

脉冲激光沉积及硒化法制备 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜研究

王 可, 唐 磊, 陈桂林, 叶 颖, 庄 彬, 陈水源, 黄志高

(福建师范大学 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州 350108)

摘 要: 采用脉冲激光沉积和硒化后热处理的方法在石英衬底上制备 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜, 研究脉冲激光沉积 (PLD) 技术在制备 CIGS 薄膜太阳能电池材料上的应用, 分析了不同预制层沉积顺序及厚度对 CIGS 薄膜组织结构、表面形貌、成分以及光学性能的影响。结果表明: 利用 PLD 技术及后硒化处理工艺, 制得的 CIGS 太阳能电池吸收层具有纯相和高结晶度等特性; CuGa/In 金属预制层的叠层顺序和叠层数、硒化退火温度对薄膜的结晶质量、晶粒尺寸、成分都具有重要影响, 其中叠层顺序影响最为明显; 样品均表现出对可见光区具有透射率低和吸收系数高的光学特性。本研究为制备性能优良的 CIGS 太阳能电池吸收层, 提供了一个新颖的工艺手段。

关键词: 脉冲激光沉积; 硒化; $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜; 工艺条件; 光学特性

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2888-07

太阳能作为一种清洁无污染的可再生能源, 是人类赖以生存的基础, 也为人类社会走可持续发展道路提供了保障。近年来, 光伏发电技术已经成为了利用太阳能的主要手段之一。具有黄铜矿结构的三元半导体化合物 CuInSe_2 (CIS) 薄膜太阳能电池体系目前受到广泛的关注, CIS 是一种直接带隙的半导体材料, 其带隙为 1.1 eV^[1], 将适量的 Ga 元素掺杂到 CIS 三元体系中, 可以制得具有高转换效率的太阳能电池材料铜铟镓硒 ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CIGS)。该材料通过掺杂 Ga 元素, 替代部分同族 In 的位置, 可调节其禁带宽度在 1.04~1.7 eV 范围内变化。CIGS 作为太阳光吸收层的理想带隙是 1.37 eV, 这与最佳的光学带隙 (1.40 eV) 非常接近^[2], 若调整 Ga 元素在不同深度的掺杂比例, 可形成 V 型梯度带隙的半导体结构, 这种结构有利于电子和空穴的分离和传输, 从而获得更多的输出电流^[3,4], 并获得与太阳光谱更加吻合的带隙。此外, CIGS 可见光吸收系数高达 10^5 cm^{-1} 数量级^[5], 高的吸收系数对于太阳光子的吸收、少数载流子的收集非常有利, 且其厚度只要 1~2 μm 就可以获得理想的转换效率。另外, CIGS 具有弱光性能稳定、抗辐射能力强等特点, 因此, 这一体系是一种非常有前景的太阳能电池材料。近年来, 人们为了提高 CIGS 薄膜太阳能电池的光电特性做出了巨大的努力。据 Solar Frontier 报道, CIGS 太阳能电池的光电转换效率已经达到 23.35%^[6]。此外, 由于 CIGS 具有带隙可调的特性,

非常适合应用于太阳能串联电池的研究。例如 Moon 等人^[7]制备了 DSSC(1.7 eV)/CIGS(1.1 eV)串联电池, 获得了 13%效率, 相比单结 DSSC 太阳能电池的光电转换效率 (~7.25%) 和单结 CIGS 太阳能电池的光电转换效率 (~6.2%) 均有非常明显的提高; Jost 等人^[8]研究了钙钛矿/CIGS 串联的太阳能电池组件, 将钙钛矿顶部电池直接制备在 CIGS 底部电池之上, 为防止由于 CIGS 薄膜表面粗糙而造成的分流, 引入 NiO_x/PATT 双空穴传输层, 使电池的光电性能得到进一步的改善; Hsiao 等人^[9]首次采用 P 型晶体管集成 CIGS/Si 双面太阳能电池装置, 引入无镉无钠的绿色工艺以防 Si 晶片被污染。

CIGS 吸收层薄膜是整个全电池的核心, 决定了全电池的整体性能。其制备工艺对性能有很大的影响。因此, 探索和研发出一套制备优良性能 CIGS 薄膜的最佳工艺, 具有重要的实际应用意义。CIGS 薄膜主要制备方法有多元共蒸发法、离子束溅射沉积法、电沉积法、喷涂高温分解法^[10-13]和脉冲激光沉积法等, 目前采用脉冲激光沉积法 (PLD) 来制备 CIGS 薄膜太阳能电池的主要是使用 CIGS 的四元靶材^[14,15], 且沉积过程中使用的能量密度较高, 烧结时间长, 而采用脉冲激光沉积 (PLD) 先制备 CIG 预制层, 再通过纯硒粉高温硒化法制备 CIGS 吸收层的工艺研究相对较少^[16]。PLD 技术对于制备组分均匀、厚度均匀、高附着力的复合薄膜具有很好的优势, 且得到的薄膜组

收稿日期: 2019-08-10

基金项目: 国家基础研究计划项目 (2011CBA00200); 国家自然科学基金 (11004031)

作者简介: 王 可, 女, 1991 年生, 博士生, 福建师范大学, 福建 福州 350108, E-mail: 982355031@qq.com

分与靶材组分基本一致, 很适合应用于制备物理性能对组分敏感的功能材料; 此外, PLD 技术是一种通过非加热方法控制电子能量分布的非平衡的制膜方法, 制备参数灵活可调, 且易于在较低温度下原位生长取向一致的结构和外延单晶薄膜, 对靶材的损耗较低, 可在高真空环境下制取分辨率高。方向性好的高纯薄膜^[16,17], 是一类适合产业化的薄膜制备方法。因此, 本研究采用 PLD 技术, 通过两步法, 即先沉积金属预制层再进行硒化的过程制备 CIGS 薄膜; 通过改变金属预制层和硒化条件, 探索制备具有优良特性的高质量 CIGS 薄膜的最佳工艺。本研究中 PLD 沉积过程所采用的能量密度更低, 烧结时间更短, 整个制备工艺更加简便, 可操作性强, 经研究证明, 所制备的薄膜性能良好, 为太阳能薄膜电池的制备提供更好的材料。

1 实 验

利用脉冲激光沉积在石英衬底上先制备 In-Cu-Ga 金属预制层薄膜, 然后经过硒化退火得到 CIGS 薄膜, 并对其结构和特性进行研究分析。具体实验过程如下:

(1) CIGS 薄膜制备: 选用高纯 In 靶 (99.9%) 和 Cu-Ga 合金靶 (99.9%, 其中 Ga 占总质量的 30%), 利用 PLD 在真空度为 1.0×10^{-4} Pa 左右时, 通过调节靶材的溅射能量 (其中, In 靶溅射能量为 250 mJ/脉冲, Cu-Ga 靶溅射能量为 330 mJ/脉冲) 和脉冲数, 在石英衬底上按 Cu-Ga 层、In 层、Cu-Ga 层的顺序沉积不同金属层 (其中, 作为对比, A 和 B 样品, 仅沉积 In 层、Cu-Ga 层), 形成 Cu-Ga-In 金属预制薄膜 (具体沉积参数如表 1 所示)。然后利用硒化炉对所得到的 Cu-Ga-In 金属预制层薄膜进行硒化处理硒化退火 (500 °C/15 min) 得到 CIGS 薄膜。

(2) 结构及性能表征: 采用 MiniFlex-II X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda=0.15406$ nm) 和 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪进行结构分析; 采用扫描电镜 (SEM) 进行表面形貌和成分分析; 采用双光束分光光度计 (Perkin Elmer Lambda 950) 对样品进行光学特性测试。

表 1 Cu-Ga-In 预制层薄膜沉积参数

Table 1 Deposition parameters for the Cu-Ga-In prefabricated layer thin films

Sample	Deposition sequence and pulse count		
	Layer-one Cu-Ga	Layer-two In	Layer-three Cu-Ga
A	-	7200	27000
B	-	7200	36000
C	9000	7200	18000
D	9000	7200	27000

2 结果与讨论

2.1 CIGS 薄膜 XRD 分析

图 1a 给出的是 CIGS 薄膜样品 A、B、C 和 D 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看到, 所制备得到的 4 个样品均沿 (112) 及 (204)/(220) 方向取向择优生长; A 样品以 CIGS 为主相, 但衍射峰较弱。从表 1 可以看到, A 样品中 CuGa 仅沉积 1 次, 且脉冲次数少, 因此样品的厚度较小。而 B、C、D 样品均有较强的衍射峰, 从 XRD 图谱可以得到样品 A、B、C 和 D 在主峰 (112) 晶向的半高宽分别为 0.369、0.353、0.311 和 0.331。根据 Scherrer 公式:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中, K 为常数, λ 为 X 射线的波长, β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角, 得到样品 A、B、C 和 D 的晶粒尺寸分别为 21.60、24.30、27.50 和 25.90 nm。对比 A 样品和另外 3 个样品的 XRD 结果可以看出, 利用 CuGa/In/CuGa 叠层金属层制备出来的 CIGS 薄膜结晶性要高于 In/CuGa 叠层, 晶粒尺寸有所增大。原因可能是多沉积一层 CuGa 膜, 形成了三明治结构的前驱膜, 有利于退火过程中元素的互扩散, 从而提高了 CIGS 薄膜的结晶性。事实上, 硒化温度对于样品的成相及杂相的生成有重要影响。作为对比, 将与样品 A 有相同的 In/CuGa 金属预制层薄膜材料在 450 °C 硒化退火, 时间也是 15 min, 得到不同硒化温度处理下的另一个 CIGS 样品 (见图 1b)。从图 1b 中可以看到, 这个样品出现了明显的 CuSe、In₂Se₃ 等杂相, 而在样品 A~D 中并没有出现这些杂相, 表现出纯的黄铜矿结构 CIGS 相。这是由于硒化温度对于制备过程中的硒蒸气压有较大影响, 温度低、蒸气压也低, 薄膜容易形成二元相。这些结果表明, 硒化退火温度对于获得纯相的 CIGS 具有重要的影响。同时也表明通过合理控制制备参数, 采用 PLD 技术可以获得组分可控且成相良好的 CIGS 太阳能电池吸收层。

2.2 CIGS 薄膜 Raman 分析

红外 (Infrared) 及拉曼 (Raman) 光谱对材料的微观结构变化很敏感, 同时能提供材料中键能及原子间耦合等相关信息。为了进一步分析 CIGS 薄膜的结构特性, 测量了样品 A~D 的 Raman 光谱见图 2。黄铜矿结构 CIS 属于四方晶系结构, 在纯的 CIS 样品中, 有以下形式的拉曼活性光学振动模^[18]:

$$\Gamma = 1A_1 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2 \oplus 6E \quad (2)$$

即有 1 个 A₁ 模, 6 个 B 模, 以及 6 个 E 模。其中 A₁ 振动模式为 CIS 最强拉曼特征峰。Ga 离子部分替代 In

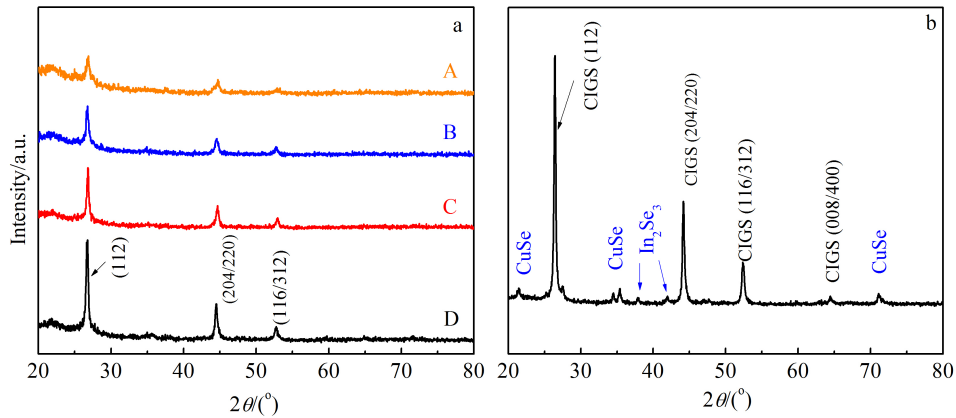


图 1 不同硒化退火条件下 CIGS 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CIGS thin films at different Se-annealed temperatures: (a) 500 °C and (b) 450 °C

将使得四方结构产生畸变，进而反映在拉曼光谱的变化上。从图 2 中可以看到，样品 A 的拉曼特征峰在 174 cm^{-1} ，另外 3 个样品的最强峰位置都是在 168 cm^{-1} 左右，对应为 CuInSe_2 的 A_1 振动模式，但在 B、C、D 样品中，随着 Ga 对 In 的有效替代， A_1 特征振动模往低波数偏移；此外，由于 Raman 光谱源于样品中离子和电荷极化率的变化，引入的 Ga 将改变 CuInSe_2 原有的键合方式，改变其中的极化特征，从而产生新的简正声子振动模 (如 Cu-Ga-Se 链)，同时可能引起原有的 Cu-In-Se 链的缺陷态出现。在图 2 中，位于 149 cm^{-1} 处可以看到一个新的振动模式，随着 Ga 的有效替代，这一振动模式逐渐增强。Xu 等人^[19]认为这一新的拉曼峰是 CuIn_3Se_5 有序缺陷化合物 (ODCs) 的特征振动模式。这一结果表明，CIGS 薄膜中，由于 Ga 元素的部分替代，增加形成同质 np 结 (Cu-In-Se) 的可能性，使得 ODCs 与 CIGS 价带间的能带出现带价(Bandoff)^[20]。ODCs 的存在可抑制少子在 pn 结附近的界面复合和晶粒间界面复合，从而对提高开路电压和转换效率、优化器件整体性能起到一定的促进作用^[21]。

2.3 CIGS 薄膜 SEM 分析

图 3 为 CIGS 薄膜样品 A、B、C 和 D 的 SEM 照片。从图中可以看到样品 A、B、C 和 D 经过 500 °C 硒化退火 15 min 后，薄膜能够大面积结晶，结晶度较高，表面平整且没有较大的空隙，这是由于较高的硒化温度和较长时间能够保持炉内硒压，使得 Se 元素得以在薄膜内部均匀扩散，抑制杂相生成，提高薄膜成相质量。另外，可以看到，在 A、B 2 个样品中有一些较大的颗粒存在，而在 C、D 2 个样品中，颗粒较为均匀。表明 In/CuGa 双层预制结构的 A、B 样品出现了部分颗粒团簇。在硒化退火过程中，In/CuGa

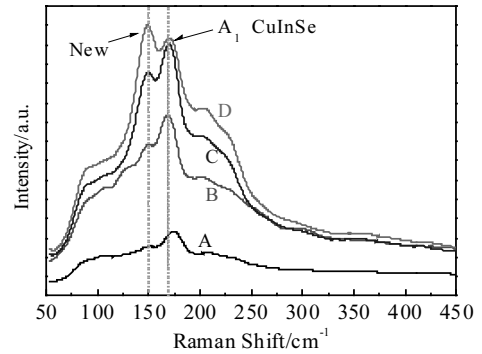


图 2 CIGS 薄膜样品的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of the CIGS thin films

双层只有单面扩散，在同样的退火时间内，C、D 样品中 CuGa/In/CuGa 三层结构预制层可以减少原子扩散距离，更有利于相互扩散，在晶化过程中不易形成团簇。同时，在相同硒化温度和退火时间下， CuGa/In/CuGa 预制层结构可以在更短时间完成相互扩散，提高 CIGS 薄膜均匀性，并且有更多的时间促进晶粒生长，从而得到晶粒尺寸更大的晶粒。图 3 中的插图是局部放大扫描电镜图，由 SEM 插图可以看出，样品 C、D 的粒径相对于样品 A、B 的粒径明显增大。据粒径分布统计图可知，样品 A、B、C、D 的平均晶粒尺寸分别约为 21.26 、 23.26 、 27.68 和 25.91 nm ，这与 XRD 中用 Scherrer 公式计算所得的晶粒尺寸相吻合。据 Chen、Song 等人研究表明，较大的晶粒尺寸可以减小光生载流子的散射，有利于载流子的迁移，从而有可能获得更大的开路电压和光电转换效率^[22]。

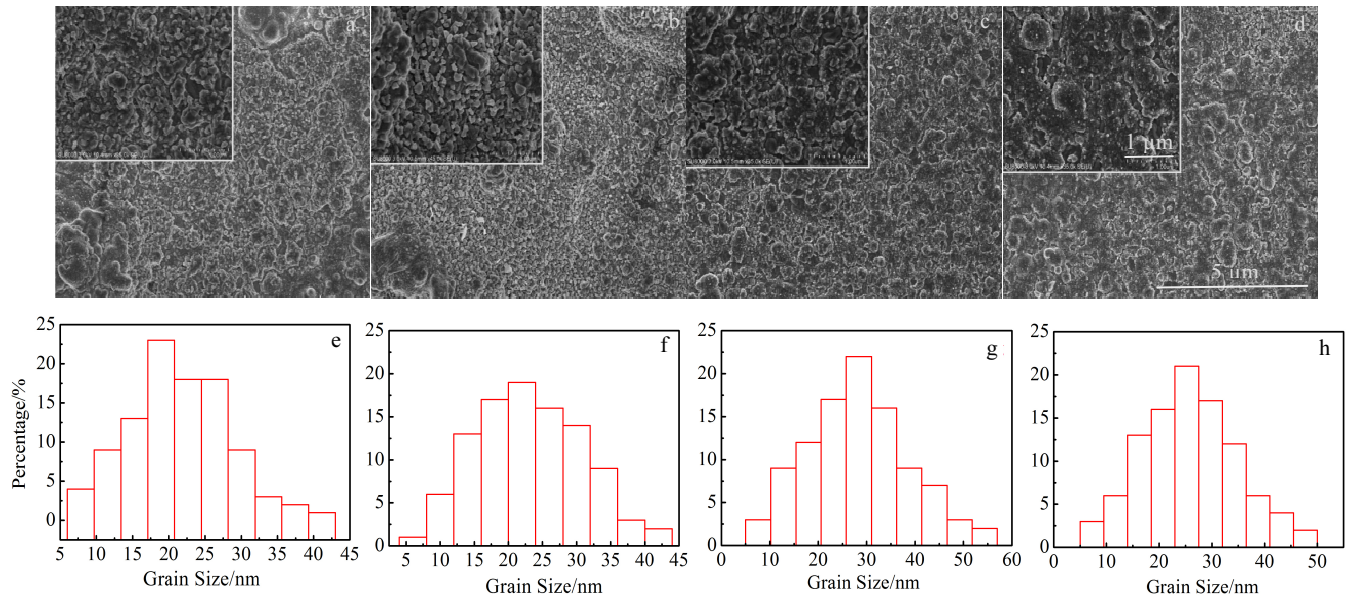


图 3 不同条件下制得的 CIGS 薄膜样品的表面 SEM 照片及粒径分布图

Fig.3 SEM images (a~d) and the grain size distribution (e~h) of CIGS thin film samples under different preparation conditions:

(a, e) sample A, (b, f) sample B, (c, g) sample C, and (d, h) sample D

2.4 CIGS 薄膜 EDS 分析

研究表明,符合太阳能电池中弱 P 型吸收层,并可以得到较高光电转换效率的 CIGS 的成分范围为^[11]:

$\frac{\text{Cu}}{\text{In}+\text{Ga}}$ (CIG) 原子比为 0.80~0.90, $\frac{\text{Ga}}{\text{In}+\text{Ga}}$ (GIG) 原子比为 0.30~0.35, $\frac{\text{Se}}{\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}}$ 原子比为 0.95~1.10。

为了确定所制备样品中的元素成分,测试了样品的 EDS 能谱。图 4 为样品 A、B、C 和 D 的 EDS 能谱。从图中可以看出,除了石英(SiO₂)衬底元素外,样品 A、B、C 和 D 均含有 Cu、In、Ga 和 Se 元素。表 2 给出了 4 个样品中各个元素的原子分数。可以看出样品 D 的 CIG 原子比为 0.97, GIG 原子比为 0.32,其中 Ga 元素比例在上述最佳成分范围(0.30~0.35)内,而 Cu 元素比例 0.97 相比最佳成分范围(0.80~0.90)偏高一些。样品 A、B、C 的 CIG 和 GIG 比例分别为(0.14、0.05), (0.15、0.07), (0.75、0.17),均不在上述最佳成分范围内。样品 A 和 B 中的 CIG、GIG 原子比例比样品 C 和 D 所对应的原子比例低,这与制备时 A、B 2 个样品仅沉积一层 CuGa 预制层且脉冲数较少相对应。因此,按 CuGa/In/CuGa 三层顺序,通过多次沉积的工艺过程,有助于制备得到高性能 CIGS 吸收层。在 CuGa/In/CuGa 预制层结构中,当进行高温硒化过程

时, Ga 能够更好抑制 In 元素的损失,保证薄膜中各个元素的成分稳定,同时 Ga 元素也会向薄膜的纵向扩散,促使元素整体的均匀分布,更好的满足 CIGS 吸收层对各元素成分的要求。由于 GIG 原子比直接关系到 CIGS 薄膜的禁带宽度,而禁带宽度可通过以下公式计算得到^[23,24],即:

$$E_g = 1.02 + 0.67x + 0.14x(x-1) \quad (3)$$

式中, $x = \text{GIG}$ 。

通过计算可以得到,样品 D 的禁带宽度为 1.20 eV,这有利于吸收层在可见光区域的光电转换效率。而对于纯的 CIS,其禁带宽度只有 1.04 eV,不是获得可见光区最佳光电转换效率的半导体材料。

2.5 CIGS 薄膜光学性质分析

图 5a 给出的是 CIGS 薄膜样品 A、B、C 和 D 在紫外-可见光范围的透射光谱。从图中可以看到,在波长 400~1600 nm 之间, CIGS 薄膜的透射率随着波长的增加而增大,然后逐渐趋于平缓。在可见光区(350~780 nm),样品均表现出低的透射率。因此,有可能在样品中得到较好的可见光吸收效率。由于 CIGS 薄膜是直接带隙半导体,遵循 Urbanch 关系式^[25]:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (4)$$

式中, A 为常数, E_g 为禁带宽度, h 为普朗克常数, ν 为入射光频率, α 为吸收系数,可由公式:

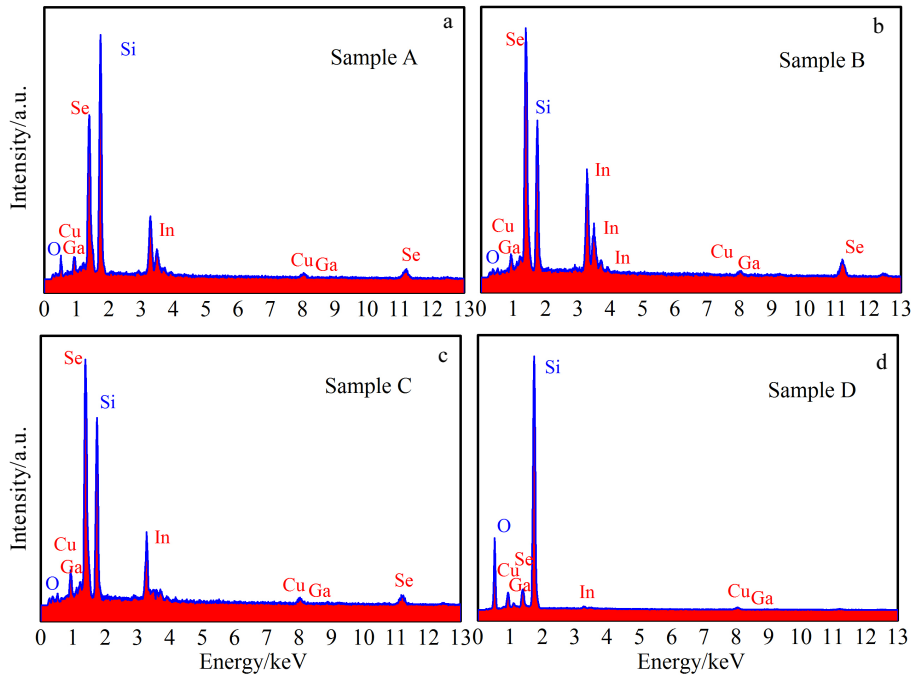


图 4 样品 A、B、C、D 的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectra of the GIGS thin film samples: (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D

表 2 图 4 中样品 A、B、C、D 的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of sample A, B, C, and D in Fig.4

Sample	Cu	Ga	In	Se	GIG	CIG
	at%					
A	5.03	1.68	35.24	58.06	0.05	0.14
B	4.29	1.96	26.56	67.19	0.07	0.15
C	18.16	4.30	19.99	57.55	0.17	0.75
D	23.06	7.38	16.25	53.31	0.32	0.97

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} = -\frac{\ln(I_1/I_0)}{d} \quad (5)$$

得到，其中 T 为特定波长或频率下光的透射率， I_1 和 I_0 分别为该频率下通过介质的光强与照射到介质表面上的光强， d 为薄膜厚度。为了得到样品对不同能量光子的吸收情况，利用台阶仪，测量得到所制备的薄膜样品 A、B、C 和 D 的平均厚度分别为 1100.2、1000.1、650.0、700.1 nm。结合透射光谱以及公式 (5)，计算得到吸收系数 α 与入射光子能量 $h\nu$ 之间的变化关系。图 5b 给出了 CIGS 薄膜样品的相应结果。从图中可以得到，在光子能量大于 1.15 eV 区域，样品 A、B、C 和 D 的吸收系数 α 随着光子能量 $h\nu$ 的增大而增大，体现了对较高能量光子的良好吸收特性，可作为太阳能电池高效吸收层的候选材料。利用公式 (4)，可以通过给出 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系，计算得到样

品的禁带宽度 E_g ，图 5c 给出的是 CIGS 薄膜样品的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系曲线。由公式 (4) 可知，图中吸收边与 x 轴交点值即为材料的禁带宽度，可以得到样品 A、B、C 和 D 的 E_g 分别为 1.17、1.17、1.21、1.21 eV。这些值均处在 CIGS 薄膜最佳带隙 1.2 eV 附近。例如 Stokes 等人^[24]报道了当 GIG 比值为 0.26，CIG 比值为 0.94 时，CIGS 的禁带宽度 E_g 为 1.20~1.25 eV，其电池效率为 20.3%；Contreras 等人^[26]报道了当 GIG 比值为 0.3，CIG 比值为 0.88~0.95 时，CIGS 的有效禁带宽度 E_g 为 1.14 eV，相应器件效率高达 19.5%；Caballero 等人^[27]报道了当 GIG 比值为 0.24~0.3，CIG 比值为 0.80~0.90 时，CIGS 的禁带宽度 E_g 为 1.13~1.16 eV，器件效率为 12.7%^[28]。因此，相比于纯的 CIS 材料的带隙 (1.04 eV)，在 PLD 镀膜中引入 Ga 元素，可调节 CIGS 薄膜带隙至合适值，有利于电池的光吸收与载流子分离，从而得到更高的光电转换效率。此外，在 EDS 分析中还得到了样品 D 的禁带宽度 E_g 为 1.200 eV，与从图 5c 中得到的结果 (1.207 eV) 接近。综合以上分析，通过 PLD 技术和后硒化过程所制备得到的样品中，样品 C 和 D 具有最好的综合特性，因此，在后续的工作中，我们拟将其作为吸收层应用于全电池中，以期获得具有较好综合性能，特别是高的光电转换效率的太阳能电池。

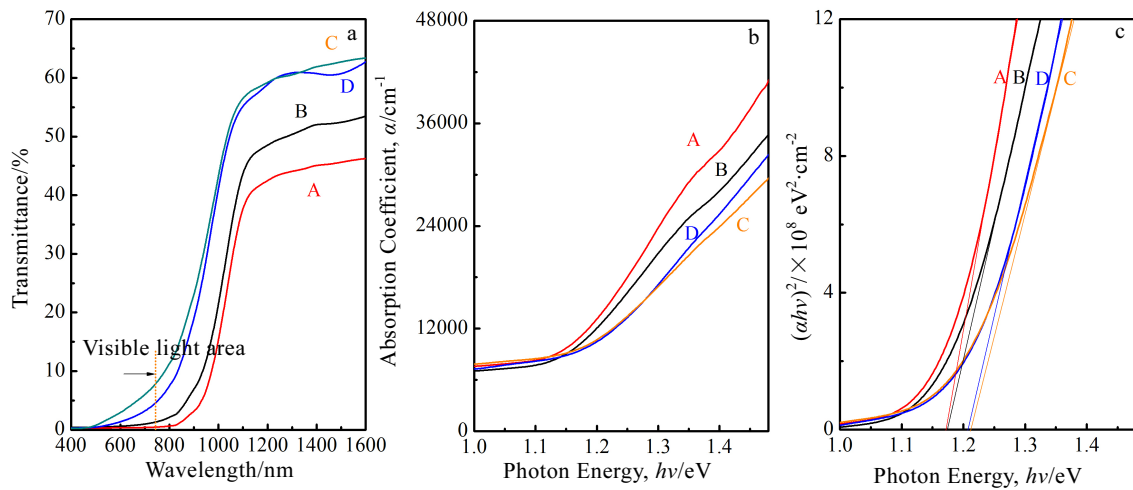


图 5 CIGS 薄膜样品的光学特性

Fig.5 Optical properties of CIGS thin films: (a) transmittance, (b) absorption coefficient, and (c) the dependence of $(\alpha hv)^2$ on hv

3 结 论

1) 通过 PLD 技术可以制备出性能优良的 CIGS 薄膜, 其中硒化温度对 CIGS 薄膜的成相有重要影响。

2) 不同的 CuGa/In/CuGa 叠层过程影响样品的元素比和分布均匀性, CuGa/In/CuGa 叠层制备出来的 CIGS 薄膜结晶效果要优于 In/CuGa 叠层。

3) 通过 PLD 及后硒化法制备得到的 CIGS 薄膜在可见光区的透射率小, 且计算结果表明在可见光区具有较高的吸收系数, 表明样品对可见光具有良好的吸收性能, 并满足弱 P 型 CIGS 吸收层的成分要求。

4) 样品中最大的禁带宽度达到 1.21 eV, 比 CuInSe₂ 三元材料的禁带宽度 (1.04 eV) 有一定提高, 更有利于对可见光中高能光子的吸收。本工作为获得高性能 CIGS 太阳能吸收层提供了可选择的工艺技术和材料。

参考文献 Reference

- [1] Liu H, Yu M, Qin F *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2018, 1(10): 5414
- [2] Wang Xiaoxia(王孝侠), Xie Huaqing(谢华清), Wu Zihua(吴子华) *et al.* *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2019, 50(3): 3042
- [3] Han Q, Hsieh Y T, Meng L *et al.* *Science*[J], 2018, 361(6405): 904
- [4] Kim G, Kim W M, Park J K *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(35): 31 923
- [5] Yakushev M V, Mudryi A V, Gremenok V F *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2004, 451: 133
- [6] Sharbati S, Gharibshahian I, Orouji A A *et al.* *Solar Energy*[J], 2019, 188: 1
- [7] Moon S H, Park S J, Kim S H *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 8970
- [8] Jost M, Bertram T, Koushik D *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2019, 4(2): 583
- [9] Hsiao Y J, Hsueh T J, Shieh J M *et al.* *2011 International Electron Devices Meeting*[C]. Washington: IEEE, 2011
- [10] Shen H, Peng J, Jacobs D *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(2): 394
- [11] Jackson P, Hariskos D, Lotter E *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2011, 19(7): 894
- [12] Pianezzi F, Reinhard P, Chirilă A *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 114(19): 194 508
- [13] Pan H P, Bo L K, Huang T W *et al.* *Acta Physica Sinica*[J], 2012, 61: 529
- [14] Chen C C, Qi X, Tsai M G *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 231: 209
- [15] Hu Juguang(胡居广), Lin Xiaodong(林晓东), Cao Huiqun(曹慧群) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(10): 1848
- [16] Suryawanshi M P, Agawane G L, Bhosale S M *et al.* *Materials Technology*[J], 2013, 28(1-2): 98
- [17] Lowndes D H, Geohegan D B, Puretzy A A *et al.* *Science*[J], 1996, 273(5277): 898
- [18] Roy S, Guha P, Kundu S N *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 73(1): 24
- [19] Xu C M, Xu X L, Xu J *et al.* *Semiconductor Science and Technology*[J], 2004, 19(10): 1201

- [20] Niemegeers A, Burgelman M, Herberholz R *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 1998, 6(6): 407
- [21] Birkmire R W. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2001, 65(1-4): 17
- [22] Chen J, Song J, Huang F *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(32): 17 053
- [23] Alonso M I, Garriga M, Rincón C A D *et al.* *Applied Physics A*[J], 2002, 74(5): 659
- [24] Stokes A, Al-Jassim M, Diercks D *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 1
- [25] Qian Qun(钱 群). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011
- [26] Contreras M A, Romero M J, Noufi R. *Thin Solid Films*[J], 2006, 511: 51
- [27] Caballero R, Kaufmann C A, Efimova V *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2013, 21(1): 30
- [28] Jang Y H, Lee J M, Seo J W *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(36): 19439

Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films by Pulsed Laser Deposition and Selenization

Wang Ke, Tang Lei, Chen Guilin, Ye Ying, Zhuang Bin, Chen Shuiyuan, Huang Zhigao

(Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials,

Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Pulsed laser deposition (PLD) is attempted to be an alternative synthesis method for Cu-Ga-In thin film solar cell materials. In this paper, the application of PLD on Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film was studied. Cu-In-Ga prefabricated metal films were grown on the quartz substrates by PLD. Then the CIGS films with different Se contents were synthesized by the post-selenization-annealing process. The structure, element component proportion and optical properties of the CIGS films with different deposition orders and thicknesses of the CuGa/In prefabricated metal layers were investigated. The results indicate that the CIGS solar cell absorption layer with properties such as pure phase and high crystallinity can be obtained by PLD technique and Se-annealing processes. The deposition order and thickness of prefabricated CuGa/In metal layers, as well as the Se-annealing temperature, have great influences on the crystallization, grain sizes and component proportion of the CIGS thin films. Compared to the CIGS film with In/CuGa double-prefabricated layers, the CIGS film with CuGa/In/CuGa trinal-prefabricated layers possesses better crystallization. The prepared CIGS films all present low transmittance and high absorption coefficient in visible light region. Moreover, the largest value of E_g up to 1.21 eV is obtained in the CIGS films, which is higher than that in CuInSe ternary materials, and is beneficial to the absorption of the high-energy photons in visible light. This work provides a novel technological method for obtaining the absorption layer of CIGS thin film solar cell with excellent performance.

Key words: pulsed laser deposition; selenization; Cu(In,Ga)Se₂ thin film; process conditions; optical properties

Corresponding author: Chen Shuiyuan, Professor, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, P. R. China, E-mail: sychen@fjnu.edu.cn