohu.com

respectively. The obtained thin film is a p-type semiconductor with a bandgap of about 1.15 eV.

Key words: oxide; Cu(In,Ga)Se₂ thin-film; optical properties; reaction process

薄膜太阳能电池是从 20 世纪 70 年代发展起来的新型太阳能电池。Cu(In, Ga) Se₂ (CIGS)作为一种直接带隙半导体材料,在可见光区具有 10^5 cm^{-1} 吸收系数,且改变 Ga 元素掺入量可实现材料带隙在 1.0~1.7 eV 间连续可调,获得更高光吸收和光电转化效率^[1-4]。同时 CIGS 薄膜太阳能电池不存在光致衰减效应,具有较好稳定性与抗辐射能力,适用于卫星、空间探测器等,成为薄膜太阳能电池领域研究热点。

CIGS 薄膜中 Cu、In、Ga 元素比例是影响电池效率的重要因素, CIGS 薄膜制备方法主要有两类^[5-9]。(1)真空工艺,主要包括共蒸发法和溅射后硒化法。美国国家可再生能源实验室以共蒸发法制备的 CIGS 薄膜太阳能电池效率达 20.3%;南开大学孙云教授课题组在玻璃衬底研制出有效面积为 804 cm^2 、转换率达 7% CIGS 太阳能电池组件。但共蒸发法制得的薄膜与基底结合力有待改善;溅射后硒化法虽可增强薄膜与基底结合力,但其稳定性、可靠性和重复性一直是公认的难点。(2)非真空工艺,主要包括电化学沉积法、纳米颗粒沉积法、化学反应法和其它方法。非真空工艺一般包括两个步骤:首先,利用各种非真空工艺制备出预制层薄膜;然后,对预制层进行退火处理结晶成 CIGS 薄膜。与真空工艺相比,非真空工艺可大大降低 CIGS 薄膜太阳能电池的生产成本。而在非真空工艺中,化学还原法由于具有可精确控制组分化学计量比、大面积及低成本制备等优点^[10-12],成为近年来国内外研究的热点和重点。

在化学还原法制备 CIGS 薄膜过程中,从金属氧化物转变为金属合金,最后形成具有黄铜矿结构多晶薄膜,发生了极其复杂的化学反应。针对原料纯度、还原工艺和硒化工艺条件等,国内外有着大量研究和报道,但对于薄膜制备过程的材料组成、结构的演变和薄膜的形成过程未见详细报道,而这是控制薄膜化学组成和形貌的关键,因此对纳米金属氧化物制备多晶 CIGS 薄膜的反应过程进行系统研究非常必要。本工作以铜铟镓纳米金属氧化物为原料配制具有不同粘度墨水体系,利用高压喷涂成膜后还原硒化的方法制备多晶 CIGS 薄膜,然后采用扫描电镜、透射电镜、能谱分析、X 射线衍射等方法对多晶 CIGS 薄膜制备过程中组成和结构的演变进行了研究,并采用霍尔效应测试仪和吸收光谱

分析等手段对薄膜的性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 不同粘度墨水体系的配制

将铜铟镓纳米金属氧化物(粒径约 60 nm, 国防科技大学能源材料教研室)、正丁醇(99.99%, Aldrich)、1,2-丙二醇单乙醚(99%, Aladdin)和 4-羟基-4-甲基-2-戊酮(98.0%, Aldrich)按不同比例混合,然后加入氧化物粉末质量 1wt% 的 OROTAN™ 1124(工业品, Dow Chemical)作为分散剂,球磨 6 h 后制得不同粘度的墨水体系。

1.2 多晶 CIGS 薄膜的制备

在厚度 40 μm 的不锈钢表面溅射约 1 μm 厚的金属铬,利用高压喷涂法将以质量比 20:20:35:25 所制备的墨水在基底上制备成氧化物薄膜。薄膜在 90℃烘箱干燥后置于高温管式炉中,以体积比 1:1 的高纯氢和高纯氩(99.999%)混合气体为保护和还原气氛,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400~600 $^\circ\text{C}$,保温 1 h 后制得铜铟镓(CIG)薄膜。

将 500 $^\circ\text{C}$ 还原所得 CIG 薄膜和硒粉(99%, 广州鑫铂化工有限公司)置于管式炉中,用旋片真空泵抽真空 30 min,在保持真空度情况下以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 450、500 和 550 $^\circ\text{C}$ 进行硒化处理,得到多晶 CIGS 薄膜。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电镜(SEM, HITACHI S4800, 表面镀金,加速电压 20 kV)和高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2010FE, 工作电压 200 kV)观察样品形貌;采用 EDMAX 能谱仪测定样品元素组成;采用德国 Bruker D8 Advanced X 射线衍射仪,以 Cu 靶 K_α 射线为光源进行样品 X 射线衍射(XRD)分析;采用 HMS3000 霍尔效应测试仪和美国 PorkinElmer 公司 Lambda 900 反射光谱仪(光谱范围 300~2000 nm)测试 CIGS 多晶薄膜的性能。

2 结果与讨论

2.1 还原过程中材料组成和结构的演变

铜铟镓纳米金属氧化物的 SEM、HRTEM 照片和 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,金属氧化物

平均粒径约 60 nm, 主要由单斜晶系 CuO、三斜晶系 In₂O₃ 和立方晶系 Ga₂O₃ 组成, 同时还存在铜铟、铜镓二元合金氧化物, 如 2θ 为 36.37° 处的 CuGaO₂, 2θ 为 31.03° 和 35.74° 处的 Cu₂In₂O₅ 等。

采用 EDX 对不同温度所得产物的元素组成进行了分析, 如图 2 所示。还原温度在 400~550℃ 范围, CIG 还原膜中 Cu/(In+Ga) 基本保持在 0.95 左右, 较氧化物颗粒(0.98)略有降低; 当还原温度高于 550℃, CIG 还原膜中 Cu/(In+Ga) 比明显升高。而还原产物的 Ga/(In+Ga) 在低于 550℃ 时, 随着温度升高而降低, 这是因为 Ga₂O₃ 在还原过程中首先被还原成 Ga₂O, 再由单质 Cu 催化还原成单质 Ga。Ga₂O 在高温下有一定挥发性, 导致 Ga 元素流失, 使 Ga/(In+Ga) 值减小。

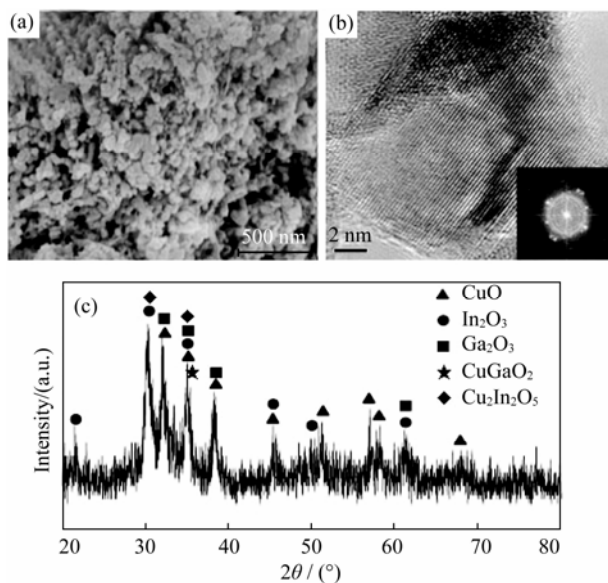


图 1 纳米金属氧化物的 SEM (a)、HRTEM (b) 照片和 XRD 图谱(c)

Fig. 1 SEM (a), HRTEM (b) images and XRD pattern (c) of the mixture of nano-metal oxide

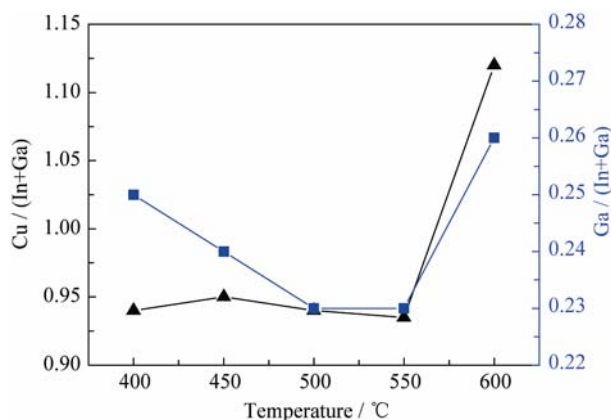


图 2 不同还原温度下所得的 CIG 薄膜中元素比的变化

Fig. 2 Changes of elemental ratio of CIG film reduced at different temperatures

不同温度还原制备 CIG 薄膜的 XRD 图谱如图 3 所示。与金属氧化物相比, 400℃ 还原所得 CIG 薄膜中归属于 CuO 衍射峰已经消失, In₂O₃ 衍射峰强度明显降低, 同时出现归属于 Cu₇In₃ 的衍射峰。Cu₇In₃ 中 In/(Cu+In) = 0.3 < 0.45, 说明 CuO 已被彻底还原, In₂O₃ 部分被还原; 当还原温度达到 500℃ 时, CIG 薄膜出现归属于 Cu₁₁In₉、Cu₉In₄ 的较强衍射峰^[13-14], 并出现了归属于 Cu₉Ga₄ 微弱的衍射峰, 表明随着还原温度升高, 氧化物逐渐被还原成铜铟、铜镓二元金属合金。

随着还原温度的升高(550℃ 和 600℃), CIG 薄膜中归属于 Cu₁₁In₉ 与 Cu₉In₄ 的衍射峰强度增加, 半峰宽变窄, 表明材料结晶程度提高。当 Cu 与 In、Ga 形成合金时, Ga 会代替部分 In 形成(In,Ga)固溶体, 形成如 Cu₁₁(In,Ga)₉、Cu₉(In,Ga)₄ 等产物^[15], 但这些产物的衍射图谱与 Cu₁₁In₉、Cu₉In₄ 相互重叠, 难以分辨清楚。

图 4 是 500℃ 下还原所得 CIG 薄膜 SEM 照片。由图可知, CIG 薄膜的表面和截面均是由纳米尺寸的微小颗粒堆积而成, 薄膜中存在的大量孔隙为后续硒化反应保留了传输通道, 有利于硒化反应进行。

2.2 硒化过程中材料组成和结构的演变

图 5 是 500℃ 还原制备的 CIG 薄膜在不同温度下硒化所得 CIGS 薄膜的 SEM 照片。由图 5 可知, 450℃ 硒化处理后, 由于 CIG 还原层中的材料晶格中掺入了元素 Se 形成 CIGS, 薄膜表面形成尺寸较大颗粒, 但颗粒尺寸不均, 且呈孤立的“岛状”。随着硒化温度升高, 晶粒开始融合成长为大晶粒。当

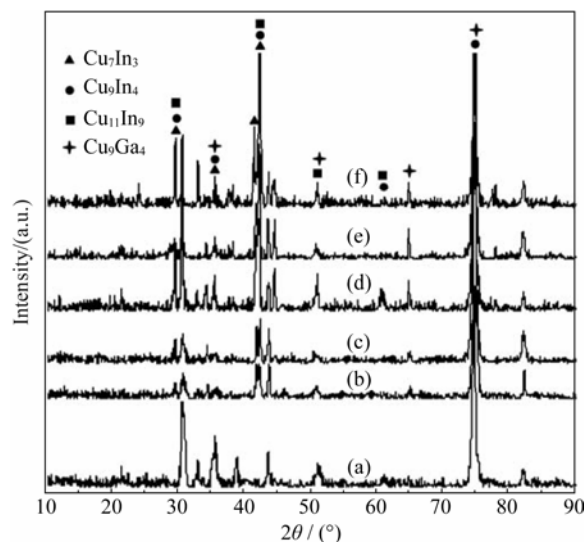


图 3 不同还原温度下所制得 CIG 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of CIG film reduced at different temperatures (a) Nano-metal oxide film; (b) 400℃; (c) 450℃; (d) 500℃; (e) 550℃; (f) 600℃

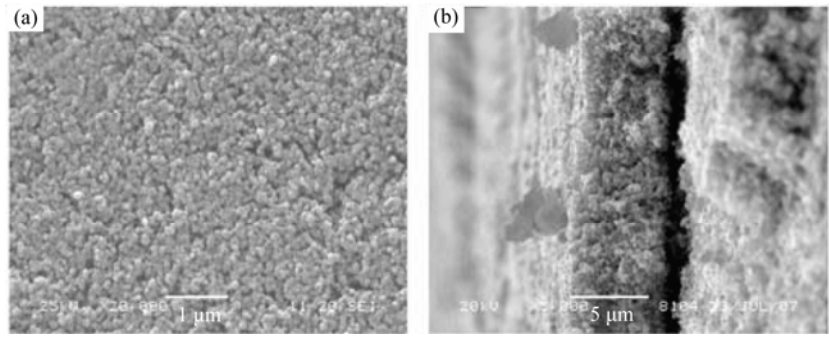


图 4 500℃下还原制备的 CIG 薄膜的表面(a)和截面(b)SEM 照片

Fig. 4 Surface (a) and cross section (b) SEM images of CIG film reduced at 500℃(Ar: H₂=50: 50)

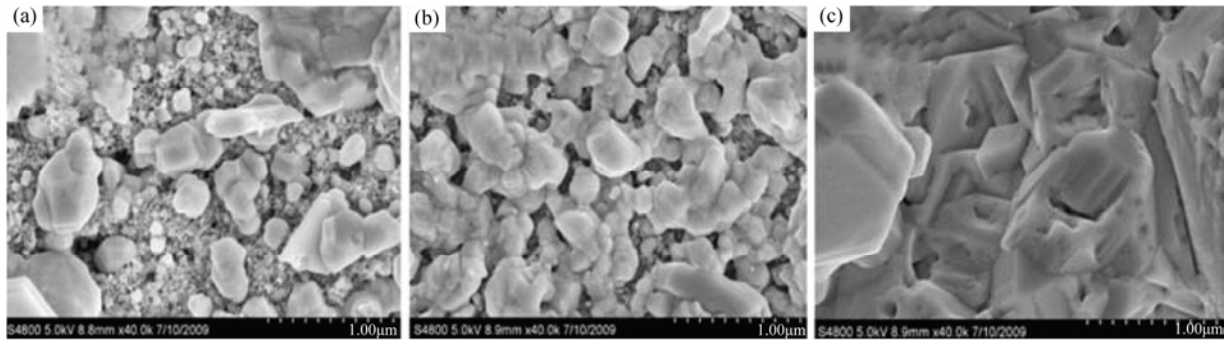


图 5 500℃还原制备的 CIG 薄膜在不同温度下硒化所得 CIGS 薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of CIGS film selenided at different temperatures with CIG film reduced at 500℃
(a) 450℃; (b) 500℃; (c) 550℃

硒化温度达到 550℃时, 表面晶粒排列紧密, 晶粒连结成为整体, 材料具有良好的结晶。

图 6 是 500℃还原制备的 CIG 薄膜在不同温度下硒化所得 CIGS 薄膜的 XRD 图谱。CIS 的(112)晶面处于 2θ 为 26.67°处, CGS 的(112)晶面处于 2θ 为 27.7°处, 镓元素含量越高, (112)晶面就越接近

27.75°^[16]。由图 6 可知, 450℃硒化产物出现归属于 CIS 结构(112)晶面($2\theta=26.67^\circ$)、(220)和(204)晶面($2\theta=44.24^\circ$)、(312)和(116)晶面($2\theta=52.41^\circ$)的衍射峰, 同时在 2θ 为 66.52°处存在微弱 CGS 的衍射峰, 表明在 450℃下硒化产物以 CIS 为主。随着硒化温度升高, 500℃硒化产物中 CIS 衍射峰衍射峰强度增强, 半峰宽变窄, 表明材料结晶质量提高。

同时可以发现, 随着硒化反应进行, 薄膜中出现了 CuFeSe₂ 等杂相, 且随着硒化温度升高, 归属于 CuFeSe₂ 的衍射峰逐渐增强。这是由于基底中铁元素扩散进入 CIGS 薄膜形成 CuFeSe₂ 的缘故。CuFeSe₂ 会增加体材料的复合速率, 形成有效的复合中心, 降低开路电压^[17]。

当 Cu/In>1 时, 不论 Se/(Cu+In)之比大于还是小于 1, 薄膜为具有低电阻率的 p 型半导体^[18]。表 1

表 1 不同硒化温度下制备 CIGS 薄膜的 EDX 分析

Table 1 EDX analysis of CIGS film selenided at different temperatures

Selenide temperature/℃	450	500	550	CIG film
Cu/In	1.23	1.24	1.25	1.17
Cu/(In+Ga)	0.95	0.94	0.96	0.98
Ga/(In+Ga)	0.23	0.24	0.23	0.16
Se/(Cu+In+Ga)	1.05	1.04	0.93	0

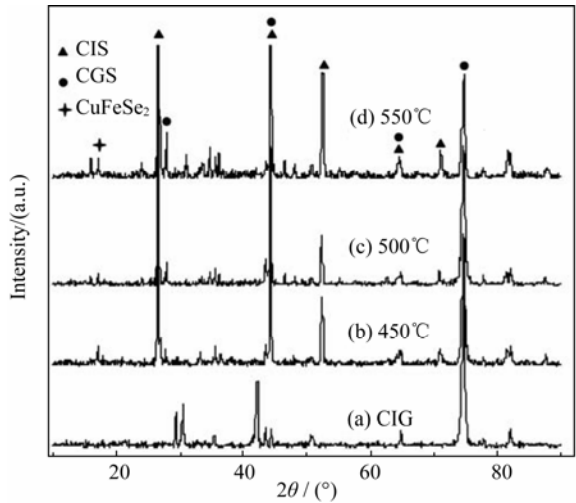


图 6 500℃还原制备的 CIG 薄膜在不同温度下硒化所得 CIGS 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of CIGS film selenided at different temperatures with CIG film reduced at 500℃

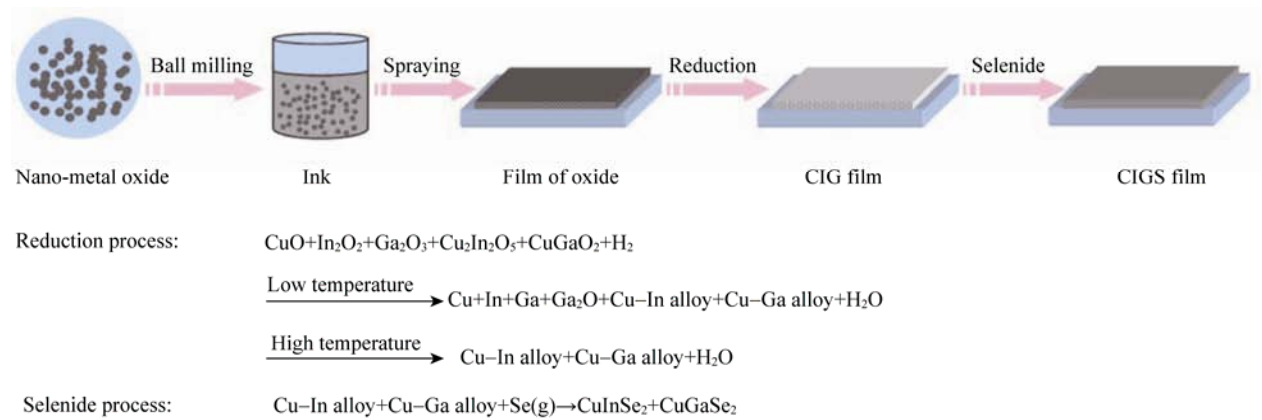


图 7 多晶 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜形成过程及其反应
Fig. 7 Preparation process of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin film and its chemical reactions

是 500℃ 还原制备 CIG 薄膜在不同温度下硒化产物的 EDX 分析。从表 1 可以看出, 实验所制备的多晶 CIGS 薄膜均为低阻 p 型半导体。

综合以上的分析, 纳米金属氧化物制备多晶 Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜过程及其反应如图 7 所示。

2.3 多晶 CIGS 薄膜的性能表征

表 2 是多晶 CIGS 薄膜霍尔效应分析测试结果, 从表中可以看出, 多晶 CIGS 薄膜为 p 型半导体, 其载流子浓度为 $2.3\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $217\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电阻率为 $36\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。

迁移率为载流子平均漂移速度与电场强度的比值^[19-20]。杂质及晶面存在会引起载流子的杂质散射与晶格振动散射, 降低迁移率。电阻率决定于载流子的浓度与迁移率, 两者均与杂质浓度和温度有关。半导体中掺杂浓度较低时, 杂质浓度越高, 电阻率越小并近似线性关系。当 CIGS 薄膜电阻率大于 $10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 时导致串联电阻过大, 电池效率降低; 电阻率小于 $10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 时, 电池易发生短路。

由光谱吸收理论, 当光子能量大于禁带宽度 E_g 时, 吸收曲线将急剧上升, 表示有强烈光吸收, 这一过程对应电子的直接跃迁。图 8 是根据多晶 CIGS 薄膜紫外-可见-近红外吸收图谱, 按照公式 $E=1240/\lambda$, 将横坐标 λ (单位为 nm)转换成 E (单位为 eV), 纵坐标转换为吸光度的平方所作的图形。其中, 吸收带边做切线与横坐标的交点所对应的横坐标值即为薄膜的禁带宽度值。由图可知, 采用化学还原+固体硒源后硒化方法所制备的多晶 CIGS 薄膜的带隙宽度约

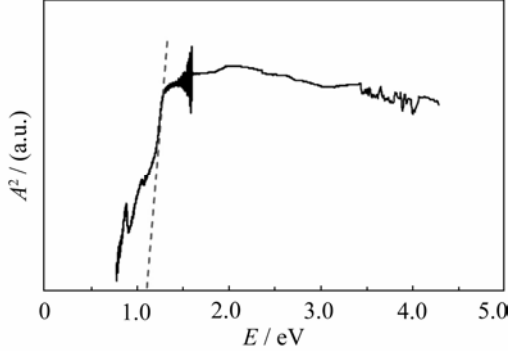


图 8 多晶 CIGS 薄膜紫外-可见-近红外吸收谱图
Fig. 8 UV-VIS-NIR spectrum of polycrystalline CIGS film

为 1.15 eV。同时, 薄膜禁带中存在杂质能级, 对能量处于 0.6~1.0 eV 之间光子有一定吸收, 可能是由于 GaSe 和 Cu_{2-x}Se 杂相所造成。

3 结论

以铜铟镓纳米金属氧化物为原料配制具有不同粘度墨水体系, 利用高压喷涂成膜后还原硒化方法制备多晶 CIGS 薄膜。含 CuO、In₂O₃、Ga₂O₃ 和铜-铟、铜-镓二元合金氧化物的纳米金属氧化物在还原反应中逐渐转变为 Cu₁₁In₉、Cu₉In₄ 等产物, 薄膜中形成大量孔隙; 硒化过程中, 硒蒸气沿孔隙通道进入还原产物晶格反应生成 CIS 和 CGS, 形成具有黄铜矿结构、表面晶粒排列紧密的多晶 CIGS 薄膜; CIGS 多晶薄膜的载流子浓度为 $2.3\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $217\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电阻率为 $36\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 属于 p 型半导体, 带隙宽度约为 1.15 eV。

参考文献:

[1] 滨川圭弘. 太阳能电池及其应用. 张红梅, 崔晓华, 译. 北京: 科学出版社, 2008: 30-42.

表 2 多晶 CIGS 薄膜霍尔效应测试的数据

Table 2 Hall Effect Characterization of polycrystalline CIGS film			
Conductor type	Carrier concentration /cm ⁻³	Mobility /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Resistivity /(Ω·cm)
p-type	2.3×10 ¹⁵	217	36

- [2] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovoltaics*, 2011, **19(7)**: 894–897.
- [3] Zhou Zhen, Zhao Kui, Wang Yao-Ming, *et al.* Surface reconstruction of epitaxial CIS thin films and device performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(2)**: 113–118.
- [4] Michael O, Thomas H, Heinrich M, *et al.* CuInSe₂ solar cells by sequential absorber layer processing. *Phys. Status Solidi*, 2009, **6(5)**: 1253–1256.
- [5] Kessler J, Sicx-Kurdi J, Naghavi N, *et al.* Progress in Low-cost Electrodeposition of Cu(In,Ga)(S,Se)₂: The CISEL Project. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005: 1704–1708.
- [6] Josta S, Hergerta F, Hocka R, *et al.* Real-time investigations on the formation of CuInSe₂ thin film solar cell absorbers from electrodeposited precursor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91(7)**: 636–644.
- [7] Ao Jian-ping, Yang liang, Yan Li, *et al.* Comparison of the compositions and structures of electrodeposited Cu-poor and Cu-rich Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ films before and after selenization. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58(3)**: 1870–1878.
- [8] Kaelin M, Rudmann D, Tiwari A N. Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Solar Energy*, 2004, **77(6)**: 749–756.
- [9] Wang Xin-Chun, Hu Bin-Bin, Wang Guang-Jun, *et al.* Preparation of CIGS thin films by electrodeposition method using ethanol as a solvent. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27(12)**: 2826–2830.
- [10] Kapur V K, Bansal A, Asensio O I, *et al.* Fabrication of CIGS Solar Cells via Printing of Nanoparticle. DOE Solar Program Review Meeting, 2004: 135–136.
- [11] Zhang Xiao-Ke, Wang Ke, Xie Jing-Ying. Low cost processing of CIGS solar cells. *Chines Journal of Power Source*, 2005, **29(12)**: 849–852.
- [12] Uhl A R, FeUa C, Chirilă A, *et al.* Non-vacuum deposition of Cu(In,Ga)Se₂ absorber layers from binder free, alcohol solutions. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2012, **20(5)**: 526–533.
- [13] Liao Cheng, Han Jun-Feng, Jiang Tao, *et al.* Effect of Se vapor concentration on CIGS film preparation. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27(2)**: 432–436.
- [14] Ao Jian-ping, Sun Guo-Zhong, Yan Li, *et al.* Properties of one-step electrodeposited Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2008, **24(6)**: 1073–1079.
- [15] Saji V S, Choi I H, Lee C W. Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn_(1-x)Ga_xSe₂ (CIGS) solar cells. *Solar Energy*, 2011, **85(11)**: 2666–2678.
- [16] Kaigawa R, Uesugi T, Yoshida T, *et al.* Instantaneous preparation of CuInSe₂ films from elemental In, Cu, Se particles precursor films in a non-vacuum process. *Thin Solid Films*, 2009, **517(7)**: 2184–2186.
- [17] Kapur V K, Bansal A, Le P. Non-vacuum Processing of CIGS Solar Cells on Flexible Polymeric Substrates. International Solar Electric Technology, Inc. (ISET), Inglewood, California, 2003.
- [18] Serhan J, Djebbour Z, Mencaraglia D, *et al.* Influence of Ga content on defects in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ based solar cell absorbers investigated by sub gap modulated photocurrent and admittance spectroscopy. *Thin Solid Films*, 2011, **519(21)**: 7312–7316.
- [19] Dieter K S. Semiconductor Material and Device Characterization. Liu A M, Zhang H Q, Liu Y H, *et al.* Trans. Wiley, Dalian: Dalian University of Technology Press, 2008: 375–386.
- [20] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学, 7 版. 北京: 电子工业出版社, 2011: 258–292.