

溅射参数对 CuInGa 预制膜成分和结构的影响*

李春雷, 庄大明, 张 弓, 宋 军

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 作为 CIGSe 太阳能电池重要组成部分的 CIGSe 吸收层可以采用预制膜+硒化两步法制备。文中采用磁控溅射方法制备了成分均匀、具有一定成分比例的 CuIn、CuGa、CuInGa 预制膜。X 射线荧光分析 (XRF) 结果显示随着溅射电流的增加, CuIn 预制膜的 Cu/In 原子比减小, CuGa 预制膜的 Cu/Ga 原子比保持不变; X 射线衍射分析 (XRD) 结果表明 CuIn、CuInGa 预制膜主要由 Cu₂In、CuIn、In 相组成, Ga 元素以固溶的形式存在于 CuInGa 预制膜中。对于 CuIn 预制膜, 随着溅射电流的增加, 薄膜中的 Cu₂In 相逐渐向 CuIn 转变。

关键词: 太阳能电池; CIGSe; 磁控溅射; 预制膜; CuInGa

中图分类号: TM615

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0025-04

Influences of Sputtering Parameters on the Composition and Microstructure of CuInGa Precursors

LI Chun-lei, ZHUANG Da-ming, ZHANG Gong, SONG Jun

(Department of Mechanical Engineering Tsinghua University, Beijing 10084)

Abstract: As the crucial part of CIGSe solar cell, CIGSe absorber can be prepared by an approach which can be called two-step process combining precursor deposition and selenization. In this work, CuIn, CuGa and CuInGa precursors with uniform compositions and certain atomic ratios were prepared by magnetron sputtering. XRF results show that the atomic ratios of Cu/In in CuIn films decrease with the increasing of sputtering current while the atomic ratios of Cu/Ga keep constant. XRD results show CuIn and CuInGa precursors mainly consist of Cu₂In, CuIn and In phases, while Ga exists in CuInGa films in the form of solid-solution. For CuIn precursors the peaks of CuIn phase appear as the sputtering current increases, which indicate that CuIn phase is formed originating from Cu₂In.

Key words: solar cell; CIGSe; magnetron sputtering; precursor; CuInGa

0 引 言

铜铟镓硒 (CIGSe) 薄膜太阳能电池具有光电转换效率高、性能稳定、制造成本低廉等优点^[1-3], 被认为是一种非常具有应用前景的太阳能电池^[4-6]。作为 CIGSe 薄膜太阳能电池最重要组成部分的 CIGSe 吸收层的性能对于太阳能电池的性能起着至关重要的作用, 因此对 CIGSe 吸收层的制备工艺的研究也是这一领域的研究热点。目前, 制备 CIGSe 吸收层的主要方法有共蒸发法^[7,8]、预制膜硒化两步法、电沉积法^[9,10]、分子束外延法^[11]等, 其中以共蒸发法制备的 CIGSe 薄膜质量最好。具有 19.9%^[12]

的最高转化效率的 CIGSe 太阳能电池即是采用共蒸发法制备得到。但共蒸发法对于大面积 CIGSe 薄膜太阳能电池模块的工业化生产而言, 存在吸收层成分和性能不易均匀的问题。采用磁控溅射方法制备铜铟镓 (CuInGa) 合金预制膜再进行硒化制备 CIGSe 薄膜的工艺方法(两步法)则在保证大面积薄膜成分和性能的均匀性方面具有优势。

在该两步法制备 CIGSe 薄膜过程中, CuInGa 预制膜的成分和结构对随后硒化制备 CIGSe 吸收层的硒化工艺以及 CIGSe 吸收层的成分、结构等性能有着重要的影响。文中采用磁控溅射 CuIn 和 CuGa 合金靶材的方法制备了 CuIn、CuGa 和 CuInGa 合金预制膜, 通过改变靶材的溅射功率研究了 CuIn 和 CuGa 合金靶材的溅射特性, 分析了 CuIn、CuGa 和

收稿日期: 2010-04-20; 修回日期: 2010-04-27

基金项目: *国家863项目资助 (2007AA05Z461)

作者简介: 李春雷(1983—), 男(汉), 辽宁沈阳人, 博士生。

CuInGa合金预制膜的成分、结构特征,为进一步采用硒化法制备性能优异的CIGSe薄膜的工作奠定了基础。

1 试验方法

鉴于在常温下块体的CuInGa合金在很宽的成分范围内仍有液相存在,本文在磁控溅射制备CuInGa预制膜时选择了CuIn和CuGa二元合金靶材,通过同时旋转交替溅射CuIn和CuGa靶材沉积制备CuInGa预制膜。选择溅射二元合金靶材的方法制备CuInGa预制膜的另一个优势在于在保持Cu/(In+Ga)原子比基本不变的同时,可以很方便的调节预制膜中Ga元素含量。

试验选用CuIn靶材的原子比Cu/In=0.96,简称CI96,CuGa靶材的原子比Cu/Ga=1,简称CG。2种靶材均在H₂气氛保护下熔炼制得,晶粒细小均匀,纯度均大于99.99 %。靶材有效尺寸为120 mm×250 mm。

磁控溅射采用双靶位中频交流磁控溅射设备,设备示意图如图1。真空室为圆柱体,腔体壁上配有两个靶位,靶位间夹角为120°。溅射时基片固定在基片架上,旋转溅射时基片架以14 r/min的速度旋转,基片与靶材表面距离50 mm。

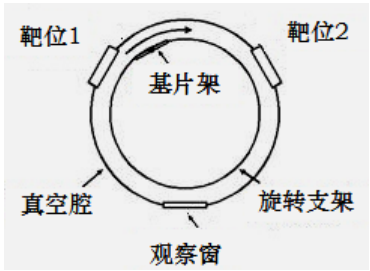


图1 溅射腔体俯视示意图
Fig.1 Schematic of the sputtering chamber

为了考察溅射电流对CuIn预制膜成分的影响,选取6种CI96靶材溅射电流制备CuIn预制膜。基底为玻璃片,玻璃片正对靶材固定不动。具体工艺参数如表1所示。

为了考察溅射电流对CuGa预制膜成分的影响,选取6种CG靶材溅射电流制备CuGa预制膜。基底为玻璃片,玻璃片正对靶材固定不动。具体工艺参数如表2所示。

有文献指出^[13],采用Cu/(In+Ga)原子比在0.69~0.98,Ga/(In+Ga)原子比在0.21~0.38范围内的

表1 制备 CuIn 预制膜工艺参数
Table 1 Parameters for preparing CuIn precursors

样品 编号	溅射电流 /A	溅射时间 /min	溅射压力 Ar/Pa	本底真空 /mPa
CI01	0.06	30	1.0	3.0
CI02	0.12	30	1.0	3.0
CI03	0.16	30	1.0	3.0
CI04	0.20	30	1.0	3.0
CI05	0.24	30	1.0	3.0
CI06	0.28	30	1.0	3.0

表2 制备 CuGa 预制膜工艺参数
Table 2 Parameters for preparing CuGa precursors

样品 编号	溅射电流 /A	溅射时间 /min	溅射压力 Ar/Pa	本底真空 /mPa
CG01	0.06	20	1.0	3.0
CG02	0.10	20	1.0	3.0
CG03	0.14	20	1.0	3.0
CG04	0.18	20	1.0	3.0
CG05	0.22	20	1.0	3.0
CG06	0.26	20	1.0	3.0

CIGSe吸收层就可以制备出高光电转换效率(~19 %)的太阳能电池。试验室先前研究发现:当CuIn、CuGa靶溅射电流分别在0.2~0.3 A,0.1~0.15 A范围内时,可以制备出成分在上述范围之内的CuInGa合金预制膜,因此文中选取了具有代表性的CuIn靶溅射电流0.28 A,CuGa靶溅射电流0.1A的工艺参数制备CuInGa预制膜,并分析了CuInGa预制膜组织结构和成分。CuInGa预制膜的具体制备工艺参数如表3所示,溅射气体Ar压力为1.0 Pa。

表3 制备 CuInGa 预制膜工艺参数
Table 3 Parameters for preparing CuInGa precursors

样品 编号	靶材	溅射电流/A	溅射时间 /min	本地真空 /Pa
CuInGa	CI96	0.28	90	3.0×10 ⁻³
	CG	0.10		

2 结果与讨论

2.1 溅射电流对薄膜成分的影响

采用X射线荧光(XRF)分析方法对所制备的CuIn、CuGa、CuInGa预制膜进行成分测试。CuIn、CuGa预制膜的Cu/In和Cu/Ga原子比结果如表4所示。

从表4中可以看出,对于CI96靶材,随着溅射电

表 4 CuIn 和 CuGa 预制膜的成分 (原子数分数)

Table 4 Compositions of CuIn and CuGa precursors

样品	Cu/In	样品	Cu/Ga
CI01	1.10	CG01	1.05
CI02	1.04	CG02	1.06
CI03	1.00	CG03	1.06
CI04	0.92	CG04	1.05
CI05	0.88	CG05	1.02
CI06	0.87	CG06	1.00

流的增加, CuIn 预制膜中的 Cu/In 原子比逐渐减小, 说明 CuIn 靶材存在比较明显的选择性溅射。随着溅射电流的增加, 靶材中的 In 的溅射产额逐渐增加, 薄膜中 In 的含量因此也随之逐渐增加。对于 CuGa 靶材, 随着溅射电流的增加, CuGa 预制膜中的 Cu/Ga 原子比几乎没有变化, 并且近似等于靶材的 Cu/Ga 原子比, 说明 CuGa 靶材没有选择性溅射。

CuInGa 预制膜的 XRF 检测结果显示, Cu/(In+Ga) 原子比为 0.90, Ga/(In+Ga) 原子比为 0.23, 均在理想的成分比例范围内, 这也说明通过适当溅射功率参数的选择可以通过溅射 CuIn、CuGa 合金靶材制备成分比例合适的 CuInGa 合金预制膜。

2.2 薄膜的组织结构

采用 XRD 方法分析了 CuIn 和 CuInGa 预制膜组成相的晶体结构。从检测结果中发现: 对于 CuIn 预制膜, 随着溅射电流的增加薄膜衍射谱中衍射峰数量和位置都发生了改变, 说明薄膜的组成相发生了变化。

图2和图3是样品CI02和CI06的XRD衍射谱, 为便于说明 CuIn 预制膜组成相随溅射电流的增加而改变, CuIn 和 Cu₂In 的标准 X 射线衍射谱亦列于图2和图3中。

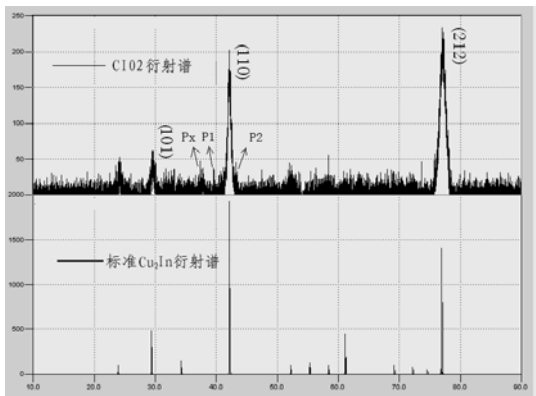


图 2 CI02 薄膜衍射谱
Fig.2 XRD patterns of the CI02

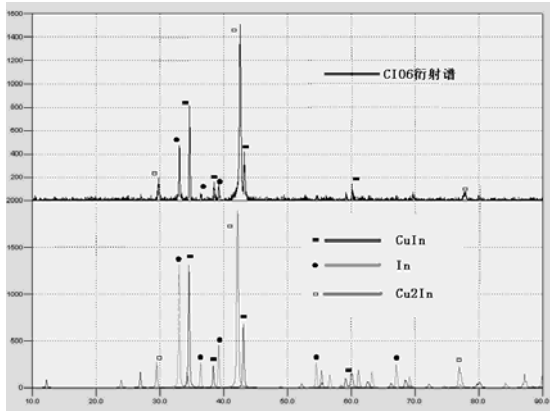


图 3 CI06 薄膜衍射谱
Fig.3 XRD patterns of the CI06

从图2中可以看出CI02衍射谱中出现了较强的Cu₂In相衍射峰, 在P1、P2位置还出现了相对微弱的单质In相的衍射峰, 在标准卡片中没有对应P_x衍射峰位置的Cu-In相, 但对比Cu₇In₃、Cu₄In相的标准卡片(65-2249, 42-1477)可以推测P_x衍射峰位置应该对应于富Cu的Cu-In相。结合样品CI02的XRF分析结果, 可以定性的认为CI02薄膜主要由Cu₂In、In相组成。对比标准Cu₂In衍射谱(42-1475), 可以发现试验所制备的CI02薄膜中的Cu₂In相具有(212)方向择优生长的特点。从图3中可以看出CI06薄膜的衍射谱中除了Cu₂In的衍射峰外还出现了较强的CuIn和In相的衍射峰, 可以认为CI06薄膜主要由Cu₂In、CuIn、In相组成。CuIn相的形成原因可能是: 一方面, 提高溅射电流增加了CuIn靶材中的In原子的溅射产额, 使得薄膜中In含量增加, 促进CuIn相的生成; 另一方面, 当提高溅射电流时, 相应的溅射电压增加, 提高了溅射原子Cu、In的能量, 增加了原子在薄膜中的扩散长度, 促进Cu₂In相逐渐向CuIn相的转变。

图4是CuInGa预制膜的XRD衍射谱, 可以发现衍射谱中, 出现了Cu₂In、CuIn、In相的特征衍射峰, 但并没有因为Ga的加入而出现新的衍射峰, 说明CuInGa预制膜主要由Cu₂In、CuIn、In三相组成,

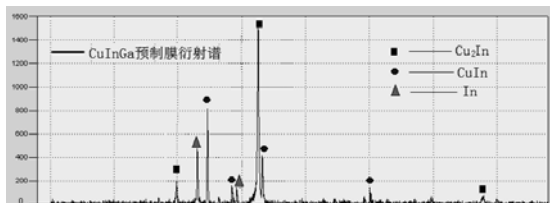


图 4 薄膜 CuInGa 衍射谱
Fig.4 XRD patterns of the CuInGa

Ga元素则是以固溶的形式存在于 Cu_2In 、 CuIn 、 In 相之中。

3 结 论

(1) 对于 CuIn 靶材,随着溅射电流的增加, CuIn 预制膜中的 Cu/In 原子比逐渐减小;对于 CuGa 靶材,随着溅射电流的增加, CuGa 预制膜中的 Cu/Ga 原子比保持不变。

(2) 在制备 CuIn 预制膜时, CuIn 薄膜主要由 Cu_2In 、 CuIn 、 In 相组成,随着溅射电流的增加,薄膜中 In 含量增加,薄膜的组成相 Cu_2In 逐渐转变为 CuIn 相。

(3) 当 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.9$, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.23$ 时, CuInGa 薄膜主要由 Cu_2In 、 CuIn 和 In 三相组成, Ga 元素以固溶的形式存在于混合相之中。

参考文献:

- [1] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov. Thin film solar cells fabrication, characterization and applications [M]. John Wiley & Sons Ltd, 2007: 237-238.
- [2] Breeze A J, et al. Next generation thin-film [C]. 2008 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings, 2008, 46th ANNUAL: 168-171.
- [3] Hayashi T, Minemoto T, Araki T, et al. Fabrication of $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ solar cells by three-stage evaporation process [J]. Photovoltaic Cell and Module Technologies, 2007, 6651: 6510.
- [4] Van Duren KJ, Leidholm C, Pudov A, et al. The next generation of thin-film photovoltaics [J]. Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics, 2007, 1012: 259-268.
- [5] Solar energy technologies programs: national solar technology roadmap: CIGS PV (USA) [R]. 2007, 06.
- [6] Green M A. Recent development in photovoltaics [J]. Solar Energy, 2004, 76: 3-8.
- [7] Drici A, Mekhnache M, Bouraoui A, et al. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ co-evaporated thin films from simple tungsten baskets-influence of the gallium source [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(1): 76-82.
- [8] Miguel A. Contreras, Manuel J. Romero, Noufi R. Characterization of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ materials used in record performance solar cells [J]. Thin Solid Films, 2006, 511-512: 51-54.
- [9] Oda Y, Minemoto T, Takakura H, et al. $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ prepared from electrodeposited $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ bilayer for solar cell applications [J]. Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics, 2007, 1012: 475-480.
- [10] Ihlal A, Bouabid K, Soubane D, et al. Comparative study of sputtered and electrodeposited $\text{Cu}(\text{S}, \text{Se})$ and CuGaSe thin film [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(15): 5852-5856.
- [11] Xu HY, Papadimitriou D, Zoumpoulakis L, et al. Compositional and temperature dependence of the energy band gap of $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ epitaxial layers [J]. Journal of physics Applied Physics, 2008, 41(16): 165102.
- [12] Ingrid Repins, Miguel A. Contreras brian egaas. 19.9%-efficient $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2 % fill factor [J]. Progress in Photovoltaic, 2008, 16: 235-239.
- [13] Philip Jackson, Roland Würz, et al. High quality baseline for high efficiency $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells [J]. Prog. Photovolt. Res. Appl., 2007, 15: 507-519.

作者地址: 北京市清华大学

100084

机械工程系西主楼 3 区 501

Tel: 13810672365

E-mail: li-cl02@mails.thu.edu.cn

(上接第 24 页)

- [3] McLaren A D, Li T T, Robert Rager, et al. The meaning of tack temperature [J]. Journal of Polymer Science. 1951, 7: 463-471.
- [4] McBain J W, Hopkins D G. On adhesives and adhesive action [J]. The Journal of Physical Chemistry . 1925, 1: 188-204.
- [5] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [6] Yamabe H. Stabilization of the polymer metal interface [J]. Prog Org Coat, 1996, 28: 9-15.

作者地址: 沈阳市东陵区文萃路 62 号

110016

Tel: (024) 23915900

E-mail: wuhang@imr.ac.cn