硒蒸气浓度对制备 CIGS 薄膜的影响

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: 采用“预制层硒化法”制备 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜. 基于自主设计的“双层管式硒化装置”, 通过控制硒蒸气浓度优化退火工艺, 研究硒蒸气浓度对薄膜光电性能的影响. 利用俄歇电子能谱(AES)和X射线衍射分析(XRD)等手段对不同硒浓度氛围下生成的 CIGS 薄膜的成分和物相进行表征, 并在 AM1.5 、 $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 的标准光照条件下比较相应 CIGS 电池器件的输出性能. 实验结果表明: 饱和硒蒸气下退火得到的样品, 基底钼膜遭到严重腐蚀破坏, 失去背电极功能; 在低浓度硒气氛下退火不能有效消除 CIGS 薄膜的偏析和缺陷, 以致光电转换效率低; 而在无硒惰性氛围下退火的样品, 生成了物相均一化的 CIGS 薄膜, 由此制备的 CIGS 电池取得了 8.5% 的转换效率.

关键词: 双层管式硒化装置; 预制层硒化法; 饱和硒蒸气; 退火; 偏析

中图分类号: O649; TM914.4+2; TN305.92

Effect of Se Vapor Concentration on CIGS Film Preparation

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, P. R. China)

Abstract: We applied the “selenization of stack element layers” method to the preparation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) films. The selenium vapor concentration was precisely controlled to optimize the annealing process using a homemade bilayer tubular selenization facility, and its effect on the photoelectric characteristics of the films was studied. Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray diffraction (XRD) were used to analyze the composition distribution in the cross-section and to obtain phase information, respectively. The output performance of the CIGS device was also measured under AM1.5 $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ illumination. The results indicated that the molybdenum back contact layer was seriously degraded by the saturated selenium vapor during annealing. Annealing with a low concentration of selenium vapor led to bad performance because of segregation and defects in the film. The CIGS film was homogeneous after annealing in a selenium-free inert atmosphere and a conversion efficiency of 8.5% was obtained.

Key Words: Bi-layer tubular selenization facility; Selenization of stack element layer; Saturated selenium vapor; Annealing; Segregation

1 引言

随着人类能源需求与储备这对矛盾的进一步激化, 发展大规模的太阳能利用已经是大势所趋. 作为利用太阳能最直接的一种方式, 太阳能电池却迟迟

得不到真正的推广和普及, 主要的原因在于高生产成本和高技术门槛. 铜铟镓硒(CIGS)薄膜电池是近年发展起来的一种第二代光伏电池(薄膜电池), 它的优势主要集中在以下几方面: (1) 转换效率高, 目

Received: November 3, 2010; Revised: December 5, 2010; Published on Web: January 7, 2011.

*Corresponding author. Email: CLiao@pku.edu.cn; Tel: +86-13146536450.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China (H030630010120).

北京市自然科学基金(H030630010120)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

前实验室最高效率达 20%,¹ 在非晶硅、碲化镉、铜铟镓硒三类薄膜电池中处于领先地位; (2) 具备低成本潜力, 材料消耗量低, 有希望将成本降至 1 美元/瓦; (3) 效率稳定, 户外测试验证效率长时间不衰减;² (4) 抗辐射, 适用于空间电池, 如人造卫星、各种空间探测器等。因此, CIGS 薄膜电池有很大的发展空间。

制备 CIGS 薄膜的工艺主要分为两类, 包括非真空工艺和真空工艺。非真空工艺旨在降低生产成本, 近年来发展迅速, 特别适合柔性基底的 CIGS 电池, 目前转换效率还有待进一步提高。它主要包括“电化学沉积法”,³ “纳米颗粒法”,⁴ 以及“溶液法”。⁵ 而基于真空工艺制备 CIGS 薄膜的方法有两种: “三步共蒸法”和“预制层硒化法”。“共蒸法”已经在小样品上制备出了高效率的电池器件,⁶ 但精确的控制要求和复杂的工艺使其难以应用到大规模生产线。相比之下, “硒化法”通过先沉积金属预制层, 再进行硒化热处理, 工艺可控性更强, 比较容易向中试及量产推广。⁷⁻⁹ “硒化法”工艺中, 硒化过程各种参数的优化一直是国内外研究的热点和难点,¹⁰⁻¹⁷ 但研究主要集中在硒化时间、峰值温度、分阶段步骤以及后处理工艺等几方面, 鲜有对硒化氛围的研究报道。这是因为硒蒸气在高温下有很强的腐蚀性和毒性, 又极易在真空室的低温区域迅速凝结, 所以在常规的管式炉和其它硒化设备中, 硒蒸气浓度难以定量地精确控制。本文通过自行设计一种改进的双层管式硒化装置, 能够在封闭的匀热空间里控制硒蒸气浓度, 在不同硒蒸气浓度下对样品进行退火, 对比研究 CIGS 薄膜以及电池性能的差异。

2 实验部分

2.1 实验设备

本实验采用的硒化设备如图 1 所示, 其主体结构由内外两个腔体和加热组件组成: 外腔体为石英玻璃管, 通过两端的法兰接口负责真空的获取和维持; 内腔体为不锈钢材质(牌号 316L), 容积大约为 1 L, 一端封闭, 另一端开口设有一个特制塞子。塞子斜口向外, 通过磁力传送杆可以在真空室外手动调节其位置, 控制开口的封闭和打开; 加热组件为 8 kW 的红外电阻加热器, 可以在 10 min 内将温度从室温加热至 600 °C。另外, 在内外管之间还有一根石墨管(图中未显示), 主要用于支撑以及良好的导热, 使热区温度更加均匀。设备的工作流程为: 首先将样品和定量的单质硒丸放入内管, 将内管连同石墨

图1 “双层管式硒化装置”示意图

Fig.1 Sketch of “bi-layer tubular selenization facility”

(a) external quartz tube, (b) internal stainless steel chamber, (c) heater, (d) magnetic handling bar, (e) vacuum pump, (f) flanges, (g) sample, (h) selenium pellet, (i) plug, (j) thermal couple

管一同置于外石英管中, 两端法兰就位; 然后打开真空泵组, 在此过程中内管塞处于敞口状态, 内外管一起进行真空的预抽; 到达合适的本底($\sim 10^{-4}$ Pa)后, 通入高纯氩气(99.999%)并控制真空阀门使氩气压保持在 200 Pa 左右; 最后关闭内管活塞, 开始加热步骤。此设备最大的特点在于, 它既可以像普通管式炉那样进行气体的置换和加热, 为硒化反应提供清洁的环境, 同时还能将强腐蚀性的硒气氛最大限度地约束在内管中。这样既可以保护外管两端的橡胶和铜质的真空密封圈, 又能防止硒蒸气在法兰等低温区域凝结, 有利于浓度的控制。在整个硒化过程中, 还能随时控制内管塞的开启状态, 以改变硒蒸气的浓度。

2.2 实验步骤

在尺寸为 1 cm×5 cm 钠钙低铁玻璃(SLG)基底上, 用直流磁控溅射的方式制备出完全相同的三个金属预制层样片, 其膜层结构为 SLG(2 mm)/Mo(1 μm)/Cu-Ga(200 nm)/In(180 nm)/Cu-Ga(200 nm)/In(180 nm), 其中 Cu-Ga 合金的 Ga 原子比 27%。三个样品片分别经过不同的硒化工艺: (a) 预先放入 2 g 硒丸, 升温至 450 °C(硒化反应)恒温 20 min, 接着立刻升温至 550 °C(退火)恒温 30 min, 然后自然降温, 整个过程始终保持内管塞紧闭状态; (b) 预放 0.25 g 硒丸, 其余参数过程与(a)相同; (c) 预放 0.25 g 硒丸, 先升温至 450 °C 恒温 20 min, 然后打开内管塞以及外管法兰处的真空阀门, 抽气 3 min, 然后重新输送氩气控制真空阀调节至 200 Pa, 再关闭内管塞升温至 550 °C 恒温 30 min。最终得到三种条件下生成的 CIGS 薄膜样品 a, b, c。

2.3 样品表征

本实验采用日本理学 D/MAX-RA 12 kW X 射线衍射仪(XRD)Cu K_α谱线分析薄膜物相和晶格结

构, 采用日本 ULVAC-PHI 公司 PHI-700 型纳米扫描俄歇系统(AES)测试薄膜的成分深度分布. 电池器件的电流密度-电压(J - V)曲线测量采用美国 Keithley2400 数源表及其相关配套软件, 光源采用英国 Oriel AM1.5 标准光源.

3 结果与分析

3.1 硒蒸气浓度控制

单质硒在 220 °C 左右变成蒸气, 在 220–695 °C 的范围内主要以 Se_8 分子¹⁸的形式存在. 根据饱和蒸气压公式¹⁹, $\lg P_s = 10.22 - 4.99/T$ (其中 P_s 代表饱和蒸气压, 单位 Pa, T 代表温度, 单位 K), 可以计算得到 Se_8 在 450 和 550 °C 时的饱和蒸气压大约为 2.1×10^3 和 1.45×10^4 Pa, 它们在 1 L 的封闭空间里达到饱和状态至少分别需要 0.25 和 1.5 g 左右的硒单质. 因合成 CIGS 薄膜所需的 Se 量不到 0.003 g, 几乎所有硒都用于对气氛的贡献. 所以在三种工艺中, 样品 a、b、c 分别处于不同的硒浓度氛围下. (a) 放入 2 g 的硒丸, 同时内管塞紧闭, 使得样品 a 在硒化和退火过程一直处于饱和硒蒸气浓度氛围下, 这一点也可以从降温之后内管底部仍存在大量重结晶的硒块(硒丸融化后再次冷却)得到印证. (b) 放入了 0.25 g 的硒丸, 在 450 °C 时能够提供饱和蒸气压的浓度氛围, 但在 550 °C 退火时硒蒸气浓度只有其饱和状态的 1/6. 实验后内管底部没有剩余的硒块, 但内管内壁部分位置出现暗红色硒膜, 这是在降温过程中氛围中的残存硒蒸气凝华所致, 说明在整个工艺(b)硒蒸气的氛围一直存在, 只是高温阶段浓度远低于(a). 而对于样品 c, 在 450 °C 硒化反应时硒蒸气浓度和(b)一样, 但在 550 °C 退火之前打开内管塞, 用真空泵置换气体, 使样品 c 在纯氩气的惰性氛围下退火, 最终内管中也没有任何剩余硒单质存在的迹象. 另外,

由于真空规位于法兰附近区域, 加热过程中其一直处于室温状态, 所以(c)在抽气以后充入 200 Pa 的氩气, 其氩气分压仍然与(a)和(b)保持一致.

3.2 AES 与薄膜成分分布

AES 深度分析图谱(图 2)显示, 三种样片的 CIGS/Mo 的界面都出现在溅射时间为 10–20 min 之间. 样品 a 中, Ar^+ 溅射刻蚀时间超过 15 min, 硒元素的含量没有任何衰减的趋势, 这说明大量的硒扩散到了钼层之中. 对 a 样品薄膜粘接性做“胶带测试”(band test)和“水浴超声测试”, 均出现大范围薄膜脱落现象, 说明钼膜已经被破坏, 很难再起到电池背电极的作用. 样品 b 和 c 的 AES 结果显示, 当溅射刻蚀深入到钼膜以后, 硒的含量迅速衰减. 对比 a、b、c 的反应过程, 三者低温阶段(450 °C)具有完全相同条件, 这说明硒和钼的反应主要发生在高温阶段(550 °C), 并且需要很高浓度的硒氛围. 而对比样品 b 和 c, 它们元素镓的分布情况不同. 样品 b 中绝大部分的镓都集中在 CIGS/Mo 界面附近, 峰值在溅射 12 min 左右出现, 达到总原子比例的 10%, 在 CIGS 薄膜内部(对应于 AES 图谱中的 0–10 min)含量很少接近于 0; 而样品 c 底部的镓明显向表层扩散, 溅射 12 min 时的镓含量降低到 7%, 而 CIGS 内部(对应于 AES 图谱中的 0–10 min)的镓含量则均匀分布在 3%–5%, 这一现象后面将做详细的解释.

3.3 XRD 与薄膜晶体结构

XRD 结果显示, 样品 a、b、c 的金属预制层都被彻底地硒化, 主要生成了三种黄铜矿晶体(CIGS、CIS (CuInSe_2), CGS (CuGaSe_2)), 没有明显的有害二次相(Cu_{2-x}Se 等)成分. 其典型的三强谱线, 依次对应于 (112)、(204)/(220) 和 (312)/(116) 晶向, 如图 3 所示. 相比于 b 和 c, 样品 a 中 Mo(110) 峰(2θ 为 40.4° 附近)相对强度较弱, 同时在 32° 和 56.5° 附近有明显的

图 2 不同退火工艺后样品的成分 AES 深度分布曲线

Fig.2 AES depth profile of samples after different annealing processes

(a) annealing with saturated Se vapor, (b) annealing with low concentration Se vapor, (c) annealing in Se-free atmosphere

图3 在不同硒浓度下退火后样品的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of samples after different annealing processes

(a) annealing with saturated Se vapor, (b) annealing with low concentration Se vapor, (c) annealing in Se-free atmosphere; CGS: CuGaSe₂

MoSe₂晶相. 结合之前 AES 的结果说明, 在 550 °C 饱和和硒蒸气氛围下, 样品 a 生成了大量的 MoSe₂. 如果是少量的这种化合物, 在 CIGS 薄膜电池中会起到积极的作用, 它可以把 CIGS/Mo 界面从肖特基接触变成欧姆接触, 增进载流子运输.²⁰⁻²⁴ 但如果产生过量 MoSe₂, 其本身导电性能不如金属钼, 反而会造成电池内阻负载增加, 不利于输出性能的提高. 而且其机械强度也不如单质钼, 容易出现类似于样品 a 的粘接性问题. 图 3b 显示, 样品 b 的(112)、(204)/(220)和(312)/(116)三主峰都是由一强一弱两个衍射峰交叠组成, 强峰对应着三元化合物 CIS(晶格常数较大), 弱峰对应着 CGS(晶格常数较小), 它们都在 450 °C 硒化反应中生成.^{25,26} 结合样品 b 的 AES 结果, 镓原子主要集中在吸收层与钼的界面附近, 所以样品 b 的膜层结构是 Mo/CGS/CIS, 而相应的异质结的实际组成是 *p*-CIS/*n*⁺-CdS, 这样空间电荷区完全落到表层的 CIS 中, 镓集中在底部并没有起到应有的“提高结区带宽”的作用. 图 3c 显示, 样品 c 的三个主峰(112)、(204)/(220)和(312)/(116)较为对称, 没有出现样品 b 那样明显分立的峰, 而且峰的位置向右侧移动, 说明形成了均一的 CIGS 相. 在 450 °C 硒化过程中, 由于 CIS 和 CGS 的反应速度和材料的表面能不同, 因此出现这种分层. 引入 550 °C 的退火工艺就是为了让 CIS 和 CGS 相互扩散重新融合成为单一相的 CIGS. 显然样品 b 的退火效果并不理想. 而样品 c 在 550 °C 退火之前, 先打开内管塞, 用真空泵抽走了内腔体中的硒蒸气, 以纯惰性的氩气作保护进行热处理, 最终生成了单一的 CIGS 相. 对比结果表明: 在退火过程中, 含硒活性气氛会阻碍镓原子向表面迁移, 不利于物相均一化的进行.

3.4 J-V曲线与电池输出性能

将样品 b 和 c 按照 SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/

图4 CIGS 电池的J-V曲线

Fig.4 J-V curves of the CIGS solar cells

(b) annealing with low concentration Se vapor;
(c) annealing in Se-free atmosphere

ZnO:Al 的 CIGS 电池标准结构完成电池器件的制备 (样品 a 由于背电极严重损坏, 薄膜脱落无法完成后续镀膜工艺), 并切割成 0.5 cm×0.5 cm 尺寸的单电池, 在 AM1.5、1000 W·m⁻² 的标准光照下分别测量其输出性能, 结果如图 4 以及表 1 所示. 光照下的 J-V 曲线表明, 低浓度的硒气氛下, 退火的效果不理想. 根据图 2b 和图 3b, 样品 b 仍然是一个 CIS 电池, 其结区的带宽没有得到有效地提高, 以致开路电压 *V*_{oc} 明显低于电池 c. 另外, 由于短路电流密度 *J*_{sc} 并非直接受带宽制约, 还取决于电池的内部阻抗, 所以在这方面 b 只是略低于 c. 最终电池 c 光电转换效率达到了 8.5%, 而 b 转换效率仅仅 5.2%.

表1 CIGS 电池器件的各项输出性能指标

Table 1 Output characteristics of CIGS devices

Sample	<i>V</i> _{oc} /mV	<i>J</i> _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF	η/%
b	436	26.5	0.45	5.2
c	514	28.9	0.57	8.5

*V*_{oc}: open circuit voltage; *J*_{sc}: short circuit current density;

FF: fill factor; η: conversion efficiency

4 结 论

利用自主设计的硒化装置进行不同浓度硒氛围的退火工艺研究. 实验结果表明, 第一阶段(450 °C, 饱和硒蒸气浓度)反应中, Cu-In-Ga 合金膜得到彻底的硒化, 生成了 Mo/CGS/CIS 的膜层结构, 且基本不存在有害的二元相, 取得了理想的硒化结果. 在第二阶段 550 °C 的热处理过程中: 饱和浓度的硒氛围会生成大量的 MoSe₂, 造成背电极钼的严重损坏, 甚至膜层的脱落; 低浓度的硒氛围(饱和浓度的 1/6)不会影响背电极性能, 但其阻碍了镓的扩散, 成分偏析严重, 所以光电转换效率较低; 而完全惰性的无硒氛围退火能有效消除晶格缺陷, 形成均一化的 CIGS 薄膜, 其最终光电转换效率达到了 8.5%. 所以, 用“预制层硒化法”制备 CIGS 薄膜, 低温阶段高浓度反应和高温阶段纯惰性退火是比较理想的选择.

References

- (1) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2010**, *18*, 346.
- (2) Powalla, M.; Dimmler, B. *Thin Solid Films* **2000**, *361–362*, 540.
- (3) Xia, D. L.; Li, J. Z.; Xu, M.; Zhao, X. J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 1447.
- (4) Guo, Q. J.; Kim, S. J.; Kar, M.; Shafarman, W. N.; Birkmire, R. W.; Stach, E. A.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2982.
- (5) Liu, W.; Mitzi, D. B.; Yuan, M.; Kellock, A. J.; Chey, S. J.; Gunawan, O. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1010.
- (6) Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; Dehart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2008**, *16*, 235.
- (7) Powalla, M.; Dimmler, B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67*, 337.
- (8) Powalla, M.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Oertel, M.; Springer, J.; Stellbogen, D.; Dimmler, B.; Schaffler, R. *Thin Solid Films* **2003**, *431–432*, 523.
- (9) Palm, J.; Probst, B.; Brummer, A.; Stetter, W.; Tolle, R.; Niesen, T. P.; Visbeck, S.; Hernandez, O.; Wendl, M.; Vogt, H.; Calwel, H.; Freienstein, B.; Karg, F. *Thin Solid Films* **2003**, *431–432*, 514.
- (10) Gremenok, V. F.; Zaretskaya, E. P.; Zaleski, V. B.; Bente, K.; Schmitz, W.; Martin, R. W.; Moller, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *89*, 129.
- (11) Song, H. K.; Kim, S. G.; Kim, H. J.; Kim, S. K.; Kang, K. W.; Lee, J. C.; Yoon, K. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *75*, 145.
- (12) Pisarkiewicz, T.; Jankowski, H. *Vacuum* **2003**, *70*, 435.
- (13) Caballero, R.; Guillen, C. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *238*, 180.
- (14) Caballero, R.; Guillen, C. *Thin Solid Films* **2003**, *431–432*, 200.
- (15) Probst, V.; Palm, J.; Visbeck, S.; Niesen, T.; Tolle, R.; Lerchenberger, A.; Wendl, M.; Vogt, H.; Calwer, H.; Stetter, W.; Karg, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 3115.
- (16) Yakushev, M. V.; Mudryi, A. V.; Gremenok, V. F.; Zaretskaya, E. P.; Zaleski, V. B.; Feofanov, Y.; Martin, R. W. *Thin Solid Films* **2004**, *451–452*, 133.
- (17) Brummer, A.; Honkimaki, V.; Berwian, P.; Probst, V.; Palm, J.; Hock, R. *Thin Solid Films* **2003**, *437*, 297.
- (18) Liang, Y. J.; Che, Y. C. *Handbook of Inorganic Thermodynamics Data*; Northeastern University Press: Shenyang, 1993; pp 523–524. [梁英教, 车荫昌. 无机热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 523–524.]
- (19) Tian, M. B. *Thin Film Technologies and Materials*; Tsinghua University Press: Beijing, 2006; pp 329–332. [田民波. 薄膜技术与薄膜材料. 北京: 清华大学出版社, 2006: 329–332.]
- (20) Assmann, L.; Bernede, J. C.; Drici, A.; Amory, C.; Halgand, E.; Morsli, M. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246*, 159.
- (21) Wada, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, *49*, 249.
- (22) Abou-Ras, D.; Kistorz, G.; Bremaud, D.; Kalin, M.; Kurdesau, F. V.; Tiwari, A. N.; Dobeli, M. *Thin Solid Films* **2005**, *480–481*, 433.
- (23) Kohara, N.; Nishiwaki, S.; Hashimoto, Y.; Negami, T.; Wada, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67*, 209.
- (24) Wada, T.; Kohara, N.; Nishiwaki, S.; Negami, Y. *Thin Solid Films* **2001**, *387*, 118.
- (25) Marudachalam, M.; Hichri, H.; Klenk, R.; Birkmire, R. W.; Shafarman, W. N.; Schultz, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3978.
- (26) Marudachalam, M.; Birkmire, R. W.; Hichri, H.; Schultz, J. M.; Swartzlander, A.; Al-Jassim, M. M. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *82*, 2896.