

# Propriedades óticas de filmes de CIGS depositados à temperatura ambiente por pulverização catódica a partir de um alvo quaternário

Paulo V. N. Costa\*, Rodrigo A. Medeiro, Carlos L. Ferreira, Leila R. Cruz

Instituto Militar de Engenharia

Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270

Rio de Janeiro, RJ, Brasil

\*nogueirapv@gmail.com

**RESUMO:** Células solares de filmes finos de CIGS têm demonstrado eficiências comparáveis com as de silício multicristalino (23%), devido ao avanço no controle das propriedades da camada de CIGS que funciona como absorvedora da radiação solar. Este trabalho analisa as propriedades óticas de filmes de CIGS depositados à temperatura ambiente por pulverização catódica com rádio frequência a partir de um alvo quaternário. A pressão foi mantida em 6 mTorr e a potência foi variada entre 90 W e 160 W. Os filmes foram tratados termicamente, na ausência e na presença de vapor de selênio. Os resultados mostraram que tanto a potência quanto o tratamento térmico podem ser usados como parâmetros controladores da banda proibida e, conseqüentemente, da composição. Filmes depositados a 160 W e tratados a 150 °C, na presença de vapor de selênio, apresentaram banda proibida de 1,2 eV, valor da banda do  $Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})Se_2$ , que possui a composição ideal para células solares.

**PALAVRAS-CHAVE:** Propriedades óticas. CIGS. Filmes finos. Pulverização catódica.

**ABSTRACT:** CIGS thin film solar cells have reached efficiencies similar to the multicrystalline silicon ones (23%), mainly due to the progress in controlling the properties of the CIGS layer, which is the absorber of the solar radiation. This work analyses the optical properties of CIGS films deposited at room temperature by radio frequency magnetron sputtering using a single quaternary target. The pressure was maintained at 6 mTorr and the power ranged from 90 W and 160 W. After deposition, the films were treated in the absence and presence of selenium vapor. The results showed that both power and heat treatment can be used as controlling parameters of the bandgap and, consequently, of the composition of the films. CIGS films deposited at 160 W and treated at 150 °C in the presence of selenium vapor presented a bandgap of 1.2 eV, value associated with the  $Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})Se_2$ , which has the ideal composition for solar cells application.

**KEYWORDS:** Optical properties. CIGS. Thin films. Sputtering.

## 1. Introdução

Dentre os semicondutores utilizados como camada absorvedora de células solares fotovoltaicas, o disseleneto de cobre, índio e gálio ( $CuInGaSe_2$  ou CIGS) é o que possui um dos maiores coeficientes de absorção, da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , permitindo a absorção de quase 100 % da radiação solar incidente em uma espessura de 1 – 2  $\mu\text{m}$  [1]. Além disso, pode ser produzido como tipo-n ou tipo-p, dependendo da sua estequiometria. Células solares de filme fino de CIGS têm demonstrado altas eficiências, comparáveis com a de silício multicristalino,

sendo que o maior valor reportado até o momento é de 23,4 % [2, 3].

Os filmes de CIGS constituem a parte mais importante da célula solar, pois atuam como camada absorvedora da radiação. Eles podem ser preparados por vários métodos de deposição, como: co-evaporação, eletrodeposição, pirólise química por spray, deposição por feixe molecular e pulverização catódica [1]. Nas células solares de CIGS mais eficientes, essa liga é depositada por co-deposição a partir da evaporação térmica de fontes individuais, seguida de um tratamento térmico em presença de

vapor de selênio (selenização) [4]. Porém, há várias dificuldades nesta técnica, como, por exemplo, a obtenção de uniformidade de deposição em grandes áreas, o complexo controle dos parâmetros de deposição das diferentes fontes e a perda de material durante a deposição.

Outro método utilizado para deposição da liga CIGS em células solares de alta eficiência é o da co-deposição de camadas precursoras por pulverização catódica, seguido da selenização [4], pois resolve o problema da regulação de estequiometria e morfologia dos filmes, devido ao método ser conduzido em duas etapas. Além disso, tem várias vantagens em aplicações industriais quando comparado à técnica de co-deposição a partir da evaporação térmica de fontes individuais. Ele é capaz de preparar filmes de CIGS uniformes em uma grande área, com alta taxa de deposição, permitindo um ganho na fabricação em larga escala.

As propriedades dos filmes de CIGS depositados por pulverização catódica dependem dos parâmetros de deposição, incluindo a potência de pulverização. Propriedades como cristalinidade e morfologia dependem da energia com a qual os átomos são depositados sobre o substrato. Essa energia pode ser fornecida por via térmica, quando há aquecimento de substrato, ou pela potência de pulverização. Além disso, a composição dos filmes de CIGS pode ser alterada em função dessa energia.

Atualmente, estudos vêm sendo desenvolvidos para a produção de filmes de CIGS por pulverização catódica a partir de um único alvo quaternário, o que teria as seguintes vantagens: simplicidade, potencial para altas taxas de deposição, boa uniformidade e bom aproveitamento de material [4 – 9]. Contudo, esses filmes, quando depositados à temperatura ambiente, são amorfos. Assim, em geral, ou a deposição é feita em substratos aquecidos ou os filmes são submetidos a tratamentos térmicos [10]. O tratamento térmico, por sua vez, deve ser conduzido em condições que evitem a perda de selênio, elemento com alta pressão de vapor, afetando a composição da liga. Em geral, a selenização é o processo adotado para evitar essa perda.

*Frantz et al.* [7] depositaram filmes de CIGS a

partir de um único alvo quaternário com o intuito de evitar o tratamento de selenização. Para isso, os filmes foram depositados com potências de 100 W e 200 W, em substratos aquecidos a 550 °C. Segundo os autores, os filmes depositados em ambas as potências eram levemente deficientes em selênio, 45,2 % Se, para os depositados com 100 W, e 44,7 % Se, para os depositados com 200 W, enquanto que o alvo quaternário era composto de 50 % Se.

Com o intuito de evitar a selenização, mas em filmes depositados à temperatura ambiente, Zhang et al. [9] submetem os filmes a tratamentos térmicos à temperatura de 550 °C, em atmosfera de nitrogênio a 5 atm, para evitar a evaporação do selênio. Entretanto, a quantidade de selênio nos filmes aquecidos era menor do que no alvo, com uma perda de 7,5 % [8], indicando que a pressão de tratamento não foi suficiente para evitar a evaporação do selênio. Dessa forma, deposições a partir de alvos quaternários levarão a filmes deficientes em selênio, sendo necessário o tratamento de selenização.

De fato, Peng et al. [5] submetem filmes de CIGS ao tratamento de selenização a 575 °C e observaram que os filmes não tiveram perda de Se, diferentemente de Frantz et al. [7] e Zhang et al. [9], confirmando a hipótese de que a selenização repõe o Se perdido durante a deposição a partir de alvos quaternários. Então, nota-se a importância do tratamento de selenização para reposição de selênio, pois, quando não empregado, o tratamento térmico precisa de altas pressões (superiores a 5 atm) para evitar a evaporação do Se.

O CIGS é um semicondutor com banda proibida direta, que varia entre 1,02 – 1,68 eV. O valor da banda depende da composição da liga, que pode se situar entre a composição do disseleneto de cobre e índio ( $\text{CuInSe}_2$  ou CIS), com banda de 1,02 eV, e a do disseleneto de cobre e gálio ( $\text{CuGaSe}_2$  ou CGS), com banda de 1,68 eV. O gálio é introduzido no CIS substituindo o índio, com o objetivo de aumentar a banda proibida para valores mais próximos do ideal para conversão fotovoltaica, que é entre 1,15 – 1,20 eV [11]. Para se obter filmes de CIGS com esses valores de banda, a concentração de Ga

deve se situar entre 25 – 30 % [11]. Com isto, a composição ideal do CIGS para células solares é  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ .

Neste estudo, filmes finos de CIGS foram depositados a partir de um único alvo quaternário de CIGS em um sistema de pulverização catódica com rádio frequência e magnetos, à temperatura ambiente. As propriedades óticas dos filmes foram investigadas em função da potência de deposição com o objetivo de obter filmes com a banda proibida próxima da ideal para conversão fotovoltaica.

## 2. Desenvolvimento

### 2.1 Materiais e método

Os filmes de CIGS foram depositados sobre vidro soda lime a partir de um único alvo quaternário de CIGS, da AJA International, com 3” de diâmetro, pela técnica de pulverização catódica com rádio frequência e magnetos, em um sistema construído no laboratório. Os seguintes parâmetros de deposição foram utilizados: temperatura – ambiente; distância de trabalho – 8,5 cm; pressão de base –  $1,5 \cdot 10^{-5}$  Torr; potência – entre 90 W e 160 W; pressão de trabalho – 6 mTorr. O tempo de deposição foi variado de forma a garantir que os filmes tivessem a mesma espessura, em torno de 200 nm.

Após as deposições, o conjunto vidro/CIGS foi submetido a tratamentos térmicos na ausência e na presença de vapor de selênio, a 150 °C. Esse tratamento ocorreu em um forno tubular de quartzo, construído no laboratório, em atmosfera de argônio a 400 Torr. Os filmes ficaram sobre uma placa de grafite, apoiada diretamente sobre os aquecedores. O vapor de selênio era obtido através da evaporação de grãos de Se, colocados sobre a placa de grafite, ao redor dos filmes sob tratamento. As fases e cristalinidade dos filmes foram caracterizadas em um difratômetro modelo X’pert Pro da Panalytical. A transmitância foi analisada em um espectrofotômetro Cary, modelo 5000, da Varian.

### 2.2 Resultados e discussão

Os filmes depositados nas diversas potências entre 90 e 160 W e submetidos aos tratamentos térmicos com e sem selênio eram amorfos. Isso pode ser constatado na **figura 1**, que mostra os difratogramas de raios x dos filmes depositados a 160 W e tratados termicamente com e sem selênio. A literatura reporta que a selenização, além de repor o selênio perdido durante a deposição e o tratamento térmico, mantendo a estequiometria do CIGS, atua como um fundente, facilitando a cristalização [12]. De fato, observa-se no difratograma do filme tratado com selenização, em torno de 27 graus, o início de uma cristalização na direção [12] do CIGS (ficha JCPDS# 3511-02).

No entanto, a temperatura utilizada nesse trabalho, 150 °C, foi muito baixa e não permitiu a cristalização completa do filme. A temperatura utilizada ficou limitada de forma a evitar a reevaporação do selênio. Maiores temperaturas exigiriam tratamentos em pressões mais elevadas, da ordem de 5 atm [9], o que não era viável no equipamento disponível no laboratório.

A **figura 2** mostra os espectros de transmitância dos filmes de CIGS depositados a 90 W, 120 W e 160 W. Nota-se que a aresta de absorção dos filmes deslocou-se para maiores comprimentos de onda quando a potência de deposição aumentou. Ou seja, o aumento da potência de deposição causou um decréscimo na banda proibida dos filmes. O filme depositado a 90 W apresenta uma aresta de absorção um pouco abaixo de 950 nm, com banda proibida igual a 1,5 eV [13], que está próxima da banda do  $\text{CuGaSe}_2$  (1,68 eV). O filme depositado a 160 W apresenta uma aresta em torno de 1200 nm, com banda proibida de 1,1 eV, valor próximo à banda do CIGS com a composição ideal,  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (1,15 eV).

No entanto, filmes depositados a 160 W apresentaram uma segunda aresta de absorção abaixo de 800 nm, indicando a presença de outra fase. Filmes de CIGS, com a composição de gálio ideal para células solares,  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ , têm uma banda proibida entre 1,15 – 1,20 eV, o que corresponde a uma aresta em torno de 1070 nm [11]. Logo, esses resultados

mostram que a potência de deposição pode ser usada como parâmetro controlador da banda proibida e, conseqüentemente, da composição do filme.

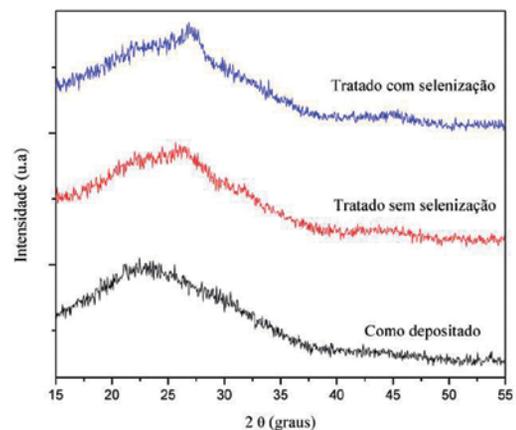
Na **figura 2**, percebe-se também que os valores da transmitância diminuíram com o decréscimo da potência. Esse comportamento pode estar relacionado com o caráter reflexivo adquirido pelos filmes depositados em baixa potência. Em filmes de Ag-In-Se, esse efeito acontece devido à dessegregação do selênio, que promove a formação de novas fases ricas em selênio [14, 15]. No CIGS, esse efeito pode ter ocorrido, tornando os filmes deficientes em selênio e ricos em In, adquirindo um caráter pseudo-metálico. Então, é provável que baixas potências tenham favorecido a precipitação de fases mais estáveis, ricas em Se, com a conseqüente formação de filmes não estequiométricos. Esses resultados confirmam que potências mais baixas não fornecem energia necessária para que filmes estequiométricos sejam obtidos.

Na **figura 3** está mostrado o espectro de transmitância de filmes de CIGS tratados termicamente a 150 °C. Nota-se que os valores de transmitância diminuíram quando comparados com os dos espectros da **figura 2**. A redução na transmitância é provavelmente devido ao efeito de segregação do Se via formação de fases ricas em Se [14, 15], que foi acentuado com o tratamento térmico.

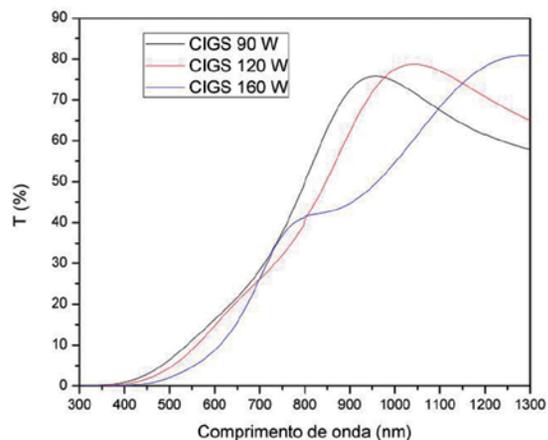
Nota-se também que, com o tratamento térmico, os patamares de absorção se deslocaram para maiores comprimento de onda. O filme depositado a 90 W apresentou uma aresta de absorção um pouco abaixo de 1000 nm, e uma banda proibida de 1,3 eV, que está próxima da banda do  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (1,15 eV). O filme depositado a 160 W apresentou uma aresta em torno de 1300 nm, com banda proibida de 1,0 eV, que está próxima da banda do  $\text{CuInSe}_2$  (1,02 eV). Percebe-se então que a banda proibida dos filmes diminuiu com o tratamento térmico - a banda proibida do filme depositado a 90 W diminuiu de 1,5 para 1,3 eV, enquanto que a banda do filme depositado a 160 W diminuiu de 1,1 para 1,0 eV. Percebe-se que ambas as bandas se deslocam no sentido da banda do CIS, ou seja, da banda dos filmes ricos em In.

Assim, pode-se atribuir este efeito à segregação

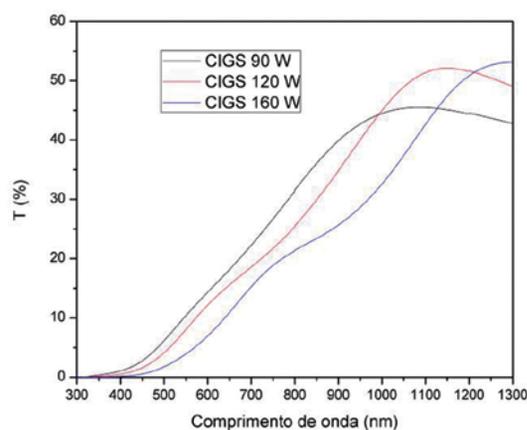
do Se, pois essa segregação causa um aumento na concentração de In e, conseqüentemente, um decréscimo na concentração de gálio (como mencionado, a banda proibida depende da razão In/Ga). Logo, o tratamento térmico foi suficiente para aproximar a composição do filme depositado à baixa potência da ideal. Nos filmes depositados a potências mais altas (150 W e 160 W) a presença da segunda fase se tornou mais sutil. Então, além da potência, o tratamento térmico também pode ser usado como parâmetro controlador da banda proibida e, conseqüentemente, da composição.



**Fig. 1** – Difratomogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a 160 W, como depositado e tratados termicamente a 150 °C, com e sem selenização.

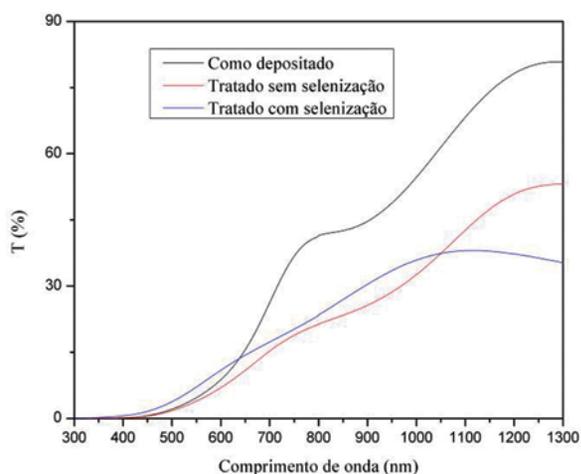


**Fig. 2** – Espectros de transmitância de filmes de CIGS depositados com potências diferentes.



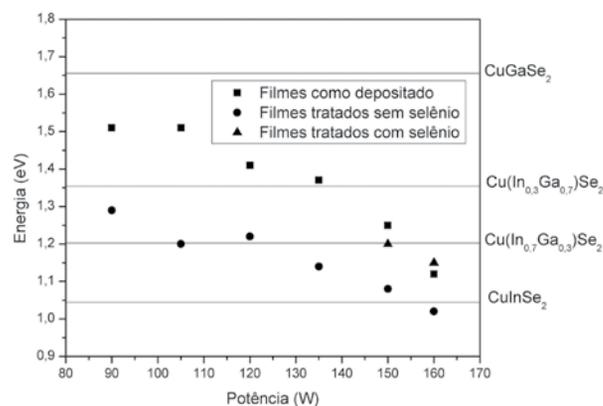
**Fig. 3** – Espectros de transmitância de filmes de CIGS depositados com potências diferentes e tratados a 150 °C.

Na **figura 4**, está a comparação dos espectros de transmitâncias dos filmes de CIGS depositados a 160 W e tratados a 150 °C, com e sem selenização. Verifica-se que a presença de vapor de selênio deslocou a aresta de absorção para menores comprimentos de onda, em torno de 1100 nm, com uma banda proibida de 1,2 eV, que está de acordo com a banda proibida do  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (1,15 eV). Portanto, o tratamento de selenização foi eficaz para repor a quantidade de selênio suficiente para produzir filmes com a composição ideal. Entretanto, a selenização não foi suficiente para tirar o caráter reflexivo dos filmes, daí a menor transmitância obtida.



**Fig. 4** – Espectros de transmitância de filmes de CIGS depositados com 160 W: como depositado, tratados termicamente a 150 °C, com e sem selenização.

A **tabela 1** resume os valores de banda proibida dos filmes de CIGS depositados em potências diferentes e tratados com e sem selenização. Vê-se que os filmes depositados em potências mais baixas, ou seja, taxas de deposição menores, apresentaram maiores valores de banda, enquanto os depositados em potências mais altas, taxas de deposição maiores, apresentaram menores valores de banda, aproximando-se do valor ideal reportado na literatura [12]. Observa-se que o tratamento térmico também levou à formação de filmes com banda mais próxima do valor ótimo, confirmando que a energia para formação de filmes de CIGS pode ser dada ou pela potência ou pelo tratamento, como discutido anteriormente. A selenização, como reportado na literatura [16], contribuiu para repor o selênio, ocasionando bandas de acordo com o valor ótimo. Este comportamento é mais bem observado na **figura 5**, que mostra a banda proibida dos filmes em função da potência de deposição e do tipo de tratamento. Filmes com a composição ideal podem ser obtidos com 150 – 160 W e com tratamento térmico a 150 °C, em presença de vapor de selênio.



**Fig. 5** – Banda proibida de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências e tratamento diferentes.

**Tab. 1** – Banda proibida de filmes de CIGS depositados com diferentes potências e tratados termicamente a 150 °C,

Potência (W)	Como depositado Eg (eV)	Sem selênio Eg (eV)	Com selênio Eg (eV)
90	1,51	1,29	-
105	1,51	1,20	-
120	1,41	1,22	-
135	1,37	1,14	-
150	1,25	1,08	1,20
160	1,12	1,02	1,15

### 3. Conclusão

Filmes de CIGS foram depositados por pulverização catódica por rádio frequência à temperatura ambiente a partir de um alvo quaternário. Tanto a potência de deposição quanto o tratamento térmico podem ser usados como parâmetros controladores da banda proibida e, conseqüentemente, da composição. Com isso, os filmes de CIGS depositados a 160 W e tratados termicamente a 150 °C na presença de selênio

tiveram banda proibida em torno de 1,15 – 1,20 eV, valor ideal para camada absorvedora em células solares.

### Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq (proc. 401313/2014-0) e pela CAPES (Programa de Demanda Social).

### Referências Bibliográficas

- [1] Kong, S. M., Fan, R., Jung, S. H., Chung, C. W. Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering using a single target without selenization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* vol. 19, 2013, pg 1320-1324.
- [2] ©Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report, updated: 23 June 2020; disponível em <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
- [3] Green, M. A.; Hishikawa, Y.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Ho-Baillie, A. W. Y.; Solar cell efficiency tables (Version 53). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol 27, 2019, pg 3-12.
- [4] Liang, X. G.; Fan, O.; Chen, C. M.; et al. A promising sputtering for in situ fabrication of CIGS thin films without post-selenization. *Journal of Alloys and Compounds* vol. 610, 2014, pg 337-340.
- [5] Peng, X.; Zhao, M.; Zhuang, D; et al. Multi-layer strategy to enhance the grain size of CIGS thin film fabricating by single quaternary CIGS target. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 710, 2017, pg 172-176.
- [6] Peng, X.; Zhao, M.; Zhuang, D; et al. Fabricating Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films with large grains based on the quaternary CIGS targets. *Vacuum*, vol. 146, 2017, pg 282-286.
- [7] Frantz, J. A.; Bekele, R. Y.; Nguyen, V. Q; et al. Cu(in,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and devices sputtered from a single target without addition selenization. *Thin Solid Films*, vol. 519, 2011, pg 7763-7765.
- [8] Xiao, P.; Ming, A.; Daming, Z.; et al. Two-stage method to enhance the grain size of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers based on sputtering quaternary Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> target. *Materials Letters*, vol. 212, 2018, pg 165-167.
- [9] Zhang, L.; Zhang, D.; Zhao, M.; et al. The effects of selenium content on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells by sputtering from quaternary target with Se-free post annealing. *Vacuum*, vol. 137, 2017, pg 205-208.
- [10] Nogueira-Costa, P. V.; de Medeiros, R. A.; Ferreira, C. L.; Efeito do Tratamento Térmico sobre a Microestrutura e Morfologia de Filmes de CIGS Fabricados por Pulverização Catódica à Temperatura Ambiente; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23, 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [11] L. L. Kazmerski. Photovoltaics: A review of cell and module Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 1, 1997, pg 71-170.
- [12] Park, H. Y.; Moon, D. G.; Yun, J. H.; et al. Efficiency limiting factors in Cu(in,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells prepared by Se-free rapid thermal annealing of sputter-deposited Cu-In-Ga-Se precursors. *Applied Physics Letters*, vol 103, 2013, pg 263903-1-263903-4.
- [13] Fahrenbruch, A. L.; Bube, R. H.; *Fundamentals of Solar Cells*, 1 ed., Academic Press: New York, 1983
- [14] Çolakoğlu, T.; Parlak, M.; Ozder, S.; Investigation of optical parameters of Ag-In-Se thin films deposited by e-beam technique; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 2008, 3630-3636
- [15] Çolakoğlu, T.; Parlak, M.; Structural characterization of polycrystalline Ag-In-Se thin films deposited by e-beam technique; *Applied Surface Science*, 254, 2008, 1569-1577
- [16] Yu, Z.; Yan, Y.; Li, S.; et al. Significant effect of substrate temperature on the phase structure, optical and electrical properties of RF sputtered CIGS films. *Applied Surface Science*, 264, 2013, 1997-201.