

文章编号: 1000-6281(2014)03-0215-07

无镉的铜铟镓硒太阳能电池关键膜层 XPS 及 AFM 分析

廖荣^{1,2}, 张海燕^{1*}, 王道然², 杨铁铮², 范宇²

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 华南理工大学电子与信息学院, 广东 广州 510640)

摘要: 应用溅射后硒化法和原子层沉积法分别制备了无镉的铜铟镓硒电池关键膜层 CIGS 光吸收薄膜和 ZnO 缓冲层, 着重对该两膜层进行 XPS 和 AFM 表面分析, 得到比较理想的制备工艺条件, 并结合其它检测方法: SEM、XRD 及吸收光谱等, 证明采用操作简便、成本低廉的该工艺能制备出无镉的铜铟镓硒电池。通过 I-V 测试结果, 该电池有一定的光电转换效率。

关键词: 原子层沉积; 氧化锌; XPS; AFM; 无镉的铜铟镓硒太阳能电池

中图分类号: TM615; TG115.21+5.7 文献标识码: A doi: 10.3969/j.1000-6281.2014.03.004

以 CdS 为缓冲层、铜铟镓硒为吸收层的高效薄膜太阳能电池, 简称为铜铟镓硒电池, 该薄膜电池组成可表示成 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) 的形式。含镉 CIGS 电池面临以下难题, 如: (1) 缓冲层 CdS 潜在毒害; (2) 全干法制程的开发^[1]。化学水浴 (CBD) 法是制备 CdS 的常用方法, 而薄膜太阳能电池的其它各层通常以真空中干法制备为佳, 因此, 如采用干法和湿法工艺混合不利于一次成型^[2]。(3) 由于 CdS 薄膜的禁带宽度为 2.4~2.5 eV, 薄膜在短波长对太阳光有很强的吸收作用, 因此太阳光谱只有蓝光波长以上的光谱范围才能被电池所吸收, 限制了薄膜太阳能电池效率的进一步提升^[3]。所以需要找出一些材料来代替 CdS, 即无 Cd 薄膜太阳能电池。无镉的铜铟镓硒太阳能电池结构如图 1。其中 CIGS/ZnO 是形成异质 pn 结、具有光电转换效率的关键膜层^[4]。而原子层沉积 (ALD) 技术是干法工艺, 无毒液、毒气排出, 不需要过多水处理措施, 所以不需要水净化设备^[5], 在其无毒无污染方面, ALD-ZnO 替代 CdS 做缓冲层, 是 CIGS 电池的重点发展方向^[6]。而制备 CIGS 光吸收层薄膜的最佳方法之一是溅射后硒化法^[7], 本文主要对无镉的铜铟镓硒太阳能电池关键膜层不同工艺条件下制备的 CIGS 薄膜、ALD-ZnO (原子层沉积 ZnO) 膜进行 XPS (X 射线光电子能谱) 及 AFM (原子力显微镜) 分析, 以检验膜层的元素成分、价态及形貌质量^[8]。

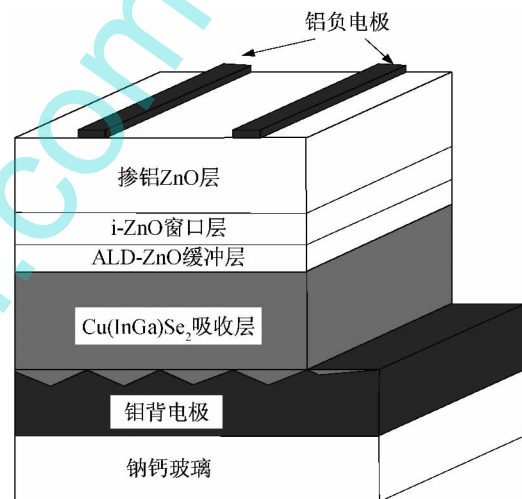


图 1 无镉的铜铟镓硒太阳能电池的结构 (由 ALD-ZnO 代替 CdS)。

Fig. 1 Schematic cross section of CIGS solar cell structure.

1 实验及其表征

1.1 样品制备

铜铟镓 (CIG) 前驱膜采用中国科学院沈阳科学仪器中心生产的 JGP-560B 型双室多靶位磁控溅射沉积系统, 两靶直流电源溅射, 通过交替溅射 CuGa 靶 (原子比 3:1; 纯度 99.999%) 和纯 In 靶 (纯度 99.999%) 在普通的钠钙玻璃片上沉积 CIG 薄膜,

收稿日期: 2014-03-05; 修订日期: 2014-04-03

基金项目: 2013 年华南理工大学教研教改项目 (No. x2dx-Y1130010); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (No. 201210561042)。

作者简介: 廖荣 (1970-), 男 (汉族), 江西吉安人, 硕士。E-mail: liaorong@scut.edu.cn

* 通讯作者: 张海燕 (1958-), 女 (汉族), 广州人, 教授。E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn

本底真空度为 3×10^{-4} Pa, 工作气体为氩气(纯度为 99.999%), 工作压强为 1.3 Pa, CuGa 靶功率为 70 W, In 靶功率为 70 W。然后将 CIG 前驱膜放入经改制的真空硒化退火炉中进行硒化, 硒源采用热蒸发固态硒粉^[9]。文中样品组代号 A1、A2、A3 各处理工艺为: (1) A1 为先溅射 In(20 min), 再溅射 CuGa(30 min); 直接升温至 560 °C 30 min。(2) A2 先溅射 CuGa(15 min), 再溅射 In(20 min), 最后又溅射 CuGa(15 min); 阶段升温在 200 °C 恒温 20 min, 再升温至 560 °C 30 min。(3) A3 先溅射 In(10 min), 然后溅射 CuGa(30 min), 最后又溅射 In(10 min); 阶段升温, 在 250 °C 恒温 20 min, 再升温至 560 °C 30 min。

原子层沉积制备氧化锌缓冲层所用设备为荷兰 Picosun Oy 公司 R-75 型原子层沉积系统 (ALD) 设备, 采用 ALD 生长 ZnO 薄膜 (ALD-ZnO) 时, 一般采用二乙基锌(分子式为 $Zn(C_2H_5)_2$, 缩写为 DEZn) 和去离子水 (DI-water) 作为前驱体源, 高纯氮气作为载气和吹扫气体。根据对最佳工艺条件摸索的结果, 选择以下工艺参数制备氧化锌缓冲层, H_2O 脉冲时间 0.1 s, 清洗时间 4 s, 携带气体为高纯 N_2 , DEZn 的携带气体流量为 150 sccm, H_2O 的携带气体流量为 200 sccm, 衬底温度为 250 °C。DEZn 脉冲时间选择 100、150、200 ms(样品代号记为: B1, B2, B3), 清洗时间 3 s; 真空度为 20 hPa 时沉积开始, 薄膜生长 400 个周期, 预计生成 ZnO 厚度约 50 nm。

1.2 样品表征

薄膜的表面形貌采用本原纳米仪器公司的 CSPM4000 系列扫描探针显微系统表征; 另使用多功能 X-射线光电子能谱仪进行 XPS 分析, 仪器型号: Axis Ultra DLD; 采用光强度为 100 mW/cm^2 的太阳光模拟器 (AM1.5), 测得制备完整的太阳能电池光电转换效率。

2 结果与讨论

2.1 CIGS 薄膜表面的 AFM 分析

薄膜表面形貌对薄膜的用途有着极大的影响, 图 2 给出不同工艺条件下样品 A1、A2、A3 的 CIGS 薄膜原子力显微镜 (AFM) 平面图及三维图, 样品测量平面范围为 $23.953 \mu\text{m} \times 23.953 \mu\text{m}$ 。从图中可看出样品 A1 表面出现较大颗粒, 分析给出最大颗粒的尺寸可达 $2 \mu\text{m}$ 以上, 平均颗粒尺寸为 $1.0 \mu\text{m}$, 表面粗糙度达到 174 nm。薄膜表面均匀性较差。样品 A2 其表面较粗糙且孔洞较多, 分析给出其平均颗粒尺寸为 640 nm, 表面粗糙度达到 120 nm, 颗粒较小, 且不够平整致密。相比之下样品 A3 表面最为致密均匀, 分析给出其平均颗粒尺寸为 $1.1 \mu\text{m}$, 表面粗糙度为 41 nm, CIGS 薄膜表面出现较大的颗粒虽然有助于消除晶界, 但过大的颗粒会导致反射的增加, 从而不利于转换效率的提高, 理想的颗粒尺寸在 $1.0 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 范围之内。最佳的 CIGS 薄膜表面粗糙度应在 $30 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ 范围内。综上, 样品 A3 较为理想, 下文主要对 A3 进行 XPS

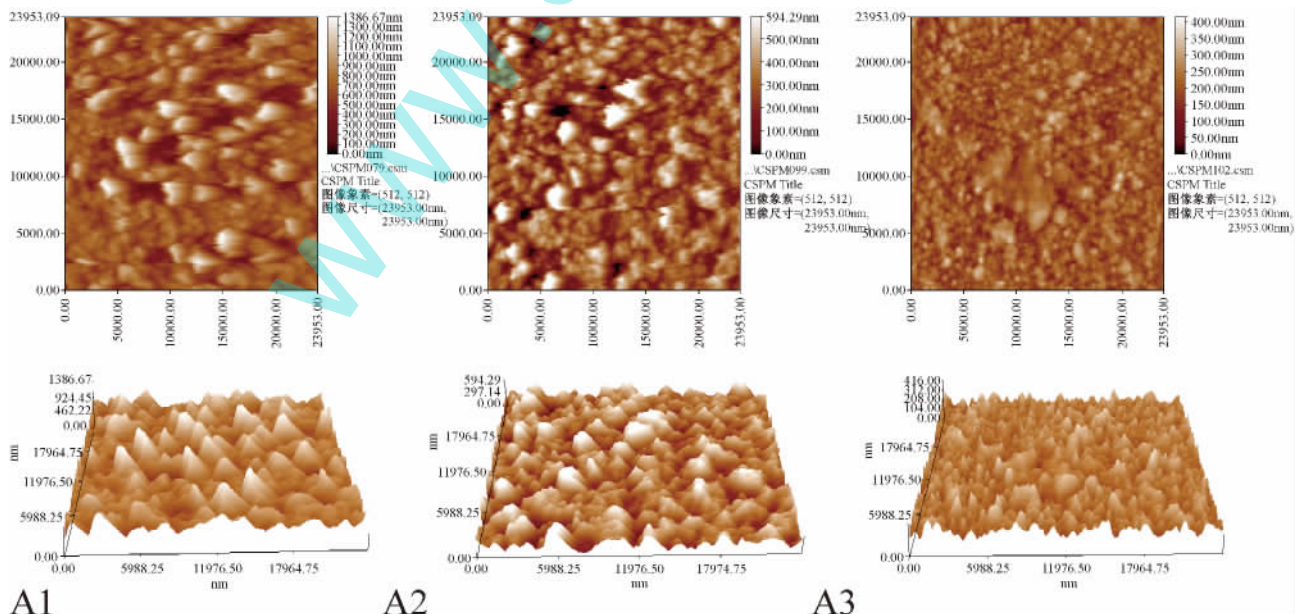


图 2 CIGS 薄膜的 AFM 图 (A1、A2、A3 为 3 个样品组)。

Fig. 2 AFM image of CIGS thin film.

分析。

2.2 CIGS 薄膜的 XPS 图谱

作者用 XPS 来辅助分析物相并研究产物的元素价态,图 3 是样品组 A3 的 XPS 全谱图。由于实验采用玻璃衬底会发生荷电效应,使各元素的特征峰相对有一定移动产生化学位移,本实验中均以表面污染 C1s(284.6 eV)为标准进行能量校正,并将各元素的高分辨率谱进行 Shirley-type 背景扣除,并采用 Lorentzian-Gaussian 对其进行拟合。从图 3 可知 CIGS 薄膜表面存在 Cu、In、Ga、Se、O、C 和 Na 等元素。O 主要来源于薄膜与空气接触中的表面污染,图 4a 为精细扫描 Cu 的 XPS 图谱,图中出现 Cu2p_{3/2} 特征峰,所对应的结合能为 932.65 eV, Cu2p_{1/2} 特征峰所对应的结合能为 952.45 eV,两峰

差值为 19.8 eV,与 Cu(I) 的标准值 19.9 eV 基本一致,显示 CIGS 中的 Cu 为 +1 价。图 4b 为精细扫描的 In 的 XPS 图。图中出现 In 的 3d_{5/2}、3d_{3/2} 特征峰,所对应的结合能分别为 443.3 eV 与 451.1 eV, In 为 +3 价。图 4c 为精细扫描 Se 的 XPS 谱。Se 的 3d 峰结合能为 53.5 eV,比标准值 57 eV 减少了 3.5 eV,结合能降低说明 Se 在 CIGS 薄膜中以负的化学价态存在,显示 -2 价。图 4d 中 Ga 的峰非常弱,源于薄膜表面 Ga 含量少而 Ga 的灵敏度很低,造成 Ga 的 3d 特征峰很微弱。Ga 为 +3 价。XPS 结果表明没有其它价态的化合物存在。同时 XPS 分析可给出薄膜表面各元素的相对含量,如表 1 所示。CIGS 薄膜成分比接近理想的 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 化学计量比。

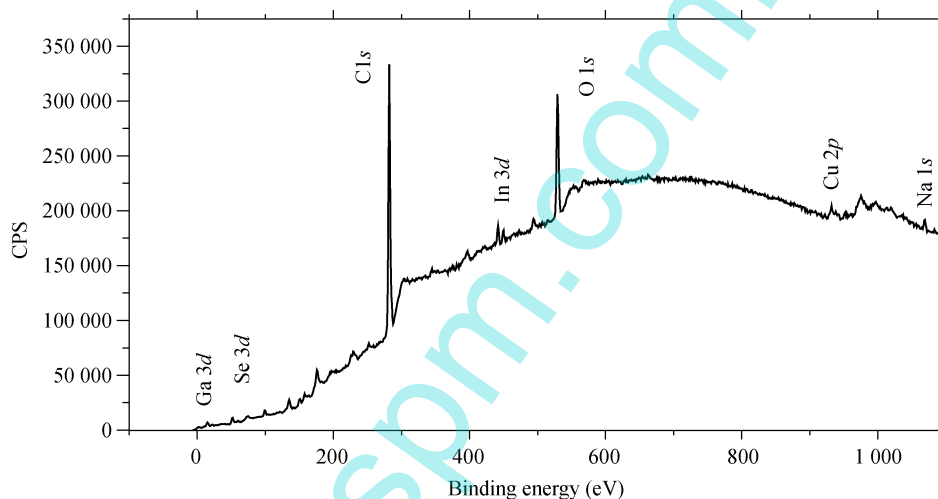


图 3 CIGS 薄膜的 XPS 全谱。

Fig. 3 XPS full spectrum of CIGS thin film.

表 1 CIGS 薄膜的 XPS 量化报告

Table 1 XPS quantification report of CIGS thin films

Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc%	Mass Conc%
Cu 2p	932.000	3.646	75 650.0	5.321	63.549	25.58	20.78
In 3d	442.000	2.742	66 213.3	7.265	114.820	20.40	12.01
Se 3d	52.000	2.844	7 726.7	0.853	78.982	45.44	65.15
Ga 3d	15.000	3.121	10 556.7	0.439	69.725	8.98	2.05

2.3 ALD-ZnO 薄膜表面粗糙度与锌源脉冲时间的关系

图 5 是各样品在 3 种不同锌源脉冲时间下,在玻璃衬底上的 ZnO 薄膜的二维形貌及三维立体形貌的 AFM 图像,其范围均为 3 μm × 3 μm。结果表明,当通入锌源的时间为 100、150、200 ms 时,其表面形貌发生比较大的变化。

制备所得 ZnO 薄膜的粗糙度随着 DEZn 的增加总体呈现下降并稳定的趋势。其中,在 DEZn 时间为 100 ms 时,粗糙度最小;而进一步随着锌源时间的增加,薄膜的粗糙度会有所下降,当锌源时间超过 150 ms 后,其粗糙度基本稳定,维持在 1.45 nm 左右。因为在薄膜的生长过程中,一般是在前一阶段进行岛状生长,这将导致薄膜表面粗糙化;第二阶段

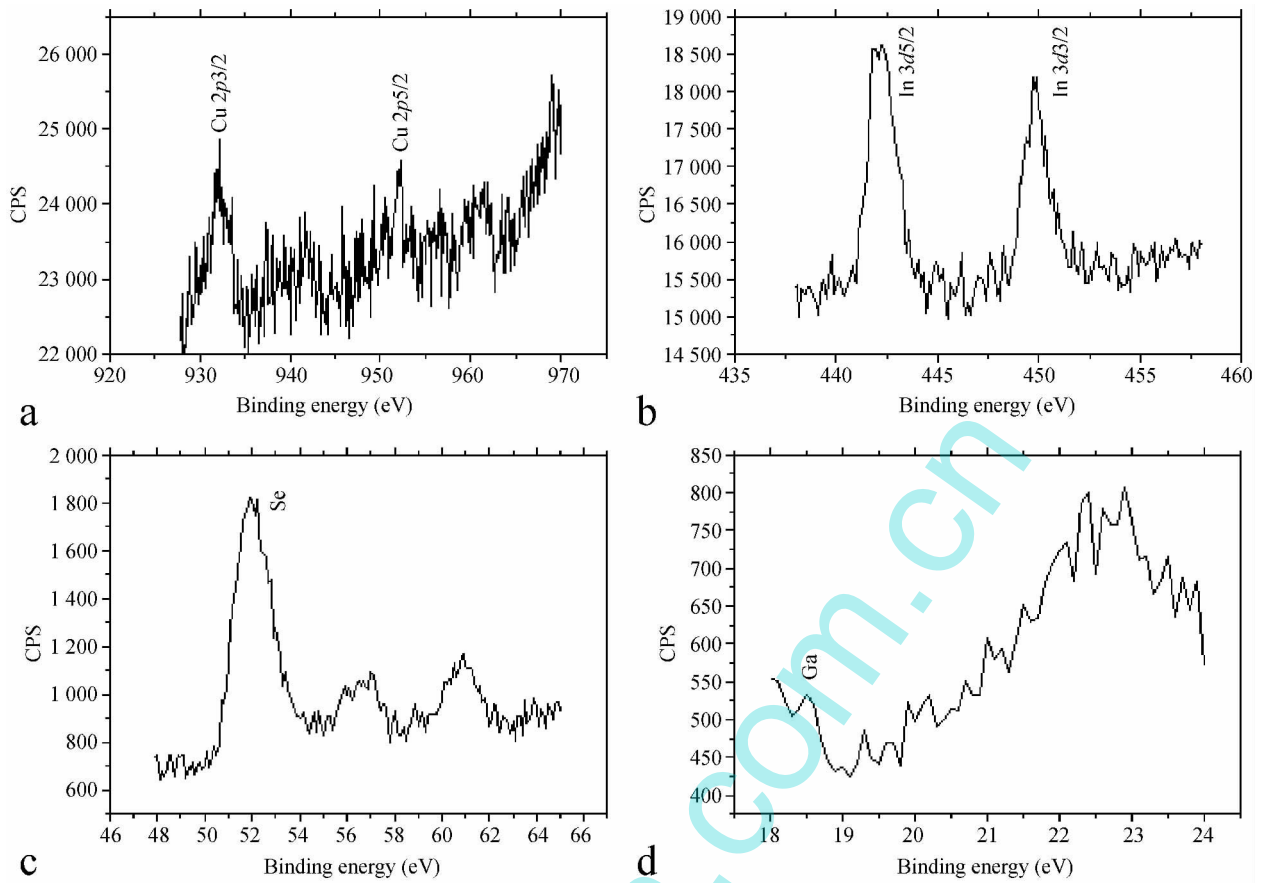


图 4 CIGS 薄膜的 XPS 图。a: Cu 的高分辨率谱; b: In 的高分辨率谱; c: Se 的高分辨率谱; d: Ga 的高分辨率谱

Fig. 4 XPS diagram of CIGS thin films. a: Cu high resolution spectrum; b: In high resolution spectrum; c: Se high resolution spectrum; d: Ga high resolution spectrum

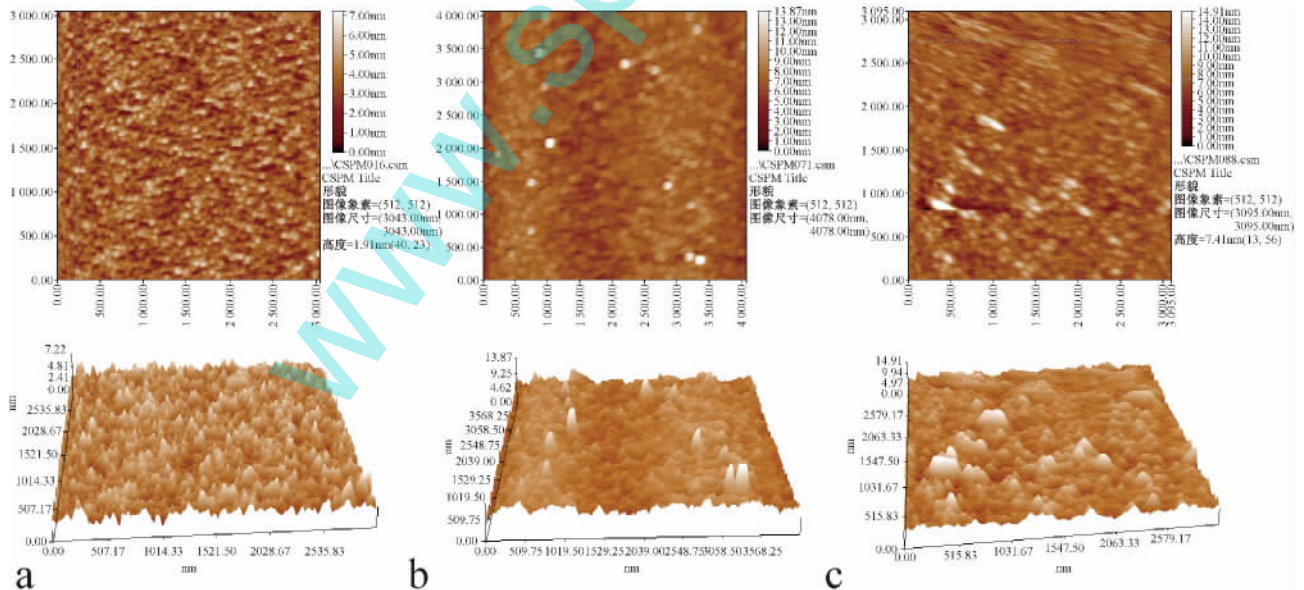


图 5 不同锌源时间下 ZnO 薄膜的 AFM 图像。a: T = 100 ms; b: T = 150 ms; c: T = 200 ms

Fig. 5 AFM images of ZnO films with different zinc sources time. a: T = 100 ms; b: T = 150 ms; c: T = 200 ms

薄膜生长方式由岛状生转变为二维层状生长,此时薄膜的粗糙度降低,因此薄膜的粗糙度与薄膜的岛

状生长有着很大关系。在 ALD 薄膜的生长过程中主要是原子在衬底表面吸附和在表面扩散的过程。

综合考虑到锌源和表面形貌状况, 样品 B1 选择锌源时间为 100 ms 的制备薄膜比较理想。下面主要对 B1 进行 XPS 分析。

2.4 ALD-ZnO 薄膜的 XPS 图谱分析

图 6 是样品 B1 的 XPS 全谱图。Zn 2p_{3/2} 的峰出现在 1 021.5 eV 左右, 而 O 1s 的峰出现在 530.5 eV 左右, 且样品表面含有一定量碳, 这是由于样品

在运输过程中的污染所致。

图 7a 三个 C1s 子峰分别对应于 C—CH_x 键、C—O—C 键和—COOH 键。图 7b 三个 O1s 子峰来自于 Zn—O 键、羧基中的 O 原子、C—O—C 键。表 2 为 ALD-ZnO 薄膜的 XPS 量化报告, 从图 8 和表 2 中可看出确实生成了 ZnO 薄膜。

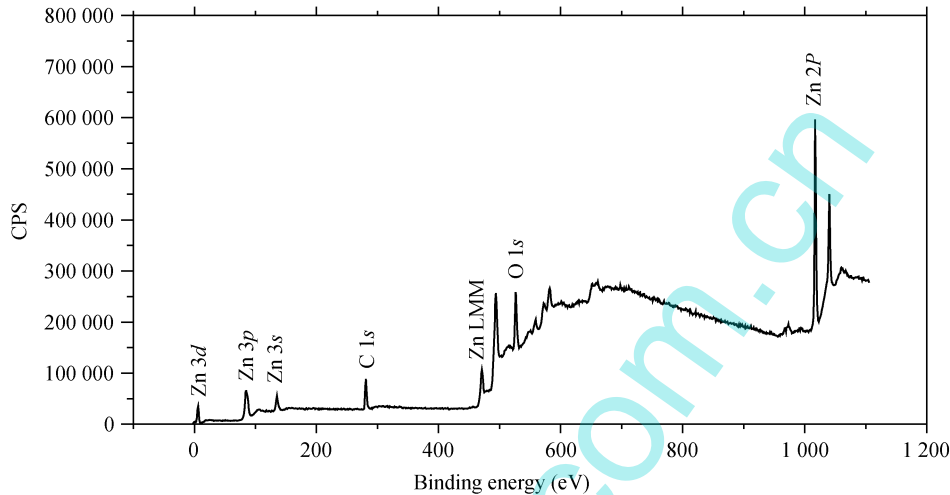


图 6 ALD-ZnO 薄膜的 XPS 全谱。

Fig. 6 XPS full spectrum of ALD-ZnO thin film.

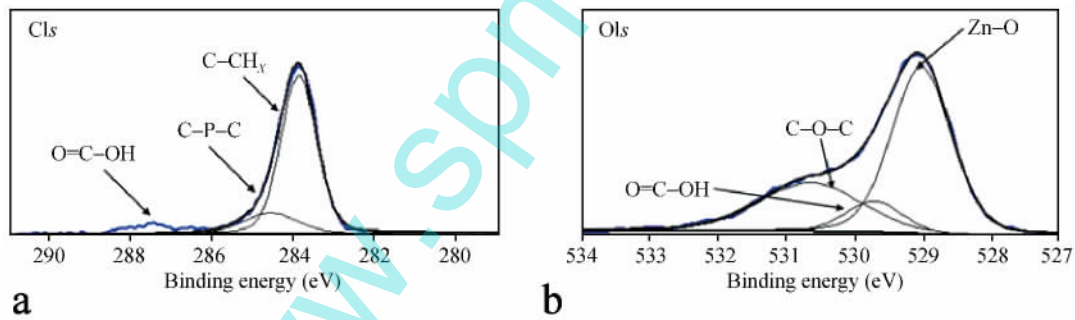


图 7 ZnO 薄膜的 C1s 和 O1s 的高分辨率谱。

Fig. 7 C1s and O1s high resolution spectrum of ZnO thin films.

表 2 ALD-ZnO 薄膜的 XPS 量化报告

Table 2 XPS quantification report of ALD-ZnO thin films

Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc%	Mass Conc%
O 1s	527.100	1.308	75 792.0	0.780	15.999	31.57	20.11
C 1s	281.900	1.128	33 696.7	0.278	12.011	46.23	22.11
Zn 2p	1 018.350	1.558	479 639.6	5.589	65.387	22.20	57.78

2.5 无镉的铜铟镓硒太阳能电池的光电转换效率

作者还对样品做了 SEM、XRD、TEM、吸收光谱等测试, 并在已发表的其它文章中有详细叙述^[4, 9]。研制无镉的铜铟镓硒太阳能电池器件, 各工艺过程

简述如下: 清洗钠钙玻璃→溅射 Mo 背电极(正极)→溅射 Cu(In,Ga) 预制层→硒化制备 CIGS 吸收层→原子层沉积制备 ZnO 缓冲层→溅射制备高阻 ZnO 窗口层→溅射制备低阻掺铝 ZnO 层→真空蒸

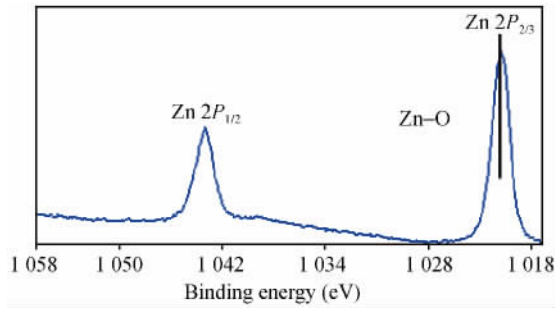


图 8 ZnO 薄膜的 Zn 2p 高分辨率谱。

Fig. 8 Zn 2p high resolution spectrum of ZnO thin film.

镀 Al (或溅射 Ag) 负电极, 制备成无镉的铜铟镓硒太阳能电池^[10], 见图 9。测得 A3 和 B1 为关键膜层的电池 $I-V$ 特性, 测试过程中采用光强度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的太阳光模拟器 (AM1.5), 得出电池的开路电压为 $V_{oc} = 0.46 \text{ V}$, 短路电流密度 $J_{sc} = 13.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$,



图 9 无镉的铜铟镓硒太阳能电池器件样品。

Fig. 9 Photographs of a Cd-free CIGS solar cell.

填充因子 $FF = 0.59$ 。由光电转换效率 η 定义计算得到: 样品在没减反射膜情况下的光电转换效率约 3.84%。

3 结论

溅射后硒化法和原子层沉积法可以分别制备铜铟镓硒电池关键膜层 CIGS 光吸收薄膜和 ZnO 缓冲层, 表面形貌好, 成分符合化学计量比, 组装电池具有一定的光电转换效率; 这可成为制备铜铟镓硒太阳能电池的一种有效而廉价的途径。

参考文献:

- [1] 霍晓旭, 莫晓亮, 陈国荣. CIGS 薄膜太阳能电池无镉缓冲层制备方法的研究现状[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(9): 834-840.
- [2] 何杰. 脉冲激光沉积工艺对 CIGS 薄膜成分和微结构的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
- [3] 栗鹏伟. 液相法制备 CIGS 薄膜太阳能电池材料及表征[D]. 郑州: 河南大学, 2012.
- [4] 廖荣, 张海燕, 谢佳亮, 等. 原子层沉积氧化锌应用于铜铟镓硒太阳能电池缓冲层的研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2013, 27(6): 27-32.
- [5] 何杰, 丁铁柱, 李丽丽, 等. 脉冲激光沉积溅射工艺对 CIGS 薄膜成分和结构的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(4): 347-351.
- [6] 蒋方丹, 冯嘉猷. 铜铟硒薄膜太阳能电池的几个基础问题研究[J]. 物理, 2006, 35(11): 957-960.
- [7] 钱可嘉. 氧化锌和氧化钴的原子层沉积与材料性能表征[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [8] 韦永滔. 铜铟镓硒薄膜的墨水法制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
- [9] 廖荣, 张海燕, 蒋伟, 等. 前驱膜叠层及硒化升温方式对铜铟镓硒薄膜性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(5): 496-500.
- [10] 陆静萍. 基于 CIGS 太阳能电池的吸收层和缓冲层的研究与制备[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.

XPS and AFM analysis of key layer of Cd-free CIGS solar cell

LIAO Rong^{1 2}, ZHANG Hai-yan^{1*}, WANG Dao-ran², YANG Tie-zheng², FAN Yu²

(1. School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou Guangdong 510006;

2. School of Electronic and Information Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510641, China)

Abstract: $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ light absorbing film and ZnO buffer layer for Cd-free CIGS solar cell were prepared by evaporating selenylation method after sputtering and atomic layer deposition. The two films were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction, and absorption spectrum. The optimized preparation conditions were obtained. A photoelectric conversion efficiency of 3.84% was obtained in the Cd-free CIGS solar cell from the low-cost and simple preparation method.

Keywords: atomic layer deposition; zinc oxide; XPS; AFM; Cd-free CIGS solar cell

* Corresponding author