

CuInS₂ 薄膜的制备及光学特性*

谢俊叶¹, 李 健^{1,2}, 王延来^{1,2}

(1. 内蒙古大学 物理科学与技术学院, 内蒙古 呼和浩特 010021;

2. 内蒙古自治区高等学校半导体光伏技术重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 真空共蒸发在玻璃衬底上制备 CuInS₂ 薄膜。研究不同 Cu、In、S 元素配比、不同热处理条件对薄膜的结构、化学计量比及光学性能的影响。实验结果给出: 在元素配比中 S 的原子比 x 选择极为重要(实验选 $0.2 \leq x \leq 2$), 本实验 Cu、In、S 最佳原子比为 1: 0.1: 1.2。用 $x(\text{Cu}): x(\text{In}): x(\text{S}) = 1: 0.1: 1.2$ 原子比混合沉积的薄膜, 经 400℃ 热处理 20min 后, 得到黄铜矿结构的 CuInS₂ 薄膜, 沿 [112] 晶向择优生长, 平均晶粒尺寸为 38.06nm; 薄膜表面致密平整, 厚度为 454.8nm, 表面粗糙度为 13nm; 薄膜中元素的化学计量比为 1: 0.9: 1.5, 光学吸收系数达 10^5 cm^{-1} , 直接光学带隙 1.42eV。

关键词: 真空共蒸发; CuInS₂ 薄膜; 热处理; 光学特性

中图分类号: O484.1; O484.4⁺1 文献标识码: A
文章编号: 1001-9731(2011) 增刊 I - 0129-04

1 引言

I B- IIIA- VIA 族三元化合物直接带隙半导体因具有良好的光吸收性能成为制备多晶薄膜太阳能电池吸收层的最有潜力的薄膜材料之一。在 I B- IIIA- VIA 族中, 综合性能优异的 CuInS₂ 引起人们的广泛关注。它的低温相为黄铜矿结构, 光学带隙(1.50eV) 接近薄膜太阳能电池的最佳禁带宽度值(1.45eV), 对可见光的吸收系数可达 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 化学性能稳定, 将其作为太阳能电池的吸收层, 只需很薄的厚度就能吸收约 90% 的太阳光可大大降低电池成本^[1]。CuInS₂ 薄膜常见的制备方法有多种, 如: 真空蒸发法^[2,3]、溅射 Cu-In 合金硫化法^[4,5]、电化学沉积法^[6]、化学水浴法^[7]、喷雾热解法^[8,9]、连续离子层吸附反应法^[10,11] 等。但不同制备方法得到的 CuInS₂ 薄膜的结构、形貌和光电性能均有很大的差异, 且光学带隙可在 1.3~ 1.7eV 间变化^[12,14]。目前, CuInS₂ 薄膜太阳能电池实验室最高转换效率是 13%^[15], 与理论值(28%~ 32%) 相比差距很大^[16], 所以在研究制备方面有很大的提升空间。

本工作采用工艺简单、易操作的真空蒸发法, 以单质的 Cu、In、S 粉末为原料, 在单一源中共同蒸发制备 CuInS₂ 薄膜, 研究不同材料配比、热处理工艺等对薄

膜的结构、化学计量比、光学性能的影响。

2 实验

2.1 蒸发元素配比的选取

由于 Cu、In、S 3 种元素的蒸发速率、温度及饱和蒸汽压相差较大, 在选取 Cu、In、S 的配比时, 根据热蒸发速率的计算公式:

$$J_m = \frac{dN}{A dt} = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi mk T}} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\approx 2.64 \times 10^{24} P_v \left(\frac{1}{\sqrt{TM}} \right) (\text{个}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}, \text{Pa}) \quad (1)$$

P_v 为饱和蒸气压, M 为物质的摩尔质量, T 为蒸发温度; 计算得到 Cu、In、S 3 种元素的原子配比为: Cu: In: S = 1: 0.1: 0.2。因采用真空共蒸时 3 种元素中 S 最易蒸发, 故本实验在选取 3 种元素配比时, 固定 Cu、In 原子比改变 S 原子比的含量 $x(\text{Cu}): x(\text{In}): x(\text{S}) = 1: 0.1: X$, 其中 X 是 S 原子比变化值(以下文中 X 意义均相同)。

实验中 X 的值选取从理论计算的 0.2 开始, 逐步增加 S 的含量, 最大为 CuInS₂ 化学式的原子比值 2.0, 即 X 取值为: 0.2、0.5、0.8、1.0、1.2、1.5、1.8、2.0。

2.2 薄膜的制备

将高纯 Cu、S 粉和 In 按 $x(\text{Cu}): x(\text{In}): x(\text{S}) = 1: 0.1: X$ 混合研磨均匀, 基底是清洗洁净的载玻片, 蒸发源是高纯钼舟。

沉积薄膜条件: 真空度为 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 蒸发电流为 180A, 时间 4min, 沉积的薄膜表面均匀, 颜色为灰色。真空蒸发制备的薄膜多为非晶态或结晶状况较差的多晶态, 故需进行后续热处理改善薄膜的性能。

2.3 薄膜的热处理

热处理工艺是在自动控温石英扩散炉中进行, 用 300mL/min 的 N₂ 保护, 温度分别为 350、380、400、450℃; 时间为 40、30、20、20min。热处理后得到的薄膜表面均匀致密。

2.4 薄膜性能的测试

采用 D/max- IIIA 型衍射仪(XRD) (Cu K α , $\lambda = 0.154187 \text{ nm}$, 日本理学)、CSPM 5500 型原子力显微镜(AFM)、S-3400 型场发射扫描电子显微镜含能谱分析

* 基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2009MS0109); 内蒙古大学“211 工程”创新人才研究生培养资助项目(2-2-2.1); 内蒙古大学高层次人才引进项目科研启动资助项目(Z20090144)

收到初稿日期: 2010-08-23

收到修改稿日期: 2010-11-16

通讯作者: 李 健

作者简介: 谢俊叶 (1981), 女, 在读硕士, 研究方向为半导体光谱材料。

仪(EDS)(日本日立)、ET 3000 型轮廓仪(日本 KOSA-KA LABORTORY LTD)及 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计对薄膜的晶相结构、表面形貌及粗糙度、化学成分、膜厚、光学性能等进行测试表征。

3 结果与讨论

3.1 CuInS_2 薄膜的 XRD 分析

图 1 给出 S 原子比 $X = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0$ 的薄膜经 350°C , 40min 热处理后 CuInS_2 薄膜的 XRD 图。

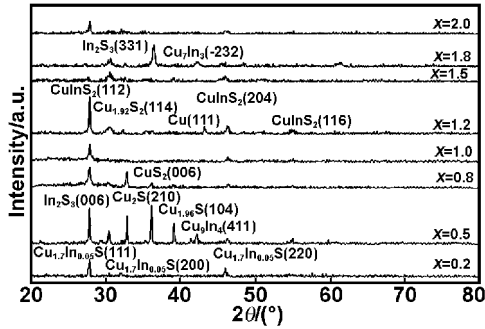


图 1 不同 X 值 CuInS_2 薄膜的 XRD 图 (350°C ; 40min)

Fig 1 The XRD patterns of the different X CuInS_2 thin films (350°C ; 40min)

不同 X 值制备的薄膜经 350°C , 40min 热处理后, 结果由图 1 可知: $X = 0.2$ 即 $x(\text{Cu}) : x(\text{In}) : x(\text{S}) = 1 : 0.1 : 0.2$ 沉积的薄膜没有出现 CuInS_2 衍射峰, 在 2θ 为 $27.667, 31.898, 45.848^\circ$ 处出现 $\text{Cu}_{1.7}\text{In}_{0.05}\text{S}$ 弱的三强峰, 因 S 原子较容易与 Cu、In 原子结合形成二元或三元化合物, 而 3 个原子间相互结合力是 Cu-S 大于 $\text{In-S}^{[17]}$ 。上述情况产生的原因可能是元素配比中 S 含量少而导致 In 挥发所致。

$X = 0.5, 0.8$ 的薄膜均在 $2\theta = 27.869(112 \text{ 晶向})$ 、 $46.311(204)$ 、 $54.913^\circ(116)$ 处出现黄铜矿结构的 CuInS_2 三强峰(与 PDF 65-2732 卡相吻合), 但仍含不同二元相的峰, 可见此两种配比条件也都不适合。

$X = 1.0$ 的薄膜出现 CuInS_2 的三强峰相对较弱, 说明该温度下 Cu、In、S 可以完全结合形成 CuInS_2 , 只是沉积粒子(团)获得的动能小, 在晶界扩散能力和表面活动能力较弱所以结晶情况还不太好。

表 1 CuInS_2 薄膜的化学成分的 EDS 结果(原子百分比; $X = 1.0, 1.2$)

Table 1 Chemical elements EDS result of CuInS_2 thin films (atom percentage, $X = 1.0, 1.2$)

Sample	Cu(at%)	In(at%)	S(at%)	Cu: In: S
$x(\text{Cu}) : x(\text{In}) : x(\text{S}) = 1 : 0.1 : 1.0$	53.34	20.7	25.96	1 : 0.4 : 0.5
$x(\text{Cu}) : x(\text{In}) : x(\text{S}) = 1 : 0.1 : 1.2$	29.78	26.6	43.61	1 : 0.9 : 1.5

从表 1 看到, $X = 1.0$ 的 CuInS_2 薄膜中 Cu 原子的百分含量是 53.34%, 分别是 In(20.7%)、S(25.96%) 的二倍多, 相应的 Cu、In、S 3 种原子比为 1 : 0.4 : 0.5, 严重偏离 1 : 1 : 2 的标准化学计量比。原因可能是配比中 S 含量相对少致使 Cu、In、S 没完全形成化合

$X = 1.2$ 的薄膜除出现相对较强 CuInS_2 薄膜的三强峰外, 还有较弱的 Cu 和 $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ 二元相的特征峰, 其中黄铜矿结构的 $\text{CuInS}_2(112)$ 晶向特征峰十分尖锐, 表明 Cu、In、S 大部分结合形成了 CuInS_2 , 但结晶状况不是很好。

$X = 1.5, 1.8, 2.0$ 时制备的薄膜未出现 CuInS_2 的峰, 而是出现 Cu、In、S 不同二元、三元相的特征峰。

分析图 1 结果可知, 配比中 S 含量只有 $X = 1.0$ 和 1.2 沉积的薄膜经 350°C , 40min 热处理后能获得结构相对较完整的 CuInS_2 薄膜, 所以本实验将选择 $X = 1.0, 1.2$ 的薄膜继续升高温度进行热处理, 目的寻找最佳热处理条件。

图 2 给出经 380 和 400°C 热处理 CuInS_2 薄膜的 XRD 图($X = 1.0, 1.2$)。

由图 2 曲线 a、b 可知, 两种配比制备的薄膜在 400°C , 20min 热处理后得到 CuInS_2 薄膜结构均良好。在热处理时间 20min 不变的情况下, 继续升高温度至 450°C 处理后薄膜基本挥发。说明本实验最合适的热处理条件是 400°C , 20min。

根据谢乐公式: $D = \frac{K\lambda}{\beta} \cos\theta$ (nm) 计算得到此时薄膜的平均晶粒尺寸分别为 27.26 和 38.06nm。

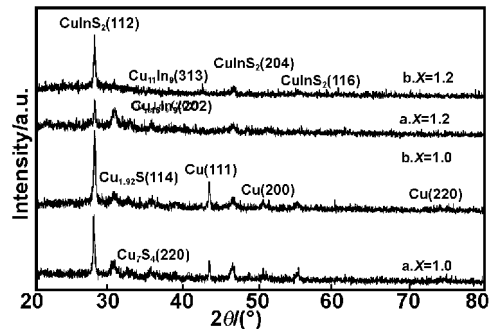


图 2 不同热处理条件 CuInS_2 薄膜的 XRD 图 ($X = 1.0, 1.2$)

Fig 2 The XRD patterns of CuInS_2 thin films at the different annealing condition ($X = 1.0, 1.2$)

3.2 CuInS_2 薄膜的化学成分和表面形貌分析

表 1 为 $X = 1.0, 1.2$ 的 CuInS_2 薄膜的化学成分分析(热处理: 400°C , 20min)。

物 CuInS_2 , 部分结合形成二元相 Cu_xS_y 、 Cu_xIn_y 、 In_xS_y 。在热处理过程中由于在高温 In、S 相对于 Cu 易升华, 所以大量的 In_xS_y 相的挥发使 In、S 严重短缺。这可从 XRD 衍射图谱中出现单质 Cu 的特征峰得到证明。

在 $X = 1.2$ 的薄膜中, Cu、In、S 原子的百分含量分别是 29.78%、26.6%、43.61%, 3 种原子比为 1:0.9:1.5, 相对接近标准化学计量比。适当增大 S 含量有助于 Cu、In、S 形成三元化合物 CuInS₂, 使热处理过程可改善薄膜的结晶状况而不会导致薄膜中 In、S 大量挥发。从 Binsma 的 Cu₂S-In₂S₃ 的拟二元相图^[18]来看, 该组分的偏离值是在 CuInS₂ 薄膜允许范围内(摩尔分数约 5%), 因此薄膜已具备 CuInS₂ 的物理化学性质。

图 3 给出 $X = 1.0, 1.2$ 的 CuInS₂ 薄膜的原子力显微镜(AFM)图(热处理: 400 °C, 20min)。

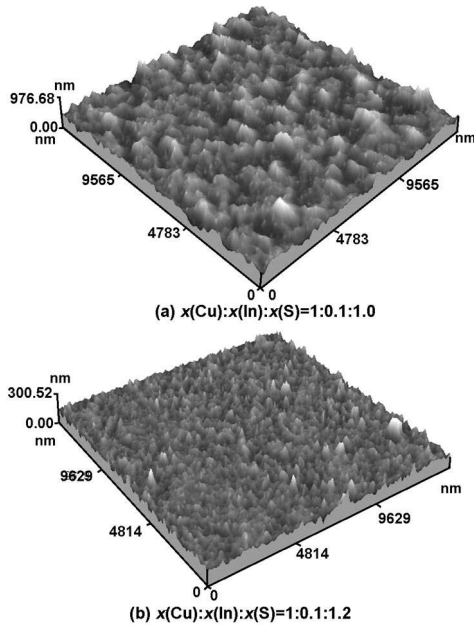


图 3 CuInS₂ 薄膜的 AFM 图($X = 1.0, 1.2$)

Fig 3 The AFM patterns of CuInS₂ thin films ($X = 1.0, 1.2$)

由图 3(a) 可清楚看到, $X = 1.0$ 的 CuInS₂ 薄膜表面凹凸不平、颗粒大小不均匀表面结构较疏松呈多孔结构, 这是因大量的 In₂S₃ 相的挥发所引起的。这可以从 XRD 衍射图和 EDS 分析表中得到验证。图 3(b) 给出 $X = 1.2$ 的薄膜表面情况明显优于 $X = 1.0$ 的薄膜, 表面平整致密、颗粒较均匀。

$X = 1.0, 1.2$ 的 CuInS₂ 薄膜表面平均粗糙度分别为 74.8 和 17.7nm, 与轮廓仪测得的 54 和 13nm 相符, 晶粒平均尺寸分别约为 160、120nm, 与谢乐公式计算的 27.26 和 38.06nm 相比要大, 主要来源于原子力显微镜在测量时, 触点会和薄膜表面的粒子有一定的拖拉效应, 从而使得原子力显微镜所示的晶粒比实际尺寸要大。

3.3 CuInS₂ 薄膜的光学特性

图 4 给出波长在 300~ 900nm 范围内, $X = 1.0, 1.2$ 的 CuInS₂ 薄膜的光透率曲线(热处理: 400 °C, 20min), 其中插图(a)、(b)为薄膜($X = 1.0, 1.2$)的吸收系数曲线, (c)、(d)为薄膜的光学带隙图。

从图 4 中看到, (a) 曲线即 $X = 1.0$ 的薄膜在紫外

可见光区的光透射率基本为零(在一定反射条件下), 而在近红外波段(850~ 900nm)透过率由 0 逐渐升高到 12%。而 $X = 1.2$ 薄膜的透过率曲线(b)在可见光区域内透过率由零缓慢增到 2.5%, 在近红外波段急剧上升到 22%。由此可知这两种配比的薄膜透过率均较低, 说明薄膜随晶化程度的提高, 晶粒增大晶界减少, 光散射减弱, 薄膜的光吸收增强。

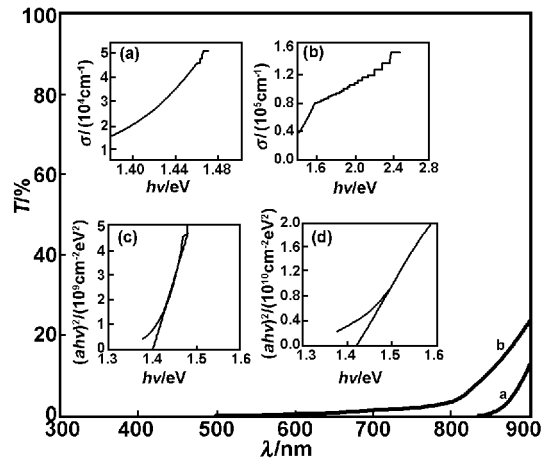


图 4 CuInS₂ 薄膜的透射光谱

Fig 4 The transmitted spectrum of CuInS₂ thin films

图 4 中插图(a) (b) 分别是薄膜的光吸收曲线。半导体薄膜的光吸收系数 α 可通过薄膜的光透率 T 和薄膜厚度 d 来计算:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

在一定反射条件下, 光吸收系数随薄膜透射率的减少而增大, 与薄膜厚度成反比。

插图(a) 给出 $X = 1.0$ 薄膜的光吸收系数 α 约在 10^4 cm^{-1} 量级, 光吸收系数随光子能量增加逐渐增大, 吸收边不明显。

插图(b) 是 $X = 1.2$ 薄膜的光吸收系数曲线。在波长 789nm(1.57eV) α 急剧增加, 即对应于吸收边, 曲线很陡吸收系数显著增大, 说明薄膜的本征吸收为电子直接跃迁过程, 即制备的 CuInS₂ 薄膜为直接带隙半导体材料。制备的薄膜光吸收系数都在 10^5 cm^{-1} 的范围, 与 CuInS₂ 的相关文献报道符合^[10, 11]。可见 $X = 1.2$ 要比 $X = 1.0$ 薄膜的光吸收系数高, 说明薄膜($X = 1.2$) 的结晶性能好、结构稳定, 薄膜表面平整致密, 元素组分较均匀, 这与 XRD、AFM、EDS 分析结果均相符。

直接禁带半导体的光学带隙 E_{gopt} 可由 Tauc 式得到:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

$h\nu, A$ 分别表示光子能量和常数。作 $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ 曲线, 并在吸收边附近作线性拟合, 拟合直线与横坐标的交点即为薄膜光学带隙 E_{gopt} 。图 4 中插图(c)、(d) 分别给出 $X = 1.0$ 和 $X = 1.2$ 的 CuInS₂ 薄膜 E_{gopt} 为 1.40、1.42eV。与单晶 CuInS₂ 的带隙 1.55eV^[19](黄

铜矿结构)相比减小约 0.1eV,可能是因为多晶薄膜中含有比较多的缺陷,如:空位缺陷(V_{Cu} 、 V_{In})、反位缺陷(In_{Cu} 、 Cu_{In})以及铜铜电中性缺陷对等,这些分布在晶界的缺陷会在其禁带中引入缺陷能级并产生新的能隙状态,从而使薄膜的光学带隙变小^[20]。

4 结 论

真空共蒸发制备 CuInS₂ 薄膜(玻璃衬底)。实验给出:配比中 S 含量 $X = 1.0$ 、 1.2 时可获得黄铜矿结构的 CuInS₂ 多晶薄膜。本实验最有效的热处理条件是 400 °C, 20min。经此条件处理的 CuInS₂ 薄膜($X = 1.2$)表面平整致密,颗粒均匀,沿[112]晶向择优生长,薄膜组分原子比虽偏离标准化学计量比但在可允许范围,薄膜的光吸收系数达 10^5 cm^{-1} 量级,直接光学带隙 E_{gopt} 为 1.42eV,接近太阳能电池材料的最佳带隙 1.45eV,适合用作薄膜太阳电池的吸收层。而 S 原子比 $X = 1.0$ 沉积的薄膜,经相同热处理后 CuInS₂ 薄膜虽仍为黄铜矿结构,但薄膜的表面粗糙度、化学计量比、光吸收系数以及光学带隙均逊于前者。

参考文献:

[1] Gupt A, Isomura S. [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 53: 385-401.
 [2] Bollero A, Trigo J F, Herrero J, et al. [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2167-2170.
 [3] Akaki Y, Komaki H, Yoshino K, et al. [J]. American Vacuum Society, 2002, 20: 1486-1487.
 [4] Seeger S, Harbauer K, Ellmer K. [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105: F8.
 [5] 查 杉, 元金石, 张 弓, 等. [J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27: 63-66.

[6] Nakamura S, Yamamoto A. [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 75: 81-86.
 [7] Oja I, Nanu M, Katerski A, et al. [J]. Thin Solid Films, 2005, 480-481: 82-86.
 [8] Pezar Tapia J M, Morales Acevedo A, Ortega Lopez M. [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93: 544-548.
 [9] Sahal M, Mañ B, Mollar M. [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2202-2204.
 [10] QIU Jr Jun, JIN Zheng Guo, QIAN Jir Wen, et al. [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(3): 399-404.
 [11] SHI Yong, JIN Zheng Guo, LI Churr Yan, et al. [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(9): 1286-1290.
 [12] 李 娟, 莫晓亮, 孙大林, 等. [J]. 物理化学学报, 2009, 25: 2445-2449.
 [13] LIU Xiao Yu, WANG Guang Jun, TIAN Bao Li, et al. [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(12): 2035-2038.
 [14] Akaki Y, Nomoto K, Nakamura S, et al. [J]. Journal of Physics, 2008, 100: F4.
 [15] Goto H, Hashimoto Y, Ito K. [J]. Thin Solid Films, 2004, 451-452: 552-555.
 [16] Nakabayashi T, Mivazawa, Hashimoto, et al. [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1997, 49: 375.
 [17] Meese J M, Manthuruthil J C, Locker D R. [J]. Bull Am Phys Soc, 1975, 20: 696.
 [18] Walter F, Braunger, Dittich H, et al. [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996, 355: 41-42.
 [19] Yakushev M V, Martin R W, Mudryi A V, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92: F3.
 [20] Bollero A, Trigo J F, Herrero J, et al. [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2167-2170

Preparation and optical properties of CuInS₂ thin films

XIE Jur ye¹, LI Jian^{1,2}, WANG Yan lai^{1,2}

(1. School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021 China;

2. Key Laboratory of Semiconductor Photovoltaic Technology at Universities of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010021, China)

Abstract: Vacuum co-evaporation method was utilized to obtain CuInS₂ thin films on glass substrates. The effects of different Cu-In-S mixed ratios and heat-treatment process under various conditions on the structure, stoichiometry, optical properties of CuInS₂ films were studied. Experimental results show that appropriate S atomic ratio, defined as X , is an important factor. In this paper, X value was chosen in range from 0.2 to 2 and the optimal ratio of Cu-In-S is 1: 0.1: 1.2. The thin films, which were deposited under the optimal ratio, show chalcopyrite structural of CuInS₂ and (112) preferred orientation by method of heat-treatment in N₂ for 20mins at 400 °C. The morphology of the thin films after heat treatment is compact and homogeneous. The average grain size, thickness and surface roughness are 38.06, 454.8 and 13nm, respectively. Stoichiometry of elements in thin film is 1: 0.9: 1.5. The absorption coefficient is 10^5 cm^{-1} and the optical band gap is 1.42eV.

Key words: vacuum co-evaporation; CuInS₂ thin film; heat treatment; optical property