

单靶溅射法制备 CIS 薄膜

吴兆, 洪瑞江

中山大学太阳能系统研究所, 广东省光伏技术重点实验室, 广州 510006

摘要 通过单靶一步溅射再退火的方法, 在钠钙玻璃及镀钼玻璃衬底上制备了铜铟硒(CIS)薄膜。通过优化工艺参数, 获得了结晶性良好的 CIS 薄膜, 分析了溅射沉积薄膜时衬底温度及不同退火温度对薄膜结晶性的影响。研究发现, 衬底温度为 150℃时, 退火获得的 CIS 薄膜结晶性最好; 不同的退火温度对 Mo 衬底上的 CIS 薄膜结晶性影响不大。结果表明, 靶材的致密度对 CIS 薄膜性能有较大的影响, 说明一步法制备 CIS 薄膜对靶材有较高的质量要求。

关键词 铜铟硒; 磁控溅射; 退火; 三元靶材

铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池以其转换效率高、弱光性能好、抗辐射性能强以及带隙可调等诸多优点引起了光伏领域的广泛关注。美国国家可再生能源实验室(NREL)于2008年以三步共蒸发制备出转换效率达19.9%的小面积电池^[1]。在2014年底, 德国太阳能和氢能源研究中心(ZSW)制备出转换效率达到21.7%的CIGS太阳能电池, 创下了新的世界纪录^[2]。CIGS吸收层是CIGS太阳能电池的核心部分, 制备方法可分为真空法和非真空法, 真空法主要包括三步共蒸法^[3]、溅射后硒化法^[4]; 非真空法主要包括电沉积法^[5]、涂敷法^[6]、喷涂热解法^[7]等。

在用Cu、In、Ga及其合金靶材共溅射或连续溅射的过程中, 有研究发现, 溅射源到基底的距离较小, 只有数厘米而使得金属预制层中有富Cu相或富In相, 致使最后CIGS层中有不均匀的成分和粗糙的形貌^[8]。若制得Cu-In-Ga三元靶或Cu-In-Ga-Se四元靶就可以保证膜层成分的相对均匀, 也简化了制备工艺。四元靶直接溅射法对靶材质量要求较高, 靶材制作难度较大, 故本文中选用三元Cu-In-Se靶材进行溅射沉积, 并重点研究了衬底温度对薄膜结晶性的影响。

1 实验内容

实验采用自主设计的三室多靶磁控溅射&退火设备, 溅射靶材分别来自3家国内厂商, 配比均为原子个数比Cu:In:Se=1:1:2, 衬底选用钠钙玻璃基片。实验之前首先进行衬底的清洗, 清洗流程为: 将衬底置于专用清洗槽内, 清洗剂依次选用去离子水、无水乙醇、丙酮、无水乙醇、去离子水, 每个阶段超声清洗15 min, 洗完的玻璃基片用高纯氮气吹干待用。实验本底真空为 4×10^{-4} Pa; Mo层采用3层结构以提高与衬底

以及CIS层的附着性, Mo靶材功率密度选用 3 W/cm^2 , 工作气压分别为1.2、0.6、1.2 Pa, 溅射时间分别为10、40、10 min; CIS靶材功率密度采用 1.8 W/cm^2 , 溅射气压采用0.6 Pa, 溅射时间为120 min, 衬底温度分别采用50、100、150、200、250和300℃。退火工艺在同一设备进行, 本底真空为 4×10^{-4} Pa, 样品置于石墨坩埚中, 先将白光退火炉加热至预设温度, 然后将坩埚推入退火炉, 保温一定的时间, 然后将坩埚抽出置于真空室温环境中自然降温, 关闭退火炉。

采用Empyrean X射线衍射仪对薄膜的相结构进行表征分析, Cu靶, $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 薄膜的形貌观察在JSM-6330F冷场发射扫描电子显微镜上进行。

2 结果与讨论

对在钠钙玻璃基片上不同衬底温度下沉积的CIS薄膜退火前后的相结构进行分析, 结果如图1所示。

由图1(a)可以看出, 衬底温度低于150℃时沉积的薄膜, 在未经退火的情况下未能检测出晶体的衍射峰, 推断薄膜为非晶态, 经200℃退火处理的样品开始出现CIS(112)、(220)与(312)的特征峰, 表明样品的结晶性得到了改善。退火前薄膜的结晶性与靶材的相对密度以及衬底温度有重要的联系。溅射时入射氩离子能量较低时, 溅射产生的粒子主要是构成靶材的化合物原子, 只有当入射离子能量较高时, 溅射产生的粒子才较多的是构成靶材的化合物分子^[9]。相对密度较低的靶材内部缺陷较多, 同时存在成分分布不均匀以及靶材晶粒细小等问题, 导致靶材的功率密度耐受性较差, 溅射时靶面温度升高易导致靶面弯曲、开裂等情况的发生, 因此限制了功率密度的提升。溅射相对密度较低的靶材时, 靶材

收稿日期: 2015-08-20; 修回日期: 2016-01-04

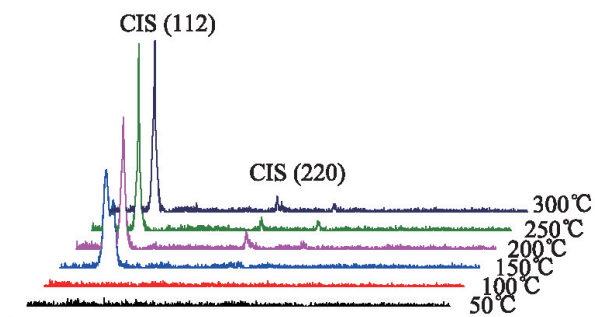
基金项目: 广东省科技计划项目(2014A010106009); 广东省教育厅项目(2013CX2DA002)

作者简介: 吴兆, 博士研究生, 研究方向为薄膜太阳能电池, 电子信箱: wz_sysu@163.com; 洪瑞江(通信作者), 教授, 研究方向为薄膜材料与薄膜技术, 电子信箱: hongruij@mail.sysu.edu.cn

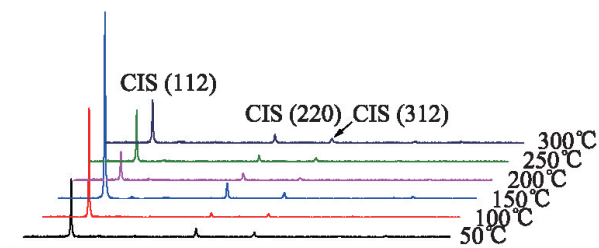
引用格式: 吴兆, 洪瑞江. 单靶溅射法制备 CIS 薄膜[J]. 科技导报, 2016, 34(2): 43-45; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.2.005

消耗较快,溅射出的成分大多为构成靶材的化合物原子,当衬底温度也较低时沉积在衬底上的原子没有足够的能量进行迁移和重结晶,因此薄膜表现为非晶态。当衬底温度高于150℃时,溅射出的粒子在衬底表面开始重新结晶,表现出CIS的特征峰。据报道预制金属层后硒化时CIS相的形成温度为280℃^[10],此处CIS形成温度低于报道温度,是因为溅射粒子能量较高,反应所需的活化能降低的缘故。

对上述玻璃衬底上沉积的薄膜进行退火,退火温度为550℃,保温时间为10 min,相对较短的保温时间是为了防止In₂Se₃、CuSe₂等物质的挥发。由图1(b)可以看出,经过退火,所有温度下沉积的薄膜均表现出了CIS的特征峰,且高衬底温度下沉积的薄膜半高宽均相对较低,其中150℃下沉积的薄膜退火后半高宽最小。这是由于较低温度下预沉积的薄膜附着性不好,退火后导致薄膜变薄,而高温下沉积的薄膜由于衬底温度较高,沉积过程中便产生了元素或化合物的挥发,导致薄膜厚度较薄、晶粒尺寸较小所致。



(a) 退火前



(b) 退火后

图1 钠钙玻璃衬底上不同衬底温度下沉积的CIS薄膜的XRD (X射线衍射)图谱

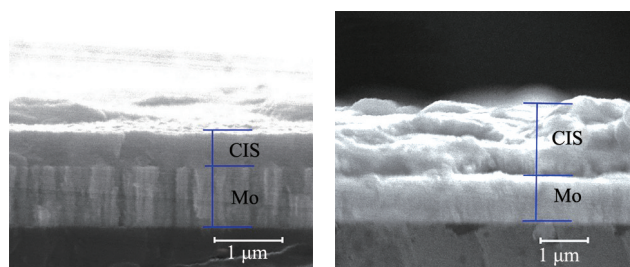
Fig. 1 XRD pattern of CIS thin films deposited on SLG substrates under different temperatures

其中150℃的薄膜经过EDS表征,其成分如表1所示。由表1可以看出,溅射退火后的薄膜成分与靶材成分有一定的偏离,这是由于溅射以及退火过程中元素挥发流失所致。退火过程中CuSe₂相在表面呈现液态,最容易挥发流失,对150℃的薄膜进行硒化退火后成分结果如表1所示,可见硒元素含量明显增加,因此后续实验采用了固态硒源退火方案。

表1 150℃下沉积薄膜及硒化退火后成分的EDS分析
Table 1 EDS analysis of the CIS thin film deposited under 150℃

阶段	Cu原子百分含量/%	In原子百分含量/%	Se原子百分含量/%
硒化退火前	28.40	28.41	43.19
硒化退火后	24.13	25.99	49.88

采用上述溅射方案,在钠钙玻璃上首先沉积3层Mo薄膜,然后在衬底温度为150℃的条件下沉积CIS薄膜,退火时加入硒源,退火温度分别采用450、500以及550℃,对薄膜进行形貌以及XRD分析,结果如图2、图3所示。



(a) 硒化退火前

(b) 硒化退火后

图2 在镀Mo玻璃衬底上沉积的CIS硒化退火前后的SEM形貌

Fig. 2 SEM micrograph of CIS thin films deposited on Mo coated SLG substrates

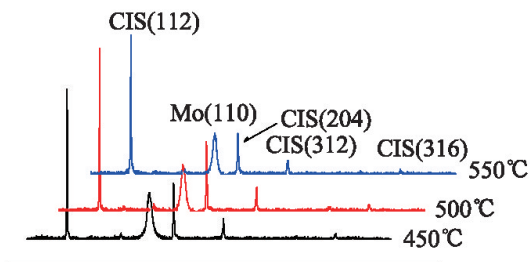


图3 不同硒化退火温度对薄膜结晶性的影响

Fig. 3 XRD pattern of CIS thin film after annealing for different temperatures

从图2可以看出,退火前CIS层较薄,加入硒源退火后CIS层厚度明显增加,薄膜的形貌由溅射所得的致密薄层变成了疏松的大晶粒结构。由图3可以看出,不同的硒化退火温度对薄膜的结晶性几乎没有影响,可以认为由于溅射三元靶材所得薄膜反应所需的活化能较小,在450℃下硒化退火即可获得结晶性良好的CIS薄膜。

3 结论

研究了三元Cu-In-Se靶材在不同衬底温度下溅射所得的CIS薄膜的结晶性,以及退火对薄膜的影响。发现致密度较低的靶材在150℃的衬底温度下可以通过溅射并真空退火得到贫硒贫铜的CIS薄膜。退火过程中加入Se源以后可以解决溅射薄膜较薄且贫硒的问题。通过实验表明,若要通过一步溅射法制得质量良好的CIS或者CIGS薄膜,靶材质量必须严格控制。制备得到的结晶性好的CIS薄膜可以通过在溅射时加入CuGa合金靶或者Al金属靶共溅射实现元素掺杂,进行带隙调节。

参考文献 (References)

- [1] Repins I, Contreras M A, Egaas B, et al. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Application, 2008, 16(3): 235-239.
- [2] Philip J, Dimitrios H, Roland W, et al. Properties of Cu (In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%[J]. Physica Status Solidi Rapid Research Letters, 2015, 9(1): 28-31.
- [3] Lammer M, Kniese R, Powalla M. In-Line deposited Cu (In,Ga)Se₂ solar cells: Influence of deposition temperature and Na co-evaporation on carrier collection[J]. Thin Solid Films, 2004, 451-452: 175-178.
- [4] Chang J C, Chuang C C, Guo J W, et al. An investigation of CuInGaSe₂ thin films solar cells by using CuInGa precursor[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2011, 3(2): 200-203.
- [5] Bhattacharya R N, Oh M K, Kim Y. CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 113: 96-99.
- [6] Uhl A R, Romanyuk Y E, Tiwari A N. Thin film Cu (In,Ga)Se₂ solar cells processed from solution pasters with polymethyl methacrylate binder[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(21): 7259-7263.
- [7] Kim S Y, Kim J H. Fabrication of CIGS thin films by using spray pyrolysis and post-selenization[J]. Journal of the Korean Physics Society, 2012, 12(60): 2018-2024.
- [8] Zhang N, Zhang D, Zhang G. An investigation on preparation of CIGS targets by sintering process[J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 166: 34-40.
- [9] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 445-448.
Tian Minbo. Thin film technologies and materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 445-448.
- [10] Jaseok K, Soyoung J, Misol O, et al. Optimization of Se layer thickness in Mo/CuGa/In/Se precursor for the formation of Cu(In,Ga)Se₂ by rapid thermal annealing[J]. Thin Solid Films, 2013, 535: 148-153.

Fabrication of CIS thin film by sputtering one ternary target

WU Zhao, HONG Ruijiang

Guangdong Provincial Key Laboratory of Photovoltaic Technology, Institute for Solar Energy Systems, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract The CIGS solar cells have drew much attention recently because of its specific advantages such as high efficiency, good performance under low illumination, resistance to radiation and flexible bandgap. The CIGS absorber layer can be fabricated by co-evaporation, sputtering, electrical deposition and many other methods and sputtering is considered to be the most suitable way for large scale fabrication. In this paper CIS thin films were deposited on both SLG and Mo coated SLG substrates by sputtering one ternary target followed by post annealing. CIS thin film with good crystallinity under optimal process parameters was obtained. The effects of different substrate temperatures in deposition process and annealing temperature on the crystallization of the thin films were investigated. We found that the crystallinity of the CIS thin film deposited at 150℃ was improved after post annealing while the annealing temperature had slight effect on the crystallization of CIS thin film on Mo coated SLG substrate. The result also shows that density of the target has significant influence while sputtering ternary target.

Keywords CIS; magnetron sputtering; post annealing; ternary target

(责任编辑 吴晓丽)