

# 放电等离子体烧结 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 四元合金靶材的结构和导电性

谭志龙<sup>1</sup>, 冯海权<sup>2</sup>, 张俊敏<sup>1</sup>, 王传军<sup>1</sup>, 闻明<sup>1</sup>, 管伟明<sup>1</sup>, 郭俊梅<sup>1</sup>, 李晨辉<sup>2</sup>

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

(2. 华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 选用 650 °C 下真空合成的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  单相合金粉末, 通过放电等离子体烧结 (SPS) 法制备了 CIGS 合金靶材。研究了烧结温度、保温时间以及烧结压强等工艺参数对 CIGS 四元合金靶材的结构与性能的影响。研究表明, 烧结温度为 500 °C 以上时, 靶材为单一的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相。随着烧结温度的升高, 靶材的晶粒尺寸增大, 致密度和电阻率基本呈线性升高; 随着保温时间的延长, 靶材晶粒尺寸增大, 致密度和电阻率也随之升高; 随着烧结压强的提高, 靶材的致密度增加, 而电阻率随之降低。综上所述, 烧结温度为 600 °C, 压强为 30 MPa, 保温时间为 5 min 的工艺条件下, 制备靶材的电阻率为 50  $\Omega\cdot\text{cm}$ , 致密度为 98%。

**关键词:**  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ; 放电等离子体烧结 (SPS); 致密度; 电阻率

中图分类号: TM914.4<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0237-05

铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池因其具有高的光电转化效率成为最有前景的薄膜太阳能电池。CIGS 薄膜太阳能电池最关键的技术为制备光电转换效率高的吸收层, 常见的 CIGS 薄膜电池吸收层的制备工艺包括真空法和非真空法<sup>[1]</sup>, 真空法又分为共蒸发法和溅射后硒化法。

由于真空法制备的 CIGS 薄膜电池效率远高于非真空法, 更具市场竞争力, 因此, 真空法制备 CIGS 薄膜太阳能电池是以后的发展方向<sup>[2]</sup>。当前的研究主要集中在如何降低生产成本和简化生产过程。共蒸法和溅射后硒化法各有利弊, 考虑到硒化难以实现工业生产, 人们通过探索和研究, 对共蒸法进行改善, 从而提出了 CuGa 靶、CuIn 靶、CuInGa 靶、CuSe 靶交替溅射, 到单一靶材溅射制备 CIGS 薄膜。单一靶材制备工艺具有操作简单、效率高、成本低等优点, 是一种有望应用于工业生产的技术。

现有文献中报道的 CIGS 四元合金靶材的制备方法主要有 2 种: 一种是干法<sup>[3-6]</sup>, 即将上述 4 种高纯单质粉末进行机械混合, 再通过冷、热压制成型制备合金靶材, 或者是将上述 4 种单质粉末进行两两混合, 在真空状态下合成中间化合物, 然后再将中间化合物按 CIGS 合金的化学计量比混合, 进行冷、热压

制成型; 另外一种即湿法<sup>[6]</sup>, 即在有机环境下将所述 4 种单质进行混合, 并进行合成反应形成单一的 CIGS 相, 然后再进行粉末造粒, 冷、热压制成型。但对于采用放电等离子体烧结法 (SPS) 制备 CIGS 合金靶材以及靶材导电性的研究未见相关报道。

作者经过前期研究, 采用真空合成法制备了  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  四元单相合金粉末。由于 CIGS 粉末的电阻随温度升高而变大, 温度过低时, CIGS 粉末中又几乎没有  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相。因此, 本实验选用真空化合温度为 650 °C 的 CIGS 粉末, 运用放电等离子体烧结 (SPS) 制备 CIGS 靶材, 研究烧结工艺对靶材的结构及其导电性的影响。

## 1 实验

本实验选用 650 °C 下真空合成的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  合金粉末通过放电等离子体烧结法制备  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  四元合金溅射靶材。选用  $\Phi 15$  mm 的石墨模具。烧结温度分别为 400、500、600、650、700、750、800 和 850 °C, 升温速率 100 °C/min, 烧结压强为 20、25、30 MPa, 保温时间 5、10、15 min, 具体烧结工艺见表 1。分别探讨烧结温度、压强、保温时间对靶材结构与电阻率的影响。烧结靶材的致密

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 云南省院所专项 (20120202)

作者简介: 谭志龙, 男, 1983 年生, 硕士, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68328950, E-mail: tzl@ipm.com.cn

表 1 SPS 制备 CIGS 靶材的工艺  
Table 1 SPS process of CIGS target

No.	Temperature/°C	Time/min	Pressure/MPa
1	400	5	25
2	500	5	25
3	600	15	25
4	600	10	25
6	600	5	30
7	600	5	25
8	600	5	20
9	650	5	25
10	700	5	25
11	750	5	25
12	800	5	25
13	850	5	25

度通过 Archimedes 排水法测量；用 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO) 分析相结构；用场发射扫描电镜 (Sirion 200) 分析靶材的断面形貌；烧结靶材的体积电阻率按照 GB 5594.5-1985 的测试方法进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度对靶材结构及性能的影响

#### 2.1.1 不同烧结温度靶材的物相结构比较

图 1 为不同温度下烧结靶材的 XRD 图谱。由图可知，SPS 靶材基本为  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相。500 °C 以上，大体为单一相。温度升高，衍射峰变窄。根据谢乐公式可知，随着烧结温度的升高，晶粒变得粗大。烧结温度为 400 °C 时，XRD 图谱显示除了  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相外，还有  $\text{Cu}_2\text{Se}$  相。

#### 2.1.2 不同烧结温度下靶材形貌比较

图 2 为不同 SPS 烧结温度下靶材断面的 SEM 形貌。从图中可以看到，随着烧结温度的升高，靶材中的空隙明显减少，微观形貌上为结晶相，未见有片层状结构出现。烧结温度在 600 °C 以上时，靶材很致密。图片上的细小点为靶材断裂时掉落的粉尘。同时，图中显示，随着烧结温度的升高，靶材晶粒尺寸有明显长大，这与 XRD 分析得出的结果相一致。

#### 2.1.3 不同烧结温度下靶材致密度与电阻率的比较

图 3 为不同 SPS 烧结温度下制备的 CIGS 靶材的致密度和电阻率曲线。图中，a 为电阻率曲线，b 为致密度曲线。由图可知，靶材的致密度和电阻率都随烧结温度的升高而增大。烧结温度升高，粉体塑性变形增大，分子的运动加剧，粉体内部的残余气体就容易

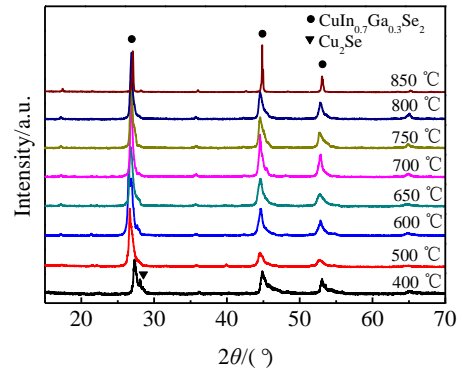


图 1 不同烧结温度下 CIGS 靶材的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CIGS target at different sintering temperatures

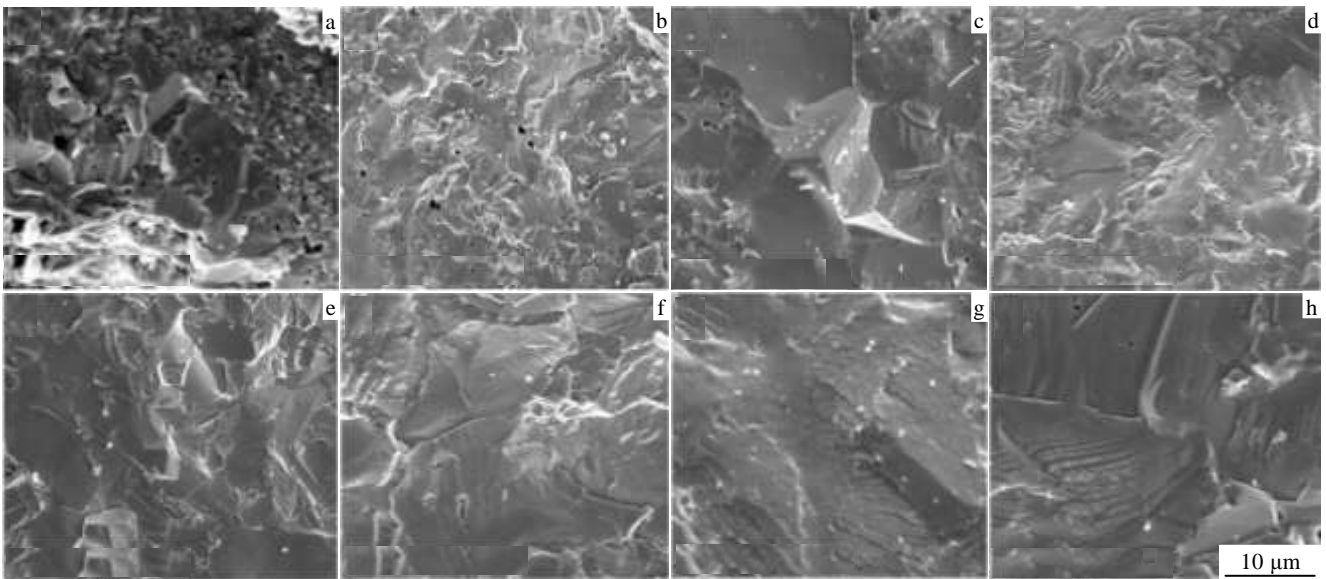


图 2 不同烧结温度下 CIGS 靶材断面的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of CIGS target at different sintering temperatures: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 650 °C, (e) 700 °C, (f) 750 °C, (g) 800 °C, and (h) 850 °C

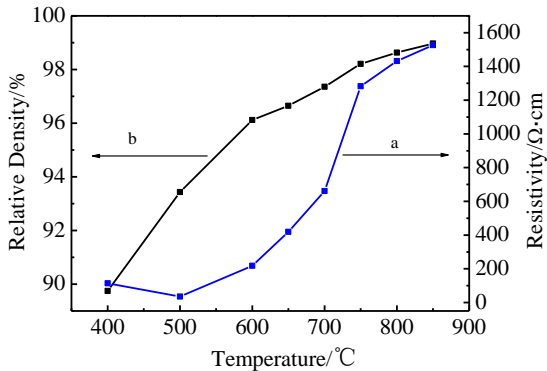


图 3 不同烧结温度下 CIGS 靶材的致密度及电阻率比较

Fig.3 Comparison of relative density and resistivity for CIGS target at different sintering temperatures

扩散出来。因为烧结环境为真空，气体受热膨胀，粉体受压受热收缩，烧结体的致密度得到提高。因此温度越高，致密度越高。

400 °C 烧结时的靶材电阻率为  $113.9 \Omega \cdot \text{cm}$ ，500 °C 时为  $35.8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，之后电阻率随温度的上升而变大，到 850 °C 烧结时，电阻率达到  $1526.4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。电阻率主要受物相组成、晶粒大小、晶体结构畸变与缺陷的影响。根据前期研究表明： $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$  相导电性较好， $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相的导电性较差。650 °C 制备的 CIGS 粉末，由于存在少量的  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$  相，导电性较好。SPS 烧结时，随着温度的升高，这些导电相互反应生成  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ，（这从 XRD 分析中也可以看出）。因此随烧结温度升高，电阻率上升。温度继续升高，晶粒长大，而导电相是沿晶界分布，因此晶界对降低电阻有利，晶粒长大后，晶界减少，所以电阻率继续上升；另一方面，随温度升高，原子动能增大，整个靶材成分和结构趋向均匀，不完全化合残留的部分金属结构和性质消退。由结构和成分起伏造成的导电组织减少，禁带宽度变大，半导体电阻率受载流子浓度和迁移率的影响，电子难跃迁，迁移率变小，这将导致电阻率进一步升高。400 °C 较 500 °C 的电阻率高是因为 400 °C 烧结的靶材致密度过低，只有 89.75%，靶材内部存在大量气孔，温度过低，颗粒融合不完全，粉体接触不紧密，导致电阻率变大。500 °C 时靶材的电阻率比较低，可能与残留了少量的导电性相有关，由于含量比较少，未被 XRD 检测出来。

## 2.2 保温时间及压强对靶材性能的影响

### 2.2.1 不同保温时间及压强下靶材物相结构的比较

图 4 为不同保温时间和不同压强下制备靶材的 XRD 图谱（烧结温度为 600 °C）。由图可知，保温时间 5 min 以上，基本可以得到单相  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ，

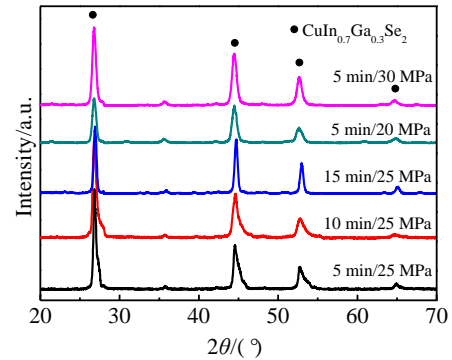


图 4 不同保温时间及压强下制备 CIGS 靶材的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of CIGS target under different sintering time and pressures

保温时间越长，峰形越完整，说明保温时间有利于生成更完整的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相；20 MPa 压强以上，靶材结构也基本为单相的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相，压强愈大，峰形愈尖锐，也有利于生成更完整的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  相。

### 2.2.2 不同压强及保温时间下靶材形貌分析

图 5 为不同压强及保温时间下烧结 CIGS 靶材的断面的 SEM 形貌（SPS 烧结温度为 600 °C）。从图中可知，压力越大，孔隙越小；保温时间越长，晶粒尺寸越大。就增大压强而言，烧结过程中，粉体中残余的孔隙在粉体变形和挤压时消失。温度一定，压强越大，粉体的挤压力越大，孔隙就越容易排出，同时由于温度和保温时间没有变化，粉体中各相的化合反应没有加强，晶粒没有长大，因此电阻率也不会上升。因为致密度提高，电阻率有一定的下降；就延长保温时间而言，保温时间越长，越有利于原子扩散及气体排出，因此靶材致密度提高，但同时晶粒长大，晶界减少，导致电阻率随之升高。

### 2.2.3 不同保温时间和压强下靶材致密度与电阻率的比较

图 6a 为 600 °C 烧结温度，25 MPa 压强下不同保

温时间制备靶材的致密度和电阻率曲线；图 6b 为 600 °C 烧结温度, 5 min 保温时间下不同压强制备靶材的致密度和电阻率曲线。图 6 中 a 为电阻率曲线, b 为致密度曲线。由图可知, 在 600 °C 的烧结温度条件下, 压强越大, 致密度越高。压强增大, 粉体的塑性变形能力增强, 烧结致密度得到提高, 而致密度升高,

靶材内部的孔隙减少, 电阻率也相应下降。同样, 在 600°C 烧结条件下, 延长保温时间, 有利于原子的扩散和移动, 靶材的致密度得到提高。保温时间延长, 有利于二元导电相向四元非导电相转变, 时间越长, 转变

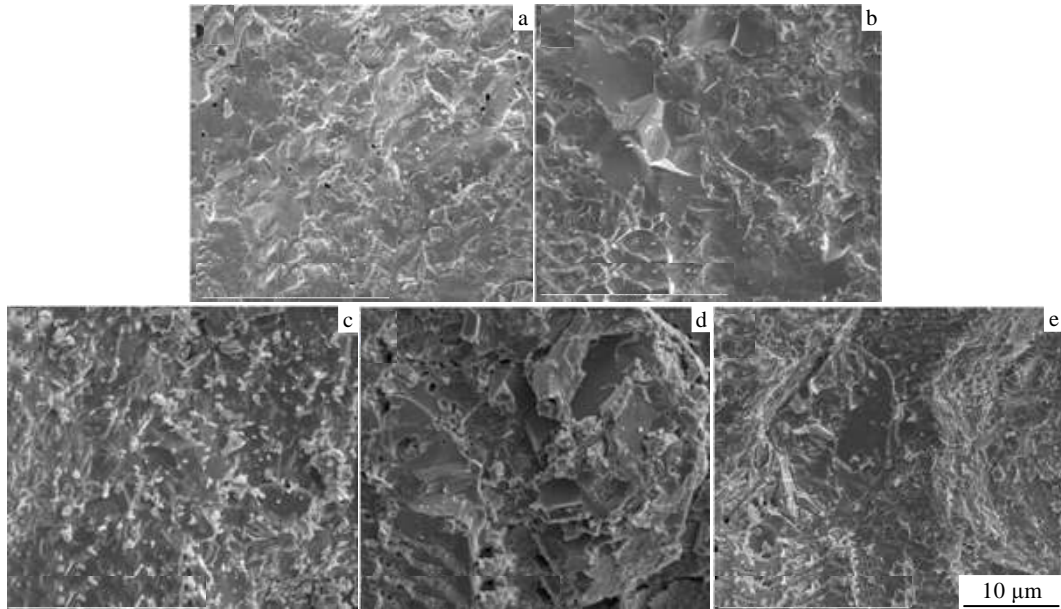


图 5 不同压强及保温时间下烧结 CIGS 靶材的断面 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of CIGS target sintered at 600 °C under different sintering time and pressures: (a) 20 MPa, 5 min; (b) 25 MPa, 5 min; (c) 30 MPa, 5 min; (d) 25 MPa, 10 min; (e) 25 MPa, 15 min

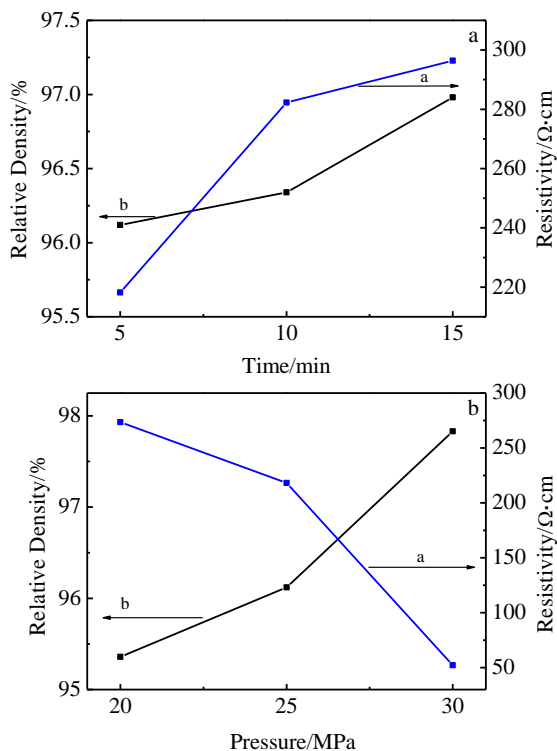


图 6 烧结温度为 600 °C 时不同压强及保温时间下烧结 CIGS 靶材致密度与电阻率的比较

Fig.6 Comparison of relative density and resistivity for CIGS target sintered at 600 °C under different sintering time and pressures: (a) different holding time and (b) different sintering pressures

越完全, 残余导电相就越少, 因此电阻率也相应升高。综上所述, 当烧结温度为 600 °C, 保温时间为 5 min, 烧结压强为 30 MPa 时, 靶材的致密度和电阻率较佳, 即致密度为 98%, 电阻率为 50 Ω·cm。

### 3 结 论

1) 烧结温度在 500 °C 以上, 靶材为单一的 Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub> 相, 且随着烧结温度的升高, 靶材晶粒尺寸增大, 致密度与电阻率呈线性增大趋势。

2) 烧结温度为 600 °C 时, 随着保温时间的延长, 靶材晶粒尺寸增大, 致密度和电阻率也随之升高。随着烧结压强的增大, 靶材致密度升高, 但电阻率有所降低。

3) 烧结温度为 600 °C, 保温时间为 5 min, 烧结压强为 30 MPa 时, 靶材致密度为 98%, 电阻率为 50  $\Omega\cdot\text{cm}$ 。

#### 参考文献 References

- [1] Hsu W H, Hsiang H I, Chia C T *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2013, 208: 1
- [2] Tamura A, Abe Y, Minemoto T. *Thin Solid Films*[J], 2013, 546: 379
- [3] Chen Hui(陈 慧), Zhang Jiao(张 佼), Wang Jun(王 俊). *Journal of Function Materials*(功能材料)[J], 2009, 40(S): 924
- [4] Zhang Leng(张 冷), Zhang Weijia(张维佳), Song Dengyuan(宋登元) *et al.* *Journal of Function Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(14): 1990
- [5] Zhuang Daming(庄大明), Zhang Gong(张 弓), Zhang Ning(张 宁) *et al.* *China's Patent*(中国专利), CN10139764 B[P]. 2011
- [6] Zhong Runwen(钟润文). *China's Patent*(中国专利), CN 102199751 A[P]. 2010
- [3] Chen Hui(陈 慧), Zhang Jiao(张 佼), Wang Jun(王 俊).

## Structure and Conductivity of $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ Target Processed by Spark Plasma Sintering

Tan Zhilong<sup>1</sup>, Feng Haiquan<sup>2</sup>, Zhang Junmin<sup>1</sup>, Wang Chuanjun<sup>1</sup>,  
Wen Ming<sup>1</sup>, Guan Weiming<sup>1</sup>, Guo Junmei<sup>1</sup>, Li Chenhui<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of New Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China )

(2. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (CIGS) quaternary alloy target was prepared through spark plasma sintering (SPS) using  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  single-phase powder which was compounded at 650 °C. The influence of sintering parameters, such as sintering temperature, holding time and sintering pressure on performance of the target was studied. The results show that the target is a  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  single-phase when the sintering temperature is above 500 °C; the grain size increases, and both of relative density and resistivity present a linear increase with the sintering temperature increasing. The grain size, relative density and resistivity also increase with prolonging the holding time. However, the relative density increases, while the resistivity decreases with the sintering pressure increasing. In conclusion, the resistivity is 50  $\Omega\cdot\text{cm}$ , and the relative density is 98%, when the sintering temperature is 600 °C, the sintering pressure is 30 MPa, and the holding time is 5 min.

**Key words:**  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ; spark plasma sintering (SPS); relative density; resistivity

Corresponding author: Guo Junmei, Master, Senior Engineer, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68326909, E-mail: gjm@ipm.com.cn