

离子层气相反应法(ILGAR)制备 CuInS_2 薄膜的研究

邱继军 靳正国* 钱进文 石 勇 武卫兵

(天津大学材料学院先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

关键词: CuInS_2 薄膜; ILGAR 法; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶剂

中图分类号: O614.121; O614.372; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0399-06

Study on CuInS_2 Thin Films Grown by Ion Layer Gas Reaction (ILGAR) Method

QIU Ji-Jun JIN Zheng-Guo* QIAN Jin-Wen SHI Yong WU Wei-Bing

(Key Laboratory For Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education,

School of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: CuInS_2 thin films have been prepared by ion layer gas reaction (ILGAR) using $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as solvent, CuCl and InCl_3 as reagents and H_2S gas as sulfuration source. The effects of cationic concentrations and numbers of cycle on the properties of CuInS_2 film were investigated. The chemical composition, crystalline structure, surface topography, deposited rate, optical and electronic properties of the films were characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible spectrometry (UV-Vis) and Hall System. The results show that the crystalline of CuInS_2 thin films and the deposition rate have been improved with the increase of cationic concentration, while Cu_xS segregation phases appear with further increasing cationic concentration. The deposition rate is close to constant as cationic concentration is fixed. CuInS_2 thin film derived from lower cationic concentration is uniform, compact and good in adhesion to the substrates. The absorption coefficient of CuInS_2 thin films is larger than 10^4 cm^{-1} , and the band gap E_g is in the range of 1.30~1.40 eV. The dark resistivity of the thin film decreases from 50 to $10 \Omega \cdot \text{cm}$ and the carrier concentration ranges are over 10^{16} cm^{-3} .

Key words: CuInS_2 thin films; ILGAR methods; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solvent

0 引 言

I-III-VI₂ 族半导体薄膜太阳能电池具有价格低廉、性能优良和工艺简单等优点,已成为最有希望的光电转换器件,是当前国际光伏电池研究领域的热点之一。在 I-III-VI₂ 族半导体中, CuInS_2 因其光学禁带宽度适中(1.50 eV),可见光区域吸收系数较

高($6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$),化学稳定性好等特点而成为人们最为关注的薄膜太阳能电池材料之一^[1-5]。目前, CuInS_2 薄膜太阳能电池的最高转换效率约为 11%^[6,7],距理论转换效率(27%~32%)^[8]还有很大的差距,而改善 CuInS_2 薄膜质量是提高其光电转换效率的关键。研究表明, CuInS_2 薄膜的制备技术及工艺条件对薄膜的结构、形貌和光电性能的影响较大。目前,制备

收稿日期:2004-06-28。收修改稿日期:2004-11-27。

天津市重点基础研究项目(No.F103004)资助。

*通讯联系人。E-mail:zhgjin@tju.edu.cn

第一作者:邱继军,男,28岁,博士研究生;研究方向:能源材料。

CuInS₂ 半导体薄膜的方法主要有: 蒸镀法^[9]、电沉积^[10]、化学浴^[11]、化学气相沉积^[12]、分子束外延^[13]、喷射热解^[14-16]、连续离子层吸附反应法^[17]和离子层气相反应法^[18]等, 其中离子层气相反应法(ILGAR)具有工艺简单, 材料利用率高, 成膜质量较好, 能够低温下实现大面积制备等优点, 是制备高质量 CuInS₂ 薄膜的重要方法。在 ILGAR 法制备中, 阳离子在基片表面的吸附是关键的控制, 即阳离子溶液的特性具有重要的影响。Moeller^[18]等以 CH₃CN 和 H₂O 为阳离子溶剂制备了 CuInS₂ 薄膜, 但关于薄膜形貌和半导体特性的工艺控制还未见更多的报道。

本文采用 ILGAR 法, 以无毒 C₂H₅OH 取代 CH₃CN 为溶剂, 以 CuCl、InCl₃ 为原料, H₂S 为硫源在常温下合成 CuInS₂ 薄膜, 对影响成膜质量的工艺因素进行了较深入的探讨。

1 实验部分

1.1 前驱体溶液

所用试剂三氯化铜、氯化亚铜、硫化氢和乙醇均

为分析纯。

配制 $c_{\text{Cu}^{+}}/c_{\text{In}^{3+}}=1.55$ 的混合前驱体乙醇溶液各 50 mL, 其中 $c_{\text{In}^{3+}}$ 的浓度分别为 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 和 0.1 mol·L⁻¹, 滴加少量盐酸, 充分搅拌后待用。

1.2 薄膜制备

(1) 薄膜衬底采用玻璃基片(75 mm × 13 mm × 1 mm), 该基片依次用 20% HCl 溶液, 去离子水和丙酮溶液分别超声清洗 15 min 后, 干燥待用;

(2) 将玻璃基片浸入前驱体溶液中浸渍 10 s 后提拉形成 Cu-In 离子吸附层;

(3) 用 Ar 气流对吸附后的基片进行吹扫干燥, 去除 CH₃CH₂OH 溶剂;

(4) 在室温下通入 H₂S 气体进行硫化反应;

(5) 对表面吸附的残余 H₂S 和生成物 HCl 进行 Ar 气吹扫清除。重复上述(2)~(4)过程数次;

(6) 以 Ar 为保护气, 500 °C 1 h 热处理生成 CuInS₂ 薄膜。

具体的工艺参数见表 1。

表 1 工艺参数设计表

Table 1 Design parameters for CuInS₂ thin films by ILGAR

Serial No.	a	b	c	d	e	f	g	h	i
$c_{\text{In}^{3+}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.010	0.025 0	0.050	0.075 0	0.100 0	0.050 0	0.050 0	0.050 0	0.050 0
$c_{\text{Cu}^{+}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.015 5	0.038 7	0.077 5	0.116 3	0.155 0	0.077 5	0.077 5	0.077 5	0.077 5
Cycle numbers	10	10	10	10	10	5	20	30	40

1.3 薄膜分析

XRD 测定在 D/Max-2500 型 X-ray 衍射仪上进行, 使用 Cu K α 射线, 衍射光束经 Ni 滤波片滤波, 波长 $\lambda=0.15418$ nm, 扫描区间 10°~70°, 扫描速度 2°·min⁻¹, 管压为 40 kV, 管流 100 mA; XPS 谱在 EscA Multiplex Philips-1600 型多功能电子能谱仪上完成, 射线源为 Mg K α (1 486.6 eV), 双阴极靶, 电压为 15 kV, 功率 400 W, 薄膜表面各元素的含量分别由其对应峰的面积和机器灵敏因子共同确定, 灵敏度为 80 keps; SEM 观察在 Philips XL-30 扫描电子显微镜上进行; UV-Vis 透射光谱在 Beckman DU-8B 紫外-可见分光光度计获得, 扫描范围 300 nm 到 900 nm, 其光学吸收系数(α)根据公式(1)来计算:

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (1)$$

其中 T 为薄膜的光学透过率; d 为薄膜厚度(由 SEM 观察获得)。作为直接带隙材料, CuInS₂ 薄膜的禁带宽度(E_g)与吸收系数(α)有如下关系:

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

式中 E 为光子能量, $E=h\nu$ (h 为普朗克常量, ν 为频率)。通过延长 $(\alpha h\nu)^2 - E$ 直线外推至 E 轴来确定 E_g ; 电学测量用 Accent HL5500 系统 (Van der Prawn 法) 在室温和暗背景下完成。

2 结果与讨论

2.1 晶相及晶体结构

图 1 和图 2 分别为不同前驱体离子浓度和循环次数下形成的 CuInS₂ 薄膜的 X-ray 衍射图谱。从图中可以看出, 所有的试样除在 $2\theta=27.9^\circ$ 处出现一较强衍射峰外, 还分别在 $2\theta=29.8^\circ$, 46.5° 和 55.4° 处出现三个弱的衍射峰, 分别对应于 CuInS₂ 黄铜矿结构的 (112), (103), (204) 和 (312) 面。而且 (112) 与 (204) 衍射峰强度之比 $I_{(112)}/I_{(204)} > 3$, 这表明所形成 CuInS₂ 薄膜有沿 (112) 面择优取向生长的趋势。此外, 从图 1 中还发现 (112) 衍射峰的强度随前驱体溶液中离子浓

度增加而增加,这表明提高浓度有助于加快 CuInS₂ 薄膜的生长和改善 CuInS₂ 结晶度。但当 $c_{\text{In}} \geq 0.075$ ($c_{\text{Cu}} \geq 0.1163$) 时,在 $2\theta=31.8^\circ$ 处出现了 Cu₃S 的附加峰($1 \leq x \leq 2$),并且其强度随离子浓度的增加而增加。从图 2 中可以看出,当循环次数 ≥ 30 后也出现了该附加峰。这可能是由于随着离子浓度或循环次数的增加,加剧了高迁移率的 Cu 离子向表面迁移^[19],造成反应物分布不均,固相反应不够充分所造成的。

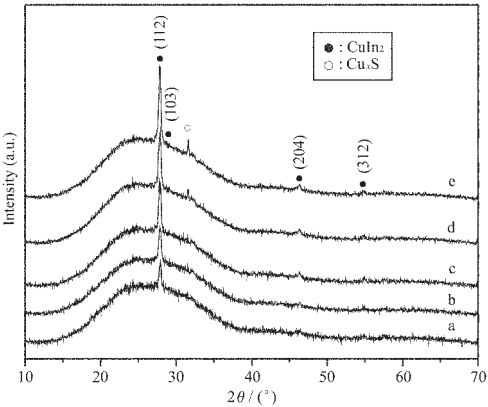


图 1 不同浓度制备的 CuInS₂ 薄膜 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns for CuInS₂ films grown from different concentrations

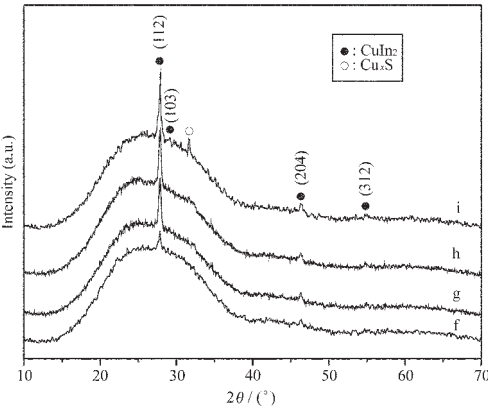


图 2 不同循环次数制备的 CuInS₂ 薄膜 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns for CuInS₂ films with different cycle numbers

由 XRD 半高宽化法(HFMW)Scherrer 公式计算出薄膜中晶粒的平均粒径尺寸 D :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{3}$$

式中: $K=0.94$; $\lambda=0.15418 \text{ nm}$; β 为半高宽; θ 为布拉格角。经计算,随着离子浓度或循环次数的增加,薄膜中 CuInS₂ 的平均晶粒尺寸从 $\sim 80 \text{ nm}$ 逐渐增至 $\sim 120 \text{ nm}$ 。

2.2 薄膜化学组成

表 2 为 CuInS₂ 薄膜表面各化学元素的百分含量。从表 2 中可以看出,由不同条件所形成的 CuInS₂ 薄膜,In 的含量均略高于 Cu 的含量,但整体的化学计量偏离程度不大。另外,随着前驱体溶液中 Cu 离子浓度的增加,薄膜表面中 Cu 的含量也略有增加,表明增加浓度加剧了 Cu 离子向表面的迁移,最终导致 Cu₃S 二元偏析相的产生,这与 XRD 结果相一致。

表 2 薄膜表面各化学元素的百分含量
Table 2 Atomic content on surface of CuInS₂ thin films

Serial No.	Cu / %	In / %	S / %	Cu / In	S / (Cu+In)
a	23.9	24.4	51.7	0.98	1.07
b	24.2	25.3	50.5	0.96	1.02
c	24.6	25.0	50.4	0.98	1.02
d	25.1	25.4	49.5	0.99	0.98
g	24.6	25.2	50.2	0.98	1.01
h	24.7	25.0	50.3	0.99	1.00

图 3 为 CuInS₂ 薄膜的 Cu2p, In3d 和 S2p 的 XPS 谱。其中 Cu2p_{3/2}, In3d_{3/2} 和 S2p_{1/2} 的结合能分别为 $932.5 \pm 0.1 \text{ eV}$, $444.7 \pm 0.1 \text{ eV}$, $162.5 \pm 0.1 \text{ eV}$,与采用水热法制备的 CuInS₂ 薄膜相同。

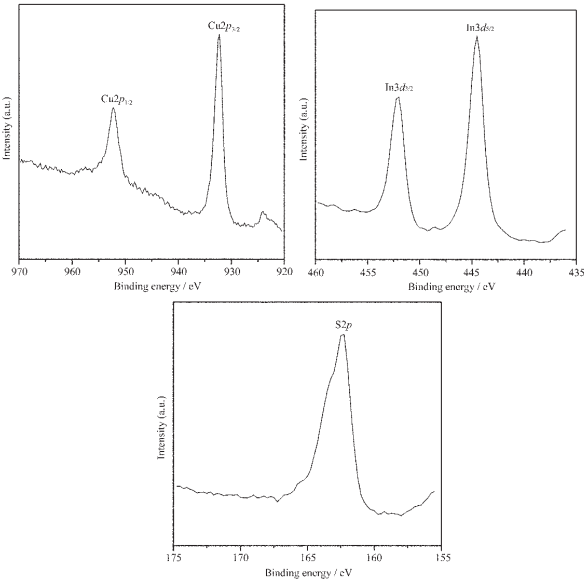


图 3 CuInS₂ 薄膜中 Cu2p, In3d 和 S2p 的 XPS 窄区谱
Fig.3 High-resolution XPS spectra in Cu2p, In3d and S2p regions for CuInS₂ thin films

2.3 表面形貌

图 4 为不同制备条件下 CuInS₂ 的 SEM 照片。从图 4 a, b 和 c 中可以很明显看出,当前驱体溶液

中 $c_{\text{In}^{3+}} \leq 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 形成的 CuInS_2 表面均匀平整、致密、无开裂和脱落等缺陷, 与玻璃基片结合良好(图 4c-c); 当 $c_{\text{In}^{3+}} \geq 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, CuInS_2 表面则由于形成了大颗粒团簇区域而变得粗糙, 并且这种现

象随浓度的增加变得越来越显著(图 4d,e)。此外, 随着循环次数的增加, 薄膜中 CuInS_2 颗粒的平均尺寸也有了明显的增加, 而表面的均匀程度有所降低(图 4g 和 i)。其原因是由于增加离子浓度或循环次数, 使

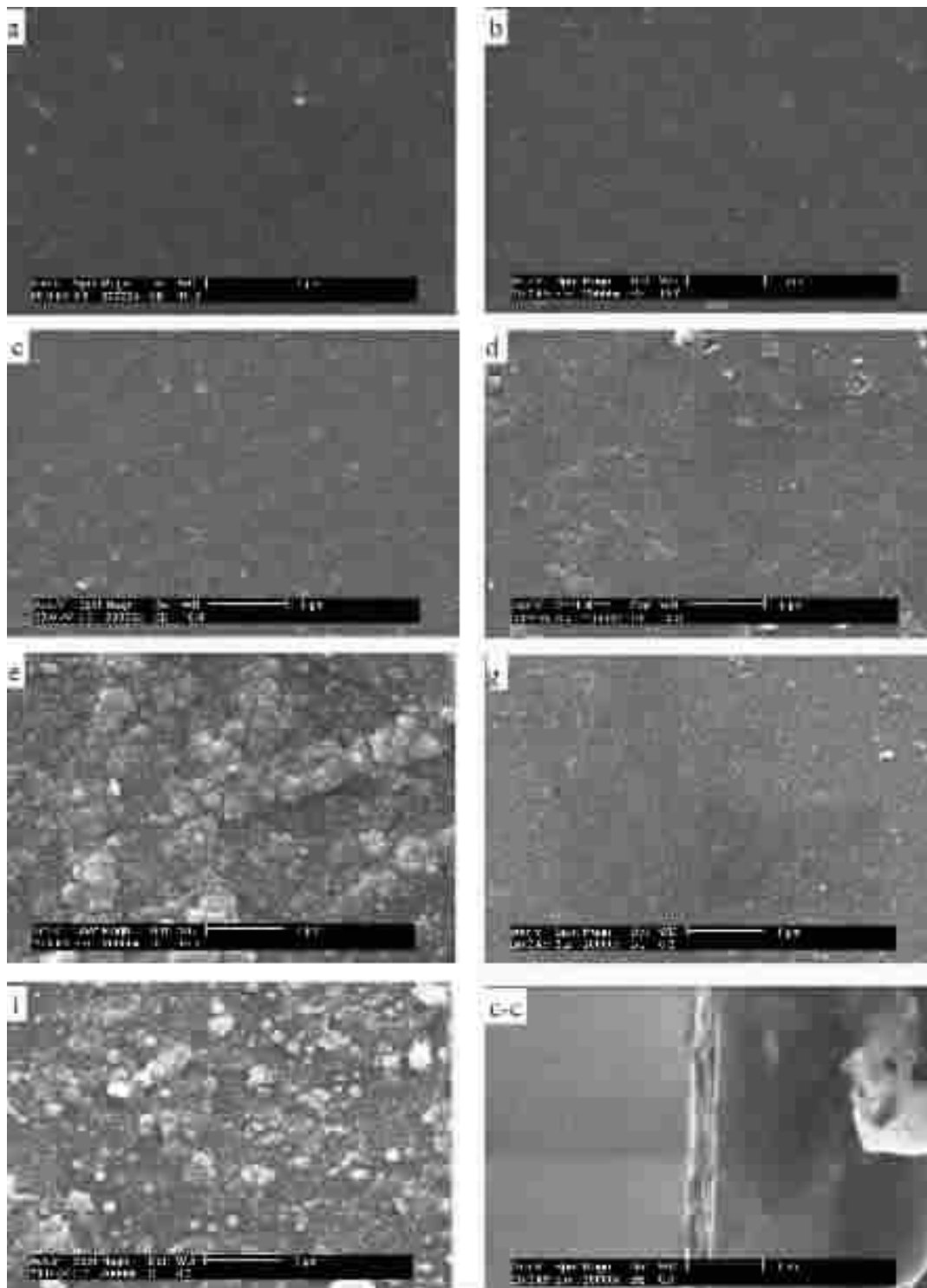


图 4 不同制备条件下得 CuInS_2 薄膜 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of CuInS_2 films with different precursor concentrations and numbers of cycle

本来就具有较高可迁移性的 Cu 离子更容易向薄膜表面迁移而富集成不均匀区域形成 Cu_xS 偏析相。

图 5 为薄膜生长速率与前驱体溶液中离子浓度的关系曲线。可见随离子浓度的增加,薄膜生长速率从~5 nm/次增加到~35 nm/次,但与浓度呈现出非线性增长关系,这与离子的吸附趋于饱和有关。此外我们还考察了循环次数对薄膜生长速率的影响,发现薄膜的生长速率很稳定,约为 30 nm/次(此时, $c_{\text{In}^{3+}}=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),这正是 ILGAR 法制膜工艺对控制薄膜厚度的优点。

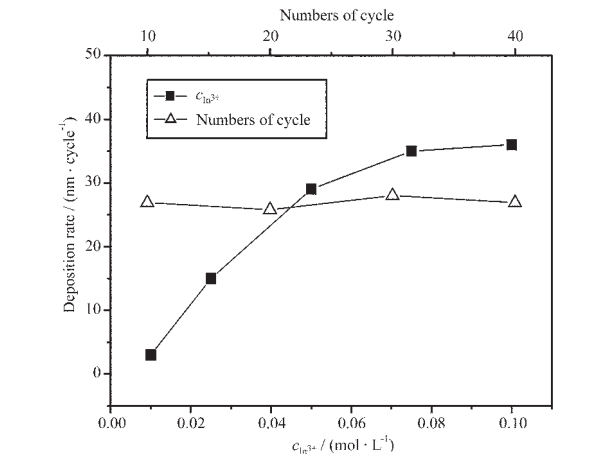


图 5 CuInS₂ 薄膜的生长速率
Fig.5 Deposition rate for CuInS₂ films

2.4 光学性能

经计算所有 CuInS₂ 薄膜带边区域以上的光吸收系数均高于 10⁴ cm⁻¹,与采用水热法制备的 CuInS₂ 薄膜的吸收系数在同一个数量级上^[11]。

从图 6 计算出的 $(h\nu\alpha)^2$ - E 关系曲线可以看出, CuInS₂ 薄膜的禁带宽度在 1.30 到 1.40 eV 的范围内。与单晶 CuInS₂ 1.5 eV 的禁带宽度 E_g 相比, ILGAR 法制备的 CuInS₂ 薄膜的禁带宽度 E_g 小了约 0.1~0.2 eV,这可能是因为与单晶 CuInS₂ 相比,薄膜中含有更多的缺陷,而缺陷的存在会在其禁带能级

中引入新的缺陷能级而降低薄膜的禁带宽度。例如 V_{In} , V_{Cu} , S_i 和 Cu_{In} 等缺陷会引入受主能级。

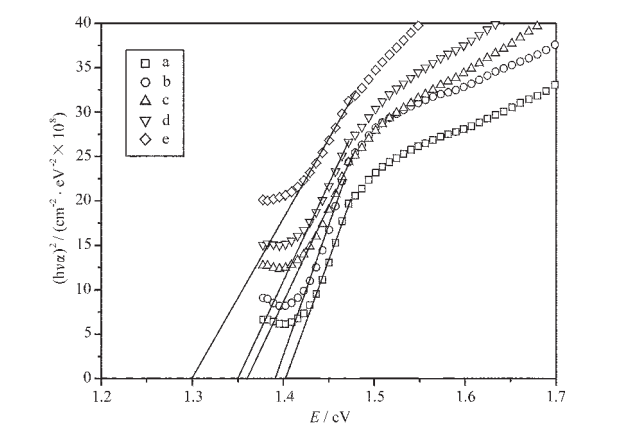


图 6 不同离子浓度下 $(h\nu\alpha)^2$ - E 关系曲线
Fig.6 $(h\nu\alpha)^2$ versus photon energy E for the thin films with different precursor concentrations

2.5 电学性能

研究表明, I - III-VI₂ 族半导体材料的电学性能如导电类型、霍尔迁移率、载流子种类与数量、表面电阻等与标准分子比偏离 Δx 及化学计量偏离 Δy 有着密不可分的关系。CuInS₂ 半导体材料的标准分子比偏离 Δx 和化学计量偏离 Δy 分别定义为^[14]:

$$\Delta x = \text{Cu/In} - 1 \tag{4}$$

$$\Delta y = 2S / (\text{Cu} + 3\text{In}) - 1 \tag{5}$$

由上式可以看出 Δx 将决定半导体中施主与受主的类型与数量, Δy 则与电子缺陷有关, 决定主要载流子和导电类型。表 3 列出了在不同条件下制备的 CuInS₂ 薄膜 Δx 和 Δy 及由此推断出的导电特性与主要缺陷类型。用霍尔系统测量出的电性能结果一并列于表 3 中。由表看出, 导电类型的检测结果与推测的结果相一致, 均为 p-型半导体, 这是因为化学计量偏离 $\Delta y > 0$ 。表面电阻随着浓度或循环次数的增加有减小的趋势。这可能是因为随着浓度或循环次数的增加, 膜厚增加, 颗粒尺寸变大, 晶界减少, 内

表 3 不同制备条件下 CuInS₂ 薄膜的电学性能参数列表
Table 3 Electrical parameters of different CuInS₂ thin films

Serial No.	Δx	Δy	Semiconductor type	Main defects	Carrier concentration / ($\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$)	Resistivity / ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Mobility / ($\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$)
a	-0.02	0.06	p	In_i, S_i	2.2	42.6	2.8
b	-0.04	0.01			6.4	38.3	4.4
c	-0.01	0.01			5.2	25.7	5.6
d	-0.01	0.01			7.1	20.4	6.5
g	-0.01	0.01			15.3	11.5	6.1

应力降低所致。p-型载流子浓度和霍尔迁移率分别在 $10^{16}\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 和 $2\sim 7\text{ cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ 的范围内。

3 结 论

以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为溶剂, CuCl 和 InCl_3 为反应物, H_2S 为硫源, 采用浸渍-离子层气相法 (ILGAR) 合成了 CuInS_2 薄膜。研究前驱体溶液中的离子浓度及循环次数对薄膜的晶体结构、化学组成、表面形貌、生长速率和光电性能的影响可以得出如下结论:

(1) ILGAR 制备的、组成接近标准化学计量的 CuInS_2 薄膜为黄铜矿结构, 并且沿(112)面择优取向生长, 随着离子浓度或循环次数的增加在薄膜的表面出现了 Cu_xS 偏析相。

(2) 前驱体溶液中离子浓度较低时合成的 CuInS_2 薄膜表面致密、均匀、附着性好。

(3) CuInS_2 薄膜在带边区域以上的光吸收系数高于 10^4 cm^{-1} , 禁带宽度 E_g 在 $1.3\sim 1.4\text{ eV}$ 之间。

(4) 制备的 CuInS_2 薄膜表面暗电阻随浓度的增加呈现降低(从 42.6 降至到 $11.5\ \Omega\cdot\text{cm}$), p-型载流子浓度在 $10^{16}\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 数量级上, 迁移率在 $2\sim 7\text{ cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ 的范围内。

参考文献:

- [1] Möller J, Fischer C H, Siebentritt S, et al. *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*, **1998**, **2**:6~10
- [2] Emst K, Belaidi A, Konekamp R. *Semicond. Sci. Technol.*, **2003**, **18**:475~479
- [3] Konekamp Emst R K, Fischer C H, Lux-Steiner M C, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2000**, **182**:151~155
- [4] Kaiser I, Emst K, Fischer C H, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2001**, **67**:89~96
- [5] Malle K, Valdek M, Olga B, et al. *Applied Surface Science*, **1999**, **142**:356~361
- [6] Siemer K, Klaer J, Luck I, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2001**, **67**:159~164
- [7] Klaer J, Siemer K, Luck I, et al. *Thin Solid Films*, **2001**, **387**:169~171
- [8] Bini S, Bindu K, Lakshmi M, et al. *Renewable Energy*, **2000**, **20**:405~413
- [9] Bandyopahyaya S, Chaudhuri S, Pal A K. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2000**, **60**:323~339
- [10] Kuranouchi S, Nakazawa T. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1998**, **50**:31~36
- [11] Mahmoud S, Eid A. *Fizika A*, **1997**, **4**:171~179
- [12] Hollingsworth J A, Banger K K, Jin M H. *Thin Solid Films*, **2003**, **431~432**:63~67
- [13] Gossia M, Metzner H, Conrad J. *Thin Solid Films*, **1995**, **268**:39~44
- [14] Ortega-López M, Morales-Acevedo A. *Thin Solid Films*, **1998**, **330**:96~101
- [15] Tiwari A N, Pandya K, Chopra L. *Thin Solid Films*, **1985**, **130**:270~231
- [16] Krunk M, Milli V, Bijakina O, et al. *Thin Solid Films*, **2000**, **361~362**:61~64
- [17] Seppo L, Alexandre A, Markku L. *Applied Surface Science*, **2000**, **158**:75~80
- [18] Moeller J, Fischer C H, Muffer H J. *Thin Solid Films*, **2000**, **361~362**:113~117
- [19] Scheer R, Diesner K, Lewerenz H J. *Thin Solid Films*, **1995**, **268**:130~136