

磁控溅射金属预置层后硒化法制备 CuInSe₂ 薄膜工艺条件的优化*

汤会香¹ 严 密¹ 张 辉¹ 张加友² 孙 云² 薛玉明² 杨德仁¹

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 南开大学光电子研究所, 天津 300071)

摘要: 采用四因素四水平的正交实验法优化了磁控溅射金属预置层后硒化法制备 CuInSe₂ 薄膜的工艺条件。调节四个较为重要的影响因素, 即 Cu/ In 比、硒化时间、硒化温度和硒源温度制备得到 16 个 CuInSe₂ 样品。用 Hall 效应仪对薄膜的电学性能进行了研究, 并且通过 XRD 研究了薄膜的结构性能。得到了制备具有较好电学性能的 CuInSe₂ 薄膜的优化条件为: Cu/ In 比 1.133, 硒化温度 420 ℃, 硒化时间 20min, 硒源温度 200 ℃。在此优化条件下得到的薄膜 Hall 迁移率可以达到 $3.19 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, XRD 结果表明薄膜中没有杂相存在。

关键词: 正交实验; CuInSe₂ 薄膜; 优化制备

EEACC: 4210; 0520; 8210

中图分类号: TN304. 055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)06-0741-04

1 引言

CuInSe₂(CIS) 薄膜材料是制作多晶薄膜太阳电池吸收层的最有前途的材料之一。它的禁带宽度为 1.04eV, 且为直接带隙材料, 吸收系数在 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 只需要 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 厚的薄膜就可以吸收大部分的太阳光, 从而大大降低太阳能电池成本。目前 ZnO/ CdS/ CIS 结构的薄膜太阳电池效率已达 17.6%, 而采用顺次共蒸发法制备的小面积(大约 0.5 cm^2) 的 Cu(In, Ga) Se₂ 电池效率达到 18.8%^[1]。CIS 或 CIGS 的制备方法很多, 有溅射法^[2]、热解喷溅法^[3]、分子束外延法^[4]、电化学沉积法^[5]、物理气相沉积法^[6]等, 目前, 从技术上看, CIS 或 CIGS 的制备采用共蒸发法和溅射金属预置层后硒化法比较成熟。溅射金属预置层后硒化法制备 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。但

是由于 CIGS 薄膜是多元化合物, 其电学性能对原子配比及晶格匹配不当而产生的结构缺陷过于敏感, 作为光伏层的 CIGS 薄膜材料在制备过程中需要控制的因素较多, 工艺重复性较低, 高效电池成品率不高, 制约了产业化的进程。

而正交实验法是一种解决双因素或多因素实验问题的方法^[7]。这种试验方法通过方差分析、F 检验、分析各因素对指标影响的显著性(影响程度以 a 表示), 明确因素的重要性, 极差分析则得指标随每个因素的变化趋势等, 可以确定最佳水平, 得到理想的指标水平搭配, 从而获得最佳工艺条件。到目前为止, 国内外关于这方面的报道很少。本文采用了正交实验法对制备 CuInSe₂ 薄膜的工艺条件进行优化。因为薄膜的迁移率是表征材料性能好坏的重要因素, 并且和太阳电池的效率有一定的关系, 所以本文通过四因素四水平的正交实验法, 观察了 Cu/ In 比、硒化温度、硒化时间和硒源温度四个因素对磁控溅射

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2001AA513023) 和国家杰出青年基金(批准号: 60225010) 资助项目

汤会香 女, 1978 年出生, 博士研究生, 现从事太阳电池材料和器件的研究。

严 密 男, 1966 年出生, 教授, 现从事磁性材料、太阳能电池材料和表面工程的研究。

杨德仁 男, 1964 年出生, 教授, 现从事硅材料和太阳能电池和纳米材料的研究。

2003-05-31 收到, 2003-08-03 定稿

©2004 中国电子学会

金属预制层后硒化法制备的 CuInSe₂ 薄膜迁移率的影响, 确定了较高迁移率的 CuInSe₂ 薄膜的优化条件, 并且考察了各个因素对薄膜迁移率的重要性.

2 实验

用中频交流溅射设备, 以 Ar 气为工作气体, 在镀有 Mo 的玻璃基片上依次溅射沉积 Cu, In 预置层, 通过控制扫描次数来控制 Cu/ In 比. Cu, In 靶的纯度为 99. 999%, 靶材尺寸为 124mm × 254mm, Mo/ 玻璃基片以及 Cu, In 预置薄膜需经去离子水清洗, 氮气吹干. 在 Cu/ In 预制层溅射完之后, 在固态硒气化的气氛下对其进行硒化. 正交试验采用四因素五水平的正交表, L₁₆(4⁵), 去掉最后一列, 设计四因素四水平正交实验, 制备了 16 个样品, 实验条件见表 1. 用 Hall 效应测量系统(美国 BIO-RAD 公司生产的 HL5500) 测试得到的 Hall 迁移率作为评价指标, 考察了各工艺条件对薄膜电学性能的影响. 最后通过 Hall 迁移率和 XRD 验证了所得到的最佳工艺条件.

表 1 正交试验的因素及水平

Table 1 Factors and the levels of the orthogonal experiment

因素水平	Cu/ In 比 / 原子个数	硒化温度 / °C	硒化时间 / min	硒源温度 / °C
1	1. 345	380	40	180
2	1. 133	470	20	200
3	1. 02	420	30	220
4	0. 86	510	50	240

3 结果与讨论

3.1 直接观察

从表 2 中可以直接看出 5 号样品的 Hall 迁移率为 2. 3cm²/(V·s), 在正交表中这个结果是最好的, 其工艺条件是 A₂B₁C₂D₃, 即 Cu/ In 比为 1. 133, 硒化温度为 380 °C, 硒化时间为 20min, 硒源温度为 220 °C.

3.2 极差分析结果

根据表 2 中极差 R 的大小, 可以看出 Cu/ In 比的极差最大, 是重要因素, 硒化时间和硒化温度是比较重要的因素, 硒源温度是影响较小的因素. 从每个因素随着水平的变化趋势可以看出最优水平组合为 A₂B₃C₂D₂, 即 Cu/ In 比为 1. 133, 硒化温度

420 °C, 硒化时间 20min, 硒源的温度 200 °C.

表 2 正交实验法制备的 CuInSe₂ 薄膜的实验结果

Table 2 Experimental results of CuInSe₂ thin films prepared by orthogonal experiment

Cu/ In 比 / 原子个数	硒化温度 / °C	硒化时间 / min	硒源温度 / °C	试验结果				
				A	B	C	D	迁移率 /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	1	1	1	1	1	1	1	0.475
2	1	2	2	2	2	2	2	1.5
3	1	3	3	3	3	3	3	0.541
4	1	4	4	4	4	4	4	1.92
5	2	1	2	2	3	3	3	2.3
6	2	2	1	4	4	4	4	0.395
7	2	3	4	1	1	1	1	1.16
8	2	4	3	2	2	2	2	1.26
9	3	1	3	4	4	4	4	0.0882
10	3	2	4	3	3	3	3	0.675
11	3	3	1	2	2	2	2	1.15
12	3	4	2	1	1	1	1	0.0966
13	4	1	4	2	2	2	2	0.714
14	4	2	3	1	1	1	1	0.152
15	4	3	2	4	4	4	4	1.01
16	4	4	1	3	3	3	3	0.0909
均值 I	1. 109	0. 894	0. 528	0. 471				
均值 II	1. 279	0. 681	1. 227	1. 000				
均值 III	0. 659	0. 965	0. 667	0. 902				
均值 IV	0. 335	0. 842	0. 961	1. 010				
极差 R	0. 944	0. 284	0. 699	0. 539				

3.3 方差分析结果

对正交实验结果的方差分析结果见表 3. 表中的数据来源: 平方和取 S 项的计算值; 自由度 $f_i =$ 水平数 - 1; $f_{\text{总}} =$ 试样号 - 1; $f_{\text{误}} = f_{\text{总}} - (f_A + f_B + f_C + f_D)$; 均方 = 平方和 / 自由度; $F_{\text{检验}} =$ 因素均方 / 误差均方; 临界值从表中查得. 由方差分析可以看出, 四个因素对迁移率的影响顺序是 Cu/ In 比 > 硒化时间 > 硒源温度 > 硒化温度. 其中 Cu/ In 比对 Hall 迁移率的影响最大, 这是因为 CuInSe₂ 的电学性能主要是由薄膜的化学计量比决定^[8]; 其他的三个因素是热处理条件, 热处理可降低活化能, 说明多晶的 CuInSe₂ 薄膜中的电导率是由势垒决定的^[9]. 但是四个因素的 $F_{\text{检验}}$ 均小于 $F_{0.10}(3, 3)$, $F_{0.05}(3, 3)$ 和 $F_{0.01}(3, 3)$, 说明在实验选取的水平范围内都不显著. 从降低成本和节约能源考虑, 应选择尽可能适当的工艺条件.

表 3 方差分析表

Table 3 Analysis of variance table

方差来源	偏差平方和 S_i	自由度 f_i	平均偏差 平方和 V_i	F 检验	显著性 P
Cu/ In	2. 0	3	0. 667	1. 060	很低
硒化温度	0. 176	3	0. 0587	0. 0933	很低
硒化时间	1. 730	3	0. 577	0. 917	很低
硒源温度	0. 960	3	0. 320	0. 509	很低
误差	1. 888	3	0. 629	-	-
$F_{0.10}(3, 3) = 5. 390 \quad F_{0.05}(3, 3) = 9. 280 \quad F_{0.01}(3, 3) = 29. 500$					

综上所述, 可以得出磁控溅射金属预制层后硒化法制备 CuInSe₂ 薄膜优化的工艺条件为: Cu/ In 比 1. 133, 硒化温度 420 ℃, 硒化时间 20min, 硒源温度 200 ℃。

3.4 验证实验

在优化的实验条件下进行重复试验, 发现重复性较好, Hall 测量系统测试得出的 Hall 迁移率为 $3.19\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 高于正交实验中的全部 16 个实验。XRD 的测试结果如图 1 所示, 从图中可以看出得到的多晶 CuInSe₂ 薄膜中没有杂相的存在, 且从衍射峰的半高宽可以看出薄膜结晶性能良好, 从衍射峰的强度上可以看出具有〈112〉方向的择优取向, 这为制作较好的太阳能电池做好了准备, 并证明了该最佳工艺条件的合理性。

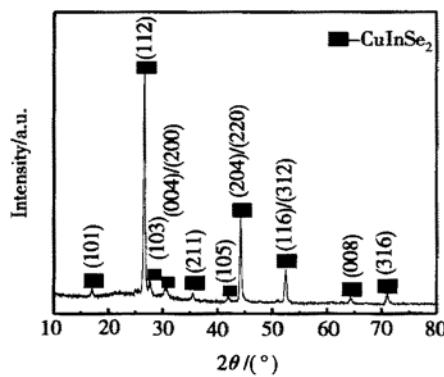
图 1 最佳工艺条件下 CuInSe₂ 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of the CuInSe₂ thin films prepared at optimized fabrication parameters

4 结论

本文通过四因素四水平的正交实验法优化了磁控溅射金属预制层后硒化法制备 CuInSe₂ 薄膜的工艺条件。用 Hall 迁移率作为正交实验的判断依据, 得出了制备具有较好电学性能的 CuInSe₂ 薄膜的优化条件为: Cu/ In 比 1. 133, 硒化温度 420 ℃, 硒化时间 20min, 硒源温度 200 ℃。在此优化条件下得到的薄膜的 Hall 迁移率可以达到 $3.19\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, XRD 结果说明薄膜中没有杂相存在, 从而证明了该优化工艺条件的合理性。

参考文献

- [1] Shay J L, Kasper H M. Direct observation of Cu d levels in I - III VI₂ compounds. Phys Rev Lett, 1972, 29: 1162
- [2] Ramakrishna Reddy K T, Forbes I, Miles R W, et al. Growth of high-quality CuInSe₂ films by selenising sputtered Cu/ In bilayers using a closed graphite box. Mater Lett, 1998, 37: 57
- [3] Norsworthy G, Leidholm C R, Halani A, et al. CIS film growth by metallic ink coating and selenization. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 60: 127
- [4] Yoshino K, Yokoyama H, Maeda K, et al. Optical characterizations of CuInSe₂ epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy. J Appl Phys, 1999, 86(8): 4354
- [5] Zheng Guangfu, Yang Hongxing, Man Cheuk-ho, et al. A novel semiconductor CIGS photovoltaic material and thinn-film ED technology. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(11): 1357
- [6] Merino J M, Martin J L, De Vidales, et al. Composition effects on the crystal structure of CuInSe₂. J Appl Phys, 1996, 80(10): 5610
- [7] Compiler group of orthogonal experiment methods. Orthogonal experiment methods. Beijing: National Defence Industry Press, 1976 (in Chinese) [《正交试验法》编写组. 正交试验法. 北京: 国防工业出版社出版, 1976]
- [8] Martil I, Santamaria J, Iborra E, et al. CuInSe₂ thin films produced by rf sputtering in Ar/H₂ atmospheres. J Appl Phys, 1987, 62(10): 4163
- [9] Guillén C, Herrero J. Investigations of the electrical properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films. J Appl Phys, 1992, 71(11): 5479

Optimization of Fabrication Parameters of CuInSe₂ Thin Films by DC-Magnetron Sputtering the Metal Precursor Followed by Selenization*

Tang Huixiang¹, Yan Mi¹, Zhang Hui¹, Zhang Jiayou², Sun Yun², Xue Yuming² and Yang Deren¹

(1 State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 Institute of Photoelectric Thin Films and Device, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The optimized preparation of CuInSe₂ thin films by DC-magnetron sputtering the metal precursor followed by selenization is investigated by means of the four-factor and four-level orthogonal experimental method. In the experiments, four important factors including the ratio of Cu/ In, the time of selenization, the temperature of selenization, and the temperature of selenium are changed, and then sixteen samples are fabricated. The electrical properties of the CuInSe₂ thin films are studied by the Hall effect measurement system. It is found that the optimized fabrication parameters of CuInSe₂ thin films with good electrical properties are that the ratio of Cu/ In is 1.133, the time of selenization is 20min, the temperature of selenization is 420 °C, and the temperature of selenium is 200 °C. The Hall mobility of the CuInSe₂ film prepared under the optional conditions is 3.19cm²/(V·s). X-ray diffraction (XRD) results indicate that the CuInSe₂ thin films are well crystallized, and there is no other phase in the film.

Key words: orthogonal experiment; CuInSe₂ thin films; optimized fabrication

PACC: 7360F; 8155C; 7220

Article ID: 0253-4177(2004)06-0741-04

* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China(No. 2001AA513023) and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 60225010)

Tang Huixiang female, PhD candidate, was born in 1978. She is working on the area of photovoltaic materials and devices.

Yan Mi male, professor, was born in 1965. He is working on the area of magnetic materials, photovoltaic materials and the surface engineering.

Yang Deren male, professor, was born in 1964. He is working on the area of silicon materials, photovoltaic materials and nano materials.

Received 31 May 2003, revised manuscript received 3 August 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics