

# 离子束溅射制备 $\text{CuInSe}_2$ 薄膜的研究

范平\* 郑壮豪 张东平 梁广兴 蔡兴民 汝丽丽 李红奕  
(深圳大学物理科学与技术学院, 薄膜物理与应用研究所 深圳 518060)

## Growth of $\text{CuInSe}_2$ Films by Ion Beam Sputtering

Fan Ping\*, Zheng Zhuanghao, Zhang Dongping, Liang Guangxing, Cai Xingmin, Ru Lili, Li Hongyi

(College of Physics Science and Technology, Institute of Thin Film Physics and Applications, Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China)

**Abstract** The  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) films were grown on k9 glass substrate by ion beam sputtering of a fan-shaped ternary compound target. The impacts of the film growth conditions, such as the substrate temperature, annealing temperature and annealing time, and deposition rate, on the quality of the CIS film were studied. The surface microstructures and optical properties were characterized with X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and optical probes. The results show that the annealing temperature strongly affects the chalcopyrite-structured CIS films. For example, under the proper conditions, the optimized annealing temperature resulted in high quality, compact CIS films with uniform crystal grains, grown in a preferential orientation.

**Keywords** Ion beam sputtering, CIS thin films, Substrate temperature, Annealing temperature

**摘要** 利用离子束溅射沉积技术,设计三元复合靶,直接制备  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) 薄膜。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 和分光光度计检测在不同衬底温度和退火温度条件下制备的 CIS 薄膜的微结构、表面形貌和光学性能。实验结果表明:使用离子束溅射沉积技术制备的 CIS 薄膜具有黄铜矿结构,在一定的条件下,适当温度的热处理可以制备结构紧密、颗粒均匀、致密性和结晶性良好的 CIS 薄膜,具有强烈的单一晶向生长现象。

**关键词** 离子束溅射 CIS 薄膜 衬底温度 退火温度

中图分类号:O484 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1672-7126.2009.06.13

黄铜矿结构的 CIS 薄膜具有优良的光吸收与光电转换效率,是作为太阳能电池的最佳吸收材料之一<sup>[1-4]</sup>。CIS 薄膜的制备方法很多<sup>[5-8]</sup>,目前使用较多的是共蒸发法和后硒化法<sup>[9-10]</sup>。共蒸发法是在真空室内用三个以上的独立蒸发源同时向衬底蒸发 Cu, In 和 Se,反应沉积 CIS 薄膜。所制备的薄膜质量较高。但是,由于蒸发法无法精确控制元素比例,工艺重复性太低,不适用于大规模工业生产,其原料的利用率低,对于贵金属来说浪费大,不利于降低成本。现阶段作为生产线生产的 CIS 薄膜是使用后硒化法制备的,后硒化法是先使用磁控溅射沉积 CuIn 合金预制层,然后硒化形成  $\text{CuInSe}_2$ ,所以也称为溅射金属预制层后硒化法。此方法制备 CIS 对降低成本、提高成品率、实现大面积制备等具有一定的优势。基于溅射法的后硒化法制备的薄膜性能稳定

性好而更适用于生产,所以溅射法已经成为了主流<sup>[10-11]</sup>。但是由于铜铟合金层需要进行硒化处理,不能在破坏真空的条件下一次完成 CIS 薄膜的制备。2006 年 Muller 等使用射频溅射法直接制备出了成分符合化学当量的 CIS 薄膜,此方法省略硒化工艺,在真空室内不破坏真空的条件下,一次完成 CIS 薄膜电池元器件的制备<sup>[12]</sup>。研究溅射法直接制备 CIS 薄膜已经成为制备高质量、低成本和大面积集成太阳能电池组件的突破口。

离子束溅射是在磁控溅射技术之后发展起来的一项溅射技术<sup>[13-14]</sup>。它的优点是溅射过程可以控制,离子能量和入射角度都可以调节和控制,并且基片不受离子从靶面反射而引起的辐射损伤。利用高能离子流溅射出的膜料离子能量高,有利于薄膜结构的生成;离子源可控性强,因此用离子束溅射制备薄

收稿日期:2009-02-23

基金项目:广东省自然科学基金(No. 7009409)和深圳市科技计划(No. 200729)的资助

\*联系人:Tel:(0755) 26536021;E-mail:fanning@szu.edu.cn

膜具有良好附着性、低的散射、良好稳定性和重复性。保证膜的致密、均匀,易于控制。近年,离子束溅射沉积技术更加注重研究具有准确化学配比的多元化合物薄膜,沉积多成分薄膜可以使用不同材料制成块靶,通过调整不同靶的面积改变溅射成分原子通量和沉积标准成分含量的化合物薄膜<sup>[13]</sup>。此外,离子源参数的可控性可控制膜层应力问题,对于 CIS 太阳能电池这种多层结构的电池能够较方便地处理膜层应力问题;随着大口径离子源研究得深入和离子束溅射沉积技术的完善,采用离子束溅射沉积 CIS 薄膜技术将有设备简单、无毒性和可以大面积生产的特点;因此,离子束溅射沉积技术具有制备高品质 CIS 薄膜的条件。

本文首次采用离子束溅射三元复合靶,省略硒化工艺,通过改变衬底温度和退火温度等条件,直接制备 CIS 薄膜,并对所制备的 CIS 薄膜进行微结构、表面形貌和光学性能的检测和分析,研究使用离子束溅射技术直接制备 CIS 薄膜的可行性。

## 1 实验方法

采用 FHL520 型超高真空双离子束溅射仪,通过溅射三元复合靶直接制备 CIS 薄膜。本文设计采用不同面积的三个高纯 Cu/In/Se 靶材复合成为溅射靶,这样的复合靶便于调节沉积形成的 CIS 薄膜原子配比。沉积时的本底真空为  $4.5 \times 10^{-4}$  Pa,工作真空为  $4.0 \times 10^{-2}$  Pa。衬底用厚度为 3mm、直径为 30mm 的 k9 玻璃,采用超声波化学清洗。沉积时间

90min。在离子源参数不变的情况下,分别制备了室温、100、200、300、400 衬底温度下沉积的 CIS 薄膜,并将室温下沉积的薄膜进行 100、200、300、400 退火热处理。退火是在薄膜沉积完成后,随即在真空室进行的。

使用 XRD (BRUKER-ax5-D8-ADVANCE) 和 AFM (CSPM5000) 测量 CIS 薄膜的结构形成和表面形貌。使用 Lambda900 分光光度计测量薄膜的透射率以分析薄膜的光学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 和图 2 分别是室温、100、200、300、400 衬底温度下溅射沉积的 CIS 薄膜的 XRD 图谱。

由图 1 和图 2 可知,室温下沉积的 CIS 薄膜已经生成黄铜矿结构的多晶,最强衍射峰为 (112)、

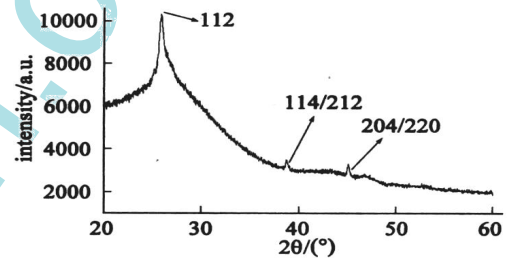


图 1 衬底温度为室温下制备 CIS 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for the CIS thin films grown at room temperature

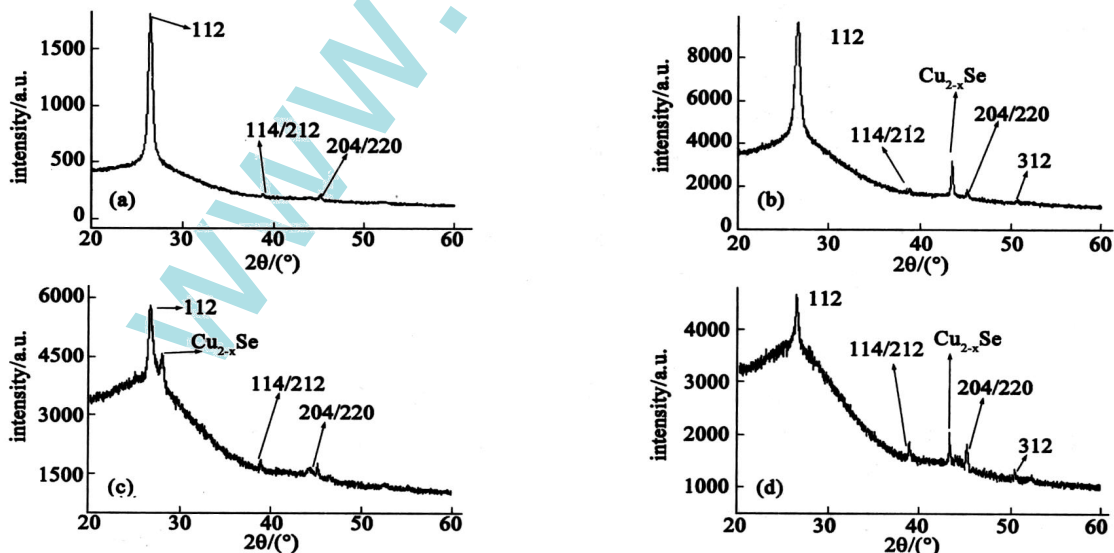


图 2 不同衬底温度制备的 CIS 薄膜的 XRD 衍射谱

Fig. 2 XRD spectra for the CIS thin films grown at different substrate temperatures

(a) 100 ;(b) 200 ;(c) 300 ;(d) 400

(114/212)、(204/220),与标准谱相符。最强衍射峰并不尖锐,半高宽大,存在明显的非晶态相,说明 Cu/In/Se 没有完全结合形成 CuInSe<sub>2</sub>,致使薄膜结晶状况差,生长不连续。当加热衬底温度为 100 和 200 时,CIS 薄膜黄铜矿结构的特征衍射峰(112)十分尖锐,杂质峰较少,非晶态相明显降低,表明 Cu/In/Se 大部分结合形成了 CuInSe<sub>2</sub>,结晶状况良好。在 200 图谱中出现 Cu<sub>2-x</sub>Se 特征峰,说明薄膜中 Cu 和 Se 的含量较多。当加热温度为 300 和 400 时,同样出现了 Cu<sub>2-x</sub>Se 特征峰,且杂质峰开始增多,非晶态相明显增大,结晶情况变差。原因是高温加热衬底沉积 Cu/In/Se 时,熔点较低的 In/Se 大量挥发,从而影响了薄膜的生长。

图 1 与图 2 对比可知,进行较低温加热衬底处理的薄膜结晶情况要更好些。CIS 薄膜在低温加热衬底沉积时,薄膜生长情况良好,可以持续在 112 晶向上生成晶粒,呈现出良好的薄膜特性。但在较高温下沉积薄膜时,会使薄膜的化学计量比偏离理想化学计量比,从而使薄膜的缺陷增多。这样就导致了薄膜无法在 112 晶向上持续生成晶粒,并可能出现非择优取向的旋转,从而影响薄膜的质量<sup>[12]</sup>。

图 3 是在室温下沉积薄膜后,立即在高真空中进行退火 1h 制备的 CIS 薄膜的 XRD 图谱。图 3 中各谱线衍射峰尖锐,没有杂质峰,薄膜结晶情况良好。最强衍射峰(112)出现了偏移,主要是受薄膜应力影响所致。随着退火温度的增加,XRD 衍射强度也随之增加,非晶态相明显降低,薄膜的晶粒逐渐长大(与 AFM 结构相符)。(112)衍射峰十分尖锐,其它衍射峰较之可忽略不计,且随着温度的增加愈发明显,说明薄膜在 112 晶向上的连续生长趋势随退火温度的增加而加强,而(114/212)和(204/220)衍射峰十分弱,说明薄膜在这两晶向上有一定的生长趋势,但十分弱,可以忽略不计,薄膜具有强烈的单

一晶向生长现象;与不作退火处理的 CIS 薄膜相比,经过退火处理的薄膜生长情况良好,非晶态相明显降低。原因可能在于 Cu/In/Se 溅射沉积至衬底上时,仍旧处于单一状,只有一部分形成结合 CIS 晶粒,薄膜结晶状况不好。当进行退火处理后,加剧了原子间的扩散行为,从而使大部分 Cu/In/Se 结合形成 CIS 晶粒,且退火后晶粒间相互结合得会更加紧密,使薄膜在沉积的范围内均匀化。因此采用适当的热处理温度既可以提高 CIS 薄膜的结晶性能,又可以使所制备的 CIS 薄膜沉积均匀。

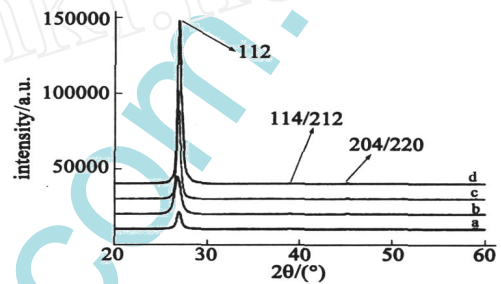


图 3 退火后 CIS 薄膜的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns for the CIS thin films annealed at different temperatures (a) 100 ; (b) 200 ; (c) 300 ; (d) 400

从上述的 XRD 图谱分析可以得知,使用离子束溅射沉积得出的 CIS 薄膜具有黄铜矿结构且在 112 晶向上具有择优取向生长趋势,同时也在其它晶向上有不同程度的生长。经过一定的热处理后,薄膜在 112 晶向上的生长越发突出和加剧,其它晶向上的生长随之减弱。

## 2.2 AFM 分析

利用 AFM 测量离子束沉积制备的 CIS 薄膜的表面形貌,图 4 示出了室温和不同温度退火条件下 CIS 薄膜的 AFM 照片。

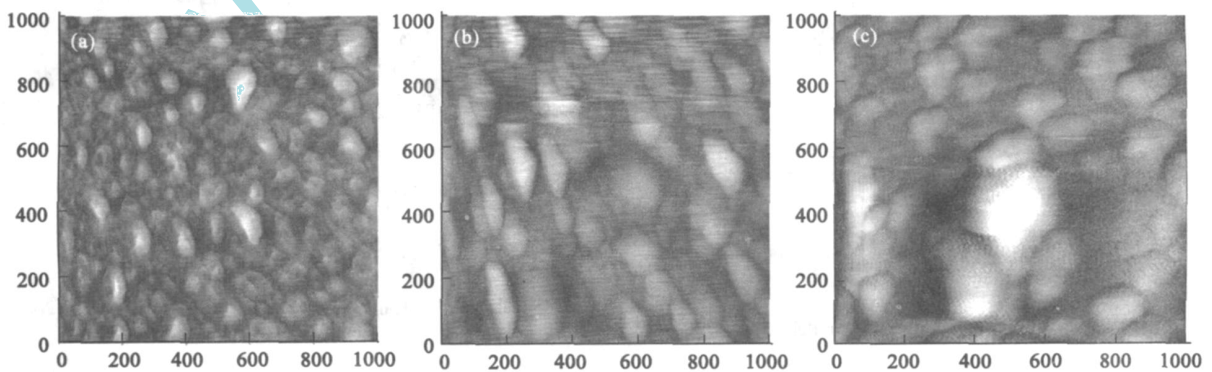


图 4 不同退火下的 CIS 薄膜的 AFM 照片(单位:nm)

Fig. 4 AFM images for the CIS thin films annealed at different temperatures (a) room temperatures ; (b) 300 ; (c) 400



由图4可得,室温下沉积的 CIS 薄膜表面粗糙、颗粒分布不均匀,晶粒尺寸约为 110nm。当退火温度为 300 和 400 时,晶粒尺寸分别约为 200nm 和 430nm,颗粒分布较均匀,晶粒尺寸随退火温度的增加而增加,但在 400 时薄膜出现明显的缺陷。结果说明退火温度对薄膜结晶性能的影响较大,适当温度的退火处理可以使薄膜质量优化,有较好的结晶性能和紧密的晶体结构,但当退火温度升高,影响薄膜结晶因素增多,如在高温下,衬底表面形变、薄膜应力变大、材料本身缺陷增多等,都对薄膜的生长有较大的影响<sup>[12]</sup>。所以,选择适当的退火温度对薄膜进行热处理,是制备质量较好的 CIS 薄膜的关键之一。

### 2.3 CIS 薄膜光学特性

图5(a)和图5(b)是使用 Lambda900 分光光度计测量不同退火温度的 CIS 薄膜在可见光范围内的透射光谱和反射光谱。由图5(a)和图5(b)可以看出,随着退火温度的增加,CIS 薄膜在 300nm~800nm 波段的透射率也随之减少,在 300nm~650nm 波段透射率变化较大,650nm~800nm 波段变化趋势放

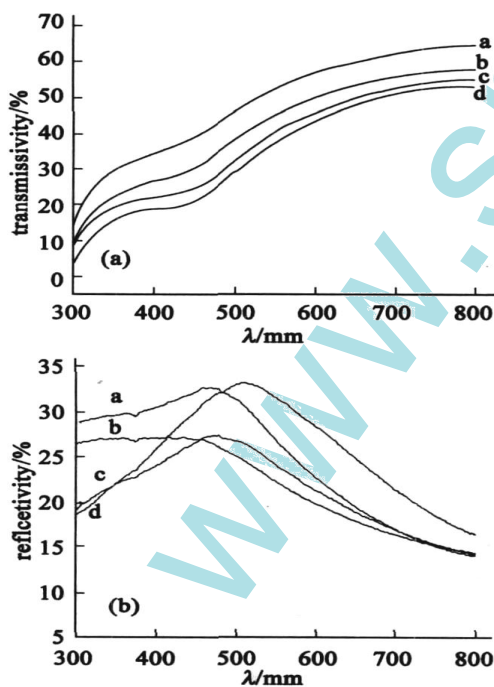


图5 不同退火温度的 CIS 薄膜的透射光谱(a)和反射光谱(b)

Fig. 5 Transmissivity patterns (a) and reflectivity (b) for CIS thin films annealed at different temperatures (a) 100 ; (b) 200 ; (c) 300 ; (d) 400

缓。300nm~800nm 波段反射率随退火温度的升高先增加后减少,有最大的反射值,原因可能与薄膜富 Cu 有关。在忽略能量损失的前提下,吸收率由  $\bar{A} = 1 - \bar{R} - \bar{T}$  得出,如表1( $\bar{A}$ 为平均吸收率, $\bar{R}$ 为平均反射率, $\bar{T}$ 为平均透射率)。

表1 不同退火温度的 CIS 薄膜在不同波段的平均吸收率  
Tab. 1 Average absorption coefficients for CIS thin films annealed at different temperatures

	$\bar{A}$			
	a	b	c	d
300nm~500nm	40%	55%	58%	60%
500nm~800nm	30%	40%	43%	45%

退火温度为 100 时,薄膜在波段 300nm~500nm 的平均透射率约为 40%,薄膜有较高的吸收率;在 500nm~800nm 的平均吸收率约为 30%。当退火温度升高至 400 时,300nm~500nm 的平均吸收率增至 60%。由此可知,离子束溅射制备的 CIS 薄膜符合 CIS 结构禁带宽度的结论,该带隙与太阳光的吸收材料的最佳带隙宽度范围在 1.4eV~1.6eV 一致<sup>[12]</sup>,由此可断定使用离子束溅射制备的 CIS 薄膜的确具有黄铜矿结构。随着退火温度的增加,薄膜的吸收率也增加,说明热处理后薄膜结晶性能好,结构稳定。

### 3 结论

采用离子束溅射三元复合靶,省略硒化工艺,通过改变衬底温度和退火温度等条件,直接制备的 CIS 薄膜具有黄铜矿结构,能带结构与理论相符,当经过适当的热处理后,薄膜内部晶体结构稳定,分布均匀,晶粒生长良好。具有强烈的单一晶向生长现象。在其它工艺参数一致的情况下,改变衬底温度和退火温度对 CIS 薄膜的性能影响比较明显。所以,使用离子束溅射沉积 CIS 薄膜在技术上是可行的。如何改进离子源参数和其它沉积条件,提高离子束溅射 CIS 薄膜的沉积速率和质量,将是今后研究的重点,也是离子束溅射沉积 CIS 薄膜技术能否在薄膜太阳能电池中应用获得突破的关键。

### 参 考 文 献

- [1] Xie D T, Zhao K, Wang L F, et al. Acta Phys. Sin. 2002, 51: 1377
- [2] Timmo K, Altsaar M, Raudoja J, et al. Thin Solid Films. 2007, 515: 5887 - 5890

- [3] Yuksel O F, Baso B M, Safak H, et al. Phys. 2001 ,A73 :387  
[4] 敖建平, 孙 云, 王晓玲, 等. 半导体学报. 2006 ,27(8) :  
1406  
[5] Ramakrishna Reddy K T, Forbes I, Miles R W, et al. Mater  
Lett. 1998 ,37 :57  
[6] Norsworthy G, Leidholm C R, Halani A, et al. Solar Energy  
Materials & Sola Cells. 2000 ,60 :127  
[7] Yoshino K, Yokoyama H, Maeda K, et al. J. Appl. Phys.  
1999 ,86 :4354  
[8] Merino J M, Martin J L, De Vidales, et al. J. Appl. Phys. 1996  
[9] 汤会香, 严 密, 张 挥, 等. 半导体学报. 2004 ,25 :741  
[10] 李 键, 朱 洁. 物理学报. 2007 ,56 :574  
[11] 庄大明, 张 弓. 新材料产业. 2005 ,4 :43  
[12] Müller J, Nowoczin J and Schmitt H. Thin Solid Film. 2006 ,  
496 :364  
[13] 刘金声. 离子束溅射沉积薄膜技术及应用. 北京. 国防  
工业出版社. 2003  
[14] 尤大伟. 真空科学与技术学报. 2009 ,29(1) :107

www.cnki.net  
www.spm.com.cn