

金属预置层后硒化法制备 CIGS 薄膜的研究进展

王 影¹, 周爱军^{1,2}, 戴新义¹, 冯利东¹, 徐晓辉¹, 杜敬芳¹, 李晶泽¹

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

(2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 系统综述了国内外采用金属预置层后硒化法制备 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)薄膜的研究进展, 重点从预置层制备过程中靶材的选择、叠层方式以及后硒化过程中硒源种类和硒化方式的选择等几个方面对各种工艺的优点、存在的问题和可能的解决方案进行讨论, 并对金属预置层后硒化法的发展前景和趋势进行了展望。

关键词: 金属预置层; 硒化; CIGS; 薄膜太阳能电池; 光吸收层

中图分类号: TB7; TK9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0506-07

进入 21 世纪以来, 太阳能电池的研究与应用一直是世界各国关注的焦点^[1-3]。Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜太阳能电池具有转换效率高、成本低、抗辐射性强、稳定性好和弱光特性突出等众多优点, 被国际上称为下一代最有前途的廉价太阳能电池之一^[4-8]。P 型半导体 CIGS 薄膜是太阳能电池的光吸收层, 它和 CdS 缓冲层、*i*-ZnO/*n*-ZnO 及上下金属电极共同构成了电池的主体结构, 如图 1 所示。在整个薄膜电池中, CIGS 光吸收层的质量是影响太阳能电池性能的核心因素, 因此高质量 CIGS 薄膜的高效低成本制备一直是各国研究的热点。一般来说, 较理想的 CIGS 光吸收层应该具有: 合适的元素计量比; 单一的黄铜矿相结构; 平整致密的形貌; 纵向生长、结晶良好的柱状晶粒; 薄膜电阻率可控制在 10²~10³ Ω·cm。

CIGS 薄膜的制备方法可分为真空法(物理气相沉积、化学气相沉积等)和非真空法(电化学沉积、涂

覆、丝网印刷、喷墨打印等)^[9-13], 其中采用真空法制备的 CIGS 薄膜比较致密, 晶粒尺寸较大, 电池具有较高的光电转换效率, 是目前 CIGS 薄膜太阳能电池产业化中应用较多的方法。现阶段, 主流的真空制备工艺有两种: 一种是多元共蒸发法, 另一种是金属预置层后硒化法。

多元共蒸发经历了由一步法到两步法(Boeing 双层工艺)的发展^[14], 而现在一般都采用 20 世纪 90 年代美国可再生能源实验室(NREL)改进的三步共蒸发^[15]。该工艺易于制备出表面平整、结构致密、晶粒尺寸较大的 CIGS 薄膜, 且同步实现 In/Ga 比例的优化或引入外部掺杂^[16,17], 易于提高器件的短路电流和开路电压, 所以共蒸发一直是 CIGS 薄膜的重要制备方法之一^[18]。单结小面积电池 20.3%的最高效率就是德国太阳能和氢能源研究中心(ZSW)采用改进型共蒸发工艺制备的。但是, 这种方法要求对多个蒸发源的蒸发速度及蒸发量精确控制, 难以保证大面积成膜时成分的一致性, 实现大规模生产困难。

金属预置层后硒化法是在 20 世纪 80 年代由 Siemens 公司的前身 ARCO 公司最先发明的^[19]。该方法首先在衬底上沉积比例合适的 Cu-In 或 Cu-In-Ga 金属预置层, 然后在含 Se 的气氛中进行退火使薄膜发生合金化反应, 最终制备出满足要求的吸收层。在硒化工艺中可再引入硫化工艺, 在薄膜表面形成一层宽禁带的 Cu(In,Ga)(Se,S)₂ (CIGSS), 形成双梯度结构以降低载流子的界面复合, 提高器件开路电压。金属预置

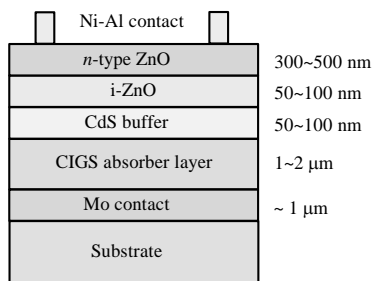


图 1 CIGS 薄膜太阳能电池的典型结构

Fig.1 Structure of typical CIGS thin film solar cell

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(21073029, 51102039, 51211140045); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0296); 西部之光人才培养计划联合学者项目(LHXZ200902); 中国博士后科学基金(20100481375, 201104640); 中央高校基本科研业务费(103.1.2 E022050205)

作者简介: 王 影, 女, 1978年生, 博士, 讲师, 电子科技大学微电子与固体电子学院、电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054, E-mail: wangyingwl@163.com

层后硒化法具有易于控制预置层中各元素的比例及大面积成膜的均匀性好, 且对设备要求低等优点, 是目前产业化制备 CIGS 吸收层的首选工艺。在实验室采用该方法所制备的电池效率已超过 16%, 且大面积组件的效率已经与多元共蒸法工艺制备的组件效率相当。Siemens 公司采用该技术生产的 60 cm×90 cm 的 CIS 薄膜太阳能电池组件的效率达 13.1%; 日本 Showa Shell 和 Honda 公司生产的 3459 和 6716 cm² CIGS 电池组件的效率也已分别高达 14.2% 和 11.1%。

本文将主要介绍金属预置层后硒化法制备 CIGS 光吸收层的国内外研究进展。首先介绍采用不同的溅射源制备金属预置层的研究, 详细讨论溅射靶材种类和溅射顺序等因素对金属预置层的相成分、微观结构及器件性能的影响; 然后从硒源种类、硒化方式和硒化工艺等几个角度介绍金属预置层的后硒化处理。最后对金属预置层后硒化法的应用前景和发展趋势进行展望。

1 金属预置层的制备

磁控溅射是制备 CIGS 薄膜金属预置层最成熟的工艺方法。根据元素的数量不同, 溅射靶材可分为单质靶材、二元靶材、三元靶材和四元靶材, 本节结合硒化效果对溅射不同靶材所制备的预置层分别进行讨论。

1.1 溅射 Cu、In、Ga 单质靶材/蒸镀 Ga

美国 Delaware 大学和 NREL 首先在室温下直流溅射 Cu、In 靶材, 然后蒸镀 Ga, 通过改变沉积顺序和 Ga 含量, 获得了 Cu/(Ga+In) 接近 1 的 Cu/Ga/In 和 Cu/In/Ga 两种叠层结构的金属预置层^[20,21]。所得预置层退火前主要包含 CuIn、CuGa₂ 二元相和 Cu、In 单质相; 退火后, 又衍生出 Cu₉Ga₄ 和 Cu₁₁In₉ 相。然后, 将预置层在 H₂Se/Ar/O₂ 混合气氛中 (400~500 °C) 硒化, 所得薄膜的成分严重偏析 (CuInSe₂ 靠近表面, CuGaSe₂ 靠近 Mo 层界面)。但是, 在 Ar 气氛中采用较高温度下的原位退火可以增强 In、Ga 元素的扩散, 最终生成了均匀单一的 CIGS 相。此外还发现, 由于 Cu/In 的表面容易形成富 In 的小岛, 其形貌比 Cu/Ga 粗糙, 采用 Cu/Ga/In 的叠层顺序更加有利于获得表面形貌较好的吸收层薄膜^[21]。

上述预置层的制备和后续硒化处理是两个相对独立的工艺过程, 一般需要将样品在不同的设备间进行转移。日本的 Nakada 和北京大学^[22-24]对此进行了改进, 在单一腔体内采用依次连续反复多次溅射和硒化的混合制备技术实现了 CIS/CIGS 薄膜的制备 (如图 2)。该制备过程中纳米级颗粒间的固相反应有利于控

制 Ga 元素的分布和提高前驱体薄膜成分的均匀性; 采用较高的基底温度可以适当下调 Se 源温度, 有效避免薄膜分层^[25]。

在大面积电池方面, 德国 Shell Solar GmbH^[26]首次采用交替溅射单质靶材后硒化硫化工艺, 中试制备 30 cm×30 cm 面积电池的平均效率达到 11%, 60 cm×90 cm 大面积电池的最大转换效率可达 13.1%。

1.2 溅射 Cu-Ga、In (或 Cu-In) 二元合金靶材

Cu、In 单质靶材比较容易制得, 可采用直流溅射制备各自的单质层薄膜。但 Ga 的熔点只有 30 °C, 不适合做成单质靶材, 即使采用蒸发法镀膜, 沉积后总是处在液体或近似液体的状态, 易形成粗糙的形貌, 破坏预置层结构的完整性。因此, 很多研究机构也在尝试采用含 Ga 的二元靶材代替单质 Ga 制备预置层。

Florida 太阳能中心 (FSEC) 首次使用 Cu-Ga 合金靶材和单质 In 靶材制备预置层, 并采用两步硒化法 (溅射 Cu-Ga/In/Cu-Ga 叠层, 硒化, 再溅射 In/Cu-Ga, 再硒化) 获得最终的 CIGS 吸收层^[27], 电池转换效率为 9.02%。该研究为 CIGS 薄膜电池的研究开辟了一条新的途径, 至今仍是金属预置层后硒化法制备 CIGS 吸收层的主流方法之一^[28-31]。国内高校针对预置层的叠层方式对 CIGS 薄膜的影响也做了深入细致的研究^[32-39]: 叠层底端的 Cu-Ga 层有利于消除薄膜中的凹坑形貌, 使得 CIGS 层与后续的 CdS 缓冲层更易形成异质结; 而顶端的 Cu-Ga 层可以防止 In 的小岛形貌及 In-Ga 低温合金相的生成, 促使硒化后薄膜成分的均匀或梯度分布, 有效提高电池的开路电压和填充因子; 不同顺序的叠层在硒化过程中表现出不同的反应机理, 当 Cu-Ga 和 Cu-In 相共存时, Cu-Ga 相会抑制 Cu-In 相向 CuInSe₂ 的快速转变, 最终所获得的单一相的 CIGS 薄膜; Cu-Ga 靶材的元素配比对吸收层的相组成有显著影响, 增加靶材中的 Ga 含量可以避免导电相 Cu_{2-x}Se 的产生。

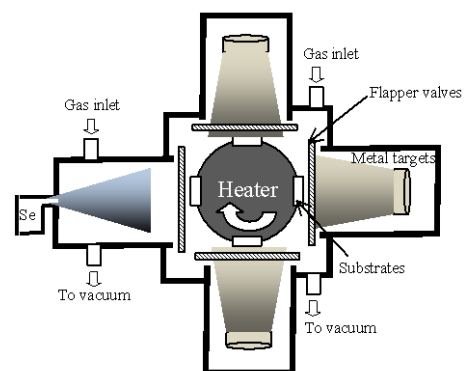


图 2 连续溅射/硒化实验装置示意图

Fig.2 The schematic of an apparatus for sequential sputtering/sealing technique

1.3 溅射 Cu-In-Ga 三元靶材

采用多个靶材进行溅射制备 CIGS 前驱层对工艺的稳定性 and 可重复性的要求很高。为了减少薄膜制备过程中的影响因素, 简化工艺, 中国台湾的一些研究机构正致力于通过溅射 Cu-In-Ga 三元合金靶材制备预置层, 为 CIGS 吸收层的制备提供了一种新的思路^[40]。靶材的实际组成包括为 $\text{Cu}_{11}(\text{In,Ga})_9$ 、In 和少量 $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ 相。用上述靶材溅射制备的预置层主要由 $\text{Cu}_{11}(\text{In,Ga})_9$ 和单质 In 相组成, 没有出现其它方法中通常会出现的 CuIn_2 相及 Cu-Ga 固溶体; 从形貌上看, 预置层由很多尺寸小于 100 nm 左右的 $\text{Cu}_{11}(\text{In,Ga})_9$ 和几百纳米大小的 In 小岛组成。在预置层上蒸镀一层较厚的单质 Se, 并在一定的温度下硒化退火, 可以获得结晶性较好的单一黄铜矿结构的 CIGS 薄膜^[41]。

溅射三元靶材制备预置层的方法虽然简化了制备工艺, 但也出现了一些问题。例如预置层容易出现成份和形貌的不均匀性, 三元靶材也处在起步阶段等^[42]。

1.4 溅射四元合金 CIGS 靶材

随着靶材制备技术的发展, 目前高质量的四元 CIGS 靶材已经能通过机械合金化、熔炼、自蔓延及热压烧结技术制备^[43-46]。实际上, 四元合金单个靶材溅射制备 CIGS 早在 1992 年就由 Hernandez-Rojas 等人提出^[47,48], 并做了一些尝试性实验。他们通过改变靶材中的 In/Ga 的比值及溅射参数, 可以调整薄膜的禁带宽度和 Ga 的梯度分布, 获得了 7.9% 的转换效率^[49]。然而该电池的有效面积只有 0.07 cm^2 , 并且未对 CIGS 薄膜的制备和形貌进行系统研究。

近来, 华东师范大学和本课题组采用 Cu-In-Ga-Se 四元靶材溅射制备 CIGS 吸收层方面取得较快进展^[50,51]。通过磁控溅射和硒化退火工艺分别获得了具有 (112) 或 (220)/(204) 择优取向、单相且结晶良好的 CIGS 光吸收层。该方法的优点在于制备参数易于控制, 且沉积过程衬底可以处于室温, 降低了能耗, 但后续过程中仍需采用硒化工艺。为了进一步简化制备工艺和降低成本, Frantz 等人^[52]及本课题组^[53,54]采用无硒化工艺, 通过优化溅射参数实现一步法制备了 CIGS 薄膜, 其光电转换效率高达 8.9%, 并且有望通过溅射条件的优化而进一步提高。图 3 是本课题组采用优化的沉积参数获得的 Mo/CIGS 薄膜的 SEM 照片。

单靶溅射法大大简化了控制工艺, 降低了生产成本, 将会成为 CIGS 薄膜的一种非常有发展前途的制备方法。

1.5 其它制备方法

除了上述几类方法外, 近年来也出现了一些制备

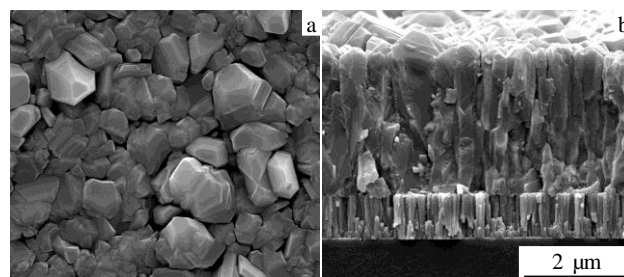


图 3 一步溅射法制备的 Mo/CIGS 薄膜的 SEM 照片

Fig.3 Surface (a) and cross-section (b) SEM image of Mo/CIGS thin films prepared by one-step sputtering from a quaternary CIGS target

预置层的其它方法。一种方案是采用含硒的材料作为靶材/源, 以减弱硒化处理中体积变化的影响并增强薄膜成分的均匀性^[55,56]。显然, 该方案仍然无法避免多靶/多源法的缺点。此外, 美国 HelioVol 公司近期开发了一种通过将两层镀在单独基片上的二元合金前驱层互相接触的“反应转移”(reactive transfer)的方法制备 CIGS 薄膜, 其小面积电池和 $120 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ 的组件的转换效率分别为 14% 和 12%, 目前已开始了第 1 批 20 MW 的投产^[11,12,57-59]。

2 预置层的后硒化

预置层的后硒化是 CIGS 薄膜形成的关键步骤, 它在很大程度上决定了吸收层薄膜的相结构、成份和形貌等多个方面。后硒化法所采用的硒源主要有: H_2Se 硒源、单质硒源和有机硒源。

2.1 用 H_2Se 作为硒源

采用 H_2Se 气体作为硒源对金属预置层进行硒化是工业上低成本生产 CIGS 电池器件的一种合适的方法^[5]。 H_2Se 作为硒源优越性在于^[60-63]: (1) Se 的活性高; (2) 硒化过程中元素损失少; (3) 能够提高开路电压。

在硒化过程中, 硒化温度、升温制度对吸收层的成份和形貌均有重要影响^[21,62]。图 4 为传统硒化工艺和两步法硒化工艺的流程。传统的一步硒化工艺中快速升温容易出现表面形貌及晶粒大小不均匀、Ga 含量降低及 CuInSe_2 、 CuGaSe_2 和 CIGS 并存的现象^[22,64]。为了解决这个问题, Alberts^[65]提出了一种新的两步硒化工艺, 如图 4 中 b 工艺所示。两步硒化工艺所得的 CIGS 薄膜具有粘附性好、柱状生长及 Cu、In、Ga 的比例基本保持不变的特征。两步硒化工艺也被用来制备 S 掺杂的 CIGS (CIGSS) 薄膜, 电池效率可达 16.47%^[66-69]。

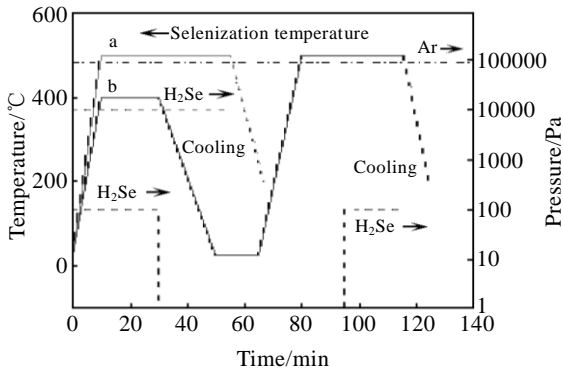


图4 传统和两步法硒化工艺流程图

Fig.4 Schema of the traditional (a) and two-step (b) selenization processes

2.2 用单质 Se 作为硒源 (固态硒源硒化法)

由于 H_2Se 气体易燃、有毒，并且需高压容器储存，对硒化尾气的处理要求也比较严格，因此，许多研究机构一直致力于用 Se 蒸气代替 H_2Se 进行硒化的研究。根据硒化方式不同，研究主要集中在以下几个方面：

2.2.1 封闭式的硒化系统

封闭式硒化系统是将固态硒源和样品同时放在一个密封的容器内(如石墨盒、不锈钢等)，对容器进行加热使单质 Se 蒸发，从而对样品进行硒化处理。该方法的优点是可以批量化生产，将大批的预置层衬底放入很大的密闭式硒化室内进行一次性硒化。在硒化过程中，硒化温度和时间是影响薄膜性能的主要因素。研究表明，较高的硒化温度有利于减少硒化的时间；快速升降温有利于提高 CIGS 薄膜的致密性，但升降温速度过快会降低薄膜的附着力。南开大学采用封闭式硒化系统获得了 (112)择优取向较强的 CIGS 吸收层和 9.4% 电池效率^[70]。

2.2.2 开放式的硒化系统

开放式的硒化是指通过加热固态硒源，以一定流量 Ar 或 N_2 载气将 Se 蒸气输送至金属预置层，同时对衬底的温度进行控制来完成硒化的方法。该方法可以将预置层的制备和后硒化步骤统一在同一个密闭的腔体中顺序进行，弥补了封闭式硒化中无法连续作业的缺点。

在开放式硒化过程中，影响薄膜质量的因素有很多，主要包括硒源温度、硒化时间、载气种类和流量以及升降温制度等。清华大学和南开大学都对此做了较系统的研究^[39,40,70,71]。总的来说有以下几点规律：(1) 硒源温度过低容易产生 Cu_xSe 、 $InSe$ 等杂相，薄膜疏松多孔；硒源温度较高时，形成平整致密、单一 CIGS

相的薄膜。(2) 硒化时间过长易出现高导电 Cu_xSe 相，且薄膜中 Se 元素含量在一定的硒化时间后不再继续增加。(3) 适当增加载气流量有利于反应朝硒化方向进行，同时抑制 In_2Se 等挥发相生成，获得致密的薄膜；但过大的流量易使薄膜变得疏松。(4) 与 H_2Se 硒化过程类似，在 Se 蒸气中采用两步升温硒化有利于生成单相的 CIGS 薄膜。

2.2.3 快速退火硒化系统 (RTP)

快速退火是薄膜热处理常用的方法之一，可以避免元素的损失、氧化和有害杂质的扩散，这种工艺可以大幅度缩短硒化时间，降低生产成本，同时对薄膜的均匀性也不会产生负面影响^[41]。

德国 Siemens & Shell Solar GmbH 于 2003 年采用该工艺生产的小组件的效率高达 14.7%，是当时的最高记录，大规模组件 30 cm × 30 cm 上平均效率可达 11%^[72]。

2.3 用 Se 的有机化合物作为硒源

用单质 Se 作为硒源的主要问题在于成分的变化、元素的流失以及 Se 蒸气发生率的精确控制^[73,74]。国内外的研究机构在进一步完善固态硒源硒化工艺的同时，也提出了用 Se 的有机化合物作为新的替代硒源。研究最多的就是二甲基硒($(C_2H_5)_2Se:DESe$)。它在室温下为液态；可以在常压下的不锈钢容器中储存，泄露危险小；废气处理要求低；容易分解，使用成本与 H_2Se 大致相同或略少^[75]。

FSEC、NREL 及日本许多联合研究机构针对用 DESe 作为硒源作了大量研究^[75-78]，并获得了不含杂相、结晶良好的 CIGS 薄膜。

3 总结与展望

金属预置层后硒化法是一种制备 CIGS 光吸收层薄膜的有效方法，也是当今 CIGS 薄膜太阳能电池产业化中所采用的主要方法之一，其工艺流程一般包括金属预置层的制备和后硒化处理两个步骤。金属预置层主要采用磁控溅射等方法进行制备，其中溅射源种类、溅射参数及叠层顺序等因素将直接影响预置层的结构、成分和形貌特性。溅射靶材主要有单质靶材、二元靶材及具有工艺简单和低成本优势的三元、四元靶材。后硒化处理是 CIGS 薄膜形成的关键步骤，其中硒源、硒化方式的选择及过程参数的控制直接关系到硒化后薄膜的质量。当前硒源主要有 H_2Se 、单质 Se 和 DESe。与常规的溅射后硒化工艺相比，四元单靶溅射法可以省去后硒化处理步骤，具有明显的低成本优势，其发展前景被普遍看好。

此外，鉴于 In、Ga、Se 三元素在地球上储备量相

对稀少, 采用储量更为丰富的 Al、Zn、Sn、S 等元素来制备太阳能电池光吸收层是当前发展的一个重要趋势。其中, S 元素掺杂的 CIGSS 光吸收层近几年来受到了越来越多的关注。据推算, CIGSS 电池可以将光伏组件成本降低到 1 美元/瓦以下。目前, 小面积的 CIGSS 电池最高效率已达 13.73%, 而不含 Se 的 Cu(In,Ga)S₂ 的电池最高效率也已高达 12%^[30,79-82]。

概而言之, 金属预置层后硒化法是实现转换效率高、成本低、面积大的 CIGS 光吸收层的一种可行方法。其中, 最近发展起来的四元单靶一步溅射法制备工艺简单, 电池综合性能提高迅速, 光电转换效率已达 8.9%, 是最具发展潜力的工艺路线。鉴于掺杂 S 等廉价元素有利于进一步降低电池成本。可以预料, 四元单靶一步法溅射与掺杂相结合的制备方法有助于更进一步降低电池成本, 推动 CIGS 电池早日实现大规模实用化。

参考文献 References

- [1] Liu J S, Kuan C H, Cha S C *et al.* *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2011, 95: 3130
- [2] Liu Runhua(刘润花). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2011, 27: 1071
- [3] Lin Xiao(林 逍). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2011, 27: 2577
- [4] Singh U P, Patra S P. *Int J Photoenergy*[J], 2010: 1
- [5] Romeo A, Terheggen A, Abou-Ras D *et al.* *Prog Photovoltaics* [J], 2004, 12: 93
- [6] Rockett A A. *Curr Opin Solid St M*[J], 2010, 14: 143
- [7] Paire M, Lombez L, Guillemoles J F *et al.* *J Appl Phy*[J], 2010, 108: 034 907
- [8] Xiong Shaozhen. *2009' Basics and Application of Solar Cells*[C]. Beijing: Science Press, 2009: 344
- [9] Ren T, Yu R, Zhong M *et al.* *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2011, 95: 510
- [10] Olejnicek J, Kamler C A, Mirasano A *et al.* *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2010, 94: 8
- [11] Lu D Y, Sang B S, Deng Y P *et al.* *2010' 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*[C]. New York: IEEE, c2010: 175
- [12] Eldada L, Sang B, Taylor M *et al.* *Proc SPIE*[C], 2009, 7409: 74090N
- [13] Kubo J, Matsuo Y, Wada T *et al.* *2009' Thin-Film Compound Semiconductor Voltaics*[C]. California: MRS, c2010: 171
- [14] Mickelsen R A, Chen W S. *US Patent*, 4335266[P], 1982
- [15] Albin D S, Carapella J J, Tuttle J R *et al.* *US Patent*, 5436204[P], 1995
- [16] Schleussner S, Zimmermann U, Watjen T *et al.* *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2011, 95: 721
- [17] Ye S L, Tan X H, Jiang M L *et al.* *Appl Optics*[J], 2010, 49: 1662
- [18] Li Z H, Cho E S, Kwon S J. *Current Appl Phys*[J], 2011, 11: 28
- [19] Kapur V K, Choudary U V, Chu A K P. *US Patent*, 4581108 [P], 1986
- [20] Marudachalam M, Hichri H, Klenk R *et al.* *J Appl Phys Lett* [J], 1995, 67: 3978
- [21] Marudachalam M, Birkmire R, Hichri H *et al.* *J Appl Phys*[J], 1997, 82: 2896
- [22] Nakada T, Migita K, Niki S *et al.* *Jpn J Appl Phys*[J], 1995, 34: 4715
- [23] Nakada T, Kunioka A. *Jpn J Appl Phys*[J], 1998, 37: L1065
- [24] Jiao Fei(焦 飞). *Vacuum*(真空)[J], 2008, 45: 66
- [25] Xie Huamu(谢华木). *Vacuum*(真空)[J], 2009, 46: 9
- [26] Palm J, Probst V, Stetter W *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2004, 451: 544
- [27] Dhere N G, Lynn K W. *Solar Energ Mat Sol C*[J], 1996, 41: 271
- [28] Dhere N G, Gade V S, Jahagirdar A H *et al.* *J Vac Sci Technol A*[J], 2003, 21: 1442
- [29] Dhere N G, Dhere R G. *J Vac Sci Technol A*[J], 2005, 23: 1208
- [30] Dhere N G. *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2011, 95: 277
- [31] Dhere N G. *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2007, 91: 1376
- [32] Li W, Sun Y, Liu W *et al.* *Chinese Phys*[J], 2006, 15: 878
- [33] Liu W, Sun Y, Li W *et al.* *Appl Phys A*[J], 2007, 88: 653
- [34] Liu W, Sun Y, Song Y *et al.* *2008' 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*[C]. New York: IEEE, 2008: 294
- [35] Liu W, Tian J G, He Q *et al.* *J Phys D Appl Phys*[J], 2009, 42: 125 303
- [36] Liao C, Han J F, Jiang T *et al.* *Chinese J Inorg Chem*[J], 2011, 27: 1
- [37] Zheng Qilin(郑麒麟). *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2006, 27: 1108
- [38] Li Qiufang(李秋芳). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2008, 28: 42
- [39] Han Donglin(韩东麟). *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2009, 30: 607
- [40] Chen G S, Yang J C, Chan Y C *et al.* *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2009, 93: 1351
- [41] Su C Y, Ho W H, Lin H C *et al.* *Solar Energ Mat Sol C*[J], 2011, 95: 261

- [42] Britting S, Borkowski A, Dutsch C *et al. Plasma Processes Polym*[J], 2009, 6: S25
- [43] Baek E R, Astini V, Tirta A *et al. Curr Appl Phys*[J], 2011, 11: S76
- [44] Souilah M, Lafond A, Guillot-Deudon C *et al. Solid State Chem*[J], 2010, 183: 2274
- [45] Ning Z, Da-Ming Z, Gong Z. *Mat Sci Eng B*[J], 2010, 166: 34
- [46] Zhou Qigang(周其刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1476
- [47] Hernandezrojas J L, Lucia M L, Martil I *et al. Appl Phys Lett*[J], 1992, 60: 1875
- [48] Hernandezrojas J L, Lucia M L, Martil I *et al. Appl Phys Lett* [J], 1994, 64: 1239
- [49] Hernandezrojas J L, Martil I, Gonzalezdiaz G *et al. J Vac Sci Technol A*[J], 1995, 13: 1083
- [50] Shi J H, Li Z Q, Zhang D W *et al. Prog Photovoltaics*[J], 2011, 19: 160
- [51] Li Jingze. *China Patent*, CN 201010574428.9[P], 2010
- [52] Frantz J A, Bekele R Y, Nguyen V Q *et al. Thin Solid Films* [J], 2011, 519: 7763
- [53] Mei Di(梅迪). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011
- [54] Zhou A J, Mei D, Kong X G *et al. Thin Solid Films*[J], 2012, 520: 6068
- [55] Romeo N, Bosio A, Mazzamuto S *et al. 2010' 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*[C]. New York: IEEE, c2010: 786
- [56] Dejene F B. *Curr Appl Phys*[J], 2010, 10: 36
- [57] Eldada L, Sang B S, Lu D Y *et al. Proc SPIE*[C]. Bellingham: the International Society for Optics and Photonics, 2010, 7771: 77710M
- [58] Eldada L, Hersh P, Stanbery B J. *Proc SPIE*[C]. Bellingham: the International Society for Optics and Photonics, 2010, 7771: 77710I
- [59] Eldada L. *Proc SPIE*[C]. Bellingham: the International Society for Optics and Photonics, 2010, 7605: 7605F
- [60] Kushiya K. *Thin Solid Films*[J], 2001, 387: 257
- [61] Terauchi M, Negami T, Nishitani M *et al. Sol Energ Mat Sol C*[J], 1994, 35: 121
- [62] Marudachalam M, Hichri H, Klenk R *et al. Appl Phys Lett*[J], 1995, 67: 3978
- [63] Alberts V, Molefe P. *Jpn J Appl Phys*[J], 2000, 39: 1650
- [64] Alberts V, Schon J H, Bucher E. *J Appl Phys*[J], 1998, 84: 6881
- [65] Alberts V. *Semicond Sci Tech*[J], 2004, 19: 65
- [66] Dhlamini F D, Alberts V J. *Phys Chem Solids*[J], 2005, 66: 1880
- [67] Alberts V, Titus J, Birkmire R W. *Thin Solid Films*[J], 2004, 451: 207
- [68] Alberts V. *J Phys D Appl Phys*[J], 2006, 39: 25
- [69] Alberts V. *Semicond Sci Tech*[J], 2007, 22: 585
- [70] Li W, Sun Y, Liu W *et al. Sol Energy*[J], 2006, 80: 191
- [71] Xu C M, Sun Y, Zhou L *et al. Chinese Phys Lett*[J], 2006, 23: 2259
- [72] Rau U, Turcu M. *2003' Compound Semiconductor Photovoltaics*[C]. Warrendale: Materials Research Society, 2003: 335
- [73] Kushiya K, Shimizu A, Yamada A *et al. Jpn J Appl Phys*[J], 1995, 34: 54
- [74] Bandyopadhyaya S, Roy S, Chaudhuri S *et al. Vacuum*[J], 2001, 62: 61
- [75] Dhere N G, Kulkarni S S, Jahagirdar A H *et al. Phys Chem Solids*[J], 2005, 66: 1876
- [76] Chichibu S F, Sugiyama M, Ohbasami M *et al. J Cryst Growth*[J], 2002, 243: 404
- [77] Yamamoto T, Nakamura M, Ishizuki J *et al. Phys Chem Solids*[J], 2003, 64: 1855
- [78] Sugiyama M, Dejene F B, Kinoshita A *et al. Phys Status Solidi C*[J], 2006, 3: 2543
- [79] Pena Y, Lugo S, Calixto-Rodriguez M *et al. Appl Surf Sci*[J], 2011, 257: 2193
- [80] Merdes S, Mainz R, Klaer J *et al. Solar Energ Mat Sol C*[J], 2011, 95: 864
- [81] Lee S M, Ikeda S, Yagi T *et al. Phys Chem Phys*[J], 2011, 13: 6662
- [82] Muhammad N M, Sundharam S, Dang H W *et al. Curr Appl Phys*[J], 2011, 11: S6

A Review of Selenization of Metal Precursors for the Deposition of CIGS Thin Film

Wang Ying¹, Zhou Aijun^{1,2}, Dai Xinyi¹, Feng Lidong¹, Xu Xiaohui¹, Du Jingfang¹, Li Jingze¹

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: This paper reviewed the recent development of the Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) layer in terms of the target sources and the layer structures of the as-deposited metallic precursors, the Se-sources and selenization techniques for the post-selenization. The advantages, problems and possible solutions of each technique involved were discussed.

Key words: metal precursor; selenization; Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS); thin film solar cell; light absorber layer

Corresponding author: Li Jingze, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Microelectronics and Solid-state Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China, Tel: 0086-28-83207620, E-mail: lijingze@uestc.edu.cn