

用磁控溅射和真空硒化退火方法制备高质量的铜铟硒多晶薄膜^{*}

谢大弢[†] 赵 夔 王莉芳 朱 凤 全胜文 孟铁军 张保澄 陈佳洱

(北京大学物理学院重离子物理研究所 北京 100871)

(2001 年 11 月 1 日收到, 2002 年 1 月 30 日收到修改稿)

用双靶磁控溅射的方法在玻璃衬底上制备了 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 合金薄膜, 然后将 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 合金薄膜封闭在石墨盒中进行真空硒化退火得到 CuInSe_2 薄膜. 用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线粉末衍射 (XRD) 对 CuInSe_2 薄膜进行了表征. 结果表明 CuInSe_2 薄膜具有单一的晶相, 均匀、致密的结构, 以及粒径超过了 $3\mu\text{m}$ 的晶粒.

关键词: 铜铟硒多晶薄膜, 磁控溅射, 真空硒化, 太阳能电池

PACC: 8115C

1. 引 言

铜铟硒太阳能电池 (CIS) 是从 20 世纪 80 年代初发展起来的多晶薄膜电池. 它具有高效、廉价、稳定的特点, 是本世纪最有发展前途的太阳能电池之一. 近年来, 该电池的效率一直在不断的提高, 到 1996 年电池的效率已超过了多晶硅太阳能电池的效率 17%^[1], 而 2000 年电池的效率又达到 18.8%^[2], 预计在本世纪该电池的效率会超过 20% 并向单晶硅电池的效率接近.

多年来, 提高铜铟硒吸收薄膜的质量一直是提高 CIS 电池效率的关键. 大量的研究发现, 高质量的 CIS 吸收层应具备两方面的性质, 一是多晶薄膜应有较好的致密性及较大的晶粒 (平均粒径大于 $2\mu\text{m}$) 以尽量减少晶界缺陷, 二是薄膜应具有富铜 (Cu-rich) 和富铟 (In-rich) 的双层结构以形成 p 型半导体区和 n 型半导体区, 在 CIS 的表面形成 p-n 结^[3,4]. 迄今为止, 人们已采用了多种方法来达到这两种要求, 具体的方法有铜、铟、硒三源蒸发方法^[5,6]; 铜、铟两靶溅射加真空硒化退火方法^[7]; 铜、铟电解沉积加硒化退火方法^[8]; 气相沉积 (VCD) 和分子束外延方法等^[9], 但最成功的方法一直是铜、铟 (镓)、硒三源蒸发方法, 用该方法制备的电池的效率已达到了 18.8%.

目前, 在国内已有一些单位开展了太阳能光电转换的薄膜的研究^[10-13]. 而制备铜铟硒电池的方法主要是蒸发方法, 电池的效率在 7%—9% 之间^[14-16].

与蒸发方法相比, 溅射方法在制备 CIS 薄膜上有很多优点, 尤其是在组分的控制上, 溅射方法更能满足制备 Cu-rich 和 In-rich 双层结构的要求, 同时该方法还适合于大面积的生产. 真空硒化退火方法则是近年来发展起来的有效硒化方法之一, 它不但有设备简单、毒性小和易于大面积生产的特点, 而且结合溅射方法制备高品质的 CIS 薄膜特别有效. 本文用两靶溅射的方法制备了 Cu-rich 的 Cu-In 合金薄膜, 然后用真空硒化退火的方法将 Cu-In 预制薄膜转变成 CIS 薄膜, 目的是寻找制备高质量 CIS 多晶薄膜的有效途径. 同时, 我们也对热蒸发加真空硒化退火和溅射方法加真空硒化退火的方法制备的 CIS 薄膜进行了比较研究, 以确定两种方法的优劣.

2. 实 验

2.1. 薄膜的制备

1. 两靶磁控溅射 Cu-In 预制薄膜

三靶磁控溅射装置的装置如图 1 所示, 三靶的位置在同一个球面上, 样品衬底到三个靶的距离相

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10175006) 资助的课题.

[†] E-mail: xiedatao@hotmail.com tel: 62755408

等 均为 20cm. 本实验用了两个靶位(另一个靶位可同时进行 Ga 的溅射), 其中钨放在底部的位置. 在溅射时为了增加薄膜的均匀性衬底可以在水平方向转动. 具体的实验条件如下: 无氧铜靶的直径 70mm, 厚度 2.5mm 纯度 99.99%; 钨靶的直径 70mm, 厚度 2.5mm 纯度 99.99%; 用 3mm 厚的普通载玻片玻璃作衬底, 尺寸为 2cm × 3cm. 真空度本底 $< 1.2 \times 10^{-4}$ Pa, 溅射时的真空度为 2.6Pa, Ar 气的流量 14.5ppm; Cu 靶的溅射电压为 300V、电流 90—150mA, In 靶的溅射电压为 400V、电流 90—150mA.

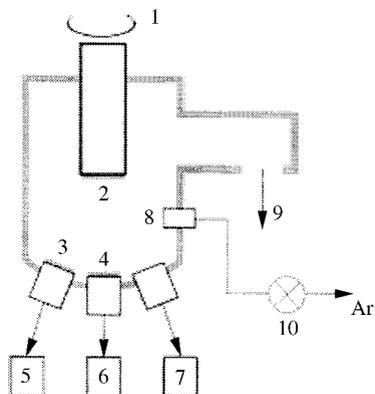


图 1 三靶磁控溅射的装置示意图
1. 样品旋转马达 2. 玻璃衬底 3. 铜靶;
4. 钨靶 5, 6, 7. 溅射电源 8. 质量流量
计 9. 真空系统 10. Ar 气阀门

2. 双源蒸发的方法制备 Cu-In 预制薄膜

双源蒸发装置的两个蒸发源在同一水平面上, 蒸发源与衬底的距离为 20cm. 为了增加薄膜的均匀性衬底可以在水平方向转动. 具体的实验条件如下: 无氧铜和钨的纯度为 99.99%, 衬底用 3mm 厚的普通载玻片玻璃; 蒸发时真空度为 10^{-4} Pa. 蒸发舟为金属 Mo 制造, 温度由电流源和热电偶共同控制. Cu 的蒸发温度为 1100℃, 电流 180A; In 的蒸发温度 600℃、电流为 80A.

3. 真空硒化退火制备 CuInSe₂ 薄膜

真空硒化退火装置如图 2 所示, Cu-In 预制薄膜和 Se 粉放在一个密闭的石墨盒中; 石墨盒放在管式炉的石英管中, 石英管可以用机械泵抽真空. 具体的硒化退火条件为: 真空度 1Pa, 100℃ 预热 30min; 200℃ 加热 60min; 500℃ 退火 60min.

2.2. 样品的表征

Cu-In 和 CuInSe₂ 薄膜的厚度用台阶仪测量; Cu-In 合金和 CuInSe₂ 薄膜的晶体结构用 Rigaku Dmax-

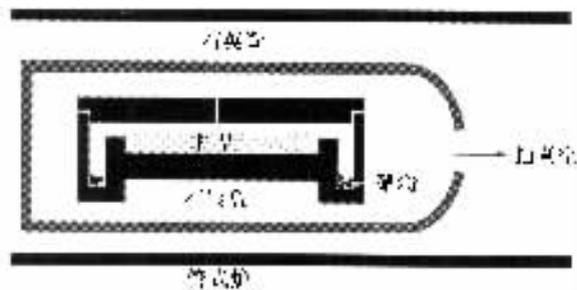


图 2 真空硒化退火装置示意图(Cu-In 预制薄膜和 Se 粉放在一个密闭的石墨盒中, 石墨盒放在管式炉的石英管中, 石英管可以用机械泵抽真空)

2400 型 X 射线粉末衍射器测量, 测量时采用 Cu 靶, 电压 40kV, X 射线的波长为 0.154056nm, 扫描范围 2θ 为 15—90°, 步长 0.02°; CuInSe₂ 薄膜的表面形貌用日立 S-531 型扫描电子显微镜(SEM) 测量. 吸收光谱用岛津 UV3100 分光光度计测量. 用 X 射线电子能谱(XPS) 测量 CuInSe₂ 薄膜中 Cu, In, Se 的配比, 实验在 VG-ESCA-LAB-5 多功能电子能谱仪上进行, 测量时采用 Al 靶、电压 9000V、电流 18.5mA.

3. 实验结果与讨论

3.1. 蒸发和溅射薄膜的速率控制

我们用台阶仪测量不同溅射功率时薄膜的厚度, 然后用溅射的时间加以平均得到溅射的速率, 结果如图 3 所示. 可以看出, Cu, In 的溅射速率与电源的功率基本成线性关系; 当 Cu 溅射功率从 19.26W 增加到 105.6W 时, 溅射的速率从 0.28nm/min 增加到 6.76nm/min; In 的溅射功率从 19.26W 增加到 56.58W 时, 溅射的速率从 1.52nm/min 增加到 4.9nm/min. 比较而言, 在相同溅射功率的情况下 In 的溅射速率大约是 Cu 的 1.5 倍左右, 这主要与 In 的熔点低有关, 在溅射过程中, 钨靶的溅射功率范围选择在 40—50W 的范围内, 铜的溅射功率选择在 40—60W 之间. 利用铜、钨的溅射速率与溅射功率线性关系, 可以方便地控制溅射的速率及溅射的时间, 以同时满足制备 Cu-rich 和 In-rich 双层结构的要求并控制 Cu-In 薄膜的厚度.

此外, 我们还研究了用热蒸发的方法制备 Cu-In 薄膜的速率, 结果表明用 5g 左右的 Cu 样品, 在蒸发电源电流为 180A, 蒸发温度为 1100℃ 的条件下, Cu 薄膜的生长速率为 2000nm/min 左右; 而用 5g 左右的 In 样品, 在蒸发电源电流为 80A, 蒸发温度为

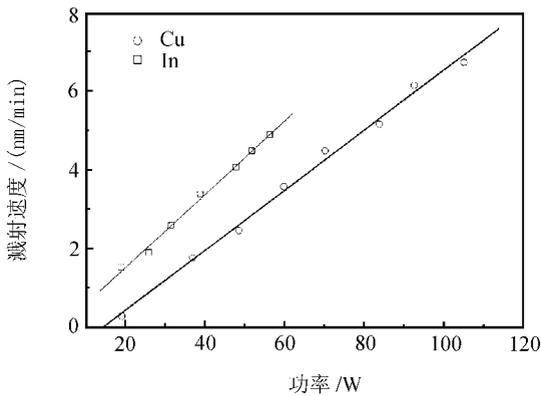


图3 Cu,In 溅射速率测量结果(Cu 的溅射功率范围在 20—110W,In 的溅射功率范围在 20—60W 溅射功率大约 60W 时,靶开始发热并溶化)

600℃的条件下,In 薄膜的生长速率为 4000nm/min 左右.在我们的实验条件下(蒸发舟的面积 2.5cm × 1.5cm,蒸发样品的重量 5g 左右),蒸发的时间不能超过 1min,否则样品会全部蒸发干净.比较而言,用我们现有的装置蒸发的速率要比溅射的速率大 300—400 倍,制备薄膜所用的时间也比较短只有溅射时间的 1/400.这样的条件在保证薄膜的均匀性、致密性及 Cu,In 成分的定量控制方面都是很不利.

3.2. Cu/In 比例与 XRD 结果,晶相的控制

在研究溅射速率的基础上,我们选择了制备 Cu-rich 的 CuInSe₂ 薄膜的溅射条件:Cu 靶的溅射电压 398V、电流 150mA、功率 48.63W、溅射速率 2.48nm/min,In 靶的溅射电压 413V、电流 117mA、功率 48W、溅射速率 4.08nm/min.溅射时间为 150min.按照该条件 Cu-In 薄膜中铜铟的摩尔比 N_{Cu}/N_{In} 应为

$$\begin{aligned} N_{Cu}/N_{In} &= (V_{Cu} \times t \times \text{Cu 的密度} / \text{Cu 分子量}) \times (V_{In} \\ &\quad \times t \times \text{In 的密度} / \text{In 分子量}) \\ &= 1.35, \end{aligned}$$

其中,Cu 的密度 8.94g/cm³,分子量 63.546,In 的密度 7.31g/cm³,分子量 114.818, t 为溅射时间, V 为溅射速度.

图 4 分别给出了按照上述条件制备的 Cu/In 合金薄膜和真空硒化退火后得到的 CuInSe₂ 薄膜的 XRD 图谱.经台阶仪测量 CuIn 合金薄膜的厚度为 1μm,CuInSe₂ 薄膜的厚度为 3μm.图 4(a)中的 29.37° 和 42.08° 峰代表了 Cu₁₁In₉ 的结构,34.54° 的峰代表了 CuIn₂ 的结构.图 4(b)中的 26.59°、44.24°、52.45°

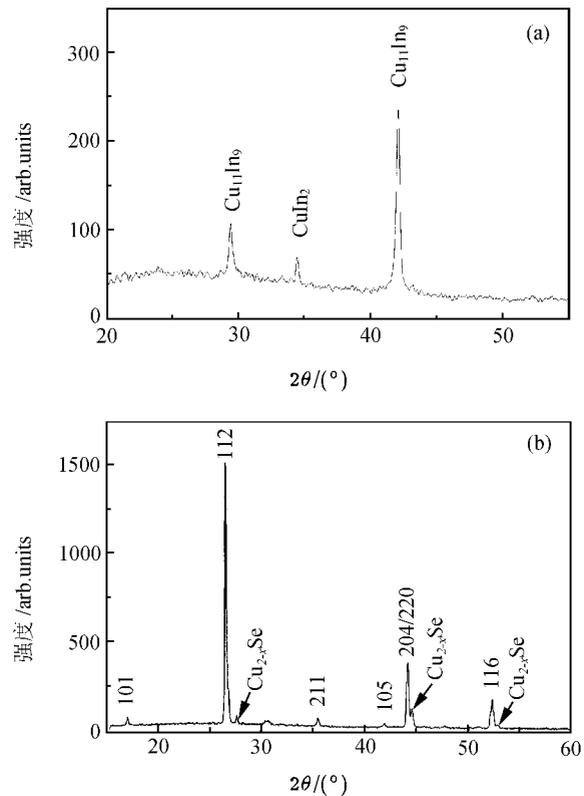


图4 (a)Cu-In 合金薄膜 XRD 谱 (b)真空硒化退火后 Cu-In 合金薄膜的 XRD 谱

峰代表 CuInSe₂ 相的黄铜矿结构,27.73°、44.59°、52.97° 则代表了 Cu_{2-x}Se 相的出现,可以发现 Cu-In 合金薄膜中的晶相主要有 Cu₁₁In₉ 和 CuIn₂ 两相,而且前者占主要的比例,在 Cu-In-Se 薄膜中的晶相主要有 CuInSe₂ 和 Cu_{2-x}Se 两相,但 CuInSe₂ 占了主要的比例.

同时,我们还用 XPS 对铜铟硒薄膜中的铜、铟、硒元素的配比进行了研究.结果如图 5 所示.在 XPS 谱中分别出现了 Cu(2p_{1/2}),Cu(2p_{3/2}),In(3d_{5/2}),In(3d_{3/2}) 的双峰和 Se(3d) 的单峰,相应的峰面积分别为 2707.3、2647.8 和 1091.1,相应的敏感因子分别为 3.5、4.45 和 0.9.Cu,In,Se 的原子数与峰面积/敏感因子成正比应为 1.30:1:2.04.

多方面的研究结果表明:要制备高质量的 CuInSe₂ 薄膜在 Cu-In 预制膜中产生 Cu-rich 相是非常重要的,原因是 Cu-rich 相的存在不但可以保证 CuInSe₂ 具有 p 型半导体的性质,而且在硒化退火的过程中可以产生 Cu_{2-x}Se 相,而 Cu_{2-x}Se 相又会产生催化作用使 CuInSe₂ 在重结晶的过程中产生大的晶粒^[17].在我们的实验中 Cu/In 的比例控制在 1.35 左

右, Cu-In 合金薄膜中以 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 相为主, Cu-In-Se 薄膜中以 CuInSe_2 黄铜矿结构为主兼有一些 Cu_{2-x}Se 相. 这些与以前的研究结果很相符, XRD 的谱图中 CuInSe_2 的峰值很高但半峰宽很小, 这表明了 CuInSe_2 的晶粒较大, Cu_{2-x}In 相的存在确实对 CuInSe_2 生长产生了催化作用.

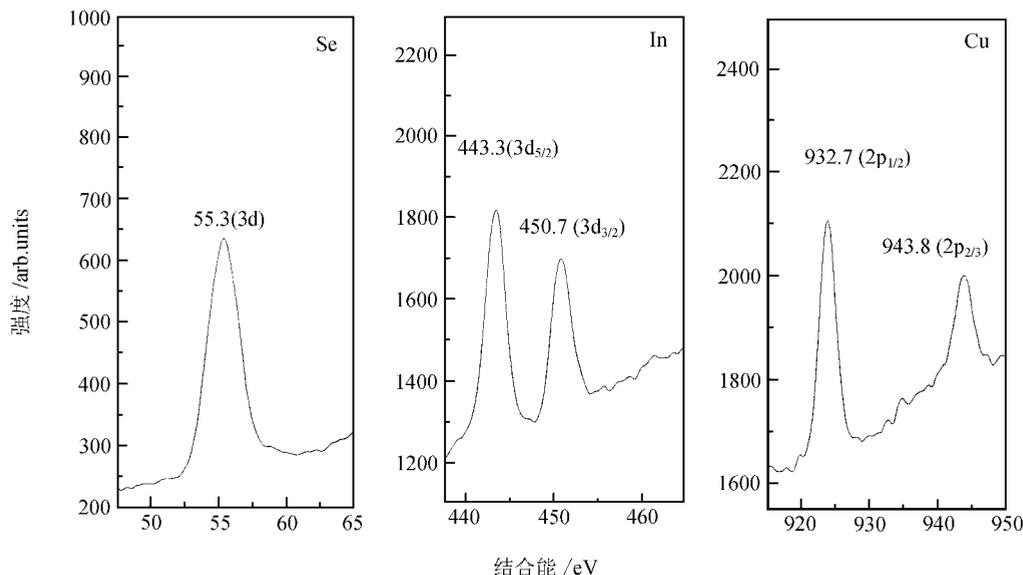
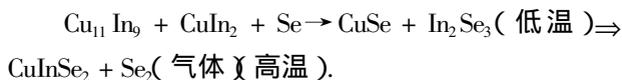


图 5 CuInSe_2 薄膜的 XPS 谱

3.3. 硒化退火与 SEM 的形貌、晶粒大小的控制

真空硒化退火程度按照下面的条件进行: 25—250℃用 60min 均匀升温; 250℃恒温 60min; 250—500℃用 60min 均匀升温; 500℃恒温 60min. 退火结束后要继续保持真空度使硒化室自然冷却到室温.

硒化的机理可以用下列的方程表示:



在 250℃ Se 蒸气开始与 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 和 CuIn_2 反应产生 CuSe 和 In_2Se_3 ; 从 300℃开始 CuSe 开始分解并与 In_2Se_3 反应产生 CuInSe_2 , 在 500℃ CuInSe_2 产生重结晶过程产生较大晶粒和单一晶相 CuInSe_2 薄膜.

研究表明 CuSe 对 CuInSe_2 晶相的产生及生长有催化作用^[18,19], Cu-rich 的 Cu/In 相有益于 CuInSe_2 多晶薄膜中产生较大的晶粒及致密的晶界. 而封闭的石墨盒真空硒化可以提高 Se 蒸气的密度和扩散自由程, 也有利于 CuInSe_2 相的形成和生长.

图 6(a) 是硒化后的 Cu-In 溅射薄膜的 SEM 图像 (其相应的 XRD 谱已在图 4 中给出), 从图中可以看

另一方面, 我们也改变了铜靶和铟靶的溅射功率以制备富铟和具有化学配比的 CuInSe_2 各种薄膜, XDR 的测量结果表明这些薄膜有很好的富铟相和化学计量配比的 CuInSe_2 晶相. 这说明用溅射的方法制备 Cu-rich 和 In-rich 的铜铟硒双层膜结构是非常方便的.

出 CuInSe_2 薄膜的形貌是致密的、均匀的多晶薄膜, 而且晶粒的直径已超过了 $3\mu\text{m}$.

图 6(b) 中的 SEM 照片是用热蒸发方法制备的 Cu-In 薄膜经真空硒化退火后得到的 CuInSe_2 形貌, 从中可以看出图中的晶粒结晶度不是很好, 薄膜的致密性也非常差. 在制备过程中我们首先选取的蒸发条件主要是以铜的熔点为标准, 让铜的蒸发温度刚刚超过其熔点, 铟的蒸发速度与铜的蒸发速度相匹配. 这样 Cu 的蒸发速度已经尽可能小了, 但与溅射的速度相比仍有 400 倍的差异. 图中薄膜的形貌说明较快的蒸发速度会使 Cu, In 快速沉积到衬底上而来不及在表面重结晶, 其结果是使薄膜表面产生非常不致密的形貌.

3.4. 铜铟硒薄膜的能隙

图 7 是铜铟硒薄膜的吸收光谱, 其吸收边为 $1.212\mu\text{m}$, 对应的能隙为 1.023eV. 该结果与 CuInSe_2 的能隙 1.04eV 相比有一定的差异, 其原因是由于该薄膜是 Cu-rich 的 CuInSe_2 相, 与化学配比的 CuInSe_2 薄膜不完全相同.

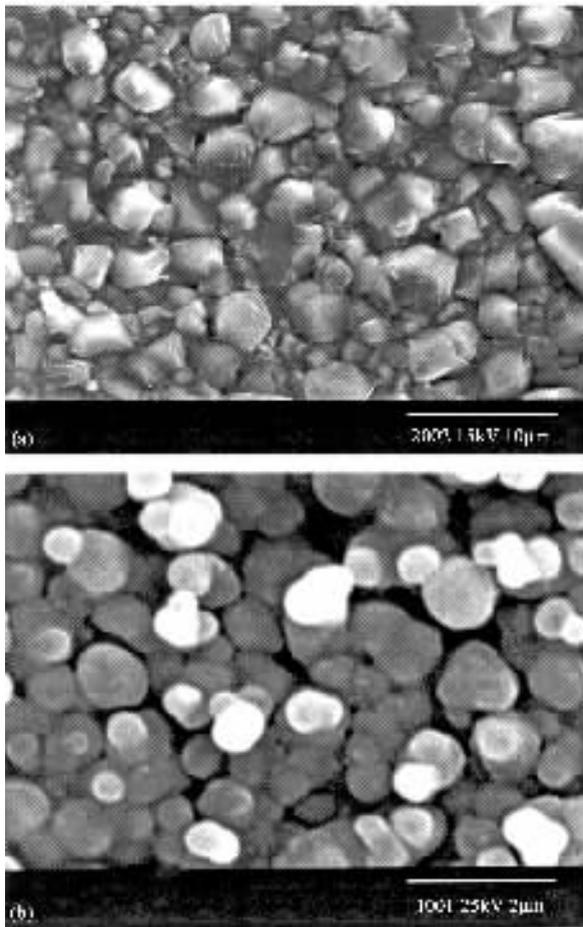


图6 (a)硒化后的Cu-In溅射薄膜的SEM图像(CuInSe_2 薄膜的形貌是致密的、均匀的,晶粒的直径超过了 $3\mu\text{m}$) (b)热蒸发的方法制备 CuInSe_2 薄膜的SEM照片

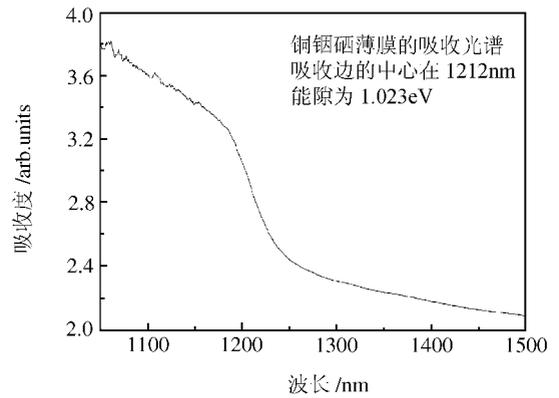


图7 铜铟硒薄膜的吸收光谱

4. 结 论

我们用溅射加真空硒化退火的方法制备了Cu-rich的 CuInSe_2 薄膜并通过XRD、XPS、SEM和吸收光谱等方法对薄膜的成分和质量进行了分析。研究结果表明(1)用两靶磁控溅射的方法可以精确地控制Cu、In的比例并制备出均匀的、致密的Cu-In合金薄膜。(2)用真空硒化退火的方法可以对Cu-In合金薄膜进行硒化得到 CuInSe_2 薄膜。在Cu/In = 1.35的条件下,真空硒化退火可以使 CuInSe_2 重结晶产生晶粒大于 $3\mu\text{m}$ 多晶薄膜,且薄膜的致密性和均匀性都很好。(3)磁控溅射较热蒸发方法在溅射时间和溅射速度方面有较强的控制能力,得到的薄膜在均匀性和致密性方面均有较好的性质。(4) CuInSe_2 薄膜能隙在1.023eV左右。

- [1] Tuttle J R, Ward J S, Berens T A, Contreras M A, Ramanathan K R, Tennant A L, Keane J, Cole E D, Emery K and Noufi R 1996 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **143** 426
- [2] Contreras M A, Egaas B, Ramanatha K, Hiltner J, Swartzlander A, Hasoon F and Noufi R 1999 *Prog. Photov. Res. Appl.* **5** 311
- [3] Mickelsen R A and Chen W S, 1980 *Appl. Phys. Lett.* **37** 1 36
- [4] Hedström J, Ohlson H, Bodegard M, Kylner A, Stolt L, Hariskos D, Ruckh M and Schock H W 1993 *In Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE, New York) p 364
- [5] Kessler J, Schmid D, Dittrich H and Schock H W 1994 *In Proc. 12th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* ed by Hill R, Palz W, Helm P (Stephens, Bedford) p 648
- [6] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, Contreras M A, Noufi R and Hermann A M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **198** 65
- [7] Adurodija F O, Song J, Kim S D, Kwon S H, Kim S K, Yoon K H and Ahn B T 1999 *Thin Solid Films* **338** 13
- [8] Lincot D, Guillemoles J F, Cowaches P, et al 1994 1st World Conf. PV Energy Conv. in 24th IEEE PV Specialists Conf., Hawaii, December 5—9, 1994, 136
- [9] Tiwari A N, Krejci M, Hang F J and Zogg H 2000 *Thin Solid Films* **361—362** 41
- [10] Zhao Q, Zhu F, Wang L F, Meng T J, Zhang B C and Zhao K 2001 *Acta Phys. Sin.* **10** 1390 (in Chinese) 赵坤、朱凤、王莉芳、孟铁军、张宝澄、赵夔 2001 *物理学报* **10** 1390
- [11] Yang Z W, Hang S H, Yang L T, Zhao J Q, Ma J and Ma H L 2000 *Acta Phys. Sin.* **60** 1196 (in Chinese) 杨志伟、韩圣浩、杨林田、赵俊卿、马瑾、马洪磊 2000 *物理学报* **60** 1196
- [12] Li G H, Wu Y C and Zhang L D 2001 *Chin. Phys.* **10** 148

- [13] Shi J J , Huang S Y , Chen K J , Huang X F and Xu J 2001 *Chin . Phys .* **10** 748
- [14] Shun Y *et al* 2001 *Journal of Solar Energy* **27** 192 [in Chinese] 孙云等 2001 *太阳能学报* **27** 192]
- [15] Li C J , Zhu J Z , Fei H D , Shun J and Zhou Z H 1998 *Journal of Solar Energy* **4** 197 [in Chinese] 李长健、朱践知、飞海东、孙健、周栎华 1996 *太阳能学报* **4** 197]
- [16] Ji B H and Wang W L 1999 *Journal of Solar Energy* 102 [季秉厚、王万录 1999 *太阳能学报* (特刊) 102]
- [17] Klenk R , Walte T , Schock H W and Cahen D 1993 *Adv . Mater .* **11** 4 5
- [18] Lincot D , Guillemoles J F , Cowache P *et al* 1994 *1st World Conf . PV Energy Conv . in 24th IEEE PV Specialists Conf .* , Hawaii , December , 5—9 , 1994 , p 136
- [19] Casteleyn M , Burgelman M , Depuydt B , Niemegeers A and Clemineck I , 1994 *1st World Conf . , PV Energy Conv . , in 24th IEEE PV Specialists Conf .* Hawaii , December , 5—9 , 1994 p 230

Growth of high-quality CuInSe_2 polycrystalline films by magnetron sputtering and vacuum selenisation *

Xie Da-Tao Zhao Kui Wang Li-Fang Zhu Feng Quan Sheng-Wen Meng Tie-Jun Zhang Bao-Cheng Chen Jia-Er

(*Institute of Heavy Ion Physics , College of Physics , Peking University , Beijing 1000871 , China*)

(Received 1 November 2001 ; revised manuscript received 30 January 2002)

Abstract

High-quality CuInSe_2 thin films have been prepared using a two stages process. Cu and In were co-deposited onto glass substrates by magnetron sputtering method to produce a predominant $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ phase. The alloy films were selenised and annealed in vacuum at different temperature in the range of 200—500°C using elemental selenium in a closed graphite box. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to characterize the films. It was found that the polycrystalline and single-phase CuInSe_2 films were uniform and densely packed with a grain size of about 3.0 μm .

Keywords : CuInSe_2 polycrystalline thin films , magnetron sputtering , vacuum selenisation

PACC : 8115C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10175006)