

硫分压对光吸收层 CuInS_2 薄膜性能的影响

阎有花, 刘迎春, 方 玲, 卢志超, 周少雄, 李正邦

(中国钢研科技集团公司安泰科技股份有限公司, 北京 100081)

摘 要: 在不同硫分压 r ($r=S_n/[N_2+S_n]$) 下, 采用 Cu-In 预制膜硫化法制备了 CuInS_2 薄膜。用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、霍尔测试仪、紫外-可见光分光光度计对薄膜的表面形貌、结构、电学、光学性能进行了表征分析。结果表明: 随着 r 增加, 薄膜的结晶质量提高, 当 $r=1/2$ 时, 晶粒大小如一, 粒度保持在 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 沿 $[112]$ 晶向择优生长, 载流子浓度为 $5.6 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, 光学带隙在 $1.53\ \text{eV}$ 左右。

关键词: CuInS_2 薄膜; 硫化法; 硫分压; 微结构

中图分类号: TM615

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0838-04

CuInS_2 (简称 CIS) 薄膜太阳能电池是薄膜太阳能电池多元化合物半导体中最有代表性的光伏器件之一。从环保角度考虑, CuInS_2 不含明显毒性成分 Se, 而受到学术界和产业界的日益关注^[1]。由 Binsma 的 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 的拟二元相图^[2]来看, CuInS_2 薄膜的组成可充许大约 5% (摩尔分数) 的变化, 即使当薄膜组成偏离标准化学计量比 (Cu:In: S=1:1:2), 只要在组成区域范围内, 则具有相同的物化性能, 这意味着 CuInS_2 薄膜对 Cu、In、S 3 种元素的比例要求相对于 CuInSe_2 更低。目前, CuInS_2 薄膜太阳能电池的最高转换效率已达到 12.7%^[3]。 CuInS_2 薄膜的制备方法主要有共蒸发和硫化法^[4]。硫化法是先基底上按照配比沉积 Cu、In 金属预制膜, 然后在硫气氛中进行高温硫化, 最终形成满足配比要求的 CuInS_2 多晶薄膜。本研究采用电沉积法制备了 Cu/In 原子比大于 1 的预制膜, 采用 N_2 载带 S_n 蒸气硫化法制备了 CuInS_2 薄膜, 研究了不同硫分压 r ($r=S_n/[N_2+S_n]$) 对 CuInS_2 薄膜性能的影响。

1 实 验

采用电沉积法制备 Cu-In 预制膜, 先在基底上沉积 Cu 镀层, 然后再沉积 In 镀层, Cu 和 In 原子比为 11/9。采用 N_2 载带硫蒸气即硫化法对 Cu-In 预制膜进行硫化处理后制成 CuInS_2 薄膜。在硫化过程中, 提高硫的蒸气压有利于改善 CIS 薄膜的晶化程度^[5]。为满足这一条件, 合金膜的硫化过程在有一部分封闭的石

墨盒中进行, 只在盒盖的一侧留一小孔硫化 Cu-In 预制膜。整个硫化反应的关键在于硫源处硫蒸气和氮气流量的控制。采用质量流量计分别控制硫源处氮气载流量和硫蒸气流量, 考察硫分压 r ($r=S_n/[N_2+S_n]$) 对 CIS 薄膜性能的影响, r 分别取 1/3、1/2、2/3 和 6/7。由于富 Cu 的 CIS 薄膜的表面、颗粒边界或体内^[6]易形成大颗粒 Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) 二元相, 采用 5% 的 KCN 溶液对制备态 CIS 薄膜进行刻蚀处理 5 min, 以去除 Cu_xS 二元相。所讨论的 CuInS_2 薄膜均是经过 5% 浓度 KCN 刻蚀清洗 5 min 后的结果。

采用 JSM-6380 型的扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜表面形貌; D8 Discover 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的相成分, X 射线源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 波长 $\lambda=0.15406\ \text{nm}$, 激发电压 40 kV, 电流 40 mA; HMS3000 型霍尔测试仪分析薄膜的载流子浓度和电阻率; TU-1901 型紫外可见光分光光度计 (UV-vis) 积分球附件进行反射光谱的测定, 用于分析薄膜的晶化程度, 波长为 300~900 nm。

2 结果与讨论

2.1 CIS 薄膜的微结构分析

图 1 为不同 r 所制 CIS 薄膜的 SEM 照片。可以观察到, 当 $r=1/3$ 时, 晶粒尺寸不均匀、形状不规则; 当 $r=1/2$ 时, 晶粒清晰可见, 大小如一, 粒度保持在 $1\ \mu\text{m}$ 左右; 当 $r=2/3$ 时, 晶粒薄膜表面出现大颗粒团聚物; 当 $r=6/7$ 时, 晶粒尺寸大小不一, 大的粒度在

收稿日期: 2008-05-25

基金项目: “十一五” 国家高技术研究开发计划 (“863” 计划) 资助项目 (2006AA03Z237)

作者简介: 阎有花, 女, 1973 年生, 博士, 中国钢研科技集团公司安泰科技股份有限公司, 北京 100081, 电话, 010-58742813, E-mail: yanyouhua@atmcn.com

1 μm 左右, 小的粒度在 300 nm 左右。由此可见, r 较小时, N₂ 载带的 S 原子较少, 造成薄膜表面局部或某些活性点优先硫化反应, 薄膜结晶质量较差; $r=1/2$ 时, N₂ 载带适量的 S 原子, 有利于 S 原子在预制膜表面扩散, 与 Cu、In 原子接触、成核、长大生成 CIS 薄膜, 从而使薄膜表面平整、致密、晶粒尺寸均匀; 当 r 较大时, N₂ 载带的 S 原子较多, 活性 S 原子与高迁移率的 Cu 原子结合加剧, 易形成自由能较低的大颗粒 Cu_xS(1≤x≤2)二元相, 从而影响 CIS 薄膜的结晶质量。

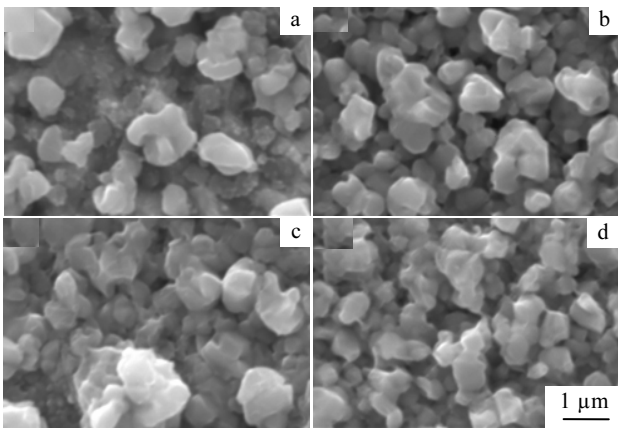


图 1 不同 r 下 CIS 薄膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of CIS films: (a)1/3, (b) 1/2, (c)2/3, and (d) 6/7

评价薄膜表面形貌时不应满足于简单的定量描述, 而应与组织结构影响联系, 以探求薄膜表面完整性与组织结构相关性^[7]。图 2 为不同 r 下所制 CIS 薄膜的 XRD 图谱。由图 2 可知, 在 $2\theta=27.9^\circ$ 左右处均出现 CIS(112)相衍射峰; 在 $2\theta=32.5^\circ$ 和 46.5° 处出现 2 个较弱的衍射峰, 分别对应于 CIS(002)和(204)衍射

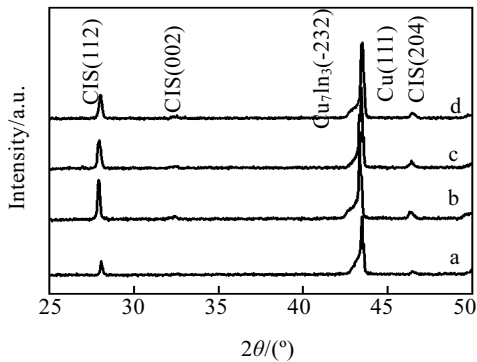


图 2 不同 r 下 CIS 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of CIS films: (a)1/3, (b)1/2, (c)2/3, and (d) 6/7

面; Cu(111)主要来自于基底; 在 $2\theta=42.4^\circ$ 的位置出现 Cu₇In₃(-232)相衍射峰。硫化反应是伴随着 S 从 Cu-In 预制膜表面向内部的逐渐扩散而进行的, XRD 测试结果显示, 硫化后存在 Cu₇In₃ 相衍射峰, 表明在 Cu-In 预制膜的表面形成 CIS 薄膜后, 结构变得更致密, 阻止了原子态 S 向薄膜内部扩散, 薄膜深处的硫浓度达不到形成 CIS 薄膜的浓度时, 会优先生成 Cu₇In₃ 相。此外, 随 r 的增大, CIS(112)面衍射峰的强度先增加后减小, 当 $r=1/2$ 时, CIS(112)面的衍射峰强达到最大值, 且(112)与(204)衍射峰强之比 $I_{(112)}/I_{(204)}>3$, 这表明所形成的 CuInS₂ 薄膜具有沿 [112]晶向择优取向生长的趋势。

同时还发现, CIS(112)衍射峰的位置相对于无应力粉末样品衍射峰的位置发生了不同程度的移动, 这表明在所有的试样中都存在残余应力, 而残余应力是通过弹性常数由残余应变计算得到的。根据衍射峰的宽化与残余应变 ε 之间的关系式^[8]:

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta \tag{1}$$

可计算出薄膜中应变值的大小。式中, β 为 CIS(112)衍射峰的半高宽(FWHM), θ 为布拉格衍射角, ε 为残余应变值。

表 1 给出不同 r 下, CIS 薄膜的结构参数及应变值。由表 1 可知, 当 $r=1/2$ 时, 应变值最小为 4.370×10^{-3} 。采用 Unitcell 软件计算不同 r 下晶格参数和晶胞体积。结果显示, 当 $r=1/2$ 时, 晶格常数 $a=(5.5360 \pm 0.0076) \times 0.1$ nm, $c=(11.0685 \pm 0.0412) \times 0.1$ nm, 晶胞体积 $v=(339.2150 \pm 1.0208) \times 0.1^3$ nm³, 与 PDF 卡片库 (PDF:65-1574) 晶格常数 $a=(5.523 \pm 0.001) \times 0.1$ nm, $c=(11.134 \pm 0.009) \times 0.1$ nm, 晶胞体积 $v=(339.2041 \pm 0.0082) \times 0.1^3$ nm³ 较为接近, 这可能是由于 $r=1/2$ 时, 晶格受到的残余应力最小, 导致晶格偏差最小, 使晶格常数和晶胞体积接近标准值。

根据 Scherre 公式^[9]可以估算 CIS 薄膜中晶粒的平均尺寸为:

$$D_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{2}$$

式中, D_{hkl} 是垂直于 (hkl) 晶面方向晶粒的平均尺寸, β 为 FWHM, k 为常数, 通常取 0.89, λ 为 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, 其计算结果列于表 1。可知, 当 $r=1/2$ 时, CIS(112)衍射峰的 FWHM 达到最小值为 0.25°, 对应的晶粒尺寸为 32.41 nm, 表明当 $r=1/2$ 时, 有利于提高 CIS 薄膜的结晶质量。

从图 1 中 SEM 照片可知, 当 $r=1/2$ 时, 晶粒尺寸在 1 μm 左右, 但 XRD 计算结果最大粒度只有 32.41 nm, 这是根据谢乐公式计算晶体中有序排列的晶粒平均尺寸, 而 SEM 观察到的是许多细小晶粒在长大过程

中由于彼此粘连而形成的“团簇”，此时已不具有空间周期性。

2.2 CuInS₂ 薄膜的电学性质

CuInS₂ 薄膜的载流子浓度和电阻率与 r 的关系如图 3 所示。由图 3 可知，载流子浓度随 r 的增加先增大后减小，在 $r=1/2$ 时，出现极大值为 $5.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；表面电阻率的变化趋势则相反，在 $r=1/2$ 时，出现极小值为 $20.1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是由于随着 r 增加到 $1/2$ ，薄膜晶化程度的提高和晶粒尺寸的增加弱化了晶粒间界散射，提高了载流子的寿命和迁移率，使表面电阻率降低。但进一步增大 r ，晶粒数量增多，晶界等缺陷也增多，对载流子运动的散射作用增强，同时位于晶界不规则点阵上原子的不饱和键使得晶界成为俘获载流子的中心或陷阱，载流子易在此处消失或湮灭，电子-空穴对的复合几率大大增加^[10]，使载流子浓度下降，电阻率升高。

表 1 不同 r 下 CIS 薄膜的结构参数及应变值

Table 1 Structure parameters and strain of CIS prepared at various r

r	FWHM ₍₁₁₂₎ / (°)	2 θ / (°)	d / nm	$\varepsilon/\times 10^{-3}$	D / nm
1/3	0.31	28.07	3.1751	5.408	26.16
1/2	0.25	27.91	3.1829	4.370	32.41
2/3	0.27	27.98	3.2110	4.728	29.98
6/7	0.28	28.13	3.1696	4.877	28.92

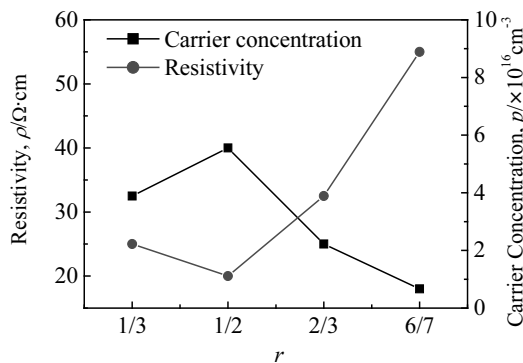


图 3 不同 r 值对 CIS 薄膜的表面电阻率 ρ 和载流子浓度 p 的影响关系

Fig.3 Electrical properties of CIS films prepared at various r

2.3 CIS 薄膜的光学性能分析

图 4 为不同 r 下 CIS 薄膜短波积分反射图(UV 反射光谱波长范围: 300~400 nm)。积分 UV 反射用于分析薄膜的晶化情况，短波反射主要来源于薄膜的近表面反射，因此 UV 反射可以反应薄膜表面的微结构特性。

当 $r=1/2$ 时，在 340(“ e_2 ”) 和 360 nm(“ e_3 ”) 附近出现 2 个反射峰，表明薄膜表面为多晶结构；当 $r=2/3$ 时，出现了 3 个反射峰，在 325 nm(“ e_1 ”) 附近又出现 1 个衍射峰，暗示薄膜的微结构发生转变。不同薄膜反射率的大小主要与表面的氧化层、表面粗糙度有关^[11]。

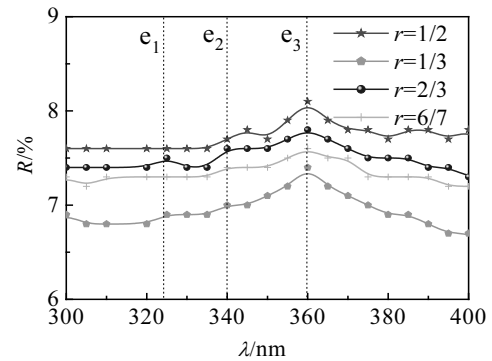


图 4 不同 r 下 CIS 薄膜的 UV 反射谱

Fig.4 UV reflection spectra of CIS films fabricated at various r

Wang 等^[12]建立了能隙 $E_g(r)$ 随晶粒尺寸变化的关系式：

$$E_g^2(r) = E_g^2 + \frac{2\eta^2 E_g (\pi/r)^2}{m_e^*} \quad (3)$$

式中 $E_g=1.53 \text{ eV}$ 为 CuInS₂ 单晶的禁带宽度； r 为晶粒半径； η 为普朗克常数； $m_e^*=0.55m_e$ 为电子的有效质量。由表 1 可知，硫分压 r 为 1/3、1/2、2/3、6/7 时，对应的晶粒尺寸分别为 26.16、32.41、29.98 和 28.92 nm。由式(3)可知，不同 r 下的能隙 $E_g(r)$ 分别为 1.5318、1.5313、1.5315 和 1.5316 eV。可以看出， r 影响禁带宽度，当 $r=1/2$ 时，禁带宽度为 1.5313 eV 接近 PDF 卡片库粉末样品的 1.53 eV。

据爱因斯坦方程^[13]：

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 4D\Delta t \quad (4)$$

式中 $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ 为相对均方根位移， Δt 为时间， D 为扩散系数。由式(4)可知，相同时间内扩散系数越大，相对均方根位移越大。在 CuInS₂ 薄膜中 Cu 的扩散系数是 $D_{Cu}=5.3 \times 10^{-9} - 3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (T=25 \text{ } ^\circ\text{C})$ ^[14]，而温度高达 650 $^\circ\text{C}$ 时，In 的扩散系数才与 Cu 的扩散系数达到同样的数量级 $D_{In}=1 \times 10^{-9} - 3.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[15]，参照 Bardeleben 等^[16]在 CuGaS₂ 中 S 的扩散系数 $D=2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (T=700 \text{ } ^\circ\text{C})$ ，表明扩散系数与基底温度有关。结合(4)式和文献[13~15]可知，在同样的基底温度和时间内，硫扩散最慢，而铜扩散最快，这有利于 CIS 薄膜向薄膜/真空界面生长。当 r 较小时，N₂ 载流

气体携带的 S 原子较少, 导致 CIS 晶核生长能量低, 扩散迁移能力弱, 结晶质量差; 当 $r=1/2$ 时, N₂ 载流气体携带适量的 S 原子, 有利于的活性 S 原子在 Cu-In 预制膜反应、CIS 晶粒生长的能量较高, CIS 晶核团簇、扩散迁移能力增强, 促进了晶体颗粒的有序化排列和生长; 当 r 进一步增大时, N₂ 载带的 S 原子较多, 活性 S 原子与高迁移率的 Cu 原子结合加剧, 易形成自由能较低的大颗 Cu₃S 二元相, 而影响了 CIS 薄膜的结晶质量。可见, 硫分压 r 是控制活性 S 与 Cu、In 原子硫化反应的程度的有效途径, S 向薄膜内部的扩散过程和深层 Cu 向薄膜表层扩散过程对 CIS 薄膜的最终相形成组成具有决定性影响, CuInS₂ 薄膜的生长遵循扩散机制。

3 结 论

1) 薄膜的表面形貌随 r 的增大而略有变化, 在 $r=1/2$ 时, 薄膜表面平整致密, 颗粒均匀, 保持在 1 μm 左右, 随着 r 进一步增大, 大颗粒的尺寸和数量明显增多。

2) r 影响薄膜择优取向, 当 r 较小时, 薄膜几乎没有定向性; 随 r 的增大, CIS 薄膜(112)面衍射峰增加, 当 $r=1/2$ 时, CIS 薄膜沿[112]晶向择优取向生长。

3) 载流子浓度随 r 的增加先增大后减小, 在 $r=1/2$ 时, 出现极大值为 $5.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; 表面电阻的变化趋势相反, 在 $r=1/2$ 时, 出现极小值为 $20.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

4) 随 r 的增大, 禁带宽度先减小后增大, 当 $r=1/2$ 时, 禁带宽度在 1.53 eV 左右。

参考文献 References

- [1] Rudigier E, Enzenhofer T, Scheer R. *Thin Solid Films*[J], 2005, (480~481): 327
 [2] Walter T, Braunger, Dittrich H, Köble Ch *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 1996, (41~42): 355

- [3] Antony A, Asha A S, Yoosuf R *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2004, 81:407
 [4] Gossila M, Metzner H, Mahnkea H E. *Thin Solid Films*[J], 2001, 387: 77
 [5] Siemer K, Klaer J, Luck I *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2001, 67: 159
 [6] Ogawa Y, Jiger-Waldau A, Hua T H *et al. Applied Surface Science*[J], 1996, 92: 232
 [7] Zhang Hui (张 辉), Liu Yingshu(刘应书), Liu Wenhai (刘文海) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(12): 7255
 [8] Li Yuhong(李玉红), He Deyan(贺德衍), Zhang Yu(张 宇) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(10): 6028
 [9] Shi Yong, Jin Zhengguo, Li Chunyan *et al. Applied Surface Science*[J], 2006, 252: 3737
 [10] Qiu Jijun, Jin Zhengguo, Qian Jinwen *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59: 2735
 [11] Chen Yongsheng (陈永生), Shao Xiaoyong(邵小勇), Yang Shie(杨仕娥) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56 (7): 4122
 [12] Wang Hui(王 辉), Liu Jinfang (刘金芳), He Yan (何 燕) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56 (11): 6521
 [13] Zhang Shenglin(章盛林), Xie Jianping(谢建平), Fang Tiejun(方轶君) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(9): 5452
 [14] Kleinfeld M, Wiemhöfer H D. *Solid State Ionics*[J], 1988, (28~30): 1111
 [15] Šepelák V, Uecker Chr D, Steinike U *et al. Solid State Ionics* [J], 1997, (101~103): 1343
 [16] Bardeleben H J Von, Schwab C, Goltzene A. *Physics Letters A*[J], 1975, 51 (8):460

Effect of Sulfur Partial Pressure on Properties of CuInS₂ Absorber Films

Yan Youhua, Liu Yingchun, Fang Ling, Lu Zhichao, Zhou Shaoxiong, Li Zhengbang

(Advanced Technology & Materials Co.,Ltd., China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: CuInS₂ (CIS) films were prepared by electrodepositing-sulfurization at the different partial pressures of sulfur ($r=S_p/[N_2+S_p]$). Their surface morphologies, crystalline structure, electrical and optical properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Hall system and ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometers, respectively. The results show that the crystalline quality is improved with increasing of r . It is found that the CuInS₂ film sulfurized at $r=1/2$ with the fairly large grain size of about 1 μm has (112) preferred orientation, the carrier concentration is $5.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, the optical band gap is about 1.53 eV.

Key words: CuInS₂ thin film; sulfurization method; sulfur partial pressure; microstructure