

周期顺序蒸发工艺生长的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜结构*

徐传明^{1,3} 许小亮^{2,3} 闵海军³ 徐 军³ 杨晓杰³ 黄文浩¹ 刘洪图^{2,3}

(1 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 合肥 230027)

(2 中国科学技术大学结构分析重点实验室, 合肥 230026)

(3 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用新颖的周期顺序蒸发和真空硒化退火工艺生长出 p 型 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 薄膜. 通过 XPS 谱、Raman 谱、XRD 谱分析了预生长层以及硒化后的 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 薄膜, 对四元化合物 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 的 Raman 谱进行了讨论, 并观察到 Ga 对 A_1 模式峰位的移动影响, 同时发现薄膜倾向于沿 (112) 晶面生长, 薄膜贫 Cu 会加剧 (220)/(204) 表面自发分解成 {112} 小晶面. 研究表明, 薄膜具有良好的电学特性和结构特性.

关键词: CIGS; 有序缺陷化合物; 择优生长; 表面自发分解

EEACC: 4210; 0520D; 2550A; 8210

中图分类号: TM914.4⁺ 2; TN304.2⁺ 6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)10-1057-06

1 引言

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 电池目前已取得了 21.5% 的转化效率^[1], 其中吸收 90% 以上太阳光谱的黄铜矿结构四元化合物 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 对器件整体性能的影响起着至关重要的作用. 在理论上, 对于具有高吸收系数 ($\geq 6 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$) 等优点的 CIGS 薄膜, 从降低光伏电池的制造成本角度来说, 吸收层厚度可降至小于 $1 \mu\text{m}$, 而且可维持器件的开路电压等物理参数基本不变, 最终其光电转化效率仍超过 20%^[2]. 另一方面, 由于其独特的本征缺陷自掺杂能力, 使得薄膜在贫 Cu 或富 Se 条件下仍呈现出低阻 p 型特点^[3].

为此, 国内外研究者寻求不同的薄膜制备工艺, 如多元共蒸法、RF 溅射法、蒸发硒化法^[4]、电化学沉积法^[5]等, 以降低器件的成本, 同时维持较高效率. 研究比较发现, 只有多元共蒸法、蒸发硒化法工艺所制备的薄膜器件能取得超过 10% 的稳定效率^[4]. 但

在薄膜制备中, 衬底温度、硒化退火时间及温度等因素, 对 CIGS 表面的组分及其形成结构产生显著影响, 仍存在许多影响薄膜性能的物理、化学机理, 有待于进一步研究.

本文利用新颖的(在 Se 氛围下)电子束周期顺序蒸发 In/Ga 合金和 Cu, 制备出贫 Se 的 CIGS 预生长层 (Precursors), 再采用真空硒化退火工艺制备约 300nm $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 薄膜, 通过 XPS 谱、Raman 谱以及 XRD 谱等分析其组分及特性, 详细研究不同硒化温度、退火时间等因素对薄膜性能的影响.

2 CIGS 薄膜样品的制备及测试

2.1 样品的制备

本实验选择 n 型 $\langle 100 \rangle \text{Si}$ (电阻率 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$) 作为生长 CIGS 薄膜的衬底材料.

采用 C6 型 8kV 电子束蒸发台制备 CIGS 薄膜预生长层, 实验时选择束流大小为 70mA、灯丝电压

* 安徽省自然科学基金资助项目 (No. 0046506)

徐传明 男, 1975 年出生, 博士研究生, 主要从事 CIGS 薄膜太阳能电池研究.

许小亮 男, 1961 年出生, 副教授, 主要从事 ZnO 和 CIGS 器件研究.

刘洪图 男, 1941 年出生, 教授, 主要从事半导体材料物理和器件研究.

2003-01-22 收到, 2003-03-19 定稿

60V 灯丝电流 0.86A. 实验使用 Cu(7N) 舟、铟镓合金(7N) 舟, 其中 In/Ga 原子比为 7:3, Se(7N) 装在自制的缠有加热丝的石英管中. 考虑 Se 较难渗入 Cu-In-Ga 合金中, 实验在 Se 源开放的情况下进行(蒸发速率为 0.1nm/s, 温度 220℃), 衬底温度为 320℃, 周期交替蒸发 Cu 和 In/Ga 合金制备预生长层, 系统真空度维持在 2×10^{-4} Pa. CIGS 预生长层随后被移至专用的真空室中硒化(Se 源温度 200℃) 退火, 硒化时保持较高的硒蒸汽压, 以使样品硒化充分, 样品真空室的真空度约为 3×10^{-4} Pa. 制备的 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 薄膜样品的典型工艺条件如表 1 所示.

表 1 CIGS 薄膜样品工艺参数
Table 1 Parameters of CIGS film samples

样品	层数及周期	硒化温度/℃	硒化退火时间/h
1a	(3nm Cu+ 3nm In/Ga) \times 50 [*]	400	3
1b	(3nm Cu+ 3nm In/Ga) \times 50	400	1.5
2a	(2nm Cu+ 3nm In/Ga) \times 60	350	3
2b	(2nm Cu+ 3nm In/Ga) \times 60	350	1.5
3a	(3nm Cu+ 2nm In/Ga) \times 60	400	3
3b	(3nm Cu+ 2nm In/Ga) \times 60	400	1.5

* 蒸发 3nm Cu 之后, 再蒸发 3nm In/Ga 合金, 这样交替生长 50 个周期

2.2 样品测试

对所制备的样品, 用热探针测试导电类型(最小分度值为 1.5×10^{-11} A/分度), 四探针法测量其电阻率. Al K α -XPS 分析样品表面的元素构成和比例, 多道探测 514nm Ar 离子激光 Raman 测试仪分析薄膜中存在的相结构及其材料内部各种振动模式, Cu K α -XRD 图谱分析薄膜内部所存在的组分相及其特征衍射峰.

3 结果与讨论

对于高质量的薄膜半导体器件, 通常要严格控制各元素的化学计量比. 由于 CIGS 薄膜体内特有的本征缺陷自掺杂能力, 使得化合物中各元素可偏离恒定的化学计量比(约百分之几)而具有较强的容差性(structural tolerance), 通过控制元素的比例可得到 p 或 n 型结构^[3], 这种特性使得在 CIGS 薄膜制备中呈现出较强的柔性能力. 下面, 着重讨论在周期顺序蒸发工艺下, 不同硒化温度、退火时间、不同的组分比例等因素对薄膜结构特性的影响.

3.1 电学性能

经热探针测试, 所制备的样品都呈 p 型. 一般普遍认为贫 Cu 的 CIGS 薄膜呈 n 型, 富 Cu

的 CIGS 薄膜呈 p 型, 但是由于本征点缺陷的存在及其缺陷对间的相互影响, 同样贫 Cu 条件下也可以出现 p 型^[3]. 由于本文采用的真空硒化工艺, 所有样品硒化充分, 因此样品都富 Se(含量大于 45at. %), 间隙位 Se_i 以深受主形式存在于薄膜中. 样品 2a 和 2b 虽然贫 Cu, 但同时富 Ga 和 Se, 测量的导电类型仍为 p 型, 这主要是 V_{Cu} Se_i 等受主作用所致.

实验采用 n 型 Si 衬底与 p 型 CIGS 薄膜构成异质 p-n 结, 由于结势垒的存在, 实际上 Si 衬底不会影响薄膜的电阻率. 四探针测得的样品电阻率基本上在 $10 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内, 如表 2 所示. 可以看出:

(1) 相同工艺制备的预生长层随着真空硒化退火时间的增加, 薄膜样品的电阻率相应增大. 例如样品 1a(硒化时间 3h) 和样品 1b(硒化时间 1.5h), 1a 电阻率明显大于 1b 电阻率, 这是因为退火可以导致两个效应: 一方面, 使晶粒尺寸变大减少了薄膜体内晶界的数目, 导致电阻率的下降; 另一方面, 更多的间隙 Cu_i 由间隙位转移到替代位, 使电阻率上升. 因此总体上来说, 退火时间增加导致薄膜电阻率的增加.

(2) 相同硒化温度及退火时间的样品电阻率, 随铜的含量增加而变小, 如电阻率 $\rho_{3a} < \rho_{1a}$, 这是因为相对贫 Cu 的 1a 中 V_{Cu} 缺陷增加所致.

(3) 低温硒化退火的样品 2a 电阻率明显大于样品 1a 3a 电阻率(同样 2b 电阻率大于 1b 和 3b 的电阻率). 这是因为样品 2a 的 Cu 含量相对较少, 薄膜中会产生大量 V_{Cu} 缺陷, 从而使样品 2a 的电阻率显著增加.

表 2 样品的电阻率

Table 2 Resistivity of samples

样 品	1a	1b	2a	2b	3a	3b
电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	33	14	286	182	15	13

薄膜的电阻率可能也与氧的作用有关, 随着氧含量的增加, 造成在薄膜中 Cu 相对 In 的作用在增加^[6]. 但是, 与硒化温度及退火时间的影响因素相比, 氧的作用仍处于次要地位.

3.2 CIGS 薄膜的多晶结构

所有 CIGS 样品中, 其近表面层化合物可近似看作 $\beta\text{-Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_5\text{Se}_8$ 有序缺陷化合物(ODC) 相与 $\alpha\text{-CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 相的混溶组成(如表 3 所示). 根据 CIGS 的相图^[7], 这两者的混溶晶体成分区达到 10%

mol 左右. 研究发现, CIGS 薄膜表面极易出现为富 In 的弱 n 型有序缺陷化合物(ODC)薄层, 体内则为富 Cu 的 p 型 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 层, 而 ODC 组分分子式可由 (4CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_x(Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})₅Se₈)_{1-x} 表示^[3], Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})₅Se₈ 和 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})₃Se₅ 与其他 ODC 化合物相比, 其结构更稳定, 所以在薄膜表面较易形成. 对于样品 2a, 其近表面组分可近似由 0.116CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂+ 0.884 Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})₅Se₈ 所组成. 从表 3 中不难发现:

表 3 XPS 谱测得的薄膜表面元素组分

Table 3 Composition of surface layers measured by XPS

样 品	组 分/at%					近表面层名义组成
	Cu	In	Ga	Se	O	
1a	10.20	22.81	6.5	58.66	1.83	0.46 Cu In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ + 0.54Cu (In _{0.7} Ga _{0.3}) ₅ Se ₈
1b	12.15	27.1	8.32	50.67	1.76	0.579Cu In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ + 0.421Cu (In _{0.7} Ga _{0.3}) ₅ Se ₈
2a	7.62	27.34	7.71	54.81	2.52	0.116Cu In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ + 0.884Cu (In _{0.7} Ga _{0.3}) ₅ Se ₈
2b	9.86	29.03	8.9	49.51	2.3	0.4Cu In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ + 0.6Cu (In _{0.7} Ga _{0.3}) ₅ Se ₈
3a	11.23	24.3	6.82	55.51	2.14	0.533Cu In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ + 0.467Cu (In _{0.7} Ga _{0.3}) ₅ Se ₈
3b	13.4	28.45	8.93	47.26	1.96	0.65Cu In _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ + 0.35Cu (In _{0.7} Ga _{0.3}) ₅ Se ₈

然而, 所有样品中均含有一定比例的氧, 这是因为硒化后的样品从真空室取出后暴露于空气所致. 氧的存在将会影响 CIGS 薄膜以及随后构造的器件的电学性能^[8], 氧可诱导与贫 Se 关联的施主缺陷钝化, 这种钝化现象不仅存在于 CIGS 薄膜晶界间, 而且可扩展至薄膜的表面和 CIGS/CdS 界面处; 氧也引起 Cu⁺ 从薄膜表面漂移到体内, 同时随着氧元素浓度的增加, CIGS 薄膜内空间电荷区(SCR)宽度也会变大, 从而增加了空间电荷的复合, 相应地降低器件的电学性能. 因此在实际器件的制备中, 应避免氧的存在, 可通过原位加密封层得以解决.

黄铜矿结构 Cu(In, Ga)Se₂ 属于四方晶系(I42d)结构, 在其喇曼谱中, 只涉及阴离子运动的 A₁ 模式喇曼峰值为最强, 并且在峰顶两侧呈对称分布, 同时晶格振动频率主要与最近邻原子之间的相互作用有关^[9]. 可认为 CIGS 由 (1-x) CuInSe₂(CIS) + x CuGaSe₂(CGS) 构成, CIS 阳离子次晶格 In 有 x 个位置被 Ga 所占据. 根据 Keating 理论中价力场(valence-force-field)简化近似计算模型^[10], 可推出 CIGS 的 A₁ 模式频率计算公式:

$$\omega^2(A_1) = \frac{2[x\alpha_{Cu(CGS)} + (1-x)\alpha_{Cu(CIS)} + x\alpha_{Ga} + (1-x)\alpha_{In}]}{M_{Se}} \quad (1)$$

这里 α 为两最近邻离子相互作用的键伸长(bond-stretching)力学常数, M_{Se} 为阴离子 Se 的质量. 对于

(1) 相同条件下生长的预生长层, 随着真空硒化退火时间的增加, 薄膜近表面层名义组分中 ODC 所占比例在逐渐增大, 如 1a 和 1b. 这是因为更多的 Cu⁺ 由薄膜表层迁移到体内, 造成表层中 V_{Cu} 缺陷增多所致.

(2) 相同硒化温度及退火时间的样品, 由于 Cu 元素含量的增加, 其薄膜近表面层名义组分中 ODC 所占比例呈规律性地增加, 如 ODC(3a) < ODC(1a) < ODC(2a), 这与表 1 中的制备工艺参数中样品 Cu 元素含量相一致.

CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂, A₁ 模式频率计算值约为 174.74cm⁻¹, 而 CuInSe₂ 喇曼谱中 A₁ 峰位于 174cm⁻¹, 而 CuGaSe₂ 的 A₁ 峰位于 177cm⁻¹^[10] (实验测量通常在 184cm⁻¹附近).

在室温(300K)下测得的薄膜样品喇曼谱(图 1(a))中, 样品 A₁ 模式的特征强峰都在 174cm⁻¹附近, 其它模式的弱峰位置分别在 212(B₂ 或 E)、230(B₂ 或 E)、64(B₂ 或 E)、70cm⁻¹(B₁)附近. 从随后的样品 XRD 分析结果可以得到, 1a 基本是由单相 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 黄铜矿结构构成, 174cm⁻¹ 应为 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 的 A₁ 模式频率. 样品 1a-3a 对称分布的 A₁ 峰明显强于样品 2a, A₁ 峰的半高宽相比很窄; 同时由于硒化退火时间的不同, 样品 2a 的喇曼谱中各峰强度大于 2b, 可以看出高温硒化和较长时间真空退火更有利于形成均匀单相 CIGS 组分. 通过 1a 真空硒化退火前后的喇曼线谱对比可以发现, 硒化前由于预生长层中 Se 含量较少, 174cm⁻¹附近出现许多高波数肩携峰(179~186cm⁻¹), 这是由于硒化不充分使得样品中存在多种结构相成分所致; 而硒化温度较低、时间较短的 2b 也出现类似的肩携峰, 这些应为 A₁ 模式的特征伴随峰, 260cm⁻¹强峰应为 Cu 与 In/Ga 的合金相, 充分硒化之后, 这些喇曼峰消失. 样品 1a-2a 和 3a 喇曼谱中, 64-212-230cm⁻¹附近出现的弱峰可能为黄铜矿结构 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 的

B₂ 或 E 模式, 71cm⁻¹ 与 B₁ 模式相关, 而样品 1a 292cm⁻¹ 可能是最低能量 64cm⁻¹ B₂ 模式和位于

230cm⁻¹ E 模式的组合而成^[9], 但这是来自 CIGS 还是 ODC 结构, 目前正在研究中.

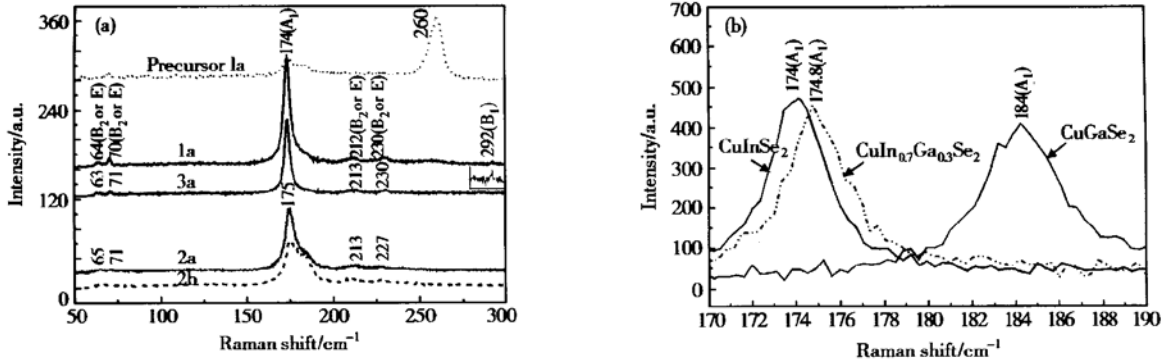


图1 CIGS 样品的 Raman 图谱 (a) 硒化退火温度及时间的影响; (b) CIS, CIGS, CGS 的 A₁ 频移比较

Fig. 1 Raman spectra of CIGS samples (a) Effect of selenized annealing temperature and annealing times; (b) Comparison of A₁ mode Raman shift among CIS, CIGS and CGS

薄膜样品 A₁ 峰位基本处于 174~ 175cm⁻¹, 与 CIS 的 A₁ 计算值相同或相差不大. 但 Ga 的掺入, 是否能影响 CIS 的 A₁ 峰位? 从相同制备工艺 (400 °C 下硒化退火 3h) 的 CIS、CIGS、CGS 薄膜喇曼谱中 (图 1(b) 所示), 可以明显观察到掺 Ga 后对 CISA₁ 峰位的移动影响; 由于 α_{Cu(CGS)} 与 α_{Cu(CIS)} 相近, 而 α_{Ga(CGS)} 与 α_{In(CIS)} 两者差别较大, Ga 的掺入, 也影响了 A₁ 峰位置, 但频移不大. 同时从图 2(a) 中, 也可观察到 Ga 对 CIS(112) 衍射峰位的偏移影响.

存在密切关系, 两者晶面择优生长趋势具有等价对称性^[11], 即 CIGS 的晶核形成和生长方向沿着其预生长层已存在的生长方向. 实验采用按 Cu/(In + Ga) 周期顺序生长的预生长层 (例如 Precursor 1a), 中间金属相 Cu₉In₄ 和 Cu₄In 为其主要成分, 这是由于反应相各元素偏离定比时, 体内点缺陷浓度会显著增加, 促进了 In 与 Cu 原子的快速扩散. 同时 Cu 与 Se 的互扩散反应速率高于 Ga 与 Se 的互扩散反应速率^[12], 而且 Cu₂Se、Ga₂Se₃ 易分解并形成其它较稳定的中间相, 如 Cu₉In₄、CuGa₂, 因此在与 Se 反应形成中间相过程中, Cu₂Se 成分略多于 Ga₂Se₃.

从样品 1a 与其预生长层的 XRD 谱 (图 2(a)) 对比可以看出, CIGS 结构与其预生长层的最初结构

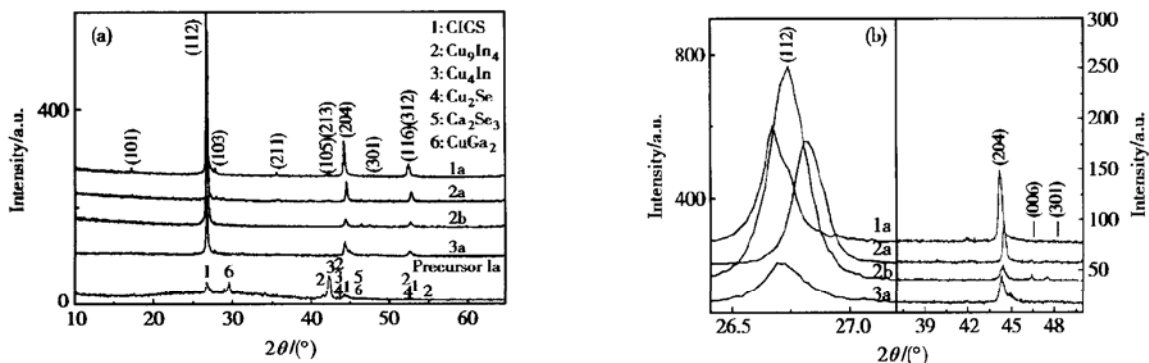


图2 Si(100)衬底生长的 Cu(In,Ga)Se₂ 样品 XRD 图谱 (a) 和样品间(112) 峰位比较 (b)

Fig. 2 (a) XRD spectra of the samples grown on Si(100) substrate; (b) (112) diffraction peak of the samples

硒化退火后的样品 1a 几乎呈现出黄铜矿结构 CIGS 所有特征衍射峰位, Cu₁₁In₉、Cu₂Se 等二元合金

组分消失. 对图 2(a) XRD 图谱分析可发现, 所有样品是按(112) 晶面择优生长的, 同时衍射峰强度 I₁₀₃

$> I_{101} > I_{211}$, 这些晶面衍射峰强度之间的关系与 (204) 或 (220) 晶面的形成和分解密切相关. 根据 Contreras 等人^[11]的计算, (220) 取向出现时, (103) 峰强度减弱, 而 (211) 峰应增强, 因此 CIGS 样品中 2θ 在 44.3° 附近出现的应是 (204) 取向.

图 2(b) 为 (112) 和 (204) 峰的放大图. 由图可知, 与近化学比样品 1a 的 XRD 谱相比, 其它样品相应的衍射峰位有所偏移, 衍射峰强度也有所变化. 如定义取向因子 f_{112} 为 (112) 峰强度与所有 (hkl) 峰强度之和的比^[13], 依据图 2 给出的数据, 计算出各峰的 f 因子, 把它们和晶格常数列于表 4 中. 分析该实验数据可得出以下一些结果.

表 4 CIGS 薄膜样品的 f_{112} , f_{204} 和晶格常数

Table 4 f_{112} , f_{204} , and lattice parameters of CIGS film samples

样 品	f_{112}	f_{204}	c/nm	a/nm	c/a
1a	0.70	0.17	1.1608	0.57757	2.01
2a	0.84	0.09	1.1527	0.57519	2.00
2b	0.95	0.02	1.1507	0.57853	1.99
3a	0.79	0.14	1.1508	0.57902	1.99

所有 p 型富 Se 条件下制备的 p 型薄膜, 由于体内 V_{Cu} , Se_i 等点缺陷会导致非极性 (220)/(204) 表面自发分解为 (112) 小晶面^[14], 因此样品均以 (112) 择优生长为主; 近化学比的 CIGS 样品 1a, 具有典型四方晶系的结构特征, 晶格常数比 $c/a \approx 2$, 1a 的肩携峰可能与近表面层 ODC(表 3 中比例为 0.54) 结构有关; 相对贫 Cu 的样品 2a、2b, 在初始退火过程中 (2b), f_{112} 因子很大, 说明 V_{Cu} 较多时, 非极性表面自发分解强烈, (112) 择优取向明显, 而 2a 在较长时间退火过程中, V_{Cu} 渐趋减少, 使得 (220)/(204) 分解减弱, 但在贫 Cu 条件下, 使得表面 ODC 成分加大(表 3), 导致晶格结构的微调, 2a 与 2b 的 c/a 值比 1a 样品小; 相对富 Cu 的样品 3a、3b(不在图上), 在退火初期(样品 3b)的行为与 2b 相同, (112) 择优取向明显, 随 V_{Cu} 渐减而下降, 但在富 Cu 条件下, ODC 成分所占比例减小, 其 c/a 值依然小于 1a.

由上述结果可知, 四元化合物 CIGS 中各元素虽偏离恒定的化学计量比(约百分之几), 具有较强的容差性, 但是在实际制备中还应以近化学比的薄膜为主, Cu 偏少时, 会增加薄膜内 ODC 成分.

4 结论

本文论述了采用电子束周期顺序蒸发工艺, 在

Si(100) 衬底上生长 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 薄膜. 通过比较不同硒化温度、退火时间, 发现在 400℃ 下硒化退火 3h 生长的薄膜, 主要沿 (112) 择优生长, 贫 Cu 薄膜的 (204) 表面会自发分解为表面能较低的 {112} 小晶面. 薄膜 A₁ 模式的喇曼频移在 174.8cm^{-1} 附近, 与计算值基本相符, 所有样品都呈 p 型, 这表明该工艺可以生长出高质量 CIGS 薄膜.

对光电器件性能最为有利的其它因素, 如四元化合物 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 多相结构特征, 以及合理的元素化学比和结构相组合等问题, 仍有待于进一步研究.

致谢 作者感谢中国科学技术大学结构分析开放实验室许存义教授、周贵恩教授和季明荣教授在 Raman、XRD、XPS 测试方面提供的支持和帮助.

参考文献

- [1] Ward J S, Ramanathan K, Hasoon F S, et al. A 21.5% efficient Cu(In, Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2002, 10(1): 41
- [2] Schock H W, Noufi R. CIGS-based solar cells for the next millennium. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2000, 8(1): 151
- [3] Zhang S B, Wei Suhuai, Zunger A, et al. Defect physics of CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. Phys Rev B, 1998, 57(16): 9642
- [4] Rockett A, Birkmire R W. CuInSe₂ for photovoltaic applications. J Appl Phys, 1991, 70(7): R81
- [5] Zheng Guangfu, Yang Hongxing, Man Cheukho, et al. A novel semiconductor CIGS photovoltaic material and thin-film ED technology. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(11): 1357
- [6] Alborno J G, Wasim S M, Rincón C. Electrical and optical characterization of oxygen doped CuInSe₂ crystals. Crystal Research and Technology, 1999, 34(9): 1191
- [7] Park J S, Dong Z, Kim S, et al. CuInSe₂ phase formation during Cu₂Se/In₂Se₃ interdiffusion reaction. J Appl Phys, 2000, 87(8): 3683
- [8] Rau U, Braunger D, Herberholz R, et al. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In, Ga)-Se₂ films and devices. J Appl Phys, 1999, 86(1): 497
- [9] Rincón C, Wasim S M, Marin G, et al. Raman spectra of the ordered vacancy compounds CuIn₃Se₅ and CuGa₃Se₅. Appl Phys Lett, 1998, 73(4): 441
- [10] Neumann H. Lattice vibrations in A^IB^{III}C₂^{VI} chalcopyrite compounds. Helvetica Physica Acta, 1985, 58: 337
- [11] Contreras M A, Egaas B, King D, et al. Texture manipulation of CuInSe₂ thin films. Thin Solid Films, 2000, 361/362(1): 167
- [12] Caballero R, Guillén C. Comparative studies between Cu-Ga-Se and

Cu-In-Se thin film systems. *Thin Solid Films*, 2002, 403/404: 107

1992, 72(12): 5657

[13] Yamaguchi T, Matsufusa J, Yoshida A. Structural properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films prepared by RF sputtering. *J Appl Phys*,

[14] Zhang S B, Wei S H. Reconstruction and energetics of the polar (112) and $\overline{(112)}$ versus the nonpolar (220) surface of CuInSe_2 . *Phys Rev B*, 2002, 65(8): 081402(R)

Structure Study of Periodic Sequentially-Evaporated Thin Films of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2^*$

Xu Chuanming^{1,3}, Xu Xiaoliang^{2,3}, Min Haijun³, Xu Jun³, Yang Xiaojie³,
Huang Wenhao¹ and Liu Hongtu^{2,3}

(1 Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation,
University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

(2 Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(3 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The p-type thin films of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ are obtained via novel periodic sequentially-evaporated and vacuum-selenized annealing process. The properties of the precursors and the as-grown $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ films are measured by XPS, Raman and XRD, respectively. The Raman scattering in the quadruple semiconductor $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ is discussed firstly. It is found that the peak shift of A_1 mode is observed in CIGS samples because of doping Ga. The as-grown films with single phase, polycrystalline and chalcopyrite structure with (112) preferred orientation are confirmed by XRD spectra. The Cu-poor in the films can lead to a serious spontaneous decomposition from (220)/(204) surfaces to {112} facets. The results suggest that the films have fine electronic and structural properties.

Key words: CIGS; the ordered defect compounds; preferred orientation; spontaneous decomposition of surface

EEACC: 4210; 0520D; 2550A; 8210

Article ID: 0253-4177(2003)10-1057-06

* Project supported by Natural Science Foundation of Anhui Province(No. 0046506)

Xu Chuanming male, was born in 1975, PhD candidate. He is engaged in CIGS thin film solar cells.

Xu Xiaoliang male, was born in 1961, associate professor. He is engaged in ZnO and CIGS devices.

Liu Hongtu male, was born in 1941, professor. He is engaged in semiconductor material physics and devices.

Received 22 January 2003, revised manuscript received 19 March 2003