

无硒气氛退火下掺入 Sb_2S_3 提高CIGS薄膜晶粒尺寸的研究

张 冷, 庄大明, 赵 明, 孙汝军, 魏要伟, 吕循岩

(清华大学材料学院先进成形制造教育部重点实验室; 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 将一薄层 Sb_2S_3 置于 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS)薄膜与Mo薄膜之间,于不含硒源的惰性气氛中退火,发现随 Sb_2S_3 厚度的增加,CIGS薄膜的晶粒尺寸显著增大,薄膜的择优生长面由(112)晶面向(220/204)晶面转变。为阐明晶粒的生长机理,研究退火温度对 Sb_2S_3 掺杂的CIGS薄膜的晶粒尺寸和物相的影响规律,发现薄膜在450~500℃之间晶粒尺寸增大显著。在实验结果的基础上提出一种气相促进晶粒生长的模型和液相促进晶粒生长的模型。

关键词: 薄膜太阳能电池; 晶粒生长; 机理; Sb掺杂; CIGS

中图分类号: TM914

文献标识码: A

0 引 言

通过溅射工艺制备金属预制膜合金 CuInGa 再进行硒化与硫化处理,结合引入碱金属钾元素的方法,Solar Frontier公司制备得到的 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS)太阳能电池转换效率达到22.8%^[1],是当前CIGS电池世界纪录。溅射工艺在制备大面积薄膜上具有均匀性好和成本较低的优势,因此该工艺在大规模产业化方面得到较好的发展^[2]。基于四元CIGS靶材溅射并硒化制备CIGS薄膜的工艺也具有较好的产业化前景^[3]。然而,这两种工艺在硒化或硫化时均需采用剧毒气体 H_2Se 和 H_2S ,对设备的密封性和耐腐蚀性要求苛刻,也增加了制备成本^[4]。为了避免有毒气体的使用,结合溅射法在产业化方面的优势,开发了一种溅射四元合金富硒CIGS靶材沉积CIGS预制膜,并于不含硒源的气氛中退火的工艺。

对于溅射四元靶材并后硒化制备CIGS薄膜的工艺来说,硒化的目的有两个:1)作为氧族的Se具有较高的蒸汽压,在溅射与高温处理过程中会流失,硒化过程可有效补充Se元素;2)硒化过程可促进CIGS薄膜结晶,易于获得较大的晶粒^[5]。通过采

用硒含量富裕的富硒靶材,可在无硒源气氛退火的条件下获得Se含量适宜制备电池的薄膜,但薄膜晶粒尺寸细小的问题难以解决。基于该问题,本研究在CIGS薄膜与Mo薄膜之间掺入一薄层 Sb_2S_3 ,研究不同 Sb_2S_3 掺杂厚度对CIGS薄膜形貌及物相结构的影响,探究 Sb_2S_3 促进CIGS薄膜晶粒生长的机理。

1 实 验

1.1 Sb_2S_3 薄膜的制备

本研究所用基底均采用钠钙玻璃^[6]。用磁控溅射方法制备背电极金属Mo,厚度约为0.9 μm,玻璃/Mo薄膜样品留待蒸发Sb。用热蒸发的方式制备金属Sb薄膜,具体步骤是:在钼舟上放置所需薄膜厚度对应质量的Sb颗粒,为保证沉积薄膜厚度的均匀性,放置样品的基片架与Sb颗粒蒸发源保持一定距离(约40 cm);待蒸发腔室内部真空抽至本底真空 1.0×10^{-3} Pa,开启热蒸发电源,将钼舟上Sb颗粒缓慢蒸发,蒸发过程约持续1 min。为保证Sb薄膜良好的厚度均匀性,基片架以0.6 rad/s的速率旋转。

收稿日期: 2017-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(51502152); 北京市自然科学基金(3162016)

通信作者: 庄大明(1963—),男,博士、教授,主要从事薄膜太阳能电池及相关靶材方面的研究。dmzhuang@tsinghua.edu.cn

将 Sb 薄膜置于含 H_2S 的气氛中高温处理制备 Sb_2S_3 薄膜,具体步骤是:设置 H_2S 气体与载气 Ar 气的进气流量比为 4:100,室温下通气至 40 kPa。以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 min,随后缓慢降温。所获得的玻璃/Mo/ Sb_2S_3 样品留待沉积 CIGS 薄膜。样品制备过程示意如图 1 所示。

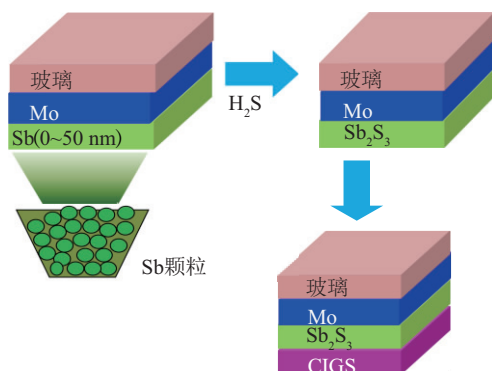


图 1 Sb_2S_3 掺入 CIGS 薄膜过程示意图

Fig. 1 Diagram of process of Sb_2S_3 incorporated into CIGS film

1.2 CIGS 薄膜的制备

采用自制的富硒 CIGS 靶材,其 Cu、In、Ga 和 Se 元素分别占总元素物质的量之比为 20.5%、19.0%、7.8%、52.7%。将本底真空抽至 $2.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,随后充入 Ar 至 0.7 Pa,采用中频磁控溅射,溅射功率为 200 W。随后,将所获得的 CIGS 预制膜置于石英管中保温退火,退火气氛为保护性 Ar 或 N_2 。

1.3 薄膜表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Smartlab)表征退火后薄膜的相结构,以 CuK_α 作为辐射源 (0.1541 nm);用场发射扫描电子显微镜(SEM, Ziess Sigma)观察退火后薄膜断面形貌。

2 研究结果与讨论

2.1 Sb_2S_3 厚度对 CIGS 薄膜的影响

在背电极 Mo 上蒸发厚度分别为 10、30、50 nm 的 Sb 单质薄膜,硫化获得 Sb_2S_3 薄膜。随后沉积 CIGS 薄膜,于 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 无硒气氛环境中退火 1 h。图 2 分别展示引入不同厚度 Sb_2S_3 的 CIGS 薄膜退火后的断面形貌。当薄膜中无掺杂时,晶粒尺寸细小(约为 50 nm)。随着 Sb_2S_3 厚度的增加,CIGS 薄膜晶粒尺寸随之增大。当引入 Sb_2S_3 所对应的 Sb 薄膜的厚度达到 50 nm 时,形成贯穿晶 CIGS 薄膜。

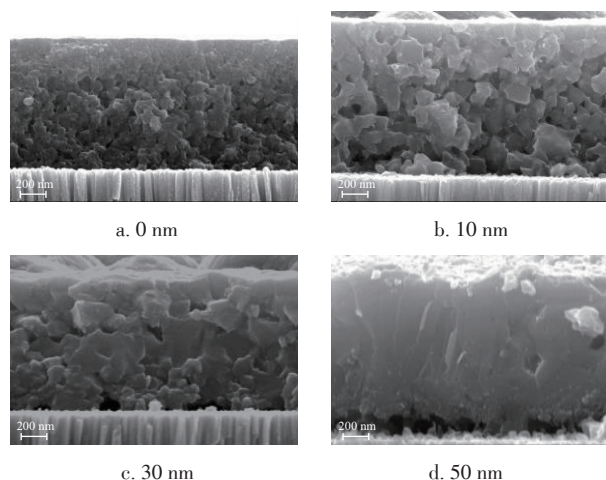


图 2 随 Sb_2S_3 掺杂厚度的增加 CIGS 薄膜形貌变化

Fig. 2 Microstructure variation of CIGS films with thickness of incorporated Sb_2S_3

Sb 的掺入厚度对 CIGS 薄膜 XRD 图谱的影响如图 3 所示。在本研究中,为了放大各小峰的位置和强度,作图过程中将衍射角 (2θ) 为 $38^\circ \sim 42^\circ$ 所对应的 Mo 的强衍射峰中断。对比无掺杂与掺杂 Sb_2S_3 的样品,发现掺杂后 CIGS 薄膜中并未出现新相。此外,随着 Sb_2S_3 掺杂厚度的增加, (220/204) 晶面的衍射强度增强。图 4 为薄膜 (112) 晶面的半高宽 (FWHM) 及次强峰与最强峰强度之比 ($I_{(112)}/I_{(220/204)}$) 随 Sb_2S_3 掺杂厚度的变化图。发现,随 Sb 掺杂量的增加,薄膜半高宽降低,进一步验证薄膜晶粒尺寸随掺杂量增加而提高。 $I_{(220/204)}/I_{(112)}$ 增加,表明薄膜择优取向逐渐向 (220/204) 晶面转变。相关研究表明, (220/204) 晶面择优生长的薄膜缺陷密度更低,更利于获得高效率电池^[7]。

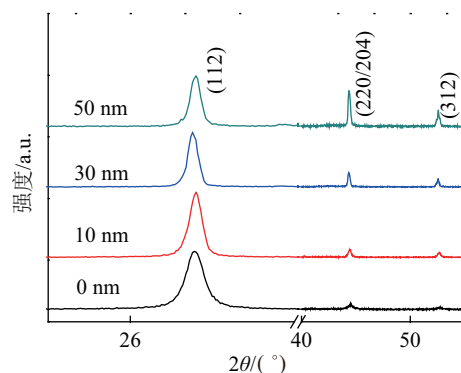


图 3 随 Sb_2S_3 掺杂厚度的增加 CIGS 薄膜 XRD 物相结构变化

Fig. 3 XRD patterns of CIGS thin films incorporated with Sb_2S_3 layer thickness

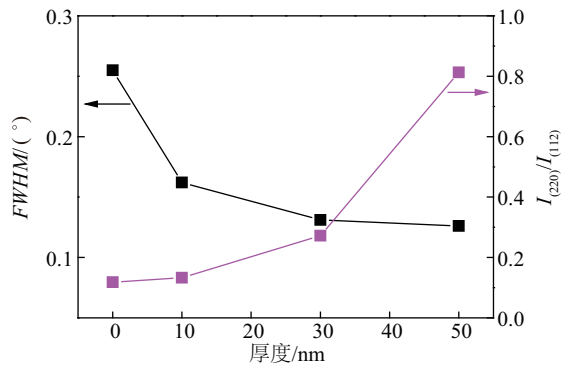


图4 随 Sb_2S_3 掺杂厚度的增加(112)晶面的半高宽($FWHM$)及 $I_{(220)}/I_{(112)}$ 的变化

Fig. 4 The corresponding variation curve of $FWHM$ of (112) plane and the ratio of $I_{(220)}/I_{(112)}$ with Sb layer thickness

2.2 大晶粒CIGS薄膜形成机理

为探究大晶粒形成机理,将掺杂有 Sb_2S_3 (Sb厚度为50 nm 硫化得到)的CIGS薄膜和无掺杂的CIGS薄膜分别于400、450、500 °C下于不含硒源的 N_2 气氛下退火保温40 min。薄膜的断面形貌如图5所示,发现无掺杂的CIGS薄膜随温度的升高,晶粒

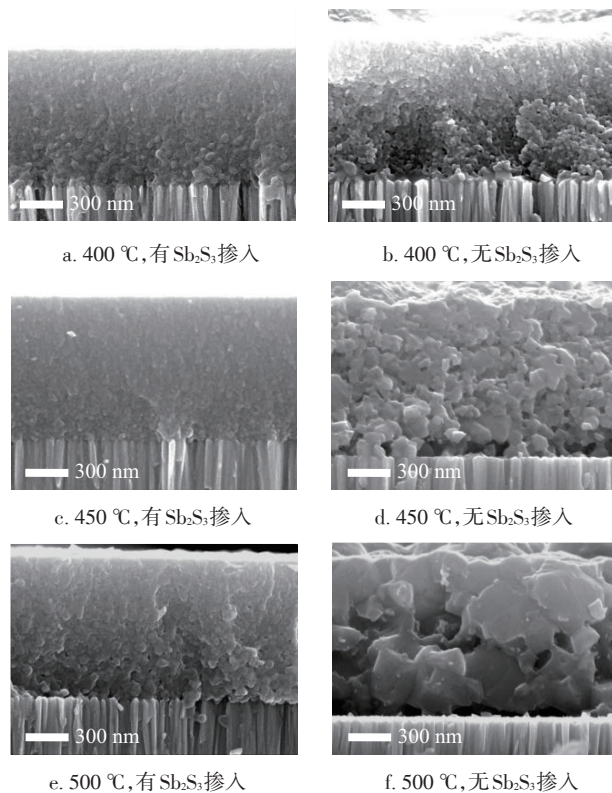


图5 不同温度下退火制备得到的CIGS薄膜的形貌

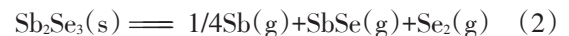
Fig. 5 Morphologies of CIGS films annealed under different temperatures

尺寸提升较小。在退火温度为400 °C时,有 Sb_2S_3 掺杂与无掺杂的CIGS薄膜晶粒尺寸相差无几。当温度升至450 °C与500 °C时,有 Sb_2S_3 的CIGS薄膜晶粒尺寸获得较大提高。

由于薄膜中引入的 Sb_2S_3 含量很低,常规检测手段难以观测到物相、成分的变化,这为机理探究带来困难。为了深入探究大晶粒薄膜的形成机理,本文开展以下研究工作。在Mo上沉积50 nm Sb后硫化得到 Sb_2S_3 ,随后沉积一层仅150 nm的CIGS薄膜。将玻璃/Mo/ Sb_2S_3 /CIGS样品置于无硒气氛中于不同温度下退火所形成薄膜的物相结构用电镜扫描(XRD)表征,结果如图6所示(图中unannealed为未退火薄膜)。作图过程将衍射角为38°~42°的Mo基底的峰中断。发现,对于未退火的、退火温度为250 °C以及325 °C的样品,只观察到 Sb_2S_3 相的衍射峰。这是因为溅射法得到的CIGS薄膜是由原子散乱堆积而成的,呈非晶态,故而无明显的衍射峰。当温度升至400、450、475 °C,发现 Sb_2S_3 相消失,取而代之的是 Sb_2Se_3 相。这可能是 Sb_2S_3 与 CuInGaSe_2 中的Se元素反应,发生了置换反应,可能的反应方程式为:



对于487 °C退火后的样品,薄膜中 Sb_2Se_3 相消失,只有单一的CIGS相。相关文献表明, Sb_2Se_3 在404~549 °C发生分解反应^[8]:



推测在本研究开展的475~487 °C之间, Sb_2Se_3 分解为气相。在气相由下至上的迁移过程中,CIGS薄膜中晶界上的原子迁移速度变快,原子排列趋于有序化,晶粒尺寸提高。

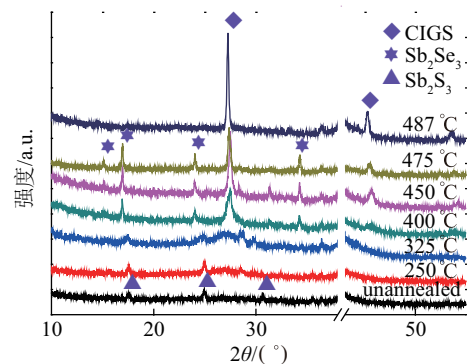


图6 掺杂了 Sb_2S_3 的CIGS薄膜随退火温度发生的物相变化

Fig. 6 XRD pattern of CIGS layer doped with Sb_2S_3 annealed at various temperatures

表 1 与 Sb 有关的几种物质熔点

Table 1 Melting point of compounds related with Sb

化合物	熔点/℃	化合物	熔点/℃
Sb	631	CuSbSe ₂	480 ^[10]
Sb ₂ S ₃	550	Cu ₃ SbSe ₃	507
Sb ₂ Se ₃	611	Cu ₃ SbSe ₄	426.9
CuSbS ₂	551 ^[9]		

除了上文的机理解释外,本文还提出一种解释。表 1 列出了与 Sb 相关的几种物质的熔点,发现 CuSbSe₂ 的熔点为 480 °C 介于前文分析的 475~487 °C。一般认为,液相中元素原子的扩散系数远高于固相,薄膜的晶粒尺寸提高本质上是晶界上原子扩散、定向迁移的过程。因此,当固相中产生少量液相,可大大提高固体中原子的扩散移动。在本研究中,Cu⁺离子迁移性很强,在某温度下,可能与 Sb₂Se₃ 反应生成 CuSbSe₂。CuSbSe₂ 在 480 °C 熔化,形成液相,促进各元素的扩散,增大了晶粒尺寸。

3 结 论

通过引入 Sb₂S₃ 薄膜,于无硒源气氛退火的条件下制备得到大晶粒的 CIGS 薄膜。发现随着 Sb₂S₃ 厚度的增加 CIGS 薄膜的晶粒尺寸显著增大,薄膜由(112)晶面择优生长面向(220/204)晶面择优生长面转变。退火温度对 Sb₂S₃ 掺杂的 CIGS 薄膜的晶粒尺寸和物相结构的变化表明,薄膜在在 325~400 °C 之间的某温度下,Sb₂S₃ 与 CIGS 中的 Se 反应生成 Sb₂Se₃;在 450~500 °C 之间晶粒尺寸显著增大;分析认为可能是 Sb₂Se₃ 高温分解生成气相,在气相由下至上迁移的过程,促进晶界的扩散,提高晶粒尺寸。也可能是因为反应体系中形成 CuSbSe₂ 相,CuSbSe₂ 在 480 °C 熔化,形成液相,促进晶粒的生长。

[参考文献]

[1] Kamada R, Yagioka T, Adachi S, et al. New world record Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film solar cell efficiency beyond 22% [A]. 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C], Portland, USA, 2016.

[2] 庄大明, 张 弓. 铜钢镓硒薄膜太阳能电池的发展现状以及应用前景[J]. 真空, 2004, 41(2): 1—7.

[2] Zhuang Daming, Zhang Gong. State-of-arts and application prospect of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂[J]. Vacuum, 2004, 41(2): 1—7.

[3] 张 冷, 张维佳, 宋登元, 等. 铜钢镓硒薄膜的真空制备工艺及靶材研究现状[J]. 功能材料, 2013, 14(44): 1990—1994.

[3] Zhang Leng, Zhang Weijia, Song Dengyuan, et al. State-of-arts of vacuum fabrication technology of CIGS thin film and its sputtering target[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 14(44): 1990—1994.

[4] Ciccarelli G, Fthenakis V M, Boccio J L. A method of analysis for gas explosions: H₂Se case study[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1999, 12: 157—165.

[5] 欧阳良琦, 庄大明, 张 宁, 等. 磁控溅射四元靶材法制备 17.5%效率 CIGS 电池研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37(11): 2994—2998.

[5] Ouyang Liangqi, Zhuang Daming, Zhang Ning, et al. Study of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with 17.5% efficiency achieved by sputtering from a quaternary target[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2016, 37(11): 2994—2998.

[6] 孙 云, 王俊清, 杜兆峰, 等. CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池的研究[J]. 太阳能学报, 2001, 22(2): 192—195.

[6] Sun Yun, Wang Junqing, Du Zhaofeng, et al. Research on CIS and CIGS thin film solar cells[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2001, 22(2): 192—195.

[7] Contreras M A, Romero M J, Noufi R. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells[J]. Thin Solid Films, 2006, 511-512: 51—54.

[8] Liu Xinsheng, Chen Jie, Luo Miao, et al. Thermal evaporation and characterization of Sb₂Se₃ thin film for substrate Sb₂Se₃/CdS solar cells[J]. Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 10687—10695.

[9] Yang Bo, Wang Liang, Han Jun, et al. CuSbS₂ as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26: 3135—3143.

[10] Yang Chongyin, Wang Yaoming, Li Shaotang, et al. CuSbSe₂-assisted sintering of CuInSe₂ at low temperature [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47: 7085—7089.

STUDY ON Sb_2S_3 PROMOTED $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ FILMS GRAIN GROWTH WITHOUT POST-SELENIZATION

Zhang Leng, Zhuang Daming, Zhao Ming, Sun Rujun, Wei Yaowei, Lyu Xunyan

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University; State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A thin Sb_2S_3 layer is deposited between Mo film and $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS) films, and followed with annealing in selenium-free atmosphere. It demonstrates that CIGS film grain size could be significantly increased with Sb_2S_3 thickness, together with the preferential orientation of CIGS films altered from (112) to (220/204) plane. In order to illustrate the mechanism of Sb-induced grain growth, the effects of annealing temperature on grain size and phase structure of CIGS films have been explored. These results reveal that the grain growth may take effect between 450 °C and 500 °C. Two models that the volatile phases and liquid phases could promote grain growth have been proposed based on these experimental results.

Keywords: thin film solar cells; grain growth; mechanisms; Sb-doping; CIGS