

# CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> 粉末的自蔓延高温合成

周其刚<sup>1</sup>, 王为民<sup>1</sup>, 龙 飞<sup>2</sup>, 傅正义<sup>1</sup>, 王 皓<sup>1</sup>, 王玉成<sup>1</sup>, 张金咏<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2. 桂林工学院, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 以 Cu, In, Ga, Se 单质为原料用自蔓延高温合成法制备 CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> 粉末。通过 X 射线衍射、光电子能谱、能量散射 X 射线分析、激光拉曼光谱等分析方法对产物的组成、结构和成分进行表征。结果表明, 反应物投料比例, 合成气氛压力等因素对合成产物化学计量配比有显著的影响。利用自蔓延高温合成方法可以获得精确化学计量配比、单相黄铜矿结构的 CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>。

**关键词:** CIGS; 自蔓延高温合成; 成分分析

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1476-04

作为取之不尽, 用之不竭的清洁能源太阳能受到越来越多的重视, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(简称 CIGS)薄膜太阳能电池由于其具有效率高, 性能稳定, 可大面积成膜等优点而成为各国研究的热点。目前, 高效率太阳能电池的 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>吸收层主要由共蒸发法<sup>[1]</sup>和溅射硒化法<sup>[2]</sup>制备。该法可精确控制计量配比, 但成膜面积较小, 需要高真空条件, 设备投资大, 大规模工业化生产困难。近年来, 制备前驱体涂覆液, 再成膜的非真空低成本制备工艺得到关注。Kapur<sup>[3]</sup>采用氧化物前驱体涂覆液, M. Kaelin<sup>[4]</sup>采用硝酸盐, 氯化物等前驱体涂覆液通过数码喷印, 刮覆法等技术成膜制备 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>吸收层。如果在该工艺中, 采用精确化学计量配比的 CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> 粉代替上述氧化物, 硝酸盐, 氯化物制备涂覆液再成膜, 更利于获得精确化学计量配比的单相 CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> 薄膜。Y G Chen 已报道用溶剂热法<sup>[5]</sup>和共沉淀法<sup>[6]</sup>可以制备 CIGS 纳米颗粒。T.Wada 等利用机械化学法<sup>[7]</sup>快速合成三元 CIS 粉末为制备吸收层膜提供前驱体材料。自蔓延高温合成 (self-propagating high-temperature synthesis) 具有快速、高效、节约能源的特点, 是一种新的材料合成技术。本实验采用自蔓延高温合成方法制备了精确计量配比的 CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> 粉末。

## 1 实 验

将反应原料 Cu, In, Ga, Se 粉 (纯度>99.9%) 按照

摩尔比 Cu : In : Ga : Se = 1 : 0.7 : 0.3 : x (x=2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5) 称量配料。滚筒混合均匀后采用 d=12 mm 的钢模成形。反应在 SHS 炉中进行。先抽真空后充入 0.6 MPa 氩气, 样品由置于上表面的钨丝引燃, 点火电流为 15 A。样品点燃后自蔓延反应迅速进行, 几乎在 1 s 内结束, 得到灰黑色的 CIGS 产物。

采用 XRD(D/MAX-RB), Raman 光谱 (Invia Renishaw) 对合成产物进行物相分析; 通过 SEM(JSM-5610LV)分析材料的微观形貌; 样品表面元素价态由 XPS(Thermo VG Multilab2000, 真空度为 10<sup>-7</sup> Pa)表征; 采用 EDS(Cenesis XM2 system 60S)对产物的化学组成进行分析与表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应过程分析

实验观察发现, 样品在自蔓延燃烧过程中尤其在反应的瞬间, 有红色物质挥发, 分析认为其主要成分是单质硒。单质硒沸点是 685 °C, 通过混合物的 TG-DTA (图 1) 分析, 证实挥发物主要是硒元素, 反应物在 500~700 °C 失重是由于单质硒的挥发。215 °C 的吸热峰是单质硒熔化吸热形成, 245.3 °C 的放热峰是硒、镓化合形成 In<sub>2</sub>Se、In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub> 形成; 铜硒化合的温度在 280~380 °C 之间, 所以 341.6 °C 的峰是生成 CuSe<sub>2</sub>、CuSe 和 Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> 等化合物的放热峰<sup>[8]</sup>。500~700 °C 大量的吸热是 In<sub>2</sub>Se、In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>、CuSe<sub>2</sub>、CuSe、Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> 等化合

收到初稿日期: 2008-07-25; 收到修改稿日期: 2009-06-10

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划 (PGSIRT0644); 武汉市晨光计划

作者简介: 周其刚, 男, 1981 年生, 硕士生, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 通讯作者: 王为民, 教授, 电话: 027-87215421, E-mail: wangwm@hotmail.com

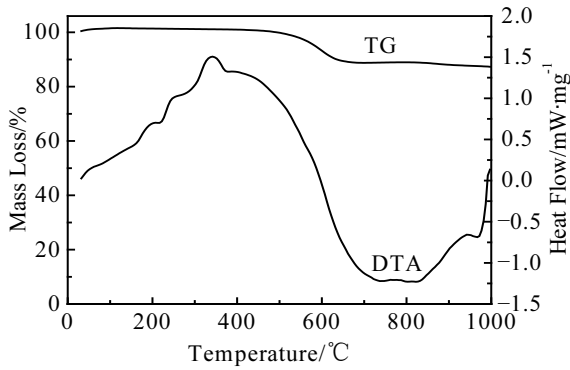


图 1 反应过程的 TG-DTA 曲线  
Fig.1 TG-DTA curves of synthesis process

物固相到液相转变和单质硒大量挥发共同作用的结果。900 °C 开始出现的峰是  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  三元和四元化合物化合过程的放热峰, 968 °C 的吸热峰是化合物  $\text{CuInSe}_2$  固液转变的吸热峰。

2.2 合成气氛压力及硒的投料比对合成产物的影响

在自蔓延合成 CIGS 过程中, 硒在高温作用下极容易挥发, 因此硒元素含量的控制是关键。硒挥发的控制可以通过两个途径来实现: 1) 合成气氛压力; 2) 增加原料混合物中硒的含量。图 2 显示合成气氛压力与合成产物失重的关系。可以发现, 当压力增到 0.6 MPa 时, 继续增加保护气体压力对抑制硒挥发作用不明显, 合成前后失重不再明显降低。硒的投料比对最终产物中硒的计量配比有很大的影响, 通过增加反应物中硒的量可以确保合成反应最终产物硒的计量配比。在 0.6 MPa 氩气保护下, 投料摩尔比为  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se}=1:0.7:0.3:x$ , 当  $x=2.1$  时 (硒过量 1.19%), 合成产物经化学分析后发现, 产物中残余的单质硒为 0.14%, 化合硒含量为 49%, 获得了设计成分的 CIGS 产物; 而当  $x=2.2$  时, 产物中残余的单质硒含量大大增加,

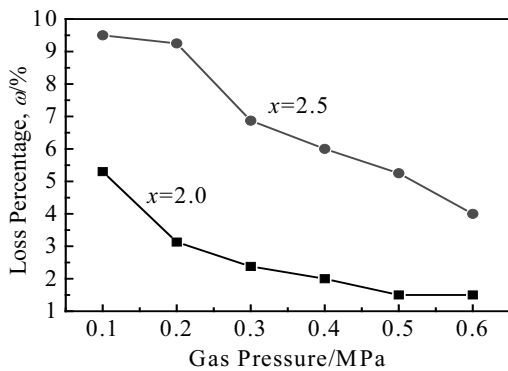


图 2 不同配料比下损失率与保护气体压力的关系  
Fig.2 Relationship between mass loss and gas pressure for different mixture ratio

达到了 1.4%, 最终产物中有游离的单质硒; 当  $x=2$  时, 由于合成过程中高温挥发, 合成产物中贫硒。研究表明在 0.6 MPa 氩气压力下, 原料配比为  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se}=1:0.7:0.3:2.1$  时, 通过自蔓延高温合成方法可以获得具有精确计量配比的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  产物。

2.3 物相与结构分析

按摩尔比  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se}=1:0.7:0.3:x(x=2.0, 2.1)$  投料, 自蔓延高温合成的 CIGS 产物样品 a( $x=2.0$ )和样品 b( $x=2.1$ )的 XRD 图谱(图 3)显示, 产物  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  是典型的单相黄铜矿结构, 所有的衍射峰都很好地与 CIGS 标准图谱 (PDF# 35-1102) 对应。位于 26.90°, 44.65°, 52.94° 的 3 强峰分别对应晶面 (112), (204), (312)。从 (112) 晶面最强峰的局部放大图可见, 样品 b 的峰位比样品 a 微微向低角度偏移。样品 a 按标准化学计量配比投料, 合成过程硒部分挥发, 最终 CIGS 产物中硒的计量比偏低。样品 b 增加反应物硒的投入量, 最终样品基本符合硒的计量比。晶胞参数测试结果表明: 样品 a, 样品 b 的晶胞参数分别为:  $a=0.573 \text{ nm}, c=1.147 \text{ nm}$  和  $a=0.574 \text{ nm}, c=1.151 \text{ nm}$ 。与样品 a 相比, 样品 b 晶胞参数增大。据四方晶系面间距计算公式  $d=[(h^2/a^2)+(k^2/a^2)+(l^2/c^2)]^{-1/2}$ ,  $d$  值增大, 则衍射角减小, 向低角度偏移, 这与实验结果相一致。

黄铜矿结构的  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  属于四方晶系结构, 在拉曼谱中, 其阴离子运动的  $A_1$  振动模式拉曼峰最强, 室温下测得 CIGS 样品的拉曼光谱见图 4。样品的 173  $\text{cm}^{-1}$  特征峰是  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  黄铜矿结构的  $A_1$  模式振动峰, 其他位置的振动峰 213 和 246  $\text{cm}^{-1}$  则是  $B_2$  或  $E$  模式<sup>[9]</sup>。没有出现其他振动峰, 表明: 没有生成其他二元杂相。

进一步用 XPS 来辅助分析物相并研究产物的化合价。图 5a 为样品的宽程扫描谱, 图 5b, 5c, 5d, 5e 分别为 Cu, In, Ga, Se 的精细扫描图谱。Cu $2p_{3/2}$  结合能位于 932.4 eV (如图 5b), 与相关文献结果相符合<sup>[10]</sup>。

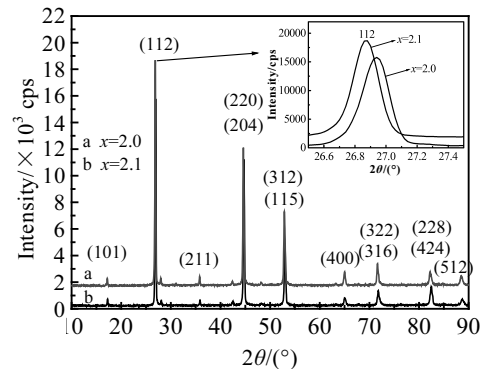


图 3 SHS 法制备的 CIGS 样品的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of CIGS samples prepared by SHS

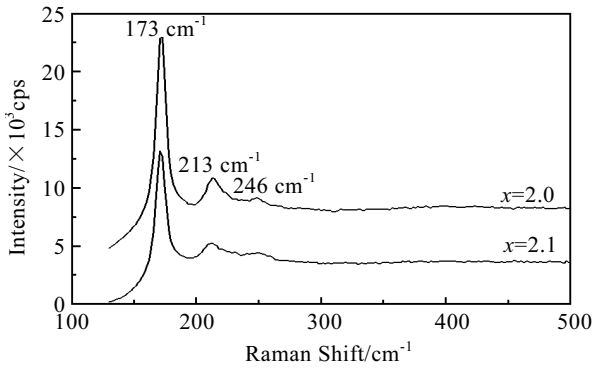


图 4 CIGS 粉的拉曼图谱

Fig.4 Raman-scattering spectra of CIGS samples

In3d 的窄扫描放大图谱 (如图 5c) 高结合能端的低强度峰为 In3d<sub>5/2</sub> 电子的结合能, 大小为 444.7 eV; 位于低结合能端的是 In3d<sub>3/2</sub> 电子的结合能, 大小为 452.4 eV。Ga3d<sub>3/2</sub> 的电子结合能为 18.4 eV 与 C.Calderon<sup>[11]</sup> 等研究结果一致。图 5e 显示 Se3d<sub>5/2</sub> 电子的结合能为 54.6 eV, 表明 CIGS 中硒元素是以 Se<sup>2-</sup> 的形式存在。XPS 结果表明没有其它价态的化合物存在。

2.4 化学组成

元素的化学计量配比对 CIGS 的光电性能有直接

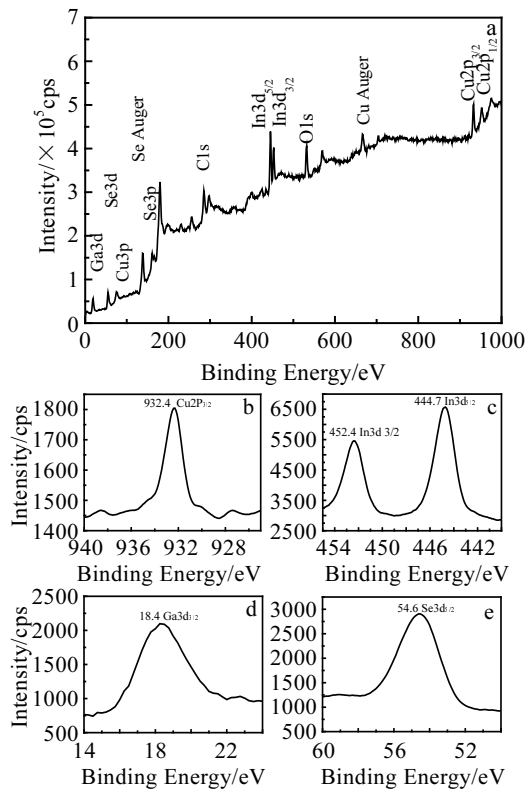


图 5 CIGS 样品的 XPS 全谱及 CIGS 样品中 Cu, In, Ga Se 元素的谱图

Fig.5 XPS survey spectrum (a), Cu (b), In (c), Ga (d), and Se (e) spectra in CUGS samples

影响。采用能谱技术 (EDS) 分析 SHS 方法制备获得的 CIGS 样品的化学组成, 对照片视区 (100 μm×100 μm) 和微区 A 点 (图 6) 进行分析, 结果见表 1。从表 1 的结果可见, 无论是整个视区, 还是选取 A 点, 摩尔比 Cu:(In + Ga)≈1:1, (Cu + In + Ga):Se ≈ 1:1, 符合高效薄膜太阳能电池 CIGS 的计量配比。尽管不同样品的化学组成略有不同, 但 CIGS 特有的本征缺陷自掺杂性质使得化合物中各元素可一定程度地偏离恒定的化学计量比而具有较强的容差性。

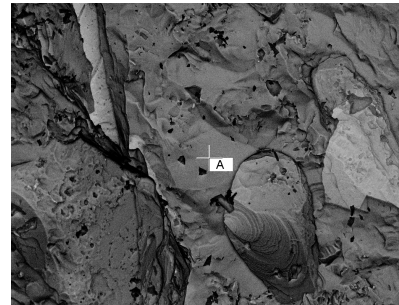


图 6 EDS 分析的 CIGS 试样 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphology of CIGS sample for EDS analysis (100 μm×100 μm)

表 1 CIGS 样品化学组成的 EDS 分析  
Table 1 Composition of CIGS samples by EDS analysis  
View area in Fig.6

Element	ω/%	at%
In L	23.75	16.61
Cu K	20.08	25.38
Ga K	6.43	7.41
Se K	49.74	50.59

Element	ω/%	at%
In L	26.28	18.61
Cu K	18.56	23.76
Ga K	5.91	6.89
Se K	49.25	50.73

3 结 论

- 1) 采用高温自蔓延方法可以制备出单相黄铜矿结构的 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>。
- 2) 通过调节反应物的投料比和合成气氛压力可以控制合成产物的化学计量配比。
- 3) 产物 CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> 是单相的黄铜矿结构。
- 4) 其摩尔比 Cu:(In + Ga):Se≈1:1:2。

参考文献      **References**

- [1] Miguel A Contreras, Manuel J Romero *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2006, 511~512: 51
- [2] Muller J, Nowoczin J, Schmitt H. *Thin Solid Films*[J], 2006, 496: 364
- [3] Vijay K Kapur, Ashish Bansal, Phucan Le *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2003, 431~432: 53
- [4] Kaelin M, Rudmann D, Kurdesao F *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2005, 480~481: 486
- [5] Chen Y G, Kim KH, Yoon K H. *Thin Solid Films*[J], 2005, 480~481: 46
- [6] SeJin Abn, KiHyun Kim, Young Gab Chun *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2007, 515: 4036
- [7] Takahira Wada, Matsuo Y *et al.* *Physica Status Solidi*[J], 2006, 203(11): 2593
- [8] Hiroaki Matsushita, Akinora Katsui. *Journal of Crystal Growth*[J], 2002, 237~239: 1986
- [9] Roy S, GuHa P, Kundu S N *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 73: 24
- [10] Canava B, Vigeron J. *Applied Surface Science*[J], 2002, 202: 8
- [11] Caldero'n C, Bartolo-Pe' rez P, Rodri' Guezc O. *Microelectronics Journal*[J], 2008, 10: 1

## Synthesis of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (CIGS) Powder by SHS

Zhou Qigang<sup>1</sup>, Wang Weimin<sup>1</sup>, Long Fei<sup>2</sup>, Fu Zhengyi<sup>1</sup>, Wang Hao<sup>1</sup>, Wang Yucheng<sup>1</sup>, Zhang Jinyong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:**  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  (CIGS) was synthesized using Cu, In, Ga and Se powders as starting materials by self-propagating high-temperature synthesis method (SHS). The phase and crystallographic structure, chemical composition of the products were characterized by X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Energy Dispersive X-ray spectrometer and Laser Raman Spectroscopy. The results show different factors in this process such as reactant ratio, atmosphere pressure etc. obviously influence the stoichiometric composition of the products. An accurate stoichiometric, single-phase chalcopyrite-type CIGS can be prepared by SHS.

**Key words:** CIGS; self-propagating high-temperature synthesis; compositional analysis

---

Biography: Zhou Qigang, Candidate for Master, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China; Corresponding Author: Wang Weimin, Professor, Tel: 0086-27-87215421, E-mail: wangwm@hotmail.com