

CuInS₂: 两步电沉积制备及性能

刘小雨 王广君 田宝丽 余腊锋 张兴堂 杜祖亮*

(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

摘要: 采用恒电位沉积法制备铜铟合金预制膜, 并在管式炉中通过固态源蒸发硫化预制膜得到 CuInS₂ 薄膜。通过扫描电镜 (SEM)、能量色散谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对 CuInS₂ 薄膜的表面形貌、截面厚度、成分组成和薄膜的组织结构进行了研究, 并利用紫外可见光吸收谱仪 (UV-Vis) 研究了不同硫化温度对 CuInS₂ 薄膜的形貌及其光学吸收性质的影响。结果表明: 不同的退火温度能够影响 CuInS₂ 薄膜的表面形貌以及带隙的大小, 从而影响其光学吸收特性。

关键词: 电沉积; 固态源蒸发硫化; 退火温度; 光学特性

中图分类号: O614.121; O614.37*2; O613.51; TM615

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)12-2035-04

Growth and Properties of CuInS₂ by Two-step Electrodeposition and Solid-state Sulfurization

LIU Xiao-Yu WANG Guang-Jun TIAN Bao-Li YU La-Feng ZHANG Xing-Tang DU Zu-Liang*

(Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng, Henan 475004)

Abstract: CuInS₂ thin films were prepared by electrodeposition and by sulfurization in sublimed sulfur atmosphere. The morphology and composition as well as the thickness and crystal of the thin film were characterized with scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). UV-Vis absorption spectroscopy was used to study the optical properties of films with different annealing temperatures. It is found that annealing temperature has an effect on the morphology and the band-gap value of the films, as a result influences the optical properties.

Key words: electrodeposition; solid-state sulfurization; annealed temperature; optical properties

CuInS₂ 是一种直接带隙半导体材料, 其禁带宽度可在 1.3~1.55 eV 范围内调节, 这就为匹配太阳光提供了有利的条件, 而且其对可见光的吸收系数高达 10⁵ cm⁻¹ 量级, 通常, 只需要 1~2 μm 厚的 CuInS₂ 薄膜, 就可以吸收大部分的太阳光, 这样可以大大降低成本, 是制作多晶薄膜太阳能电池吸收层最有前途的材料之一^[1]。

CuInS₂ 太阳能电池具有能量转换效率高、成本低、使用寿命长和抗辐射能力较强等优点。因此, 自从 20 世纪 70 年代人们就开始关注 CuInS₂ 作为太

阳能电池吸收材料的研究, 它的同质结太阳能电池的理论转换效率可以达到 32%, 目前人们在实验室水平上可以做到接近 13%^[2,3], 虽然离实际应用还有一些差距, 但由于其独特的吸收性能和成本低等优势仍然受到了极大的关注。

目前 CuInS₂ 薄膜的制备方法主要有溅射法^[4]、快速热蒸发法^[5]、热蒸发硫化法^[6-9]、喷涂热解法^[10-13]以及化学浴沉积法^[14]。以上方法虽然能生成质量较高的薄膜, 但大多都需要苛刻的实验条件和昂贵的仪器设备, 不适应工业化生产降低成本的需求。而电

收稿日期: 2008-04-20。收修改稿日期: 2008-06-30。

国家自然科学基金 (No.90306010), 教育部新世纪优秀人才计划 (No.NCET-04-0653) 和国家重点基础研究计划 (No.2007CB616911) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zld@henu.edu.cn; Tel & Fax: 0378-3881358

第一作者: 刘小雨, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米结构光电材料。

沉积法是一种低温沉积方法,且是一种最具潜力的低成本制备 CuInS_2 薄膜的方法,在制备过程中,可以有效的控制薄膜的厚度、结构及孔隙率,而且具有设备投资少、原材料利用率高、工艺简单、易于操作等优点。但采用三元共沉积的方法容易析出杂质,很难形成单一 CuInS_2 黄铜矿结构的薄膜^[15]且薄膜与基底的结合力不牢^[16];另外三元共沉积的电解液无法长久保存,一般都是即配即用^[17],这些都无法满足工业生产的需要。本工作采用两步电沉积的方法制备 CuInS_2 薄膜,首先利用电沉积法制备铜铟合金预制膜,简化了电解液的配制,且能够长时间保存,然后在管式炉中在不同温度下退火硫化,最终得到 CuInS_2 薄膜。分析了所制备的 CuInS_2 薄膜的表面形貌、截面厚度、成分组成和组织结构,并考察了不同退火温度对其光学吸收特性的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

恒电位仪为北京中腐防腐工程技术有限公司所生产的 PS-12 型恒电位/恒电流仪。

原料硫酸铜 (99.99%, 天津市德兰精细化工生产);五水硫酸铜(99.99%, 天津市光复精细化工生产);柠檬酸钠(分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司生产);硫粉(升华硫, 分析纯, 宿州化工试剂有限公司生产)。

1.2 表征

采用日本株式会社 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(分辨率 3.5 nm, 最大加速电压 30 kV)测定样品的形貌,并结合其附件 X 射线能谱仪 (英国 OXFORD 公司)对样品进行成分分析;X 射线衍射表征采用荷兰 X'Pert Pro X 射线衍射仪,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha_1$, 波长为 0.154 06 nm,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 系统采用平行光路探测器,计数器类型为正比计数器。Perkin Elmer 公司的 Lambda 35 紫外可见光吸收光谱仪被用于分析样品的吸收特性。

1.3 薄膜的制备

采用三电极恒电位体系, Pt 网做对电极, 导电玻璃(ITO)为工作电极, 饱和甘汞电极为参考电极, 对电极和工作电极的距离为 4 cm。电解液组成为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ In}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 0.4 g 的柠檬酸钠的去离子水溶液, 电解液体积是 20 mL。溶液 pH 值用稀硫酸调节到 2.0 左右。沉积

电位为 -0.9 V , 沉积过程中电位浮动范围为 0.001 V ; 接通沉积开关瞬间, 电流急剧升至 $4.500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 10 s 内又迅速下降到 $2.100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 然后缓慢下降, 至沉积结束时在 $1.900 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右。沉积时间 30 min, 沉积温度为 25°C , 沉积过程中无需搅拌。沉积结束后, 用去离子水冲洗掉附在铜铟合金预制膜上的柠檬酸钠。完全晾干后将铜铟合金预制膜放在盛有足量硫粉的陶瓷舟中, 并将其置入管式炉中退火硫化, 退火过程中始终通氮气以防止薄膜被氧化。

为了考察退火温度对薄膜结构及其性能的影响, 我们分别在 300°C 、 400°C 和 500°C 下, 对铜铟合金预制膜进行退火处理 30 min。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射

图 1 为不同温度退火处理的 XRD 图。从图中我们可以看出所制备的 CuInS_2 薄膜具有单一的黄铜矿结构。可见我们这种两步的方法避免了采用三元共沉积的方法容易析出杂质的问题。薄膜在(112)面上具有择优生长的趋势, 三强峰分别对应的晶面为(112)、(204)和(312)面。并且随着温度的升高(200)、(224)、(332)和(208)面衍射峰增强。由于我们所制备的 CuInS_2 薄膜比较致密, 几乎完全覆盖了 ITO 衬底, 并且 CuInS_2 薄膜的晶化程度比较高, 其衍射峰比较强, 所以 ITO 基底的衍射峰被掩盖而不能被观察到。

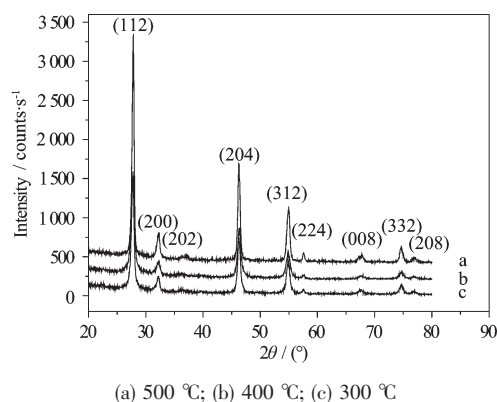


图 1 不同温度下退火处理薄膜样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples at different annealed temperatures

2.2 形貌分析

图 2 为不同退火温度下得到的 CuInS_2 薄膜样品的扫描电镜图。由图上我们可以观察到, 300°C 退

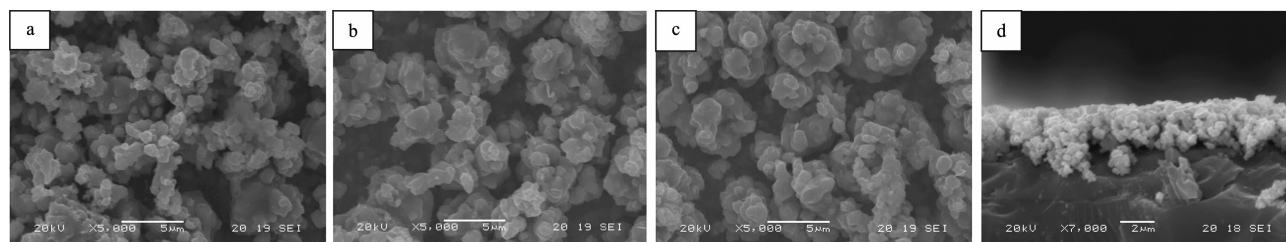


图 2 (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C 退火时 CuInS₂ 薄膜样品的表面形貌图和(d) 500 °C 退火 CuInS₂ 薄膜的截面图

Fig.2 SEM micrograph of the surface of samples at different annealed temperatures (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C and (d) cross-section of the CuInS₂ thin film annealed at 500 °C

火处理的 CuInS₂ 薄膜是由一些不规则的颗粒和规则的块体组成, 400 °C 时这些不规则块体逐渐转变为柱状块体, 但这些块体分布不是很均匀, 当到 500 °C 时, 薄膜则是由均匀分布的柱状块体组成。从图中我们可以看出, 所有这些块体, 无论是柱状块体还是不规则块体都是由小颗粒紧密堆积所成, 这些小颗粒的直径一般在 0.5~1 μm 之间。图 2d 为 500 °C 退火薄膜样品的截面图, 从图中可以看出薄膜表面比较平整, 没有较大的起伏, 薄膜厚度约为 2 μm, 可以更加清楚的看出所制备的 CuInS₂ 薄膜由小颗粒紧密堆积所成。

2.3 薄膜成分分析

图 3 为不同温度处理的薄膜样品的 EDS 图, 表 1 为相应分析结果。由表一得知当退火温度为 500 °C 时, Cu、In、S 的原子百分比最接近 CuInS₂ 中 3 种元素的理想化学计量比 1:1:2。铜钢原子比随着温度的升高逐渐减小至 1.01, 接近理想的化学计量比 1:1, 说明我们通过电沉积法所制备的铜钢合金预制膜中铜钢的原子含量比不是很理想, 但经过 500 °C 退火后, 其原子比接近 1:1, 这说明随着退火温度的

升高, 晶体在重构过程中, S 原子更容易与 CuIn 合金均匀的结合, 因此, S 元素的含量随着退火温度的升高而增加。这从热力学的角度出发不难理解。在 3 个温度体系下 (Cu+In)/S 都大于 1, 说明薄膜在退火硫化中 S 元素不足。但从表 1 我们可以看出, 随着退火温度的升高 (Cu+In)/S 接近于 1, 说明如果进一步提高退火温度就可以得到理想的化学计量比。根据文献报道, CuInSe₂ 等具有黄铜矿结构的物质存在大量的本征缺陷和深复合中心, 这些缺陷的存在使得 CuInSe₂ 薄膜具有非计量比偏移容忍度大的独特性质^[18-20]。与其具有相似性质的 CuInS₂ 薄膜, 经 300、400 °C 退火以后, (Cu+In)/S 的比值接近 1.2, 而经 500 °C 退火后, 其比值为 1.07, 虽然随着退火温度的升高, 薄膜中 S 元素含量增加, 但由于其非计量比容忍度大的独特性质, 其结构依然是稳定的, 表现在 XRD 图谱中为衍射峰的偏移并不明显。到目前为止, 具体原因尚不太清楚, 可能是存在一些非计量比结构。在下一步的工作中, 我们将对 S 的用量对薄膜形貌、结构和光学、电学性能的影响进行详细的研究。

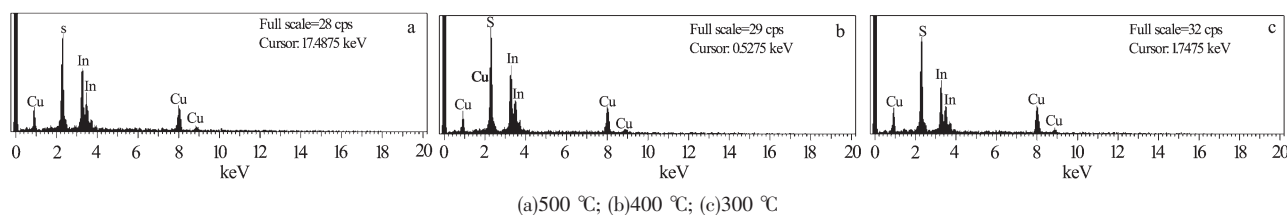


图 3 不同温度处理的 CuInS₂ 薄膜样品的 EDS 图

Fig.3 EDX on the samples annealed at different temperatures

表 1 图 3 的 EDS 分析结果

Table 1 EDS result from Fig.3

Sample	Cu / at. %	In / at. %	S / at. %	Cu / In	(Cu+In) / S
a	26.00	25.81	48.19	1.01	1.07
b	27.65	27.23	45.12	1.02	1.2
c	28.03	26.39	45.58	1.06	1.19

2.4 吸收性质研究

图 4 为不同退火温度的薄膜样品紫外可见反射吸收光谱。从图中可以看出, 3 个退火温度的样品都在 300 到 800 nm 波段上有很强的光吸收。并且随着温度的升高, 薄膜样品的吸收边变得越来越陡峭, 从吸收边我们估算出在 500 °C 退火处理的样品带隙

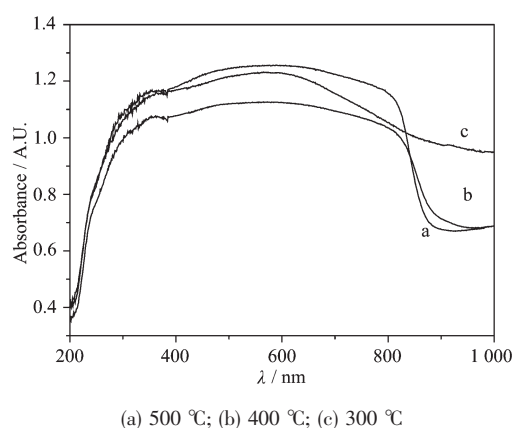


图 4 不同温度下薄膜样品的紫外可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis Absorption Spectroscopy of samples at different temperatures

为 1.43 eV, 在 400 °C 时样品带隙为 1.4 eV。当到 300 °C 时, 带隙为 1.38 eV。数据显示薄膜材料的带隙随着退火温度的升高而增大。这些现象反映了随着退火温度的升高, 晶体结晶程度越好, 即晶体中的各种缺陷越少。这与 XRD 及 SEM 的结果是相符合的。而带隙的变化也揭示出这个规律, 因为晶体结晶越好, 带隙间的定域态减少, 带尾消失, 带隙变大。

3 结 论

具有单一黄铜矿结构的 CuInS_2 薄膜可采用电沉积制备铜铜合金预制膜并退火硫化处理获得。在硫化退火过程中, 合适的退火温度(500 °C)不仅能够改善薄膜样品的结晶, 而且也能改善薄膜的化学计量比。薄膜样品的紫外可见吸收光谱结果表明样品带隙随着温度的升高而增大, 原因是晶体结晶变好, 带尾消失。

参考文献:

- [1] Klenk R, Klaer J, Scheer R, et al. *Thin Solid Films*, **2005**, **480~481**:509~514
- [2] Klaer J, Bruns J, Henninger R, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **1998**,**3**:1456~1458
- [3] Ogawa Y, Uenishi S, Tohyama K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **1994**,**35**:157~163
- [4] Yamamoto Y, Yamaguchi T, Demizu Y, et al. *Thin Solid Films*, **1996**,**281~282**:372~374
- [5] Hwang H L, Tu C C, Maa J S, et al. *Solar Energy Mater.*, **1980**,**2**:433~446
- [6] Sheer R, Luck I, Kanis M, et al. *Thin Solid Films*, **2001**, **392**: 1~10
- [7] Gossia M, Metzner H, Mahnke H E. *Thin Solid Films*, **2001**, **387**:77~79
- [8] Kanzari M, Abaab M, Rezig B, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1997**, **32**:1009~10015
- [9] Sheer R, Alt M, Luck I, et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1997**,**49**:423~430
- [10] Krunk M, Kijatkina O, Rebane H I. et al. *Thin Solid Films*, **2002**,**403~404**:71~75
- [11] Ortega-Lopez M, Morales-Acevedo A. *Thin Solid Films*, **1998**,**330**:96~101
- [12] Olvera M, Maldonado A, Asomoza R. *Superficies y vacio*, **1999**,**8**:109~113
- [13] Krunk M, Bijakina O, Varema T, et al. *Thin Solid Films*, **1999**,**338**:125~130.
- [14] Pathan, H M Lokhande, C D. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**,**239**: 11~18.
- [15] Asenjo B, Chaparro A M, Gutiérrez M T, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**511~512**:117~120
- [16] Martinez A M, Arriaga L G, Fernández A M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**95**:270~274
- [17] Tohru Yukawa, Katsumi Kuwabara, Kunihito Koumoto. *Thin Solid Films*, **1996**,**286**:151~153
- [18] Bachmann K J, Fearheiley M, Shing Y H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1984**,**44**(4):407~409
- [19] Fearheiley M L. *Solar Cells*, **1986**,**16**:91~100
- [20] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. *Phys. Rev. B*, **1998**,**57**(16): 9642~9655