

## 热处理对 SILAR 法制备 $\text{CuInSe}_2$ 薄膜性能的影响

杨建立 靳正国\* 石 勇 李春艳 安贺松

(天津大学先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

关键词:  $\text{CuInSe}_2$  薄膜; SILAR 法; 煅烧温度; 光学性能

中图分类号: O614.242 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)11-1701-04

### Effects of Post-heat Treatment on Performance of Chalcopyrite $\text{CuInSe}_2$ Film Prepared by SILAR Method

YANG Jian-Li JIN Zheng-Guo\* SHI Yong LI Chun-Yan AN He-Song

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

**Abstract:**  $\text{CuInSe}_2$  ternary films were prepared by successive ionic layer absorption and reaction (SILAR) method. The films were deposited on glass substrates at room temperature and subject to heat-treatment under Ar atmosphere at various calcination temperatures, and then characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), optical absorption spectroscopy. XRD results showed that chalcopyrite structure  $\text{CuInSe}_2$  with high degree of preferred orientation towards (112) reflection could be obtained by post-heat treatment. The compositions of films calcined at 300~400 °C were close to the standard stoichiometry and Cl impurity decreased after calcination. The direct band gap increased from 0.94 eV to 0.98 eV with the increase of calcination temperature.

**Key words:**  $\text{CuInSe}_2$  films; SILAR method; calcination temperature; optical properties

## 0 引 言

铜铟硒(CIS)具有合适的带隙、高光吸收系数、适当的电荷密度和迁移率,是一种用于薄膜太阳能电池的备受关注的吸收材料<sup>[1]</sup>。目前  $\text{CuInSe}_2$  薄膜已采用多种方法进行制备,如金属前驱体硒化法<sup>[2]</sup>、共沉积法<sup>[3]</sup>、溅射法<sup>[4]</sup>、电沉积法<sup>[5]</sup>和化学气相沉积法<sup>[6]</sup>等。这些方法都有各自的不足之处。例如,对于气相硒化技术必须要用到硒化氢,而硒化氢对人体和环境都有很大的危害。如何精确控制薄膜组分和微结构并

改善其电学和光学性能仍是当前研究的重点。

连续离子层吸附反应法(SILAR)是一种软化学方法,它特别适合于制备黄铜矿结构的薄膜。它的工艺特点就是把衬底交替地浸到含有各组分离子的溶液中,利用异性离子的相互吸附产生化学反应而成膜。主要优点是成本低,适于大面积成膜。迄今为止,SILAR法已经成功地应用于多种硒化物薄膜的制备,包括: $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ <sup>[7-10]</sup>。

在本实验室用 SILAR 法成功制备  $\text{CuInSe}_2$  薄膜的基础上<sup>[11]</sup>,本文同样采用 SILAR 法制备了  $\text{CuInSe}_2$

收稿日期:2005-03-28。收修改稿日期:2005-06-05。

天津市重点基础研究项目(No.33802311)资助。

\*通讯联系人。E-mail:zhgj@tju.edu.cn; yangjianlino1@yahoo.com.cn

第一作者:杨建立,男,25岁,硕士研究生;研究方向:功能材料。

薄膜。在室温下把薄膜沉积到玻璃衬底上,在不同温度下于 Ar 气中对其进行了煅烧处理。讨论了煅烧温度和煅烧时间对薄膜晶相、化学成分、表面形貌、光学性能的影响。

## 1 试验部分

薄膜的制备采用 SILAR 法,方法同文献<sup>[1]</sup>。

采用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析薄膜的相组成(使用 Cu  $K\alpha$  射线,波长  $\lambda=0.15418$  nm,管压 40 kV,管流 100 mA)。采用 Esca Multiplex Philips-1600 型多功能电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测定薄膜表面各元素的含量(X 射线源为 Mg  $K\alpha$ , 1253.6 eV)。采用 Philips XL-30 扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)进行薄膜表面形貌观察(扫描电压为 20 kV)。采用 Backman DU-8B 紫外-可见分光光度计(UV-Vis)记录薄膜的透射光谱谱线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

在各种制备方法中,温度都强烈影响着化学计量<sup>[2-4]</sup>。对于金属前驱体硒化法<sup>[2]</sup>,热处理温度在 200~400 °C 之间时,会有 CuSe<sub>2</sub>, CuSe, Cu<sub>2</sub>Se, InSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等杂质相的出现。对于溅射法<sup>[4]</sup>,也可以通过选择合适的基底和温度来去除杂质相。

图 1 是 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜在不同的煅烧温度( $T_a$ )下煅烧 1 h 后的 XRD 图。图中的弥散峰来源于玻璃衬底。从衍射图可以看出,在 200 °C 下煅烧的薄膜只有 CuSe 的衍射峰出现。原因可能是 Cu 离子易于扩散并与 Se 离子反应生成 CuSe,而此时 CuInSe<sub>2</sub> 的生成还没有明显开始,同时该温度下 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相为无定型

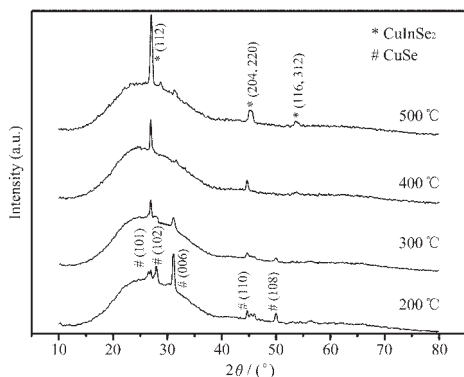


图 1 在不同温度下煅烧 1 h 后的 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of the CuInSe<sub>2</sub> thin films calcined at various temperatures for 1 h

态。当  $T_a \geq 350$  °C 时,所有薄膜的 XRD 图均在  $2\theta=27.3^\circ$  处出现明显的衍射峰,这对应于黄铜矿结构 CuInSe<sub>2</sub> 的(112)面。随煅烧温度的升高,(112)峰变高并且更加尖锐,说明了适当提高煅烧温度可以促使晶粒长大,从而改善薄膜的结晶状态。进一步观察看出,SILAR 法制备的 CIS 薄膜的峰强比  $I_{112}/I_{220/204} > 3$ ,这表明薄膜具有沿(112)面择优生长的倾向。

另一方面,在  $200 \text{ °C} \leq T_a \leq 400 \text{ °C}$  范围内,随着煅烧温度的升高,CuSe 相逐渐减少并最终于 400 °C 时消失,这说明了在 400 °C 时 CuInSe<sub>2</sub> 相已完全生成。然而当煅烧温度提高到 500 °C 后又有 CuSe 相生成,这可能与高温下硒容易挥发有关,硒挥发导致过量的铜和硒反应生成 CuSe。

图 2 是在 400 °C 下煅烧不同时间后的 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图。其中,煅烧 0.5 h 的图中只出现了很弱的黄铜矿结构 CuInSe<sub>2</sub> 的特征峰,表明煅烧时间过短时 CuInSe<sub>2</sub> 结晶不完全。当煅烧时间达到 0.75 h 后薄膜的特征峰较为明显;而结晶度最好的则出现在煅烧时间  $t \geq 1$  h 之后。值得注意的是,在 400 °C 煅烧 1.5 h 的薄膜与在 500 °C 煅烧 1 h 的薄膜,其(112)峰的强度近似相等,而且都有 CuSe 相的出现,表明对改善薄膜结晶度而言,提高煅烧温度与低温下适当延长煅烧时间具有相同的效果。

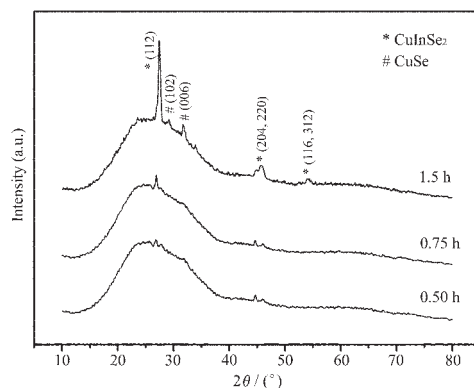


图 2 在 400 °C 保温不同时间的 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns for CuInSe<sub>2</sub> films calcined at 400 °C for different time

### 2.2 XPS 分析

使用 XPS 进行成分分析的结果示于表 1。在标准化学计量的情况下,CuInSe<sub>2</sub> 中元素的原子比 Cu:In:Se 应为 1:1:2。由表 1 中 Cu/In 和 Se/(Cu+In) 的原子比变化可以看出,在煅烧温度为 300~400 °C 时 SILAR 法制备的薄膜组成可以接近于化学计量比。随着煅烧温度  $T_a$  的增大,Cu/In 增大,同时 Se/(Cu+

表 1 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜表面各元素的原子百分含量(由 XPS 计算得到)  
Table 1 Atomic content on surface of CuInSe<sub>2</sub> thin films from XPS

Calcination conditions	Cu / %	In / %	Se / %	Cl / %	O / %	Cu / In	Se / (Cu+In)
200 °C for 1 h	17.5	19.3	40.8	6.1	16.3	0.91	1.11
300 °C for 1 h	19.6	20.7	43.4	4.2	12.1	0.95	1.07
400 °C for 1 h	22.7	20.1	44.9	1.7	10.6	1.13	1.05
500 °C for 1 h	25.3	20.5	44.0	0.0	10.2	1.23	0.96
400 °C for 0.50 h	18.9	20.5	40.2	3.1	17.3	0.92	1.02
400 °C for 0.75 h	20.9	20.3	40.7	2.5	15.6	1.03	0.99
400 °C for 1.50 h	24.6	20.5	43.7	0.0	11.2	1.20	0.97

In)减小,这可能与高温下 Se 与 In 的挥发有关。

通过 XPS 还检测到了一些 O 和 Cl 杂质的存在。这是因为制备与测试在大气环境下进行,O 杂质来源于空气,而杂质 Cl 是前驱溶液中的残余元素。从表 1 可以看出,随着热处理温度的升高,Cl 含量逐渐减少,当热处理温度达到 500 °C 时,Cl 完全消失。

### 2.3 形貌

由 SEM 观察煅烧前和煅烧后薄膜的形貌示于图 3(a)~图 3(c)。从图中可以看出,煅烧前的薄膜晶粒很小,上面散乱分布着少量偏析出来的大晶粒。煅烧后颗粒开始长大,经 400 °C 薄膜变得比较平滑和致密,多晶聚集态明显,颗粒尺寸较均匀,颗粒粒径约 200~400 nm。从图 3(d)所示的断面可以看出,薄膜紧密的粘附在玻璃衬底上。这种良好的基底结合的原因可能是 CuSe 和 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 基本上以离子层的方式接触,这样二者能够直接进行反应,从而减少了衬底/CuInSe<sub>2</sub> 界面的应力,产生较小的体积膨胀。

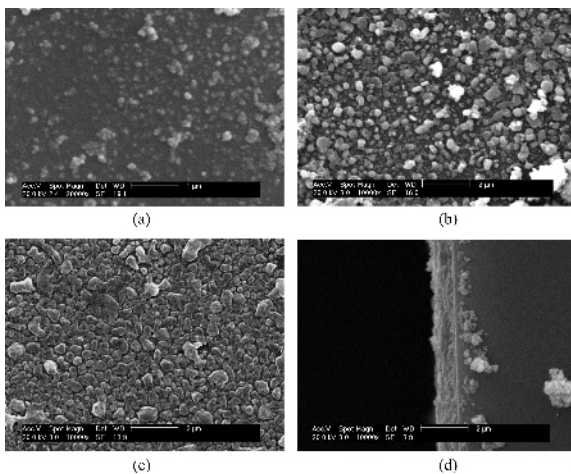


图 3 SILAR 法制备 CuInSe<sub>2</sub> 的 SEM 图  
Fig.3 SEM images of SILAR CuInSe<sub>2</sub> films  
(a) as-deposited,  
(b) calcined at 200 °C,  
(c) calcined at 400 °C,  
(d) the cross section calcined at 400 °C

### 2.4 光学性能

薄膜的光学吸收系数  $\alpha$  按下式计算<sup>[12]</sup>:

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

式中  $T$  为薄膜的光学透过率; $d$  为薄膜厚度。在不同的煅烧温度下  $\alpha$  值稍有不同,但都在相同的数量级范围内( $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )。

对于直接带隙材料,禁带宽度  $E_g$  与吸收系数  $\alpha$  有如下关系:

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

式中  $E_g$  为禁带宽度, $h\nu$  ( $h$  为 Planck 常量, $\nu$  为频率)为光子能量, $A$  是与导带和价带有效质量相关的常数。通过延长  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  直线外推至横轴所确定的  $E_g$  示于图 4。从图中可以看出,随着煅烧温度的升高,禁带宽度  $E_g$  在 0.94~0.98 eV 范围内,这与用 CSVT (close-spaced vapour transport) 方法制得的 CIS 薄膜的带隙值(0.85~1.05 eV)相符<sup>[13]</sup>,其中引起禁带宽度变小的原因可能是杂质相 CuSe 的存在在薄膜中引入了较多的缺陷能级。

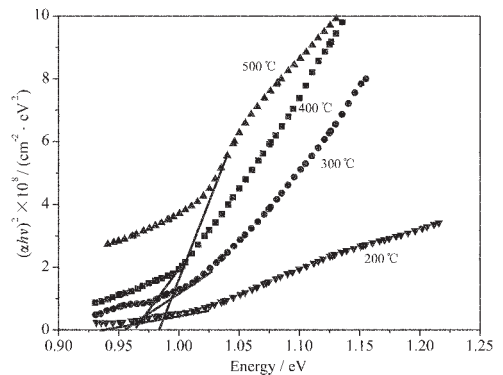


图 4 CIS 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$  曲线  
Fig.4 Plot of  $(\alpha h\nu)$  against  $(h\nu)$  for CIS films

## 3 结 论

用 SILAR 法在玻璃衬底上制备了 CuInSe<sub>2</sub>(CIS)

薄膜并研究了不同煅烧温度对薄膜性能的影响。XRD 分析表明,在 400 °C 下煅烧时可以生成具有在 (112)面择优取向的黄铜矿结构  $\text{CuInSe}_2$ 。XPS 分析表明在 300~400 °C 煅烧时,薄膜组成可以接近化学计量比,适当升高热处理温度有助于改善  $\text{CuInSe}_2$  薄膜表面光滑程度,并使光学禁带宽度  $E_g$  从 0.94 eV 增加到了 0.98 eV。

#### 参考文献:

- [1] Green M A. *Solar Energy*, **2003**,**74**:181~192
- [2] Guillén C, Herrero J. *Vacuum*, **2002**,**67**:659~664
- [3] Guillén C, Herrero J. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **2002**,**73**:141~149
- [4] Ramaiah K S, Raja V S, Bhatnagar A K, et al. *Materials Letters*, **2000**,**45**:251~261
- [5] Calixto E, Sebastian P J, Fernandez A. *J. of Crystal Growth*, **1996**,**169**:287~292
- [6] Sebastian P J. *Fuel and Energy Abstracts*, **1996**,**37**:119~
- [7] Lokhande C D, Sankapal B R. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**,**73**:151~155
- [8] Kale R B, Lokhande C D. *Materials Research Bulletin*, **2004**,**39**:1829~1839
- [9] Pathan H M, Sankapal B R, Desai J D, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2003**,**78**:11~14
- [10] Lokhande C D, Sankapal B R, Sartale S D, et al. *Applied Surface Science*, **2001**,**182**:413~417
- [11] SHI Yong(石 勇), JIN Zheng-Guo(靳正国), LI Chun-Yan(李春艳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**,**21**:(04648)
- [12] Zouaghi M C, Nasrallah T B, Marsillac S. *Thin Solid Films*, **2001**,**382**:39~46
- [13] Kannan M D, Balasundaraprabhu R, Jayakumar S, et al. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **2004**,**81**:379~395