

SILAR法制备化学计量 CuInS_2 薄膜

石 勇 靳正国* 李春艳 安贺松 邱继军

(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)

摘要: 在室温下, 以不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的 CuCl_2 和 InCl_3 混合溶液作为阳离子前驱体, Na_2S 水溶液为硫源, 利用连续离子层吸附反应法 (SILAR) 在玻璃基底上制备了 CuInS_2 薄膜。XRD 结果表明, 当 $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{In}^{3+}}$ 在 1~1.5 范围内均可形成具有黄铜矿结构的 CuInS_2 薄膜。SEM 观察到随 $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{In}^{3+}}$ 的升高, 薄膜表面颗粒长大并出现团簇聚集。通过 XPS 测定薄膜表面的化学组成证明当 $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{In}^{3+}}=1.25$ 时, CuInS_2 薄膜接近其标准的化学计量组成。此时薄膜的吸收系数大于 $>10^4 \text{ cm}^{-1}$, 禁带宽度 E_g 为 1.45 eV。

关键词: 铜铟硫薄膜; 连续离子层吸附反应法; 化学计量

中图分类号: O614.242

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1286-05

Preparation of Stoichiometric CuInS_2 Thin Films by Successive Ionic Layer Absorption and Reaction (SILAR) Method

SHI Yong JIN Zheng-Guo* LI Chun-Yan AN He-Song QIU Ji-Jun

(Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, School of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: Stoichiometric CuInS_2 films were prepared by successive ionic layer absorption and reaction (SILAR) method. The films were deposited on glass substrates using CuCl_2 and InCl_3 mixing solution with different ionic ratios ($c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$) as cation precursor, and Na_2S as the anion precursor. XRD analysis demonstrated that CuInS_2 film was chalcopyrite structure when $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ was 1.25. With the increase of $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$, the formation of bigger grains and large coherent agglomerates were observed by SEM. XPS results showed that a stoichiometric CuInS_2 film could be obtained when $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ ratio in solution was 1.25, for which the absorption coefficient was $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and the optical band gap E_g was 1.45 eV.

Key words: CuInS_2 thin films; SILAR method; stoichiometric

0 引言

CuInS_2 (CIS) 是一种重要的 I-III-VI₂ 族半导体材料, 它的光学吸收系数高 ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), 禁带宽度与太阳光谱匹配 (1.55 eV), 在光电领域极具应用前景。以 CuInS_2 薄膜作为吸收体的光伏电池, 其最高转换效率已达 12%^[1]。

研究表明, CuInS_2 薄膜的组成、晶型、显微结构

等的控制及优良的光电性能在很大程度上依赖于制备方法及工艺参数。 CuInS_2 薄膜常见的制备工艺主要有直接合成和后硫化两种, 前者包括三元共蒸发和溅射热解等^[2,3], 后者先用电沉积, 溅射或蒸发法生长 Cu 和 In 层, 然后在 S 蒸气或 H_2S 中进行硫化生成 CuInS_2 三元化合物^[4-6]。这些工艺通常需要较复杂的设备, 并且需在有毒的气氛中进行合成。近年来, 作为一种软溶液工艺 (Soft solution processing) 的连续

收稿日期: 2004-12-01。收修改稿日期: 2005-05-10。

天津市自然科学基金资助项目 (No.F103004)。

*通讯联系人。E-mail: zhgj@tju.edu.cn

第一作者: 石 勇, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 能源材料。

离子吸附反应法(successive ionic adsorption and reaction, SILAR),具有设备简单、材料利用率高、能够实现室温下大面积成膜、污染小和厚度易控等优点,已经被成功用于制备 PbS 、 CdS 、 ZnS 、 Cd-ZnS 、 Ag_2S 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{CuS}$ 、 In_2S_3 等二元硫属化合物^[7-10]。但对 SILAR 法制备三元硫属化合物的研究较少,尚未见有制备 CuInS_2 的报导。

本文采用 SILAR 法,用具有不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的 CuCl_2 和 InCl_3 混合溶液作阳离子前驱体, Na_2S 水溶液作阴离子前驱体,通过多次的吸附和反应循环,并在氩气氛下进行热处理制备了 CuInS_2 薄膜。讨论了 $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ 配比对薄膜晶型、化学计量控制、生长机理、形貌和光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 衬底处理及前驱体溶液配制

以玻璃基片为衬底,在 10% 盐酸溶液、丙酮、乙醇溶液($V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{ethanol})=1:1$)和去离子水中各超声处理 30 min,真空干燥后备用。采用分析纯级的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料。阳离子前驱体溶液采用 $c_{\text{In}^{3+}}$ 固定为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 0.75~2 的 CuCl_2 和 InCl_3 混合溶液。通过滴加 HCl 将其 pH 值调节到 2。硫离子源采用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液(pH~12)。

1.2 薄膜的制备

SILAR 法制备 CuInS_2 薄膜在室温、常压下进行,工艺流程见图 1。重复上述循环过程 40~60 次,可以制得厚度约 200 nm 的薄膜。将 SILAR 出的薄膜在 Ar 气下 450°C 热处理 1 h。

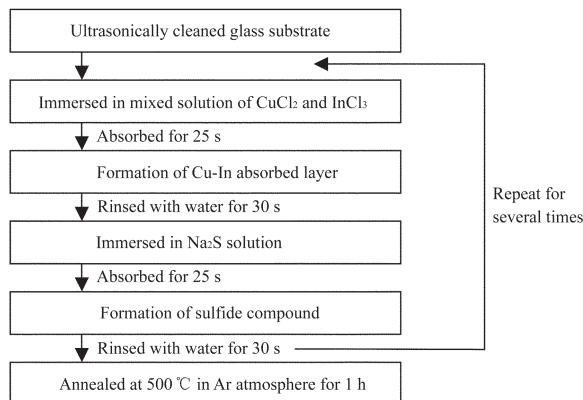


图 1 SILAR 法工艺流程

Fig.1 Process for SILAR method

1.3 薄膜的表征

在 D/Max-2500 型 X-Ray 衍射仪上进行了

CuInS_2 薄膜的 XRD 分析,使用 $\text{Cu } K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$);利用 Philips XL-30 扫描电子显微镜观察了表面形貌和断面;利用 Esca Multiplex Philips-1600 型多功能电子能谱仪(XPS)对薄膜成分进行了分析,X 射线源为 $\text{Mg } K\alpha(1253.6 \text{ eV})$ 。UV-VIS 透射光谱由 Backman DU-8B 紫外-可见分光光度计记录。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 下制备的 CuInS_2 薄膜经 450°C 热处理 1 h 后的 X 射线衍射图。图中 15 到 40° 的弥散波峰是由玻璃衬底的背景引起。由图可以看出,对于 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=0.75$ 的薄膜,仅仅在 $2\theta=25.6^\circ$ 出现一明显的衍射峰,对应于四方相的 In_2S_3 。当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 在 1~2 的范围内,所有薄膜都在 $2\theta=27.9^\circ$ 处出现最强峰,这对应于 $\text{CuInS}_2(112)$ 面的衍射。此外,在 $2\theta=46.5\pm 0.1^\circ$ 和 $55.4\pm 0.1^\circ$ 出现的弱衍射峰,分别对应于立方闪锌矿结构或黄铜矿结构(220/204)和(116/312)衍射面。对于 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$ 的薄膜,在 $2\theta=17.1\pm 0.1^\circ$ 和 $28.7\pm 0.1^\circ$ 处出现两个弱的衍射峰,这对应于黄铜矿结构的(101)和(103)衍射面,从而证明了该浓度下 SILAR 法制备的 CIS 薄膜具有黄铜矿结构。

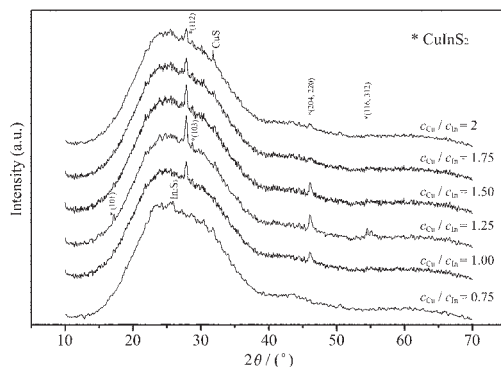


图 2 不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 配比下 CIS 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for thin films prepared from mixing precursor with $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ ratio between 0.75 and 2.0

当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 从 1 到 2 变化时,薄膜(112)面最强峰的强度随铜钢比的升高先增加后减小。在 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.25 时为最大值。说明此时 CuInS_2 薄膜的结晶程度最好。当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 2 时,在 $2\theta=31.6^\circ$ 出现了 CuS 的衍射峰,表明此时薄膜中已出现 CuS 的偏析相。

通过比较薄膜(112)与(220)和(204)衍射峰强度可知,SILAR 法制备的 CuInS_2 薄膜有沿(112)面择优取向生长的趋势,这与共蒸发和溅射热解方法制备

的 CuInS_2 薄膜具有相似的特征^[11]。这种沿(112)面的定向有利于和 CdS 薄膜形成良好的晶格匹配,从而提高 CIS/CdS 异质结太阳能电池的效率。

2.2 XPS 分析

CIS 薄膜的化学计量及其偏析相对其性能有较大影响。利用 X 射线光电子能谱(XPS)测定了薄膜的组成。图 3 显示出薄膜组成随阳离子前驱体溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的变化情况。可以观察到随溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的升高, CIS 薄膜中的 Cu/In 也随之增长,但薄膜中的 Cu/In 要略低于溶液中的 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 。这是由于 Cu^+ 的吸附能力要低于 In^{3+} ,导致 Cu_xS 相的沉积率较低^[12]。当前驱体溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}} < 1$ 时,形成的 CIS 薄膜为富-In 型,当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.25 时,薄膜中的 Cu/In 比最接近 1,而当溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.5、1.75 和 2 时,薄膜转变为富-Cu 型。另外,可以观察到在 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 比为 1、1.5 和 1.75 时,薄膜中的 $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$ 比都接近于 1。所以,当溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 比为 1.25 时,可以得到接近化学计量的 CIS 薄膜,这与上述的 XRD 结果相一致,该比值对应的黄铜矿结构的 CIS 薄膜具有最好结晶度。

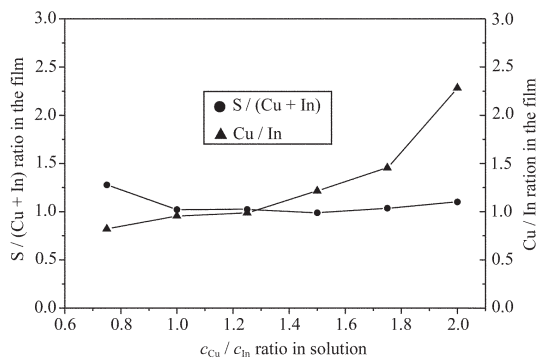


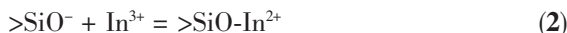
图 3 不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 配比下 CIS 薄膜的 Cu/In 和 $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$ 比

Fig.3 Cu/In and $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$ ratios in the films as a function of $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ ratio in the mixed precursor

在制备 CIS 薄膜的类似方法如硫化法中,交替沉积的 Cu 、 In 层必须做得非常薄,才能生成单相的 CIS 。此外,高温下沉积中容易造成薄膜中易挥发元素 In 、 S 等的丢失。而利用 SILAR 法制备 CIS 薄膜, Cu^{2+} 、 In^{3+} 和 S^{2-} 离子在溶液中以离子形态进行吸附和反应,可以通过控制溶液中的离子浓度来控制薄膜的组成。另外,由于薄膜沉积在室温下进行,这样就有效地减少了硫损失。根据 XPS 结果,SILAR 法制备的 CIS 薄膜中硫含量一般比较稳定。但当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 比为 0.75 和 2 时, $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$ 会明显升高,这是由于出现了高硫含量的二元偏析相 In_2S_3 和 Cu_xS 所致。

2.3 SILAR 法的反应机理

SILAR 法的生长机理是在固-液界面上,由于衬底的表面吸附作用,固-固界面逐渐取代固-液界面而形成核胚,然后在核胚上通过离子-离子或分子-分子的层层堆积上,生成均匀连续的薄膜。该生长机理可以通过表面质子化模型^[13]和双电层模型来进一步解释。衬底表面存在着大量的 Si-O 悬空键,当浸入混合前驱体溶液后,将会发生如下吸附反应:



吸附反应达到平衡后,在水溶液与衬底的界面附近形成双电层,如图 4 所示:

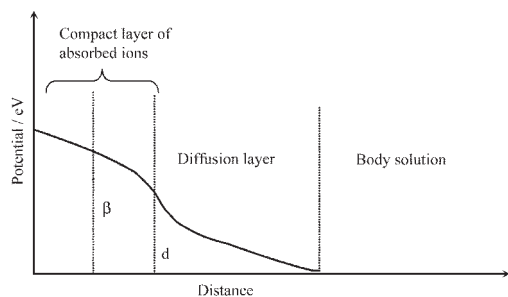
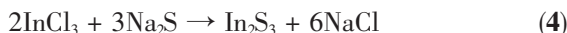
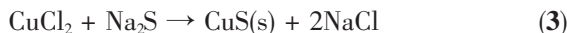


图 4 溶液与衬底的界面双电层

Fig.4 Double electrical layer at the interface between solvent and substrate

Cu^{2+} 、 In^{3+} 吸附于 β 面,构成吸附离子的致密层, d 是吸附层与扩散层的分界面,反离子 Cl^- 及少数阳离子位于扩散层内。

将衬底用去离子水洗涤,根据双电层模型,未被吸附的离子通过扩散将被除去,再将衬底浸入 Na_2S 溶液中,将发生如下反应,



显然,此时阴离子前驱体溶液中的 Na^+ 也存在吸附现象,但研究表明,在水溶液中钠离子对于重金属离子的竞争吸附影响可以忽略^[14]。所以通过洗涤作用,未被吸附的 NaCl 被除去,而被吸附的硫具有类似于氧的悬空键性质,当衬底再次被浸入阳离子前驱体溶液时,吸附反应可以继续进行。通过多次的反应循环,在衬底表面形成了 CuS 和 In_2S_3 的混合物。在随后的热处理过程中,发生如下的晶化反应,最终生成了 CuInS_2 薄膜。



当组成偏离化学计量时,从上述 XRD 结果可以得出,富 In 薄膜中有 In_2S_3 相存在,而溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 2 时,富 Cu 相以 CuS 偏析相的形式存在。

2.4 表面形貌

图5为不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 下制备的 CIS 薄膜 SEM 照片。由图可以看出,薄膜的表面平整程度随着阳离子混合溶液中 Cu^{2+} 含量的增加而减小。当溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.25 时,薄膜相对比较均匀致密, $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.5 和 2 时,薄膜表面开始形成大晶粒及出现较大的团

簇聚集,这是因为过量 Cu 形成的 CuS 偏析相具有较高的迁移率,容易向 CIS 薄膜表面迁移而富集成不均匀区。图 5(d)显示 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$ 时薄膜的断面,表明薄膜厚度为 200 nm。由此可估算出此浓度下 SILAR 法生长 CIS 薄膜的速度约为 $2 \text{ nm} \cdot \text{cycle}^{-1}$ 。

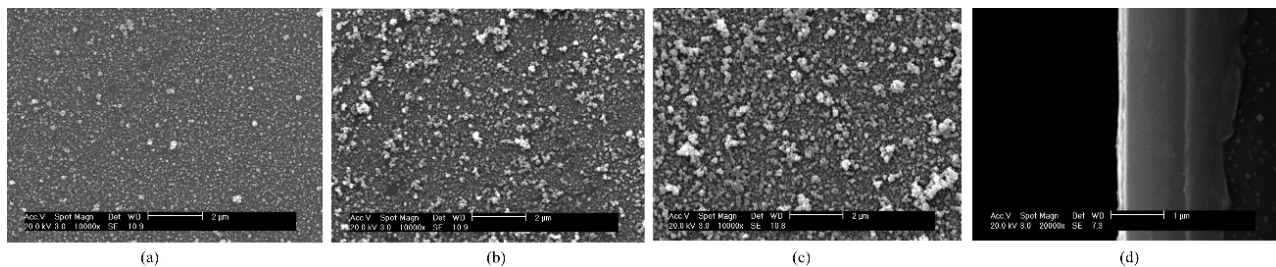


图5 不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 下制备的 CIS 薄膜 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of CuInS_2 films prepared at different $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ ratios

(a) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$, (b) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.5$, (c) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=2.0$, (d) the cross-section of film of $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$.

2.5 光学性能

CIS 薄膜的光学性能可由光学吸收系数和光学禁带宽度来表示,其中光学吸收系数(α)可通过薄膜的光学透过率 T 和薄膜厚度 d 来计算:

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (6)$$

由图6可以看出,除 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 0.75 外,所有 CIS 薄膜带边区域以上的光吸收系数均高于 10^4 cm^{-1} ,并且随着 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的增大而增大。

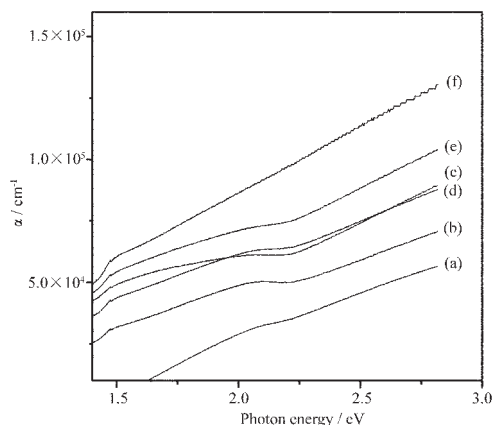


图6 不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 配比下 CuInS_2 薄膜的光学吸收系数 α

Fig.6 Absorption coefficient α as a function of photon energy $h\nu$ for different $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ ratios

(a) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=0.75$, (b) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1$, (c) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$,
(d) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.5$, (e) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.75$, (f) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=2.0$

CIS 薄膜的禁带宽度 E_g 可通过如下关系式计算:

$$\alpha h\nu = k(E - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

其中 E 为光子能量,通过延长 $(\alpha h\nu)^2 - E$ 的直线外推至 x 轴,交点即为 E_g 。由图7的 $(\alpha h\nu)^2 - E$ 关系图可知,CIS 薄膜的禁带宽度为 1.30~1.45 eV,该结果与溅射热解法所得到的 E_g 值接近。另外,当 $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ 从 1.25 变化到 2 时, E_g 值从 1.45 下降到 1.30 eV。这可能与 CIS 薄膜中缺陷状态及其分布有关。因为与单晶 CIS 相比,薄膜中含有更多的缺陷,如铜、铟的空位缺陷 V_{Cu} 、 V_{In} ,取代缺陷如 Cu_{In} 或缺陷对如 $2V_{\text{Cu}} + \text{In}^{2+}_{\text{Cu}}$ 和 $\text{Cu}^{2-}_{\text{In}} + \text{In}^{2+}_{\text{Cu}}$ 。在晶界分布的这些缺陷常常引入新的缺陷能级并产生新的能隙状态,从而降低了薄膜的禁带宽度。可以推断,由于 Cu_{In} 、 V_{In} 及缺陷对 $(\text{Cu}^{2-}_{\text{In}} + \text{In}^{2+}_{\text{Cu}})$ 具有较低的形成能^[15],随着 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的增加,这些缺陷增多而导致 E_g 的下降。

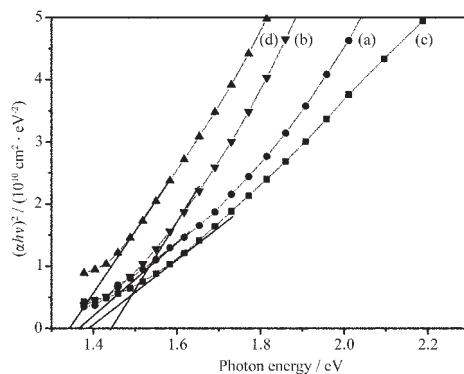


图7 不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 配比下 CuInS_2 薄膜的光学禁带宽度 E_g

Fig.7 $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ for thin films with different $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ ratios

(a) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1$, (b) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$,
(c) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.5$, (d) $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.75$

3 结 论

采用 SILAR 法,以不同 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的 CuCl_2 和 InCl_3 混合溶液作阳离子前驱体, Na_2S 水溶液作阴离子前驱体,通过多次的吸附和反应循环并在氩气氛下进行热处理,可制得 CuInS_2 薄膜,研究表明:

(1) SILAR 法制备的 CIS 薄膜具有黄铜矿结构,并且沿(112)面择优取向生长,当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.25 时薄膜的结晶程度最好。

(2) CIS 薄膜中的 Cu/In 比随溶液中的 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 增加而增加,但 S/(Cu+In)比变化不大,当溶液中 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 为 1.25 时,可以得到接近化学计量的 CIS 薄膜。

(3) 当 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.25$ 时,薄膜相对比较均匀致密; $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=1.5$ 和 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}=2$ 时,薄膜表面由于形成 CuS 偏析相而出现大晶粒及较大的团簇聚集。

(4) CIS 薄膜的光吸收系数高于 10^4 cm^{-1} ,禁带宽度为 1.30~1.45 eV 并且随 $c_{\text{Cu}}/c_{\text{In}}$ 的增加而下降。

参考文献:

- [1] Kaiser I, Emst K, Fischer C H, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2001**,**67**:89~96
- [2] Scheer R, Luck I, Kanis M, et al. *Thin Solid Films*, **2001**,**392**: 1~10
- [3] Krunks M, Milli V, Bijakina O, et al. *Thin Solid Films*, **2000**, **361**:61~64
- [4] Pisarkiewicz T, Jankowski H. *Vacuum*, **2003**,**70**:435~438
- [5] Moeller J, Fischer C H, Muffer H J. *Thin Solid Films*, **2000**, **361**:113~117
- [6] Muffer H J, Fischer C H, Diesner K. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2001**,**67**:121~127
- [7] Puiso J, Lindroos S, Tamulevicius S, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**5**:223~226
- [8] Sankapal B R, Lokhande C D. *Fuel and Energy Abstracts*, **2002**,**7**:270
- [9] Pathan H M, Sankapal B R, Desai J D. *Materials Chemistry and Physics*, **2003**,**78**:11~14
- [10] Valkonen M P, Kanninen T, Lindroos S. *Applied Surface Science*, **1997**,**8**:386~392
- [11] Gupta A, Isomura S. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1998**,**53**:385~401
- [12] Yamamoto Y, Tanaka T, Tanahashi N, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1997**,**49**:399~405
- [13] Sverjensky D A, Sahai G, et al. *Cosmochimica Acta*, **1996**,**60**: 3773~3798
- [14] Berger G, Cadore E, Schott J, et al. *Cosmochimica Acta*, **1994**,**58**:541~551
- [15] Zhang S B, Wei S H, Zuger A. *Physical Review*, **1997**,**57**: 9642~9656

《无机化学学报》网上投稿通知

《无机化学学报》网站 <http://wjhxxb.nju.edu.cn> (请注意网址中没有 www) 开通已逾一年。为了加强稿件和作者信息的管理;方便及时地与作者交流。本刊决定从 2006 年 1 月 1 日起一律实行网上投稿;不接受其他方式的投稿。有关投稿的具体要求请登陆本刊网站参阅“投稿须知”。